

**%8 MOL YİTRİYA İLE STABİLİZE EDİLMİŞ KÜBİK ZİRKONYANIN
SİNERLENEBİLİRLİĞİNE VE TANE BÜYÜMESİNE ÇEŞİTLİ METAL
OKSİTLERİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Bülent AKTAŞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
METAL EĞİTİMİ**

126092

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

126082

ARALIK 2002

ANKARA

Bülent AKTAŞ tarafından hazırlanan %8 MOL YİTRİYA İLE STABİLİZE EDİLMİŞ KÜBİK ZİRKONYANIN SİNERLENEBİLİRLİĞİNE VE TANE BÜYÜMESİNE ÇEŞİTLİ METAL OKSİTLERİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Süleyman TEKELİ

Tez Yöneticisi

Bu çalışma jürimiz tarafından Metal Eğitimi Bölümünde Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan

Doç. Dr. Mehmet ERDOĞAN

Üye

Doç. Dr. Süleyman TEKELİ

Üye

Yrd. Doç. Dr. Elmas SALAMCI

Esclomer

Üye

.....

Üye

.....

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

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	v
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	x

1. GİRİŞ.....	1
2. ZİRKONYA.....	3
2.1. Zirkonya Seramiklerin Kullanım Alanları.....	4
2.2. Zirkonya Tozlarının Üretimi.....	5
2.3. ZrO_2 ' nin Kristal Yapısı.....	8
2.3.1. Kübik fazı.....	8
2.3.2. Tetragonal fazı.....	9
2.3.3. Monoklinik fazı.....	9
2.4. Faz Dönüşümleri.....	10
2.4.1. Monoklinik-tetragonal dönüşümü.....	10
2.4.2. Tetragonal-kübik dönüşümü.....	11
2.5. ZrO_2 ' da Dönüşüm Toklaşması.....	11
2.5.1. Mikro çatlak oluşumu yoluyla dönüşüm toklaşması.....	11
2.5.2. Gerilim güdümlü dönüşüm toklaşması.....	12
2.5.3. Baskı gerilimli yüzey tabakası.....	13
2.6. Zirkonya Seramiklerin İyonik İletkenliği.....	14
2.7. ZrO_2 ' nin Kararlı Hale Getirilmesi.....	17
2.7.1. Tamamen kararlı zirkonya (TSZ).....	20
2.7.2. Kısmen kararlı zirkonya (KSZ).....	20
2.7.3. Tetragonal zirkonya polikristalleri (TZP).....	23
2.8. İkili Faz Dengeleri.....	26
2.8.1. ZrO_2 ve Y_2O_3 sistemi.....	26
2.8.2. ZrO_2 ve MgO sistemi.....	27
2.8.3. ZrO_2 ve CaO sistemi.....	28
2.9. Seramik Malzemelerin Şekillendirilmesi.....	29
2.9.1. Kuru presle kalıplama.....	29
2.9.2. İzostatik presleme.....	30
2.9.2.1. Soğuk izostatik presleme (CIP).....	30
2.9.2.2. Sıcak izostatik presleme (HIP).....	31
2.9.3. Enjeksiyon yöntemiyle şekillendirme.....	32
2.9.4. Ekstrüzyon yöntemiyle şekillendirme.....	33
2.9.5. Şerit-döküm.....	33
2.9.6. Slip-döküm.....	34

2.10.	Seramik Malzemelerin Sinterlenmesi.....	35
2.10.1.	Katı-hal sinterlemesi.....	36
2.10.2.	Buhar-faz sinterlemesi.....	37
2.10.3.	Sıvı-faz sinterlemesi.....	37
2.10.4.	Reaktif-sıvı sinterlemesi.....	38
2.11.	Tane Büyümesi ve İrileşmesi.....	38
2.11.1	Tane sınırı göçü ve tane büyümesi.....	40
2.11.2.	Partikül irileşmesi.....	60
3.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	64
3.1.	Deneyde Kullanılan Malzemeler.....	64
3.2.	Tozların Şekillendirilmesi.....	65
3.3.	Sinterleme İşlemi.....	66
3.4.	Yoğunluk Ölçümleri.....	66
3.5.	Tane Büyütme İşlemi.....	67
3.6.	Mikroyapı İncelemesi.....	67
3.7.	Tane Boyutunun Belirlenmesi.....	68
4.	DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	69
4.1.	Slip Döküm Yöntemiyle Deney Deney Parçalarının Hazırlanması.....	69
4.2.	Katkı Elemanlarının 8Y-CSZ İçerisindeki Çözünme Limitleri.....	70
4.3.	Katkı Elemanlarının 8Y-CSZ' nin Sinterlenebilirliğine Etkisi.....	72
4.4.	8Y-CSZ' deki Tane Büyümesi.....	74
4.4.1.	Katkı Elemanlarının 8Y-CSZ' nin Tane Büyümesi Üzerine Etkisi.....	76
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	91
5.1.	Sonuçlar.....	91
5.2.	Öneriler.....	92
KAYNAKLAR.....		93
ÖZGEÇMİŞ.....		97

**%8 MOL YİTRİYA İLE STABİLİZE EDİLMİŞ KÜBİK ZİRKONYANIN
SİNERLENEBİLİRLİĞİNE VE TANE BÜYÜMESİNE ÇEŞİTLİ METAL
OKSİTLERİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Bülent AKTAŞ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Aralık 2002**

ÖZET

Bu çalışmada, %8 mol yitriya ile kararlı hale getirilmiş kübik zirkonyanın (8Y-CSZ) sinterlenebilirliği ve tane büyümesi üzerine değişik metal oksitlerin etkisi incelendi. Bu amaçla; ağırlıkça %1 oranında α -Al₂O₃ ve SiO₂ katkı elemanı olarak seçildi ve slip döküm yöntemi ile bu katkı elemanları 8Y-CSZ ile katkılındı. X ışınları kırınım sonuçları α -Al₂O₃ ve SiO₂' in ağırlıkça %0,3 oranında 8Y-CSZ içerisinde çözüldüğünü gösterdi. Slip döküm yöntemiyle şekillenen numuneler değişik sıcaklıklarda sinterlendikten sonra 1300 ve 1400 °C sıcaklıklarda 10, 30 ve 66,5 saat süreyle tavlandı. Tane büyüme hızının, α -Al₂O₃ ve SiO₂ katkı elemanlarının ağırlıkça %1 oranında ilavesi ile kontrol edilebileceği görüldü. Katkısız 8Y-CSZ için tane büyüme üssü 3 ve tane büyümesi için gerekli aktivasyon enerji 298 kJ/mol olarak elde edildi. α -Al₂O₃ içeren numunelerde ise bu değerler 4 ve 361 kJ/mol' dür. Tane büyümesini sınırlayan en etkili katkı elemanı ise düşük çözünürlükte, tane büyüme üssü 4 ve tane büyümesi için gerekli aktivasyon enerjisi 382 kJ/mol olan SiO₂'dir. Katkılı 8Y-CSZ' lerde ki düşük hızdaki tane büyümesi, tane sınırlarında çözünen iyonların çökmesine bağlanabilir. Tane sınırlarına çökelen katkı elemanları tane sınırı boyunca madde transferini sınırlar ve böylece yavaş tane büyümesi meydana gelir.

Bilim Kodu : 225.01.01

Anahtar Kelimeler : Zirkonya, Slip Döküm, Sinterlenebilirlik, Tane Büyümesi

Sayfa Adedi : 97

Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Süleyman TEKELİ

**AN INVESTIGATION OF THE EFFECT OF VARIOUS METAL OXIDES
ON SINTERABILITY AND GRAIN GROWTH OF 8 MOL
% YITRIA-STABILIZED CUBIC ZIRCONIA
(M. Sc. Thesis)**

Bülent AKTAŞ

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
December 2002**

ABSTRACT

In this study, the effect of various metal oxides on sinterability and grain growth behaviour of 8 mol % yttria-stabilized cubic zirconia (8Y-CSZ) was investigated. For these purposes, 1 wt % α -Al₂O₃ and SiO₂ were selected as a dopant and doped with 8Y-CSZ by slip casting method. X Ray Diffraction results showed that α -Al₂O₃ and SiO₂ had very limited solubility of 0,3 wt % into 8Y-CSZ. The slip cast specimens were sintered at different temperatures and then annealed at 1300 °C and 1400 °C for 10, 30, 66,5 hours. It was seen that grain growth rates could be controlled by the deliberate addition of 1 wt % grain boundary phases of α -Al₂O₃ and SiO₂. A grain growth exponent of 3 and activation energy for grain growth of 298 kJ/mol were obtained for undoped 8Y-CSZ. The α -Al₂O₃ containing samples had a grain growth exponent of 4 and activation energy of 361 kJ/mol. The most effective intergranular phase for limiting grain growth was the low solubility SiO₂ phase with a grain growth exponent of 4 and an activation energy of 382 kJ/mol. The slow grain growth in doped 8Y-CSZ is attributed to solute ions segregation in grain boundary region. The addition of the grain boundary phase results in limiting matter transfer along the grain boundary resulting in slower grain growth.

Science Code : 225.01.01

Key Words : Zirconia, Slip Casting, Sinterability, Grain Growth

Page Number : 97

Adviser : Assoc. Prof. Dr. Süleyman TEKELİ

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tezimin yönetimini üstlenen, beni yönlendiren ve çalışma süresince her türlü teşvik ve fedakarlığı esirgemeyen bana maddi ve manevi her türlü desteği vererek çalışmalarımın tamamlanmasını sağlayan saygıdeğer Hocam Doç. Dr. Süleyman TEKELİ' ye ve kıymetli tecrübelerinden faydalandığım hocam Doç. Dr. Mehmet ERDOĞAN' a şükranlarımı sunarım.

Ankara Nükleer Araştırma Merkezi TAEK araştırmacılarından Erhan AKSU, Haluk KORALAY ve Şükrü ÇAVDAR'a deneysel çalışmaların yapılmasındaki katkılarından dolayı teşekkür ederim.

TÜBİTAK MAM Malzeme Teknolojileri Araştırma Enstitüsü müdür yardımcısı Prof. Dr. Levon ÇAPAN' a, Araştırmacılar Doç. Dr. Ali Arslan KAYA ve Doç. Dr. H. İbrahim BAKAN' a Taramalı Elektron Mikroskopunun (SEM) kullanılmasında ve tez çalışmam için gerekli seramik tozların temin edilmesinde ki yardım ve katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Yüksek Lisans eğitimi yapmam için bana bu olanağı sağlayan Gebze E.M.L. Müdürü Murat YAZICI' ya ve okul öğretmenlerinden Musa ÖNDER, Nevzat YİĞİT ve Ahmet ULUGÖL' e bana her türlü maddi ve manevi destek vererek beni yalnız bırakmadıkları için teşekkür ederim.

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. m-ZrO ₂ , t-ZrO ₂ ve k-ZrO ₂ 'nin kafes parametreleri.....	9
Çizelge 2.2. ZrO ₂ 'ya yapılan bazı ilavelerin katyon iyon yarıçapları.....	19
Çizelge 2.3. Üç farklı KSZ'ya ait mekanik özellikler.....	21
Çizelge 2.4. TZP'nin özellikleri.....	23
Çizelge 2.5. Mg-PSZ, Y-PSZ ve Y-TZP'nin fiziksel özellikleri.....	25
Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan ana malzemenin (8Y-CSZ) kimyasal kompozisyonu.....	64
Çizelge 3.2. Alaşımlama yapılan tozların ağırlıkça % bileşim oranları.....	65
Çizelge 4.1. Yapılan çalışmada ve değişik araştırmacılar tarafından bulunan “n” ve Q değerleri.....	86

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. a) k-ZrO ₂ fazının kristal yapısının şematik gösterilişi b) t-ZrO ₂ fazının kristal yapısının şematik gösterilişi c) m-ZrO ₂ fazının kristal yapısının şematik gösterilişi.....	8
Şekil 2.2. Teragonal-monoklinik faz dönüşümü sırasında mikro çatlak oluşumu ve ilerleyen bir çatlağın dallanması veya yön değiştirmesi.....	12
Şekil 2.3. Tetragonal-monoklinik ZrO ₂ martensitik dönüşümün şematize edilmiş durumu.....	13
Şekil 2.4. Baskı gerilimli yüzey tabakaları, a) Sinterlenmiş yüzeye yakın zirkonya tanecikleri b) Serbest yüzeyin etkisiyle meydana gelen dönüşüm dönüşüm nedeniyle ana fazda oluşan baskı gerilimi c) Zorlamalı taşlama ile baskı gerilimli tabakanın kalınlaşması	14
Şekil 2.5. Kararlı zirkonya birim hücresi.....	15
Şekil 2.6. ZrO ₂ -kararlaştırıcı oksit sistemlerinde bileşime bağlı olarak iletkenliğin değişimi.....	16
Şekil 2.7. Çeşitli ZrO ₂ -kararlaştırıcı oksit sistemleri için iyonik iletkenlik (Arrhenius eğrileri).....	17
Şekil 2.8. Üç farklı mikro yapıya sahip ZrO ₂ alaşımının üretim şekillerini gösteren şematik bir ZrO ₂ - metal oksit ikili faz denge diyagramı.....	20
Şekil 2.9. Monoklinik, kısmen kararlı veya tamamen kararlı zirkonyanın lineer termal genleşmesi.....	22
Şekil 2.10. a) TSZ tipi ZrO ₂ alaşımına ait mikro yapının şematik olarak gösterilişi b) KSZ tipi ZrO ₂ alaşımına ait mikro yapının şematik olarak gösterilişi c) TZP tipi ZrO ₂ alaşımına ait mikro yapının şematik olarak gösterilişi.....	24
Şekil 2.11. TZP' nin termal genleşme katsayısının sıcaklık ile değişimi.....	25
Şekil 2.12. ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ denge diyagramı.....	26
Şekil 2.13. ZrO ₂ -MgO faz diyagramı.....	27

Şekil	Sayfa
Şekil 2.14. ZrO_2 -CaO faz diyagramı.....	28
Şekil 2.15. Toz presleme işlem aşamalarının şematik olarak gösterimi.....	29
Şekil 2.16. Soğuk izostatik presin şeması.....	30
Şekil 2.17. Sıcak izostatik presin şeması.....	32
Şekil 2.18. Enjeksiyon kalıbının şeması.....	33
Şekil 2.19. Seramik şekillerin asıltı dökümü (slip dökümü) a) alçı kalıp içinde boşaltmalı döküm b) dolu döküm.....	35
Şekil 2.20. Sinterleme esnasında, katı-hal malzeme taşınımı sonucu boyun teşekkülü ile tozların kenetlenmesi.....	36
Şekil 2.21. Buhar-faz sinterlemesinde ilk aşamalar.....	37
Şekil 2.22. Reaktif-sıvı sinterlemesi.....	38
Şekil 2.23. Normal ve süreksiz tane büyümesinde ortalama tane boyutu dağılımı.....	39
Şekil 2.24. Başlangıç ortalama tane boyutu 20 nm olan yoğun bir TiO_2 farklı bir Sıcaklığa ısıtıldığı andaki kalorimetrik ölçme entalpisi.....	41
Şekil 2.25. Polikristal bir numunenin tane sınırlarının iki boyutlu olarak çizimi.....	42
Şekil 2.26. a) Tane sınırının yapısı b) Atom sıçramaları için enerji değişimi.....	45
Şekil 2.27. Kendi kendine çekme, impürte çekmesi, sıvı faz difüzyonu ve gözenek çekme mekanizmaları ile sınırlı harekete sahip, tane sınırı.....	46
Şekil 2.28. Çözelti segragasyonundaki azalma ve tane sınırı hareketinin hızı olarak assimetrik bir konsantrasyon profilinin gelişmesindeki artış.....	48
Şekil 2.29. Çözelti çekmesi (solute drag) ve kendi iç rejimlerinin her ikisinde de bulunan tane sınırı göçü için güç-hız bağıntısı.....	49
Şekil 2.30. Bir inklüzyonu geçerken tane sınırında meydana gelen değişiklik.....	50
Şekil 2.31. Tane boyutu-gözenek boyutu grafiği, sınırları birleştiren gözenekli bölgeler ve gözenek-tane sınırı ayrımı olan bölgeler.....	54

Şekil	Sayfa
Şekil 2.32. a) Hareketli bir tane sınırı ile küresel gözenek şeklinin bozulması b) Tane büyümesi esnasındaki gözenek aglomerasyonu c) Tane büyümesi simülasyonları ve 1600 °C’ de 2 saat sinterlemeden sonra %91,5 yoğunluktaki UO ₂ örnekte gözenek büyümesi.....	55
Şekil 2.33. Süreksiz tane büyümesi, a) 495x büyütmedeki aynı şekildeki aynı ölçütlü tanelerin bir matrise doğru büyük bir Al ₂ O ₃ tek kristali b) 250x büyütmedeki ince taneli bir matriste, baryum titanatın büyük tanelere büyümesi.....	56
Şekil 2.34. Spinel bir polikristalde büyük tıraş edilmiş elmas yüzölçümlü taneler büyük tanelerin dış yüzeyleri olası bir ısılatma sıvısı ile düşük enerjinin bir kristalografik oryantasyonu (350x).....	57
Şekil 2.35. Bir mangenez-çinko ferritte üniform eşeksenli taneler (kırılma yüzeyi).....	58
Şekil 2.36. Yüksek mukavemetli bir Al ₂ O ₃ -%15 tetragonal ZrO ₂ kompozitin mikro yapısının dönüşüm tokluğu iki fazlı mikro yapısı	58
Şekil 2.37. Basıncılı gaz ile sinterlenmiş silikon nitritin yüksek bir kırılma tokluğundaki uzamış mikro yapısı. Kompozisyon; %90 Si ₃ N ₄ , %10 Y ₃ Al ₅ O ₁₂	59
Şekil 2.38. Bi-Sr-Ca-Cu-O ailesinin yüksek bir akım yoğunluğundaki Süperiletken oksitte genel bir kristalografik oryantasyonlu plaka şeklindeki taneler.....	59
Şekil 2.39. a) İki boyutlu bir sistemde partiküllerin irileşmesi b) “r” yarıçaplı bir difüzyon alanında “a ₁ ” partiküllerinin büyümesi c) “a ₁ ” partikül yarıçaplı partikül büyüme oranındaki değişiklik.....	61
Şekil 2.40. MgO ve sıvı faz içeren sistemlerdeki izotermal tane büyümesi (GS= mikron olarak tane boyutu, t= saat olarak süre).....	63
Şekil 4.1. α-Al ₂ O ₃ ’ in 8Y-CSZ içerisinde çözünübilirliği ve kafes parametresi Üzerine etkisi.....	71
Şekil 4.2. SiO ₂ ’ in 8Y-CSZ içerisinde çözünübilirliği ve kafes parametresi üzerine etkisi.....	71
Şekil 4.3. Katkı elemanlarının 8Y-CSZ’ nin sinterlenebilirliğine olan etkisi.....	73

Şekil

Sayfa

- Şekil 4.4. Katkısız ve katkılı 8Y-CSZ numunelerin sinterleme sonrası ve tavlama öncesi başlangıç tane mikroyapıların SEM’ deki görüntüsü. a) Katkısız 8Y-CSZ, b) Ağırlıkça %1 Al_2O_3 katkılı 8Y-CSZ, c) Ağırlıkça %1 SiO_2 katkılı 8Y-CSZ..... 77
- Şekil 4.5. Katkısız ve katkılı 8Y-CSZ numunelerin 1300 °C tavlama sıcaklığında 10 saat beklemesi suretiyle oluşan tane büyümesi mikro yapılarının SEM’ deki görüntüsü. a) Katkısız 8Y-CSZ, b) Ağırlıkça %1 Al_2O_3 katkılı 8Y-CSZ, c) Ağırlıkça %1 SiO_2 katkılı 8Y-CSZ..... 78
- Şekil 4.6. Katkısız ve katkılı 8Y-CSZ numunelerin 1300 °C tavlama sıcaklığında 30 saat beklemesi suretiyle oluşan tane büyümesi mikro yapılarının SEM’ deki görüntüsü. a) Katkısız 8Y-CSZ, b) Ağırlıkça %1 Al_2O_3 katkılı 8Y-CSZ, c) Ağırlıkça %1 SiO_2 katkılı 8Y-CSZ..... 89
- Şekil 4.7. Katkısız ve katkılı 8Y-CSZ numunelerin 1300 °C tavlama sıcaklığında 66,5 saat beklemesi suretiyle oluşan tane büyümesi mikro yapılarının SEM’ deki görüntüsü. a) Katkısız 8Y-CSZ, b) Ağırlıkça %1 Al_2O_3 katkılı 8Y-CSZ, c) Ağırlıkça %1 SiO_2 katkılı 8Y-CSZ..... 80
- Şekil 4.8. Katkısız ve katkılı 8Y-CSZ numunelerin 1400 °C tavlama sıcaklığında 10 saat beklemesi suretiyle oluşan tane büyümesi mikro yapılarının SEM’ deki görüntüsü. a) Katkısız 8Y-CSZ, b) Ağırlıkça %1 Al_2O_3 katkılı 8Y-CSZ, c) Ağırlıkça %1 SiO_2 katkılı 8Y-CSZ.....81
- Şekil 4.9. Katkısız ve katkılı 8Y-CSZ numunelerin 1400 °C tavlama sıcaklığında 30 saat beklemesi suretiyle oluşan tane büyümesi mikro yapılarının SEM’ deki görüntüsü. a) Katkısız 8Y-CSZ, b) Ağırlıkça %1 Al_2O_3 katkılı 8Y-CSZ, c) Ağırlıkça %1 SiO_2 katkılı 8Y-CSZ..... 82
- Şekil 4.10. Katkısız ve katkılı 8Y-CSZ numunelerin 1400 °C tavlama sıcaklığında 66,5 saat beklemesi suretiyle oluşan tane büyümesi mikro yapılarının SEM’ deki görüntüsü. a) Katkısız 8Y-CSZ, b) Ağırlıkça %1 Al_2O_3 katkılı 8Y-CSZ, c) Ağırlıkça %1 SiO_2 katkılı 8Y-CSZ..... 83
- Şekil 4.11. 1300 ve 1400 °C sıcaklıklarda değişik bekleme sürelerinde tavlanan katkısız ve katkılı 8Y-CSZ numunelerinin “n” değerleri a) Katkısız 8Y-CSZ, b) Ağırlıkça %1 $\alpha-Al_2O_3$ katkılı 8Y-CSZ, c) Ağırlıkça %1 SiO_2 katkılı 8Y-CSZ..... 85
- Şekil 4.12. Katkısız 8Y-CSZ için tane büyümesi kinetiği (k)..... 87
- Şekil 4.13. Ağırlıkça %1 Al_2O_3 katkılı 8Y-CSZ için tane büyümesi kinetiği (k).. 87

Şekil 4.14. Ağırlıkça %1 SiO₂ katkılı 8Y-CSZ için tane büyümesi kinetiği (k).... 88

Şekil 4.15. Katkılı ve katkısız 8Y-CSZ’ de ki tane büyümesi aktivasyon enerji değerleri.....88



SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
T_m	Ergime sıcaklığı
8Y-CSZ	%8 mol Yitriya ile Stabilize edilmiş Kübik Zirkonya
XRD	X Işınları Kırınımı
ZrO_2	Zirkonya
PZT	Kurşun Zirkon Titanat
SiO_2	Silika
Y_2O_3	Yitriya
k- ZrO_2	Kübik zirkonya
t- ZrO_2	Tetragonal zirkonya
m- ZrO_2	Monoklinik zirkonya
DTA	Difrensiyal Termal Analiz
TZP	Tetragonal Zirkonya Polikristali
KSZ	Kısmen Kararlı (Stabilize) Zirkonya
TSZ	Tamamen Kararlı (Stabilize) Zirkonya
GPa	Giga paskal
MPa	Mega paskal
Cal	Kalori
Mg-PSZ	Magnezyum ile Kısmen Stabilize edilmiş Zirkonya
Y-PSZ	Yitriya ile Kısmen Stabilize edilmiş Zirkonya
Y-TZP	Yitriya ile Stabilize edilmiş Tetragonal Zirkonya
Mg-KSZ	Magnezyum ile Stabilize edilmiş Kübik Zirkonya
CIP	Soğuk İzostatik Presleme
HIP	Sıcak İzostatik Presleme
G_{gb}	Gibbs enerjisi

Simgeler	Açıklama
Hgb	Entalpi
ΔG	Serbest enerji
UO₂	Uranyum Oksit
Al₂O₃	Alümina
MgO	Magnezyum Oksit
BTiO₂	Baryum Titanat
t	Süre
μm	mikron metre
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
A°	Amstrong
wt	Ağırlık
YSZ	Yitriya ile Stabilize (kararlı) edilmiş Zirkonya
Kj	Kilo joule
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopu

Kısaltmalar

TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel Tetkik ve Araştırma Kurumu
MAM	Marmara Araştırma Merkezi
TAEK	Türkiye Atom Enerjisi Kurumu

1. GİRİŞ

Seramiklerde, sinterleme ve yüksek sıcaklık tavlama işlemleri sırasında tane büyümesi meydana gelmektedir. Kaba taneli seramiklerin mekanik özellikleri ince taneli seramiklere göre düşüktür. Seramiklerde sinterleme ve yüksek sıcaklık ısıtma işlemleri esnasında tane irileşmesini önlemek ve yapıyı kararlı kılmak için bir çok yöntem geliştirilmiştir. Bunlar tam yoğunlukta sinterleme yapmak için sinterlemeyi kolaylaştıran katkı elemanların yapıya ilavesi (sıvı faz sinterleme), seramik mikro yapısını kompozit yaparak tanelerin büyümesini engelleme, mekanik özellikleri bozmadan düşük oranlarda tane büyümesini engelleyici katkıların yapıya ilavesi ve soğuk ve sıcak izostatik presleme işlemleri ile tanelerin büyümesini engellemektir.

Süperplastik deformasyon, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen üniform ve aşırı deformasyonun sağlandığı seramik ve metallerde görülen bir net şekle şekillendirme işlemidir. Bu deformasyon yönteminde gerekli ön şartlar; a) deformasyon sıcaklığının malzemenin ergime sıcaklığının 0,5' i kadar olması ($0,5.T_m$) b) düşük deformasyon hızlarında şekillendirmenin yapılması ve c) tane boyutunun seramiklerde 1 metallerinde $10 \mu m$ ' dan küçük olmasıdır. Aynı zamanda başlangıç tane boyutu yüksek sıcaklıklarda büyümeye karşı kararlı olmalıdır. Süperplastik deformasyon işleminde tanelerin küçük ve kararlı olmalarındaki zorunluluk, deformasyon mekanizması olan tanelerin birbiri üzerinde kayma işleminin tam gerçekleşmesini sağlamak içindir. İnce taneli seramiklerdeki süperplastik deformasyon son yıllarda seramikleri net şekle şekillendirme yöntemleri arasında geniş ilgi çekmiş ve yoğun araştırmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda, örneğin yitriya ile kararlı hale getirilmiş tetragonal zirkonya, alümina, hydroxyopote, zirkonya-alümina kompozit, mullit-zirkonya kompozit, silisyum karbür ve silisyum nitrür gibi seramik ve seramik kompozitlerde süperplastik deformasyon yöntemi ile şekillendirme yapılmıştır [1-3]. Yukarıda ki seramikler arasında üzerinde en fazla çalışmanın yapıldığı seramik, yitriya ile kararlı hale getirilmiş tetragonal zirkonyadır.

Tetragonal zirkonyada elde edilen yüksek oranlardaki uzama miktarı, bu seramiğin sinterleme ve deformasyonu sırasında ultra ince tane boyutunu korumasındandır. Tetragonal zirkonyada ki bu çok düşük oranlardaki tane büyümesi zirkonya tane sınırlarına çökelen katyon ve tane içlerindeki yitriya' nın yavaş ayrışmasına bağlanmıştır. Bu sonuçların aksine aynı orjinden gelen seramik olmasına rağmen tetragonal zirkonyada elde edilen %1038'lik uzama değeri kübik zirkonyada (8Y-CSZ) elde edilememiştir. 8Y-CSZ' deki bu düşük deformabilite oranı, sinterleme ve deformasyon esnasında ki aşırı tane büyümesinden kaynaklanmaktadır. Lee ve diğerlerinin yapmış olduğu çalışmada [4] tetragonal zirkonya ile kübik zirkonya arasındaki tane büyüme oranı kübik zirkonya lehinde 30–250 kere daha büyük olduğu gözlenmiştir. Kübik zirkonyadaki bu aşırı tane büyümesi, tane sınırlarına çökelen yitriya oranının düşük olması ve buna bağlantılı olarak düşük tane sınırları çekme mukavemeti ve tane sınırlarındaki yüksek enerjiden kaynaklanmaktadır. 8Y-CSZ'ye süperplastik deformabilite özelliği kazandırmak için, bu malzemede sinterleme esnasında oluşan içsel tane büyümesini (statik tane büyümesi) ve tane sınırlarının birbirleri üzerinde kaymasını teşvik eden ve deformasyon esnasında meydana gelen tane büyümesinin (dinamik tane büyümesi) engellenmesi şarttır. Bu çalışmada; 8Y-CSZ' de değişik metal oksit ilaveleri ile taneler arası fazlar oluşturulup bu malzemedeki aşırı tane büyümesi engellenmeye çalışılmıştır.

2. ZİRKONYA

Zirkonya'nın son yıllarda bilim ve teknoloji alanına girmesi, Malzeme Biliminde bir devrim olarak kabul edilmektedir. Zirkonya içeren seramiklerin ileri teknoloji malzemeleri olarak kabul edilmelerinin nedeni aşağıda belirtilen özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Bunlar sırasıyla;

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

Zirkonya, yer kabuğunda ağırlıkça % 0,02-0,03 oranında olup Cu, Ni, Pb ve Zn gibi metallere daha bol miktarda bulunur [5].

Keşfedildikten hemen sonra refrakter uygulamalarında kullanılmaya başlanmıştır. Ruff ve Ebert, x-ışını difraksiyonu ile oda sıcaklığındaki zirkonya'nın monoklinik bir simetriye sahip olduğunu belirlemişler ve buna ilaveten yüksek sıcaklık XRD ile 1000 °C'nin üzerinde monoklinik → tetragonal faz dönüşümü üzerinde çalışmışlardır. Aynı yıl Ruff ve arkadaşları, faz dönüşümüyle beraber metal oksitlerin ilavesiyle malzeme stabilizasyonunu ispatlamışlardır. Refrakter uygulamaları, stabilize zirkonya'nın teknik kullanımını gösterirken, Nernst 1900'den daha önceki yıllarda zirkonya'yı kullanmış; Wagner stabilize zirkonya'nın kristal hata yapısını açıklamış; Kiukola ve Wagner, zirkonya'nın elektrolitik doğasını belirleyerek termodinamik ölçümlerle zirkonya'yı bir oksijen konsantrasyon hücresi gibi kullanmışlardır. Kingery de oksijen iyon iletimini, difüzyon ve iletkenlik ölçümleriyle tespit etmiştir.

Her ne kadar zirkonya'nın yüksek sıcaklıklardaki indirgenmesi şüphe uyandırsa da Smith ve Cline, yüksek sıcaklık XRD'si ile 2370 °C'nin üzerinde zirkonya'nın

beklenen kübik fazını bulmayı başarmışlardır. ZrO_2 'nin tetragonal $\rightarrow$ monoklinik geçişleriyle ilgili yapılan çalışmalar, Wolten'nin bu dönüşümü martensite benzetmesine sebep olmuştur. Bu çalışmalar, uygun ısı işlemleriyle kısmen stabilize zirkonya'nın dönüşüm mukavemetinin gelişmesine neden olmuştur [6].

Zirkonya, doğada başlıca iki mineral formunda görülmektedir.

1. Brezilya'da çıkarılan, Baddeleyit (ZrO_2), %80-90 saflıktadır.
2. Hindistan (Kerala'da), Avustralya ve ABD'nin Florida eyaletinde çıkarılan Zirkon kumu ($ZrSi_4$).

Ülkemizde bu güne kadar zirkonya kaynakları hakkında yaygın ve ayrıntılı incelemeler yapılmamıştır. Ancak bazı yöre kumlarının ağır mineral bakımından değerlendirilmesi ile ilgili çalışmalarda, İstanbul Şile civarında, Çanakkale'de ve Menderes masifinde zirkon minerallerine rastlanılmıştır.

2.1. Zirkonya İçeren Seramiklerin Kullanım Alanları

Zirkonya'nın özelliklerine bağlı olarak günümüz ileri teknolojisinde geniş bir kullanım alanı mevcuttur. Zirkonya dayanım, tokluk ve kimyasal inertlik gibi özellikleri ile kesici takımlarda kullanılmaya başlanmıştır. Kesilmesi güç olan endüstri ürünlerinin kesilmesinde, evde kullanılan bıçak, makas gibi kesici aletlerde dahi kullanılmaktadır [7]. Tel çekme ve sıcak ekstrüzyon kalıplarında ve conta olarak valflerde kullanıldığı gibi ticari olarak zirkonya pompa imalinde de kullanılmaktadır [8]. Özellikle 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 [9]. 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 fırınlarının atmosfer kontrolünde, ergimiş çelikteki oksijen miktarının tayininde zirkonya'dan üretilmiş oksijen sensörleri başarı ile kullanılmaktadır [10]. Su buharından yüksek sıcaklıkta elektroliz yöntemi ile hidrojen üretiminde zirkonya membran kullanılmaktadır. Zirkonya'dan yapılmış ısıtıcı elementler 2000 °C'a kadar kullanılabilir. Zirkonya'nın geniş kullanım alanlarından birisi de PZT (kurşun zirkonat titanat) seramiklerdir [11-13].

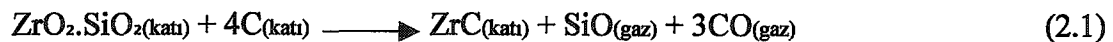
2.2. ZrO₂ Tozlarının Üretimi

Zirkonya (ZrO₂) tozları, zirkon (ZrO₂ . SiO₂)' dan üretilir. Zirkonya'yı, zirkondan üretebilmek için silis ile zirkonya'yı birbirinden ayırmak gerekir. Bunu sağlamak için üç ayrı yöntem geliştirilmiştir. Bunlar;

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

1. Klorlayıcı ve termal ayrışma yöntemi:

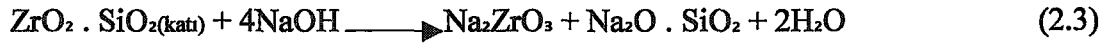
Grafit kaplı bir ark fırınında 1833 °C'de Zirkon karbon ile reaksiyona sokulur. 1800 °C'de uçucu SiO₂ uzaklaştırılıp; 500 °C' de Cl₂ (klor) ile reaksiyondan sonra ZrCl₄ elde edilir.



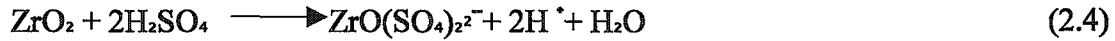
Bu reaksiyonlar zirkon ve karbon karışımının 1200 °C'de klorlanmasıyla tek kademede elde edilir.

2. Alkali oksit ayrışması yöntemi:

550 °C üzerinde Zirkon kumu ile NaOH karışımı hızlı bir şekilde reaksiyona girer.



Ele geçen kalıntı su ile muamele edilerek reaksiyona girmeyen NaOH ile Na_2SiO_3 çözülerek uzaklaştırılır. Bu işlem sırasında Na_2ZrO_3 de ZrO_2 ye dönüşür. Su ile muamele işleminin ardından ele geçen kalıntı asit ile liç (muamele) yapılır.



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

3. Fluosilikat ergitme yöntemi:

Zirkon 200 mesh'e kadar öğütüldükten sonra K_2SiF_6 ve KCl ile karıştırılıp 650-700 °C' de sinterlenir.



Daha sonra %1' lik HCl ile 85-90 °C' de liç yapılır. K_2ZrF_6 50-60 °C' de saf su ile çözülür ve NH_3 ile $\text{Zr}(\text{OH})_4$ çöktürülür. Bilahare 850 °C' de kalsine edilerek ZrO_2 elde edilir [14].

Zirkonya tozlarının yaş-kimya yöntemiyle hazırlanması ise diğer bir yoldur. ZrO_2 tozlarının 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 Y_2O_3 içeren ZrO_2 elde edilir. $Zr(SiO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ile $Y(NO_3)_3$ kerosende emülsiyon haline getirilip, bu emülsiyon 170 °C' de sıcak kerosene ilave edilir, su ayrılır kurutulur, 600 °C ile kalsine edilir.

Sitrat sentezinde ise $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, HNO_3 ' de çözülür ve buna Y_2O_3 ilave edildikten sonra NH_3 ile çöktürülüp filtre edilir, yeniden nitrat asidi ve NH_3 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 esası çözeltiden veya kolloidal süspansiyondan partiküllerin büyütülmesinden ibarettir. Kolloidal süspansiyon metalik asitleri veya klorürleri ve metal alkoksitleri içerir. Bu yöntemle üretilen tozların boyutu 1-20 mikron mertebesinde.

Peroksit sentezinde $Y(NO_3)_3$ ve $ZrOCl_2$ çözeltisi hidrojen peroksit katılır. Daha sonra bu karışım amonyak çözeltisine ilave edilip pH 8,5-9,5 arasına getirilir. Çökelti filtre edilip 600 °C' de kalsine edilir.

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

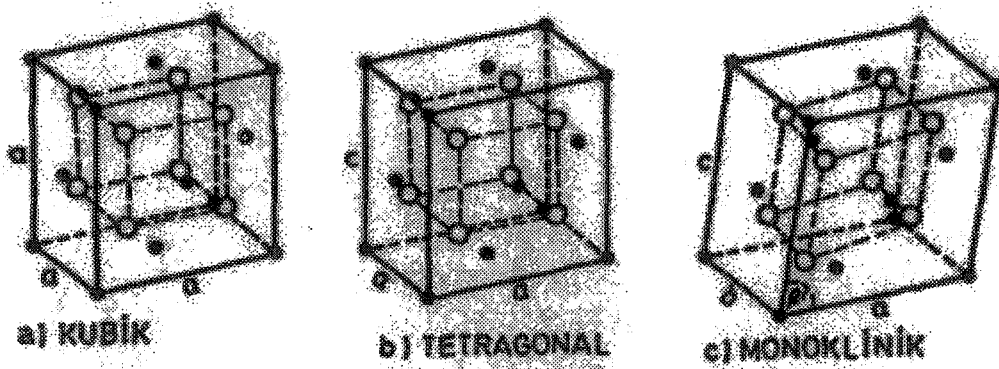
Alkoksit sentezi de sol-jel tekniğinin daha genel bir uygulaması şeklindedir.

Klorür sentezinde ise ZrCl_4 ve YCl_3 den başlayarak çöktürme yöntemi ile jel oluşturulur. Aslında bu yöntem de alkoksit yönteminin diğer bir şekli olup nihai ürünün $1180\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sinterlenmesiyle %95 ve $1220\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sinterlenmesiyle de %98 yoğunluk elde edilir [15].

2.3. ZrO_2 'nin Kristal Yapısı

2.3.1. Kübik fazı

Kübik faz, $2370\text{ }^\circ\text{C}$ 'den ergime noktası $2680\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ($\pm 15\text{ }^\circ\text{C}$) kadar kararlı olan bir fazdır. Bu faz, her bir Zr^{+2} 'ma eşit uzaklıktaki sekiz oksijen ile koordine olan florit tipi bir kristal yapıya sahiptir ve burda ki her oksijen dört zirkonyumla tetrahedral olarak koordine olur (şekil 2.1a).



Şekil 2.1 a) k- ZrO_2 fazının kristal yapısının şematik gösterilişi [14]

b) t- ZrO_2 fazının kristal yapısının şematik gösterilişi

c) m- ZrO_2 fazının kristal yapısının şematik gösterilişi

2.3.2. Tetragonal fazı

Bu faz, 1170 °C ile 2370 °C arasında kararlıdır. t-ZrO₂ basit olarak, çarpılmış CaF₂ yapısı şeklinde tanımlanır. Kafes sabitleri, yüzey merkezli tetragonal simetride tanımlanmıştır.

2.3.3. Monoklinik fazı

Bu faz, 1170 °C'nin altındaki bütün sıcaklıklarda kararlıdır. Monoklinik ZrO₂'nin kristal yapısı Mc Cullough ve Trueblood, Smith ve Newkirk ve diğerkleri tarafından XRD ile saptanmıştır [16]. Tablo 2.1'de monoklinik, tetragonal ve kübik zirkonya'nın kafes parametreleri görülmektedir.

Çizelge 2.1 m-ZrO₂, t-ZrO₂ ve k-ZrO₂'nin kafes parametreleri

Kristal Yapı	Monoklinik	Tetragonal	Kübik
	$a = 5,156 \text{ \AA}$ $b = 5,191 \text{ \AA}$ $c = 5,304 \text{ \AA}$ $\beta = 98,9^\circ$	$a_t = 5,094 \text{ \AA}$ $c_t = 5,177 \text{ \AA}$	$a_c = 5,124 \text{ \AA}$
Yoğunluk	5,830 g / cm ³	6,1 g / cm ³	6,090 g / cm ³

2.4. 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 bir çok teknik kullanarak (DTA, X-ışını ve elektron difraksiyonu, optik ve elektron mikroskobu, elektriksel direnç, spektroskop gibi) yoğun bir şekilde çalışılmıştır.

ZrO₂'de tetragonal $\longleftrightarrow$ monoklinik faz dönüşümü, difüzyonsuz martenzitik dönüşüm olarak tanımlanır. Buda 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 [6]. 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 [17].

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 [18].

2.4.2. Tetragonal $\longleftrightarrow$ kübik dönüşümü

2370 °C civarlarında tetragonalardan kübik forma dönüşüm, Smith ve Clin [19] tarafından belirlenmiştir. Bu dönüşüm düfzyonsuz veya martenzitik bir dönüşümdür. Bu formun kristal yapısı, CaF_2 ile eş yapısal olup, diğer bir çok oksitlere (HfO_2 , ThO_2 ...) benzerlik göstermektedir. Bu benzerlik, katı çözünürlüğün olmayışı ve yüksek buhar basınçlarından dolayıdır [20].

2.5. ZrO_2 'da Dönüşüm Toklaşması

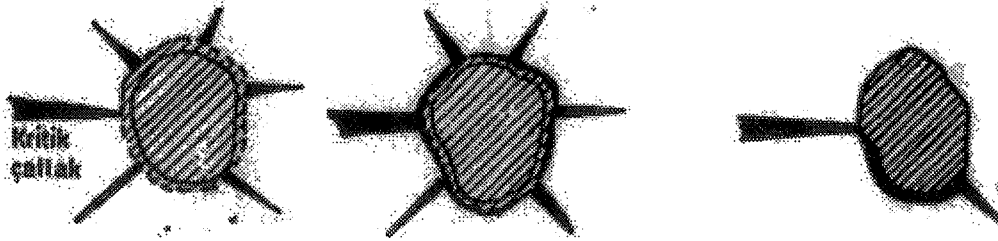
Zirkonya'nın tetragonal-monoklinik faz dönüşümü sırasında görülen %3–5'lik hacim artışının malzemenin dayanım ve tokluğunu arttırdığı ilk kez Garvie ve arkadaşları tarafından “seramik çelik” adıyla yayınlandığında büyük yankılar uyandırmıştır. Bundan sonra olayın teorisini ve mekanizmasını belirlemek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

- i. Mikro çatlak oluşumu ve
- ii. 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 arttırırlar. Seramik malzemelerin tokluğunu arttırmak amacıyla içinde mikro çatlaklar oluşturmanın bir yolu belli bir tane büyüklüğünün altındaki zirkonya'nın bu malzemelere katılmasıdır. Seramik bir ana faz içerisinde (kübik zirkonya gibi) dağılmış halde bulunan zirkonya taneleri dönüşüm sıcaklığının altına soğutulduğunda %3–5'lik bir hacim artışına uğrarlar. Dönüşüme uğrayan parçacıkların etrafında oluşan teğetsel gerilimler Şekil 2.2'de görüldüğü gibi zirkonya taneleri çevresinde mikro çatlakların oluşumuna neden olur. Oluşan bu mikro çatlaklar ilerleyen bir çatlağın enerjisini

soğurarak ve yayarak çatlağın yön değiştirmesine veya dallanmasına ve böylece seramik malzemenin tokluğunun artmasına neden olur.



Şekil 2.2 Tetragonal-monoklinik faz dönüşümü sırasında mikro çatlak oluşumu ve ilerleyen bir çatlağın dallanması veya yön değiştirmesi [14]

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.

2.5.2. Gerilim güdümlü dönüşüm toklaşması

Zirkonya sinterleme sıcaklığından oda sıcaklığına soğurken 1100 °C civarında tetragonal $\rightarrow$ 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 martenzitik dönüşümünün şematize edilmiş Durumu [14]

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 yaratarak monoklinik yapıya dönüşümü sağlarlar. Bu sırada görülen hacimce genişleme, ana basma gerilimi ile birlikte martenzitik reaksiyona neden olur. Bu olay çatlak içerisinde meydana geldiğinden, çatlakın seramik malzeme içerisinde ilerlemesini sağlamak için ilave enerji gerekmektedir, bu da malzemenin tokluğunun ve dayanımının artmasına neden olmaktadır.

Tetragonal zirkonya'nın gerilim güdümlü dönüşümü içinde tane büyüklüğünün belli bir kritik değerde olması gerekmektedir. Bu kritik büyüklüğünün 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].

2.5.3. Baskı gerilimli yüzey tabakası

Zirkonya ile toklaşmış seramiklerin tetragonal $\rightarrow$ monoklinik faz dönüşümünün yarattığı gerilimleri serbest yüzeyde karşılayan hidrostatik bir baskı olmaması yüzeyde baskı gerilimli bir tabakanın oluşmasına yol açmaktadır (Şekil 2.4). Yüzey taşlaması işlemi yarı kararlı tetragonal zirkonya tanelerinin monoklinik faza

dönüşümünü ilerletmede etkili bir rol oynamaktadır. Çünkü taşlanan yüzeyin altında 10-100µm derinlikte baskı gerilimi oluşmakta, bu baskı gerilimi seramikte ana fazın kırılma dayanımının iki katına kadar varan bir dayanım artışı sağlayabilmektedir. Dayanım artışı yüzey tabakası kalınlığına ve dolayısıyla yüzey parlatma işleminin ağırlığına bağlıdır. Maksimum faydanın sağlanabilmesi için baskı gerilimli yüzey tabakası kalınlığı kritik hata boyutundan geniş fakat seramiğin kesitine göre nispeten dar olmalıdır [7].



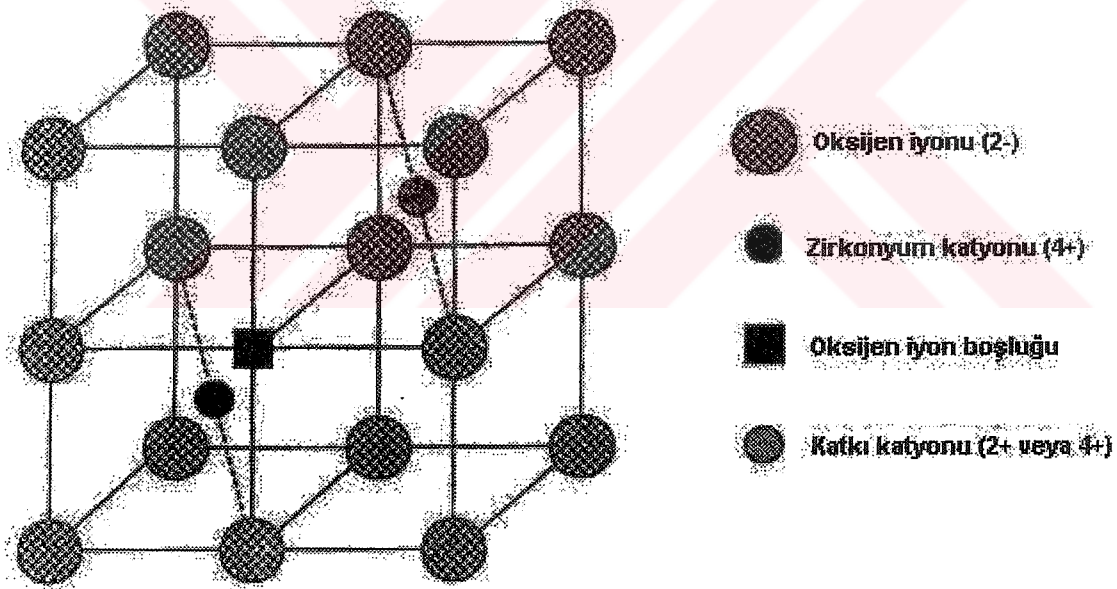
Şekil 2.4 Baskı gerilimli yüzey tabakaları [7]

- sinterlenmiş yüzeye yakın zirkonya tanecikleri
- serbest yüzeyin etkisiyle meydana gelen dönüşüm nedeniyle ana fazda oluşan baskı gerilimi
- zorlamalı taşlama ile baskı gerilimli tabakanın kalınlaşması

2.6. Zirkonya Seramiklerin İyonik İletkenliği

En iyi bilinen ve en yaygın olarak kullanılan oksijen iyon iletkenleri stabilize ZrO_2 esaslı oksit seramiklerdir. Saf zirkonya yalıtkan bir malzeme olup yüksek sıcaklığa ısıtıldığında allotropik dönüşümler gösterir ve kristal kafesinde hata konsantrasyonu çok düşüktür. Oda sıcaklığında monoklinik yapıda olan zirkonya 1170 °C'de %5'lik bir hacimsel küçülme ile tetragonal yapıya ve bu yapıda 2370 °C'de kübik yapıya dönüşür. Kübik yapı, zirkonya'nın ergime sıcaklığı olan 2680 °C'ye kadar kararlıdır. Zirkonya'nın katı elektrolit olarak kullanılabilmesi için Ca^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+} gibi daha düşük değerlikli oksitlerle katı eriyik oluşturması gerekmektedir ve bunlar Zr^{4+}

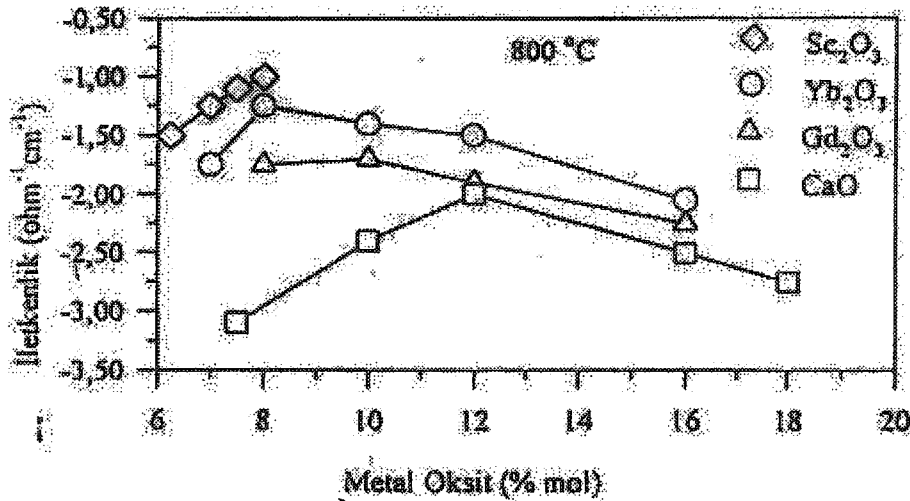
iyonlarıyla yer alan atomlar şeklinde değişimde bulunurlar. Bu durumda zirkonya kübik yapıda kararlı (stabilize) hale gelir ve malzeme allotropik dönüşüm göstermez. Ayrıca, yapı içinde Ca^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+} gibi daha düşük değerlikte atomların yer alması sonucunda kristalin şarj nötralitesinin korunabilmesi için yapıda çok sayıda oksijen boşlukları (V_{O}) yaratılmış olur. Örneğin, mol'ce %20 Y_2O_3 ilave edilmiş zirkonya'da; $\text{Zr}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{O}_{1.83}(\text{V}_{\text{O}})_{0.17}$ kafeste olması gereken oksijen atomlarının %8,5'i kadar oksijen boşlukları, mol'ce %15 CaO ilave edilmiş zirkonya'da ise; $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}(\text{V}_{\text{O}})_{0.15}$, oksijen atomlarının %7,5'i kadar oksijen boşlukları oluşur [21,22]. Bu hata yapısı malzemede oksijen iyon iletimine neden olur. Şekil 2.5'de oksijen iyon boşluğu ve kararlaştırıcı katyonu gösteren kararlı zirkonya birim hücresi görülmektedir.



Şekil 2.5 Kararlı zirkonya birim hücresi [23]

ZrO_2 kafesindeki boşlukların konsantrasyonu, ilave edilen oksit malzeme konsantrasyonuna 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 2.6'da 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-stabilleştirici oksit konsantrasyonu eğrilerindeki maksimum nokta, malzeme sisteminde florit yapıdaki kübik fazı tamamen kararlı hale getirmek için gerekli minimum metal oksit miktarı belli bir değeri geçtikten sonra iletkenlik düşmeye başlamıştır. Bu durumun nedenleri; hata çiftleri arasındaki etkileşim, boşlukların düzenli hale gelmesi ve birbirleriyle kilitlenmesidir. ZrO_2 esaslı malzeme sistemlerinde iletkenliği etkileyen bir başka parametre de, ilave edilen kararlaştırıcı oksit katyonlarının boyutudur. Zira katyon çapı, Zr^{4+} iyonun çapına yakın olan malzemeler en yüksek iletkenlik değerlerine sahiptirler. Dolayısıyla artan katyon çapıyla iletkenlikte bir düşme gözlenecektir. Çünkü daha büyük katyonlar, oksijen boşluklarının hareketini etkin bir şekilde bloke ederler. Bu açıdan bakıldığında, Şekil 2.6'da verilen iletkenlik değerleri arasındaki büyük farklılıkların nedeni daha iyi anlaşılabilir.

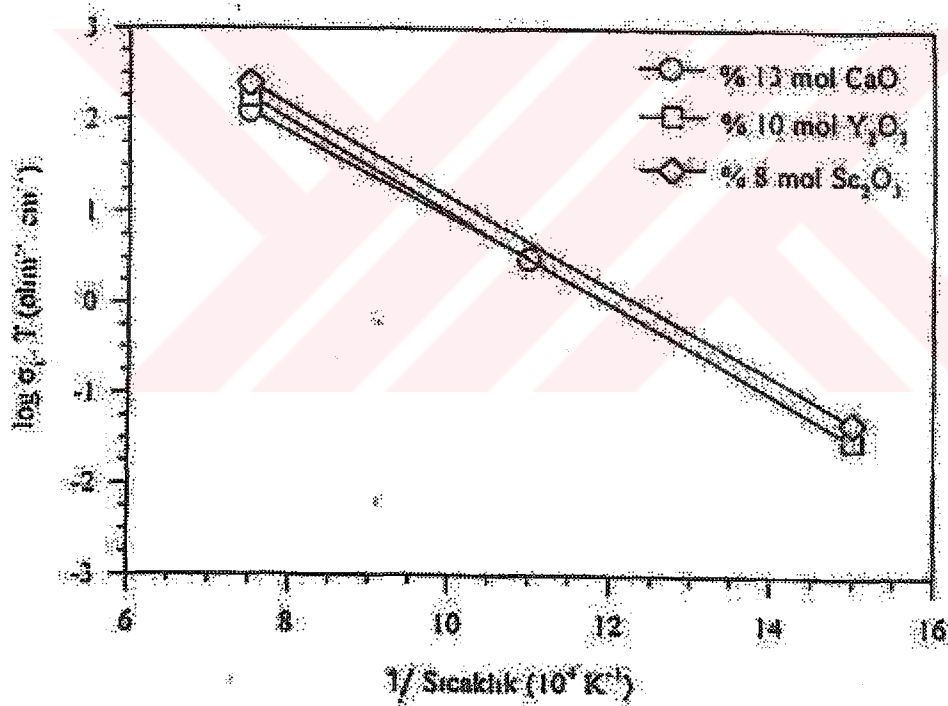


Şekil 2.6 ZrO_2 – kararlaştırıcı oksit sistemlerinde bileşime bağlı olarak iletkenliğin değişimi [24]

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

$$\sigma_i \cdot T = A_i \cdot \exp [-E / (kT)] \quad (2.6)$$

Bu eşitlikte A_i , sıcaklıktan bağımsız eksponansiyal terimi; E , aktivasyon enerjisini; k , Boltzman sabitini ve T ise sıcaklığı göstermektedir. Şekil 2.7'de verildiği gibi, $\log \sigma_i \cdot T$ (iletkenlik) – $(10^4/T)$ eğrisinin çizilmesiyle elde edilen düz çizginin eğimi, iyon göçü için gerekli entalpiyi verecektir.



Şekil 2.7 Çeşitli ZrO_2 -kararlaştırıcı oksit sistemleri için iyonik iletkenlik (Arrhenius) eğrileri [25]

2.7. ZrO_2 'nin Kararlı Hale Getirilmesi

Saf ZrO_2 'da 1100 °C'de meydana gelen monoklinik-tetragonal dönüşüm seramikte hacim değişmesine sebep olmaktadır.

Soğuma sırasında tetragonal yapıdan monoklinik yapıya geçiş sonucu meydana gelen %7 oranındaki hacim büyümesi, seramik içinde iç gerilmelere ve çatlamalara neden olmaktadır. Bu özellik ZrO_2 'nin saf olarak fabrikasyonunu engellemektedir. Zirkonyum dioksitin ticari olarak üretilmesi için kararlı hale getirilmesi gerekmektedir. Stabilizasyonda, düşük sıcaklıklarda k- ZrO_2 fazı kararlı hale getirilir. Kararlaştırıcı olarak ilave edilen oksitler (MgO , CaO , Y_2O_3) t- ZrO_2 çöktillerinin mevcut olduğu k- ZrO_2 yapısını kararlı yaparlar ve kararlaştırıcı oksitlerin ilavesiyle tetragonal-monoklinik faz dönüşümünün neden olduğu hacim artışı önemli oranda azaltılır [26].

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

Çizelge 2.2'de ZrO_2 'ye yaygın olarak ilave edilen bazı maddelerin iyonik yarıçap değerleri verilmiştir. Tablodan, ZrO_2 'da mevcut HfO_2 'in niçin malzeme özelliklerini değiştirmede kolaylıkla görülebilir. Sr^{2+} gibi iyonik yarıçapı Zr^{4+} iyonun yarıçap değerinden %40'tan fazla olan malzemeler, Zr^{4+} ile katı çözelti oluşturmazlar ve mikro yapıda tane sınırı fazı olarak bulunurlar. Nadir toprak elementlerinin oksitleri, kararlı hale getirmek için ZrO_2 'ya büyük miktarlarda katıldıkları için ekonomik açıdan pek tercih edilmezler.

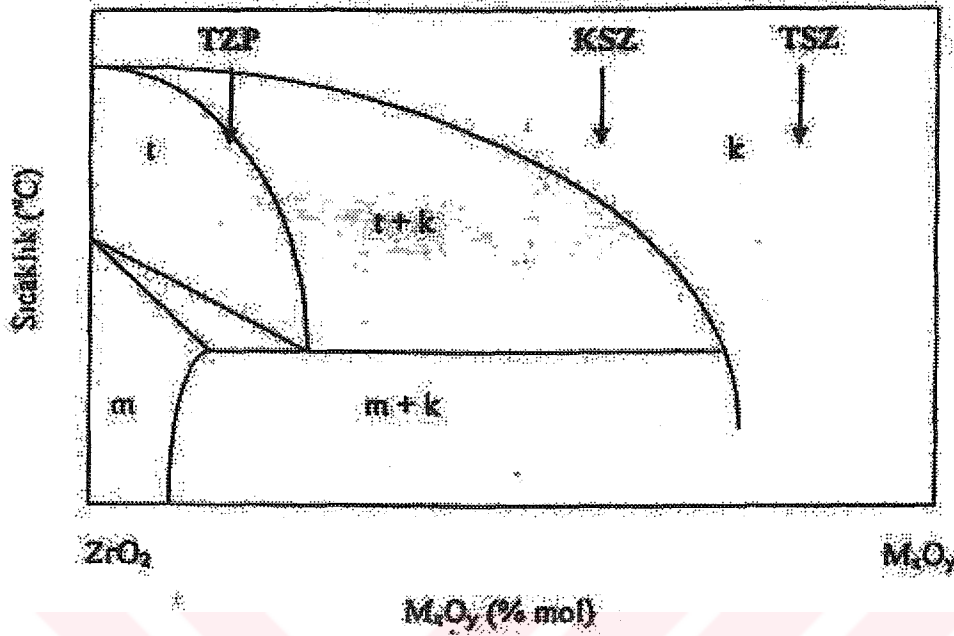
Kararlı hale getirmede Zr atomları ile kararlaştırıcı atomlar yer değiştirmektedir. Kararlaştırıcı iyonları Zr iyonlarından daha küçük yüke sahip olduklarından, oksijen iyonu örgüsünde boşluklar oluşmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda oksijen iyonları bu boşluklara sıçrayabilmekte ve yeni boşluklar oluşturabilmektedir. Böylece oksijen

iyonu ileten katı bir elektrolit meydana gelmekte olup, dolayısıyla oksijen konsantrasyonları ölçülebilmektedir.

Çizelge 2.2 ZrO₂'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 ZrO_2 alaşımının üretim şekillerini gösteren şematik bir ZrO_2 -metal oksit ikili faz denge diyagramı [14]

2.7.1. Tamamen kararlı zirkonya (TSZ)

Ön alaşımlı tozların veya toz karışımların homojen kübik bölgesinde sinterlenme süresince homojenleştirilip soğutulmasıyla üretilir. Ayrıca TSZ tipi malzemeler, ZrO_2 'ya toprak alkali element oksitlerin ilavesiyle de üretilir ve mikroyapısı şekil 2.10 a' da verildiği gibi iri k- ZrO_2 'dan meydana gelir. Sinterleme sıcaklığı, kübik faz alanında olduğu için oldukça yüksektir. 1600-1800 °C' deki yüksek sıcaklıklarda 10-150µm arasında iri taneler oluşur. Kübik yapılı ZrO_2 seramikler; ergimiş metallerin PO_2 ölçümünde ve katalitik konverterlerde oksijen iyon iletkeni olarak kullanılmaktadır. TSZ seramikler darbelere karşı çok hassastırlar. Dayanıklılığı ve ısı değişim dayanımı zayıftır.

2.7.2. Kısmen kararlı zirkonya (KSZ)

KSZ 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 ısı işlemine tabi tutulur. KSZ'da kararlaştırıcı olarak MgO, CaO ve Y₂O₃ kullanılır. Kararlaştırıcı oksitler, monoklinik-tetragonal ve tetragonal-kübik geçiş sıcaklıklarının düşmesine neden olurlar. KSZ'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-ZrO₂'nin yaşlandırma ısı işlemine tabi tutulmasını gerektirmektedir.

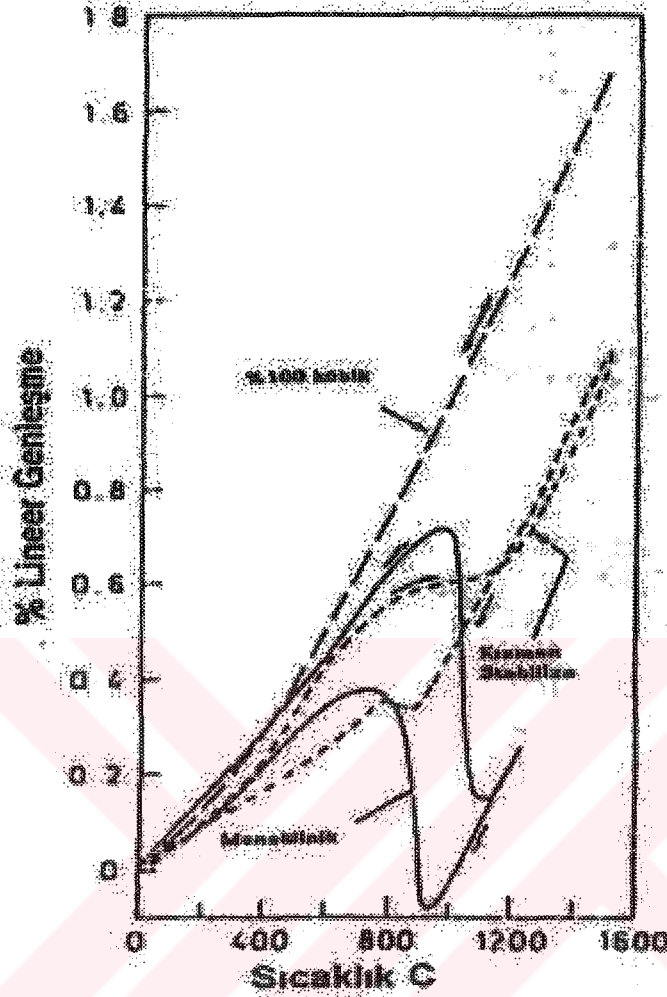
Kısmen kararlı hale getirilmiş ZrO₂ seramiğinde dayanıklılık, ısı değişim, korozyon ve aşınma dirençleri yüksek, buna karşılık ısı genleşme ve ısı iletkenlik özelliği düşüktür. Elektrik iletkenliği ise zayıftır. Çizelge 2.3'de üç farklı KSZ'ye ait mekanik özellikler verilmiştir.

Çizelge 2.3 Üç farklı KSZ'ye ait mekanik özellikler

Özellik	Mg-KSZ	Ca-KSZ	Y-KSZ
Stabilleştirici oksit (ağ.%)	2.5-3.6	3-4.5	5-10
Sertlik (GPa)	10-14	14-17	8-12
Young Modülü (GPa)	170-210	200-220	180-220
Eğme Mukavemeti (MPa)	440-720	400-650	650-1000
Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2})	6-20	6-12	6-8

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

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 [6]

Kısmen kararlı zirkonya'nın üretiminde başlıca saf ZrO_2 ve ince boyutlu kararlaştırıcı oksit kullanılır. KSZ üretiminin ilk kademesi, aşırı doymuş bir katı çözelti oluşturan sinterleme işlemidir. Sinterleme işlemi, $k-ZrO_2$ 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 °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. KSZ üretiminde son kademe; soğutma sonrası k-ZrO₂ matris de oluşmuş küçük boyutlu t-ZrO₂ çökeltilerinin boyutlarını, kritik boyut değerlerine büyüten yaşlandırma ısı işlemidir. Bu işlem ötektoid üstü bir yaşlandırma sıcaklığında belli bir süre tutulmasıyla gerçekleştirilir [6].

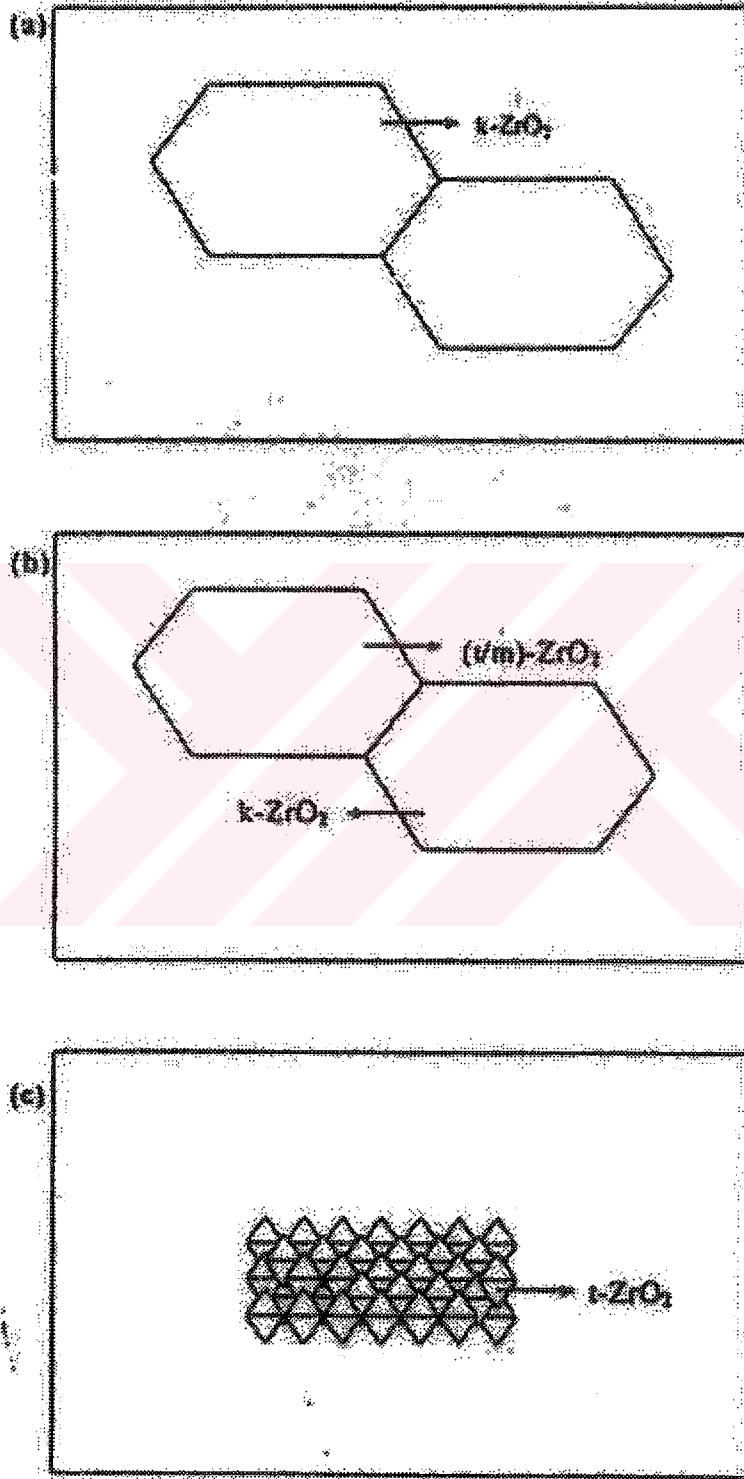
2.7.3. Tetragonal zirkonya polikristalleri (TZP)

t-ZrO₂ tanelerinden meydana gelen mikroyapı, TSZ ve KSZ'ya göre daha düşük sıcaklıklarda sinterlenir. Kompozisyon, difüzyon oranının yavaş olmasından dolayı değişmez ve tetragonal faz oda sıcaklığına kadar yarı kararlı bir şekilde kalır.

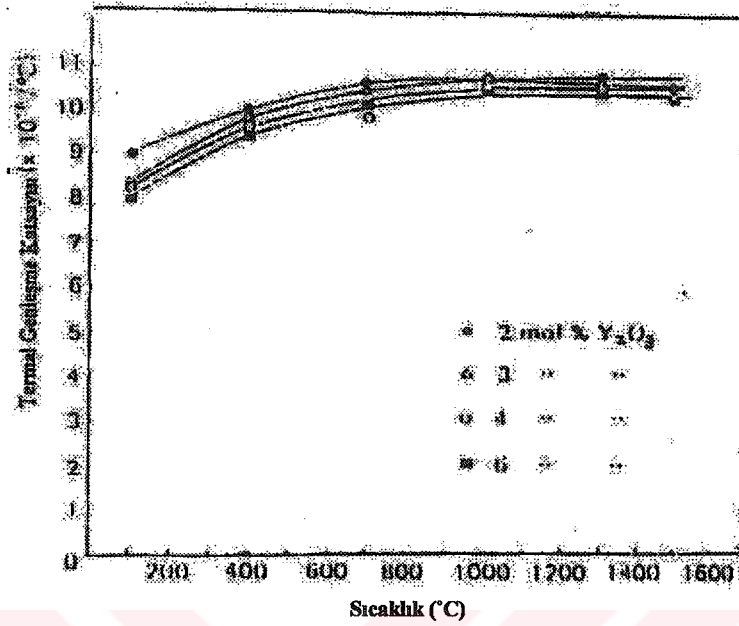
TZP esaslı malzemelerde mikroyapı, ince boyutlu tetragonal tanelerden meydana gelir. tetragonal faz oda sıcaklığına kadar yarı kararlıdır. Bu da TZP'ye yüksek tokluk verir ve metalografik işlemler boyunca kırılmalara karşı malzemeye direnç sağlar. Çizelge 2.4'de TZP'nin özellikleri verilmiştir. TZP'nin genleşme katsayısının sıcaklık ile değişimi Şekil 2.11'de verilmiştir. Bu tip malzemelerin üretiminde stabilleştirici olarak genellikle Y₂O₃ 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 x 10 ⁻⁶ / °C 800 °C 10.5 x 10 ⁻⁶ / °C
Termal Şok Direnci	360 ΔT °C



Şekil 2.10 a) TSZ tipi ZrO_2 alaışımına ait mikro yapının şematik olarak gösterilişi
 b) KSZ tipi ZrO_2 alaışımına ait mikro yapının şematik olarak gösterilişi
 c) TZP tipi ZrO_2 alaışımına ait mikro yapının şematik olarak gösterilişi



Şekil 2.11 TZP'nin termal genleşme katsayısının sıcaklık ile değişimi

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. Tablo 2.5'de Mg-PSZ, Y-PSZ ve Y-TZP'nin fiziksel özellikleri verilmiştir.

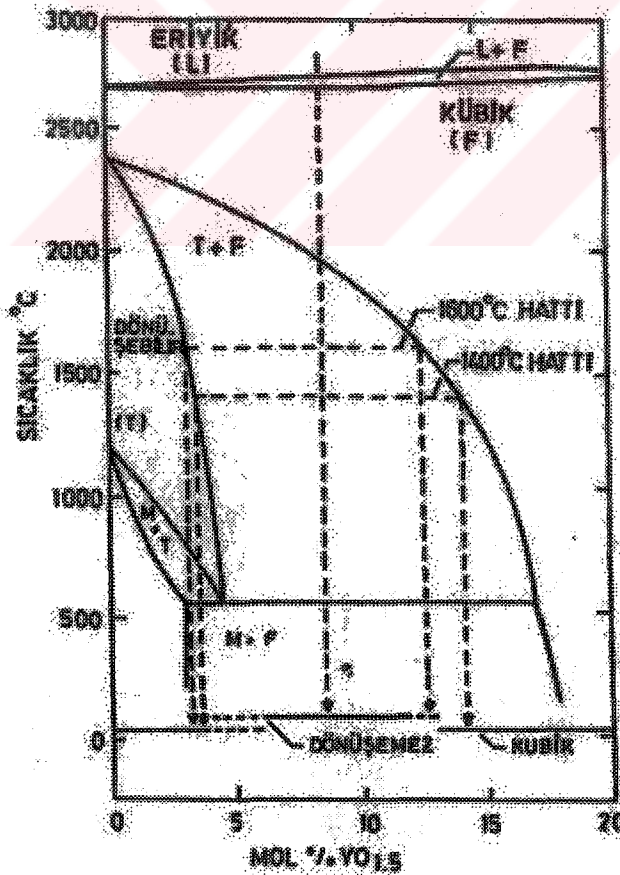
Çizelge 2.5 Mg-PSZ, Y-PSZ ve Y-TZP'nin fiziksel özellikleri

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

2.8. İkili Faz Dengeleri

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'ın [27], çizdiği faz diyagramı Şekil 2.12'de verilmiştir. Bu diyagramdaki en önemli nokta yitriyum oksit miktarının artması ile tetragonal-monoklinik dönüşüm sıcaklığının düşmesidir. MgO ve CaO katkılarında da bu görülmektedir. Bu hareket toklaştırılmış seramiklerin kullanımı ve dizaynı için çok önemlidir. Sıcaklık arttıkça monoklinik faz bölgesinin üstünde dar bir monoklinik+tetragonal bölgesinden geçilerek dönüşebilir bir faz olan dönüşebilir tetragonal katı çözeltisi mevcuttur. Yitriyum oksit miktarı arttıkça kübik faz oluşumu da artmaktadır.

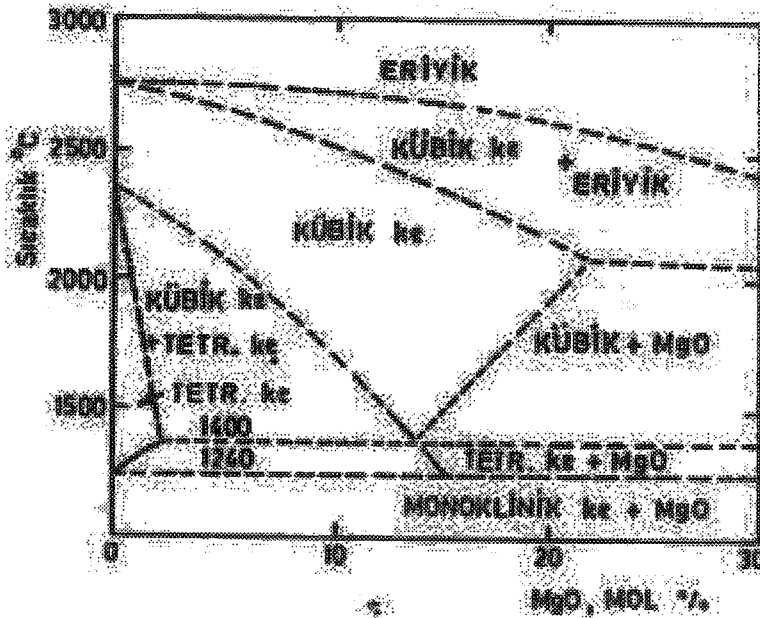


Şekil 2.12 ZrO_2 - Y_2O_3 denge diyagramı [27]

$\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 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. $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ sistemi, düşük sıcaklıklarda sinterlenebilmesi (1400-1500 °C) ve ötektoid dönüşüm sıcaklığının ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-TZP}$; 500 °C) çok düşük olması nedeniyle diğer ikili sistemlere nazaran daha avantajlıdır.

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

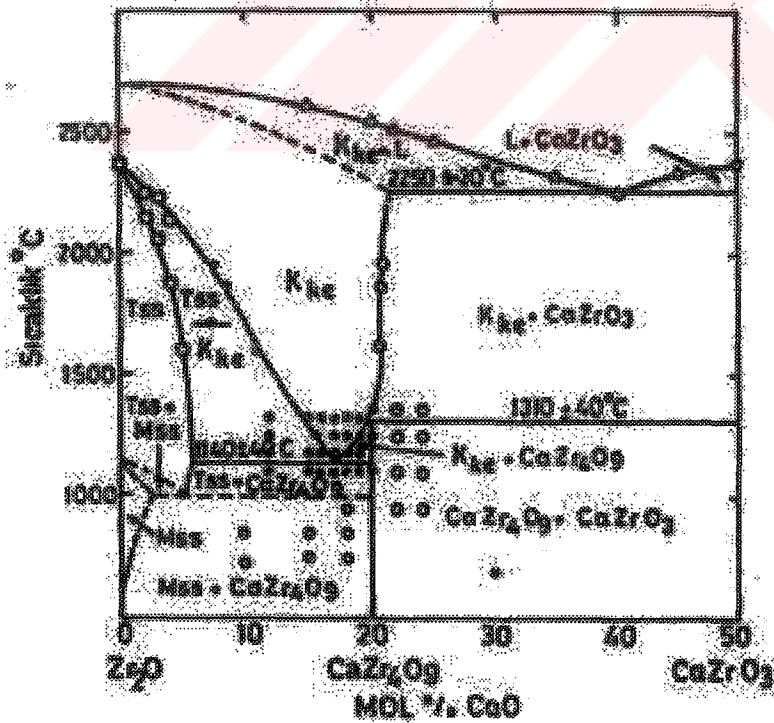
Bu sistem araştırmacılar tarafından oldukça geniş bir şekilde çalışılmış ve çeşitli faz diyagramları çizilmiştir. Grain [28], tarafından çizilen ve en güvenilir olarak kabul edilen faz diyagramı şekil 2.13' de verilmektedir. Kübik katı eriyik ve tetragonal katı eriyik bölgeleri teknolojik açıdan önemlidir. %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 k- ZrO_2 veya t- ZrO_2 +k- ZrO_2 faz alanlarında uygulanır [7].



Şekil 2.13 $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ faz diyagramı [28]

2.8.3. ZrO_2 -CaO sistemi

Kalsiyum oksit de üzerinde çok çalışma yapılmış olan kübik fazı kararlı hale getiren oksitlerdendir. En son çizilmiş olan faz diyagramı Şekil 2.14'de gösterilmiştir. 2000 °C'nin altında yaklaşık %6 mol CaO'e kadar tetragonal katı eriyik kararlıdır, soğutulmaya başlandığında tetragonal katı eriyik+monoklinik katı eriyik bölgesinden geçilir, soğutulmaya devam edildiğinde monoklinik katı eriyik+ $CaZr_4O_9$ 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 $CaZr_4O_9$ oluşur, 1000 °C altına soğutulduğunda ise tetragonal katı eriyik martensitik olarak monoklinik katı eriyiğe dönüşür [29].



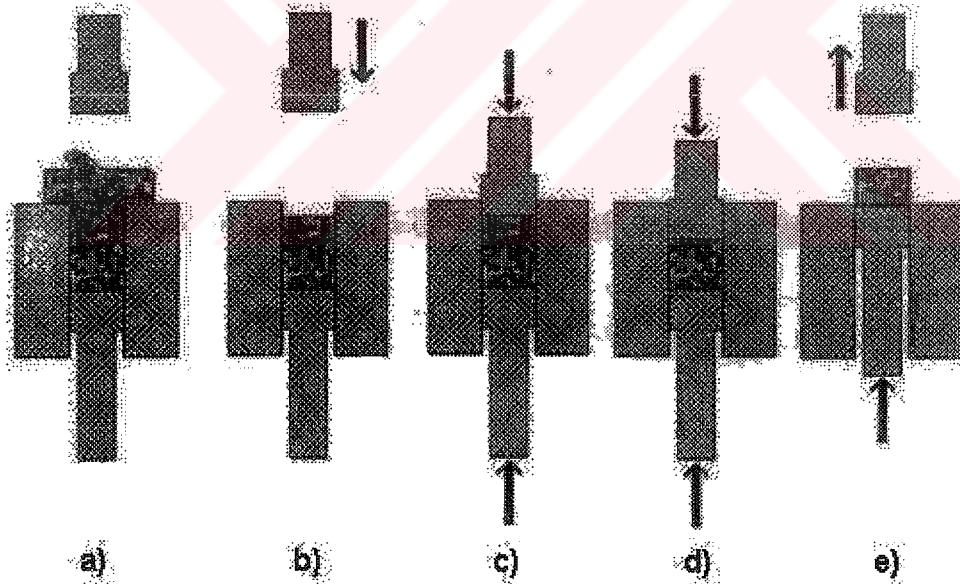
Şekil 2.14 ZrO_2 -CaO faz diyagramı [30]

2.9. Seramik Malzemelerin Şekillendirilmesi

Seramiklerin şekillendirilmesinde metal parçalarda olduğu gibi değişik yöntemlerden yararlanılır. Kullanılacak şekillendirme yönteminin seçiminde, üretilcek parçanın boyutları, miktarı ve fiziksel özellikleri göz önüne alınır. Diğer taraftan şekillendirme prosesine bağlı olarak seramik tozları çeşitli katkı maddelerinin ilave edilmesiyle hazırlanır.

2.9.1. Kuru presle kalıplama

Bu yöntem kalıp boşluğuna doldurulmuş toz ve katkı maddelerinin tek yönlü veya çift yönlü olarak basınç uygulayarak şekillendirme esasına dayanmaktadır. Toz presleme yöntemi şematik olarak aşağıdaki Şekil 2.15’de gösterilmiştir.



Şekil 2.15 Toz presleme işlem aşamalarının şematik olarak gösterimi [31]

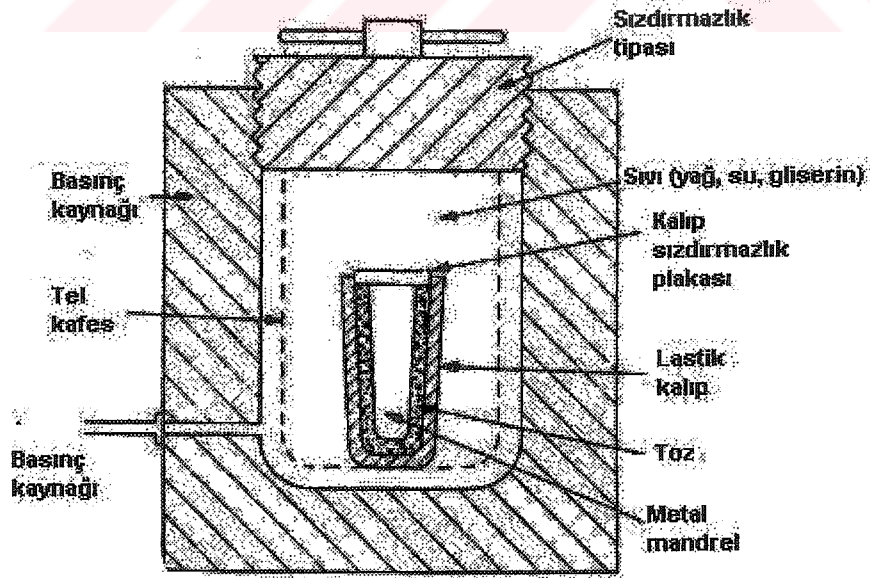
Bu yöntemde elementel veya ön alaşımlandırılmış tozlar ile tozların şekillendirilmesini kolaylaştıracak katkı maddeleri kalıp boşluğuna yerleştirilir ve sonra alt veya üst zımba ile basınç uygulayarak istenen şekil verilir. Bu yöntem genellikle küçük ve basit parçaların seri olarak üretimi için uygundur. Bu yöntem

seçilirken, tozların sertlik değerlerini, kalıplanan şeklin boyut hassasiyetini ve sürtünme nedeniyle kalıbın ömrünü göz önüne almak gereklidir.

2.9.2. İzostatik Presleme

2.9.2.1. Soğuk izostatik presleme (CIP)

Soğuk izostatik presleme basıncın sürekli ve her yönden eşit olarak uygulandığı bir sıkıştırma yöntemidir. Bu yöntemde toz malzemeler, kalıp olarak hizmet eden esnek bir elastik kap içerisine yerleştirilir. Kalıp basınç kabının içindeki bir sıvı ortama daldırılır ve böylece sıvıya uygulanan yüksek basınç sıvı yardımıyla sıkıştırılacak tozlara iletilir, tozlar üzerinde bir hidrostatik basınç oluşturulur. Daha sonra kalıp basınç kabından çıkarılarak her bir parçanın kalıptan boşaltılması sağlanır. Sıvı ortam olarak; su, yağ veya gaz kullanılabilir. Yaş veya hareketli kalıp (wet bag) olarak adlandırılan bu yöneme alternatif bir diğer yöntemde de kuru kalıp veya sabit kalıp (dry bag) yöntemidir. Sabit kalıp yöntemi elastik kalıbın sürekli olarak basınç kabında sabit bir şekilde kalmasını ifade etmektedir.



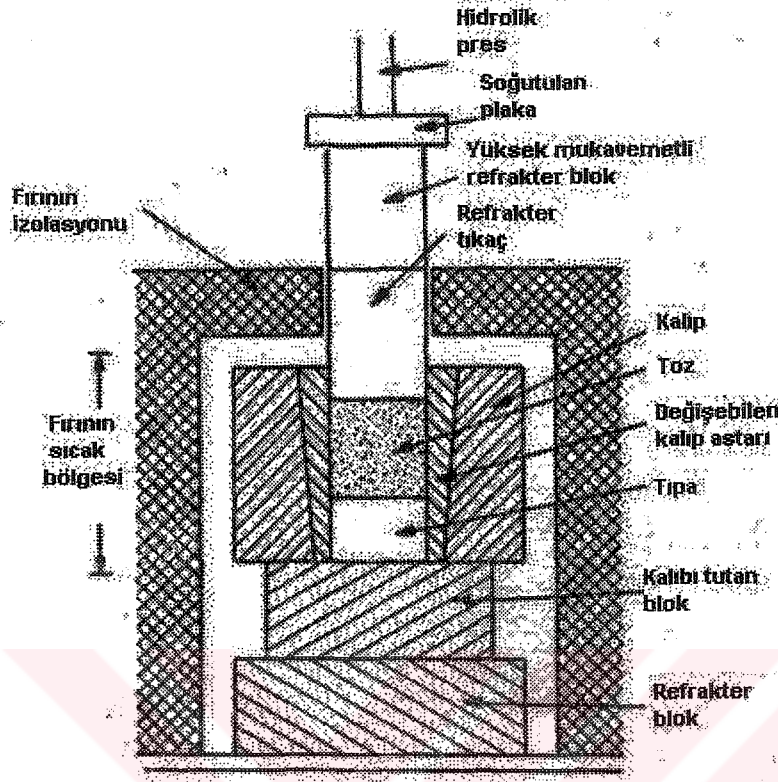
Şekil 2.16 Soğuk izostatik presin şeması [5]

Genellikle bu yöntem büyük hacimli parçaların yaygın şekillerinin (kare, dikdörtgen, hegzagonal tüp veya çubukların) üretilmesinde kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemde bir defada sadece bir parça üretmek mümkündür. Hareketli kalıp yöntemi bir çok avantajlarından dolayı tercih edilmektedir. Sıkıştırma işlemi bir izostatik ortamda gerçekleştiği için basınç homojen bir şekilde dağılmakta ve böylece uniform bir yoğunluk elde edilmektedir. Tek eksenli preslerin aksine kalıp duvarı ile pres arasında sürtünmeden doğan kalıcı gerilmeler oluşmamaktadır. Ayrıca sürtünme olmadığından herhangi bir bağlayıcı veya yağlayıcı ilavesine de gerek yoktur. Karmaşık şekillerin son şekle çok yakın oranlarda ve çok küçük hata toleransları ile üretimi mümkündür [14].

2.9.2.2. Sıcak izostatik presleme (HIP)

Seramik ürünlerinde yoğunluğu arttırmak için genellikle sıcak presleme işlemine başvurulur. Sinterleme, yüksek sıcaklık ve uzun bir sürede yapılırsa bile nihai malzemede, yoğunluk ancak %80-90 mertebesinde gerçekleşmektedir. Sinterlemede yoğunluk difüzyon prosesine dayandığından tam bir yoğunluk ancak difüzyonun hızlı olduğu ergime noktasına yakın yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilir. Ancak, bu uygulamada bir takım güçlükler vardır. Örneğin, refrakter ve seramik malzemelerin ergime noktaları çok yüksek olduğundan, çok yüksek sıcaklıklarda sinterleme hem teknik hem de ekonomik açıdan mümkün değildir.

Sıcak izostatik presleme yönteminin önemi gün geçtikçe artmaktadır. Klasik yöntemlerle gözenekliliği (poroziteyi) ortadan kaldırmak için gereğinden yüksek sıcaklık ve basınç altında uzun süre malzemeyi tutmak gerekmektedir. Oysa, işlemin daha düşük sıcaklıklarda ve kısa sürede tamamlanması, hem mikroyapının ince kalması hem de enerji tasarrufu açısından önem taşımaktadır. HIP prosesi, jeolojide yüksek basınç ve sıcaklık altında kaya ve elmasın oluşumuna benzer biçimde tozların sıkıştırılarak yoğun bir malzeme olmasını sağlar. HIP prosesinde yoğunlaşma (densifikasyon), büyük ölçüde atomların yayınması ile değil, toz malzemenin hareketi ile gerçekleşir. Bunun sonucu olarak, düşük sıcaklıklarda veya daha kısa sürede yoğunlaşma gerçekleşmektedir.

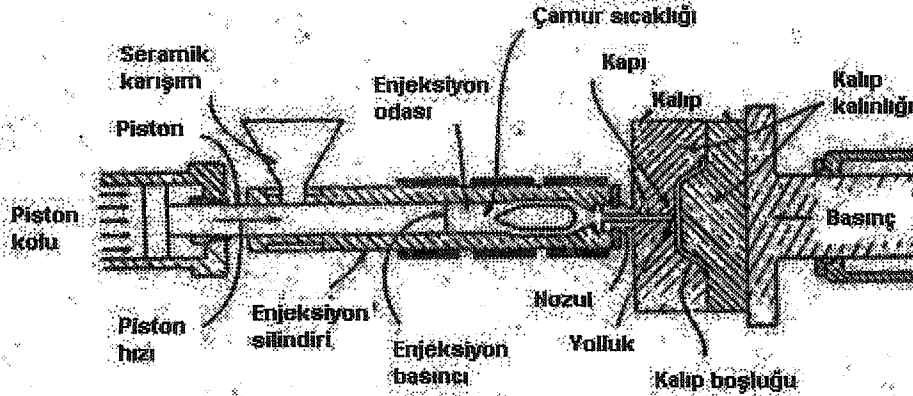


Şekil 2.17 Sıcak presin şeması [5]

Günümüzde HIP prosesi, takım çeliklerinin, nükleer yakıtın, titanyum alaşımlarının, refrakter malzemelerin, seramik kompozitlerin ve süper alaşımların üretiminde kullanılmaktadır [5].

2.9.3. Enjeksiyon yöntemiyle şekillendirme

Bu yöntem sürekli üretim halinde kullanılır. Üretim hızı yüksek olup maliyeti düşüktür. Bu proses de toz boyutu mikronun altındadır. Toz uygun bir bağlayıcı ile karıştırılır ve bu karışım kalıp içerisine enjekte edilmeden önce ısıtılır. Enjeksiyon kalıplama sırasında bu bağlayıcı karışıma gerekli plastikliği verir. Bu metotla çok karmaşık şekilli parçalar seri olarak üretilebilir. Bu yöntemin dezavantajı plastik bağlayıcıların mutlaka uzaklaştırılmasının gerekmesidir. Bu yöntemle bujiler, kaynak nozulları ve gaz türbin motor parçaları üretilebilir.



Şekil 2.18 Enjeksiyon kalıbının şeması [5]

2.9.4. Ekstrüzyon yöntemiyle şekillendirme

Ticari olarak plastik şekillendirme, kil esaslı seramiklere ekstrüzyon işlemi uygulanarak yapılır. Bununla beraber plastik reoloji gösteren kil içermeyen seramiklerde bu yöntemle şekillendirilebilir. Ekstrüzyon işleminde, seramik tozları yeterli plastisiteyi sağlamak amacıyla %25-30 mertebesinde organik bağlayıcı ile karıştırılır ve karışım bir kalıp içerisinden itilir (diş macununun diş fırçası üzerine zorlanarak çıkarıldığı gibi). Bu yöntem tuğla, fayans, kanalizasyon boruları gibi sabit kesite sahip ürünlerin imali için kullanılır [32].

2.9.5. Şerit -Döküm

Bugünkü modern teknoloji, ince şerit veya plaka halinde seramiklere gereksinim duymaktadır. Bu ürünler için genellikle “Şerit-Döküm” (Tape casting) yöntemi uygulanmaktadır. Şerit-döküm, elektronik seramik endüstrisinin en önemli işlemlerinden birisidir. Şerit-döküm yöntemi, inorganik seramik malzemenin sıvı içerisinde dağıldığı seramik çamurunun hazırlanması ile başlar. Burada sıvı faz, çözücü (solvent) içerisinde seyreltilmiş halde organik bağlayıcılar ile plastisiteyi modifiye eden katkı maddelerini içermektedir. Hazırlanan çamur, düz bir yüzeye yayılır ve çözen bünnyeden uçurularak uzaklaşması sağlanır. Böylece, kurutulan

malzeme inorganik seramiği ve geçici plastik bağlayıcı içerir. Kurutulan şerit, yüzeyden sıyrılabilir ve kağıt veya deri gibi ele alınabilir.

Doktor-bıçağı (Doctor Blade) ile üretilen şeritler; çok katmanlı çip kapasitörlerde ve termistör, ferrit, piezoelektrikler gibi pasif elektronik komponentlerde geniş ölçüde kullanılmaktadır. Kapasitörlerde, seramik şeritler 0.025 mm kalınlığında olabilmektedir. Alüminyum oksit, Berilyum oksit ve diğer dielektrik malzemelerden üretilen 0.25 ile 1.00 mm kalınlığındaki seramik şeritler, mikro elektronik devrelerde taban (substrate) olarak kullanılmaktadır [5].

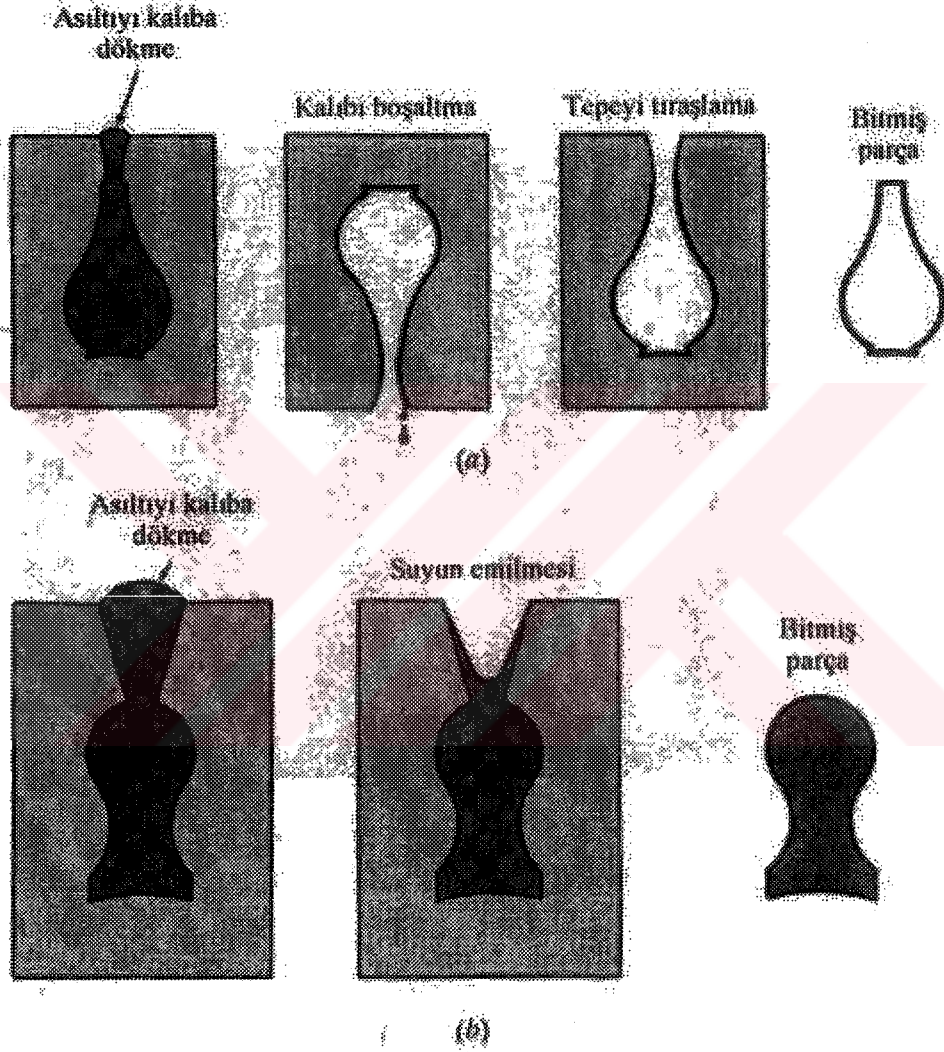
2.9.6. Slip-Döküm

Slip-döküm işleminin ana aşamaları şunlardır:

1. Toz seramik malzeme ile bir sıvıdan (genellikle kil ve su) kararlı bir slip'in bulamaç halinde hazırlanması.
2. Bulamaç halindeki slip'in genellikle alçıdan yapılmış bir kalıba doldurulması ve slip'in sıvı kısmının kalıp tarafından kısmen emilmesi. Sıvının slip'den uzaklaştırılması sırasında kalıp yüzeyinde yarı sert bir malzeme tabakası oluşur.
3. Yeterli bir et kalınlığı oluştuğunda, döküm sürecinin durdurulup kalan slip'in geriye boşaltılması (Şekil 2.19a) . Bu işlem "boşaltmalı döküm" diye adlandırılır. Başka bir işlemde ise, Şekil 2.19b'de gösterildiği gibi döküm devam ettirilerek bütün kalıp boşluğunu dolduran katı bir şekil elde edilir. Bu tür slip döküme "dolu döküm" denir.
4. Kalıptaki malzemenin elle tutulacak dayanıma sahip oluncaya kadar kurumaya bırakılması ve daha sonra kalıptan çıkarılması.
5. Son olarak parçanın kurutulması ve istenen mikroyapıya ve özelliklere sahip olacak şekilde sinterlenmesi [33].

Slip döküm aynı kalınlıkta ince duvarlı ve karmaşık şekillerin üretimine ve her boyut ve şekildeki parçaların üretimi için elverişlidir. Ancak, sinterleme esnasında çekme miktarı tipik olarak %25-30 mertebesinde. Bu durum, nihai ürünün boyut

tahmininde güçlük yaratır. Ayrıca, birkaç aşama gerektiren yavaş bir prosesdir. Bu nedenle, bu yöntem prototip çalışmalarda ve kısa süreli üretim dönemlerinde kullanılır. Örneğin, seramik potalar, banyo gereçleri ve seramik sanat eserleri slip-döküm yöntemi ile üretilmektedir [5].



Şekil 2.19 Seramik şekillerin asıltı dökümü(slip-dökümü) [33]

- a) Alçı kalıp içinde boşaltmalı döküm
- b) Dolu döküm

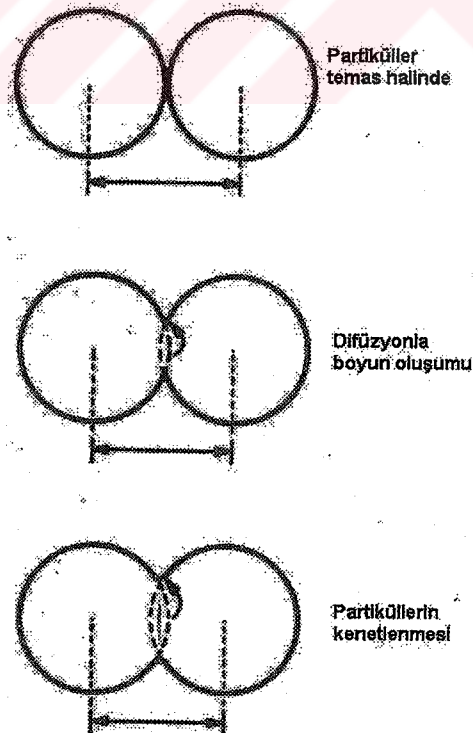
2.10. Seramik Malzemelerin Sinterlenmesi

Malzemenin küçük tanelerinin bir katı-hal yayınımla bağlanmasına sinterleme adı verilir. Sinterleme işlemi, bir tozun veya şekillendirilmiş bir parçanın ana bileşenin

ergime noktasının altındaki bir sıcaklıkta belli bir süre tutulmasıyla yapılır. Sinterleme esnasında, toz partikülleri birbirlerine yapışarak kuvvetli bir bağ oluştururlar. Sinterleme, daha önceki kademelerde meydana gelen hataları gideremez. Sinterlemeyi ve sinterleme hızını kontrol eden başlıca değişkenler; şekillendirilmiş parçanın yoğunluğu, malzeme bileşimi, partikül boyutu, sinterleme atmosferi, maksimum sıcaklık, zaman ve ısıtma hızıdır. Bu değişkenler, malzemenin nihai yoğunluğunu, mikroyapısını ve tane boyutunu belirler. Sinterleme mekanizması, tamamen malzemenin taşınımına dayanır ve başlıca, atomların yayınması (yüzey ve hacimsel) ile viskoz akışı kapsar.

2.10.1. Katı-hal sinterlemesi

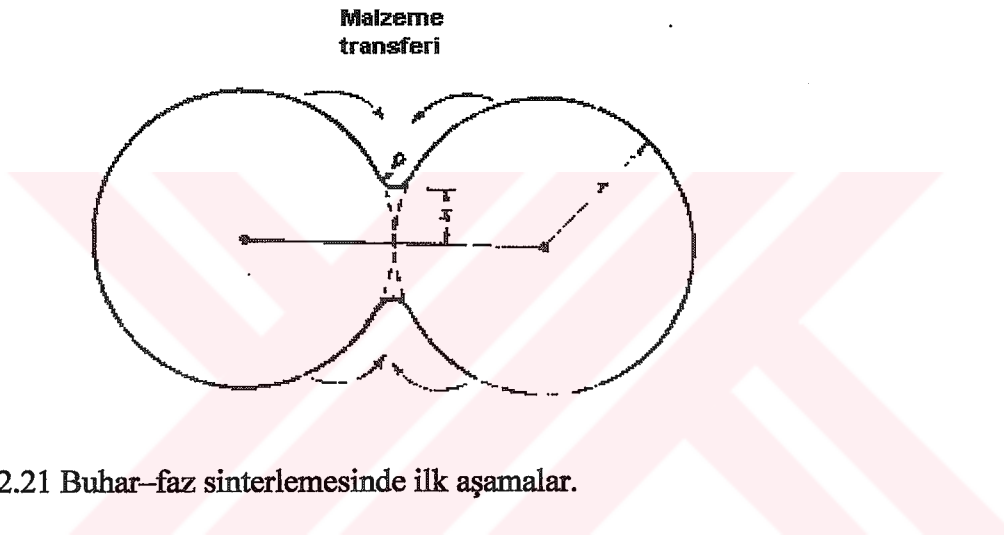
Katı-halde sinterleme, yayınma ile malzeme taşınımını içerir. Bu proses için gerekli itici güç, boyun bölgesi ile tozun yüzeyi arasında meydana gelen serbest enerji veya kimyasal potansiyel farkıdır. Şekil 2.20’de katı hal sinterlemesinde malzemenin taşınımı şematik olarak görülmektedir.



Şekil 2.20 Sinterleme esnasında, katı-hal malzeme taşınımı sonucu, boyun teşekkülü ile tozların kenetlenmesi

2.10.2. Buhar-faz sinterlenmesi

Buhar fazı sinterlenmesi sadece birkaç sistemde önem taşır. Bu prosesi iten güç, yüzey eğriliği nedeniyle buhar basıncında meydana gelen farktır. Tozların yüzeyi, pozitif eğrilik yarıçapına sahip olup buhar basıncı yüksektir. Diğer taraftan, iki tozun birbirine temas ettiği boyun bölgesinde eğrilik çapı negatif olup, buhar basıncı düşüktür. Şekil 2.21’de, buharlaşma ve çökelme ile meydana gelen sinterlemenin ilk kademeleri görülmektedir.



Şekil 2.21 Buhar-faz sinterlemesinde ilk aşamalar.

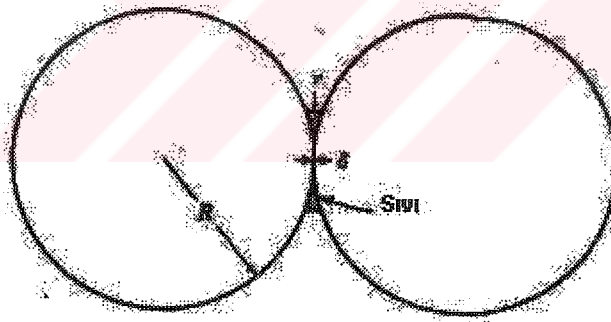
2.10.3. Sıvı-faz sinterlemesi

Bu proste sinterleme sıcaklığında, fazlardan biri viskoz haldedir. Bu durum özellikle ergime noktaları birbirinden çok farklı malzemelerin sinterlenmesinde görülür. Sıvı faz, katı haldeki tozları ıslatır ve tozlar arasındaki ince kanallarda 1000 psi (0.7 kg / mm^2) varan yüksek kapiler basınç meydana gelir. İnce tozlarda, kapiler basınç miktarı daha fazla olup sinterleme kolaylaşır. Sıvı faz sinterlemesi, silikat sistemlerinde geniş ölçüde uygulanır. Sistemde yer alan sıvı fazın miktarı faz diyagramından yararlanılarak bulunur. Sıvı-faz sinterlemesinde, preslenen toz karışımı sıvı fazın olduğu sıcaklıkta sinterlenir. Sıvı fazın oluşması ile ani bir büzülme meydana gelir. Bu esnada, katı partiküller sıvı faz içerisinde yeni bir düzene girer. Sıvı-faz sinterlemesinde sıvı fazın miktarı minimum tutulur ve miktarı hiçbir

zaman %20'yi geçmez. Sıvı fazın ıslatma açısı sinterlemeye etki eden önemli bir parametre olup, bu proses de ıslatma açısının mümkün olduğu kadar küçük olması gerekir. Sıvı-faz sinterlemesinde, seramik tozlarının düşük sıcaklıkta ve kısa sürede sinterlenmesi mümkündür. Buna mukabil, sıvı faz sinterlemesi ile üretilmiş malzemeler, yüksek sıcaklıklarda kullanılmaya elverişli değildir.

2.10.4. Reaktif-sıvı sinterlemesi

Sıvı faz sinterlemesine benzerdir. Fakat, sıvı ya bileşimini değiştirir veya ayrılarak kaybolur. Bu proses, sinterleme sıcaklığında, katı fazın sıvı içerisinde sınırlı miktarda çözünebildiği sistemlere uygulanabilir. Bu proses de, sıvı fazdaki negatif eğrilik yarıçapı, katı tozlara kıyasla negatif basınç yaratır ve tozları bir arada tutar (şekil 2.22). Bu arada, δ bölgesinde oluşan basma kuvvetleri sıvı içerisinde katının çözünürlüğünü artırır. Böylece tozlar arasındaki malzeme çözünerek birbirine kenetlenir.

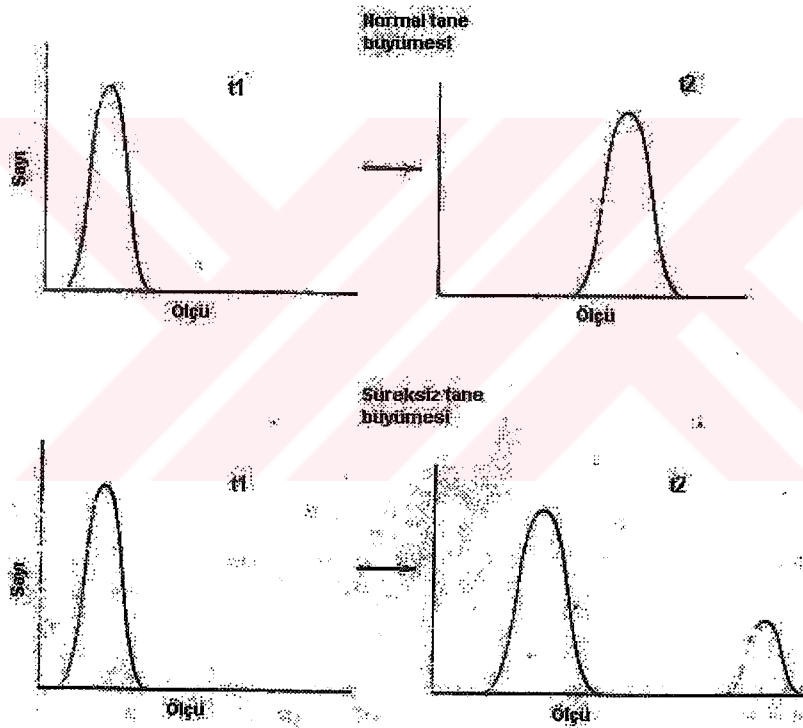


Şekil 2.22 Reaktif – sıvı sinterlemesi [5]

2.11. Tane Büyümesi ve İrileşmesi

Bir polikristal ısıtıldığı zaman tane boyutu artabilir ve tane boyutu dağılımı muhtemel bazı işlemler sonucunda değişebilir. Plastik şekil verilmiş metallerde yeni gerilmemiş tanelerin meydana gelmesi, çekirdeklenme ve yeniden kristalleşme olarak adlandırılan büyüme ile olur. Bu işlem alkali halidesler gibi bazı yumuşak seramiklerde de görülür. Serbest gerilmeli tanelerin büyümesi için birincil itici güç,

her birim hacim ara yüzey enerjisindeki azalma ile olur. Normal tane büyümesinde tane boyutu dağılımı nispeten değişmez ve daha büyük tanelere büyüme olmaz. Süreksiz tane büyümesi ince taneli matris civarında bazı tanelerin daha hızlı büyümesi ile olur. İrileşme yada partikül irileşmesi de küçük partiküllerin daha büyük partiküllere büyümesiyle olmaktadır. İmpürite etkileri ve anizotropik kristaller ara yüzey enerjisi gibi ikincil değişkenleri etkileyebilir. Difüzyon katsayıları ve tane sınırı hareketlilikleri bir hayli karışıklığa ve spesifik tahminlerin zor yapılmasına neden olduğu için tane büyümesinde temel termodinamik ve kinetik faktörlerin çok iyi bilinmesi gerekir.



Şekil 2.23 Normal ve süreksiz tane büyümesinde ortalama tane boyutu dağılımı [34]

Tane ölçüleri, başlangıçta Şekil 2.23' de tek pikli şekilde normal tane büyümesi neticesinde aynı tane boyutu dağılımını muhafaza eder ve ortalama bir ölçüdeki artış ile nitelendirilir. Geniş süreksiz tane büyümesi sonucunda ise Şekil 2.23' de iki pikli şekilde bazı tanelerin büyümesi ortalama büyüme hızından daha hızlı olmaktadır.

2.11.1. Tane sınırı göçü ve tane büyümesi

Tane büyümesi; bir polikristalin toplam tane sınır alanının sınır enerjisindeki azalma ile verilir.

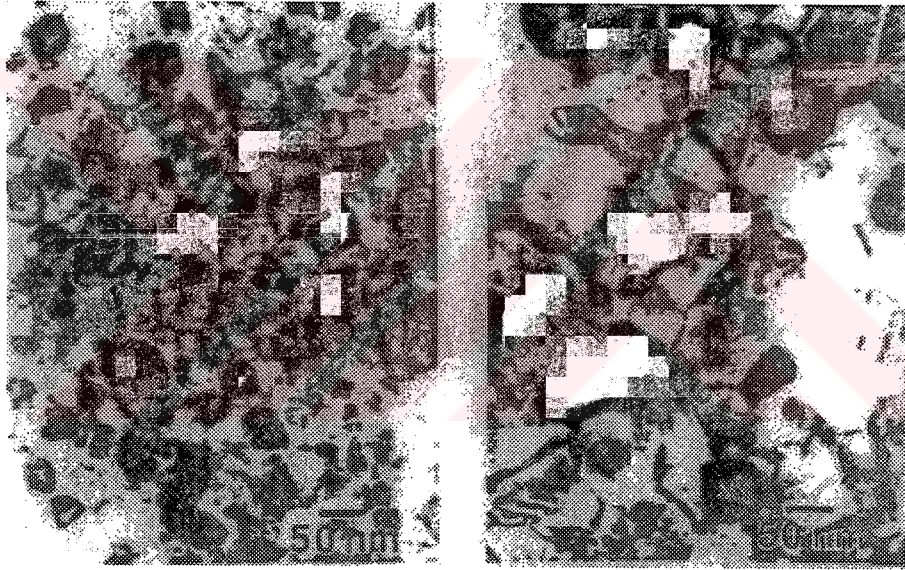
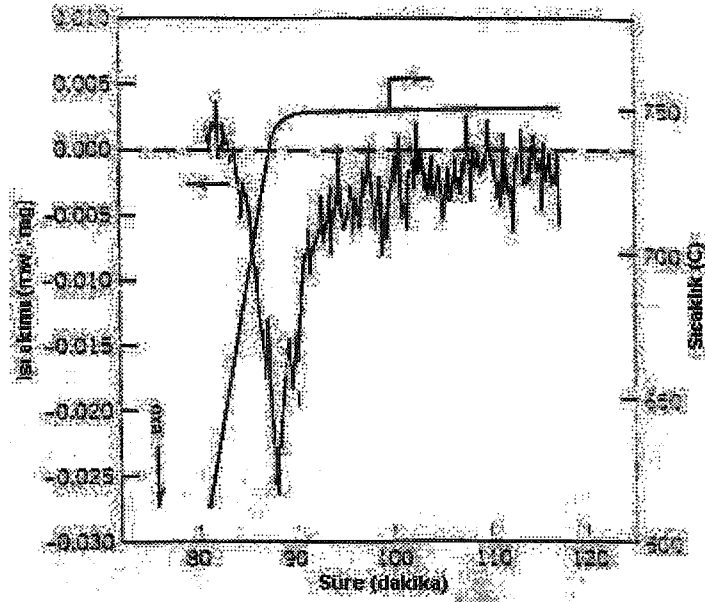
$$\Delta G = \int_{A_1}^{A_2} \gamma \cdot da = \gamma \cdot (A_2 - A_1) \quad (2.7)$$

Tane sınırlarındaki fazla enerjinin bir gösterilimi şekil 2.24'deki çok ince taneli TiO_2 ' in irileşmesi esnasındaki ısısal etkisinde görülür. Başlangıç tane boyutu 20 nm civarındaki bir polikristal diferansiyel tarama kalorimetresinde ısıtıldığı zaman ve 250 nm civarındaki son tane boyutuna büyüdüğü zamanki bir ekzoterm eğrisinde fazla tane sınırı entalpisinin serbest bırakılması ile uyumlu olduğu görülmektedir. (tane sınırlarının fazla serbest enerjisi $G_{gb} = H_{gb} - T \cdot S_{gb}$ eşitliği ile verilir ve Şekil 2.24'deki ekzoterm eğrisinde sadece serbest bırakılan H_{gb} 'nin uyumlu olduğu görülmektedir).

$$\Delta S_{gb(\text{tane sınırı})} = \int_{T_1}^{T_2} C_p / T dt \quad (2.8)$$

Yukarıdaki eşitlik 2.8' de tane boyutu ile ısıtma kapasitesinde bir farklılık olarak görülen tane sınırı entropisi ile ısıtma kapasitesi arasındaki ilişki gösteriliyor.

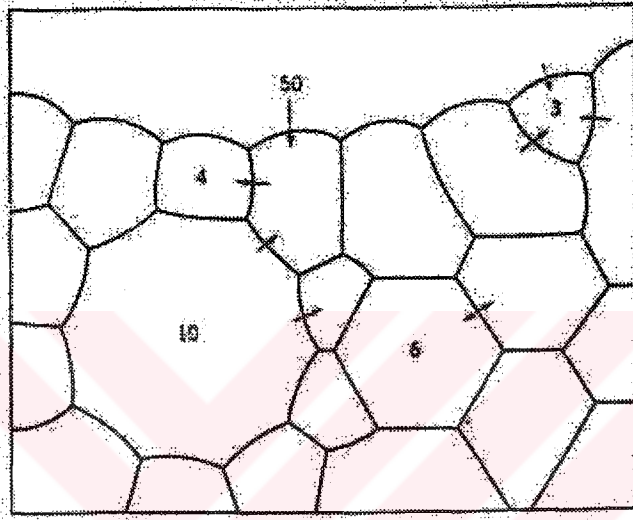
Tane büyümesi esnasında ortalama tane boyutu artar ve tanelerin toplam sayısı da hacmini korumak için azalmak zorundadır. Tane büyümesi esnasında ortadan kaybolan tanelerin oranını dikkate almak gerekir. Bütün tane sınırları 120° 'lik açı ile birleşmek ister çünkü tane sınırları için en düşük enerji konumu 120° dir.



Şekil 2.24 Başlangıç ortalama tane boyutu 20nm olan yoğun bir TiO_2 'in farklı bir sıcaklığa ısıtıldığı andaki kalorimetrik ölçme entalpisi. Ekzoterm eğrisinde 250nm civarındaki son tane boyutunda ki iri taneler görülmektedir [34]

Büyüme mekanizması Şekil 2.25'deki iki boyutlu şekil ile açıklanmaktadır. Şekil 2.25'de görülen bütün tane sınırları eğer 120° 'lik bir açı ile birleşmek isterse sadece eğri olmayan tane sınırları altı kenarlı olur. Daha az kenarlı (kenar sayısı altıdan az olan) taneler tanenin merkezinden gözlendiğinde dışbükey olan tane sınırlarına sahip olduğu görülür. Altıdan daha az kenarlı tanelerin sınırları tanenin merkezlerine doğru olan büzülme ile tane sınırlarının göçü olarak ortadan

kaybolması neticesinde oluşur. Altı kenarlı tanelerden daha çok kenarlı taneler merkezden dışa doğru göç etmeye ve daha fazla büyümeye eğilimi olan içbükey tane sınırlarına sahip olduğu görülmektedir. Üç boyutta net eğri ($1/r_1 + 1/r_2$), tane sınırı göçünün doğrultusunu belirler. Bir sabun köpüğü gözlenirse büzülmüş altıdan daha az kenarlı tanelerden daha çok kenarlı tanelere büyüdüğü görülebilir.



Şekil 2.25 Polikristal bir numunenin tane sınırlarının iki boyutlu olarak çizimi [35]

Bütün tane sınırları 120° de birleşirse tane sınırlarının köşe kenar sayıları altıdan daha az veya daha fazla sayıya değişir. Eğrinin yarıçapı altı kenardan ayrılan kenar sayısına göre daha çok veya daha az olur Tane sınırı göçünün oranı eğrideki itici gücün etkisine ve tane sınırı hareketliliği (M_b)'e bağlıdır.

$$V = M_b \cdot F \quad (2.9)$$

Burada “g” tane çapıdır ($g=2r$). Her birim hacimdeki (J / m^3) ara yüzey enerjisindeki itici güç dikkate alınır, “ M_b ” (m / sec) / (J / m^3) = $m^4/j.sec$ birimine sahip olur). Bir sınırdan diğer bir sınıra tane sınırı hareketliliği sabit olur. 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 ara yüzey enerjisinden elde edilebilir itici güç aşağıdaki eşitlik 2.10 ile hesap edilir.

$$F = \gamma \cdot S_v \approx \gamma (3 / g) \quad (2.10)$$

Burada; g tane çapıdır, “ S_v ” her birim hacimdeki tane sınırı alanıdır ve tanelerin küresel olduğu kabul edilerek hesap yapılır. Tane büyümesi sadece fazla enerji ile itilmez bununla beraber tane sınırı eğrisiyle de bir hayli itilir (iki boyutlu bal peteği tane yapısı, sadece tane sınırlarına doğru olmaktadır ve bundan dolayı tane sınırı enerjisinde bir fazlalık olsa bile tane büyümesine uğramaz). Yoğun bir polikristalde ortalama tane sınırı eğrisi eşdeğer bir boyuta sahip küre için altı kenardan daha az olur [35]. Ortalama ölçüdeki tanenin büyüme oranı aşağıdaki eşitlik 2.11 ile verilir.

$$dg / dt = 2V = 2M_b \cdot F = M_b \cdot \gamma / g \quad (2.11)$$

Eşitlik 2.11 üzerinde düzenleme yapılırsa, şu aşağıdaki eşitlik 2.12 bulunur,

$$g^2 - g_0^2 = 2M_b \cdot \gamma t \quad (2.12)$$

Burada “ g_0 ” başlangıç anındaki tane boyutudur. Tane büyümesi parabolik büyüme olarak adlandırılan eşitlik 2.12’deki bu ilişkiye uyar ve bu şekilde isimlendirilen zamanın karekökündeki “ g ”e bağlılığı için normal tane büyümesi bütün örneklerde olmayan parabolik-zaman kinetiklerini sergiler. Deneysel olarak $\log g$, $\log t$ ’ye karşı çizildiğinde doğrusal bir hat boyunca olduğu görülür fakat genellikle eğim $1/2$ ’den küçük veya eğim $1/3$ civarında olur. “ g_0 ” başlangıç tane boyutu genellikle “ g ” tavlamadan sonraki tane boyutundan daha küçük değildir aynı zamanda tane sınırı hareketliliği tane boyutu ile sabit olmaz. İnklüzyonlar ve gözeneklerin kaynaşarak birleşmesi yüzünden olmaktadır. Çözelti segregasyonundaki artış yada tane sınırlarında bir sıvı film tabakasının kalınlığının artışı tane boyutunun azalmasına neden olur. İnce filmlerde ve fiberlerde tane büyümesi oranları örnek boyutlardaki tane boyutlarına yaklaşıp azalmaya eğilimli olur. Tane sınırları, çapraz sınır düzlemi boyunca bireysel olarak atomların bir çoğunun hareketi sonucunda yer değiştirir (Şekil 2.26). Bu işlem, her zaman gerekli olurken her zaman en düşük

atom hareketliliği veya tanenin hareket sınırı oranı en düşük olmamaktadır. Tane sınırı hareketinin en düşük olduğu zaman ise atom hareketliliği kendi kendine olması ile adlandırılır ve çapraz sınırlara hareket eden atomların hareketliliği ($D_b/k.T$) ile verilir ve tane sınırının her birim alanını saran atomların sayısı ile bölünür (δ / Ω). Tane sınırı hareketliliği eşitlik 2.13 ile verilir.

$$M_b = \frac{D_b \cdot \Omega}{\delta \cdot K \cdot T} \quad (2.13)$$

Burada; Ω , atom hacmidir δ ise tane sınırı kalınlığıdır (yaklaşık 0.5 nm). İyonik bir katı için katyon ve anyonlarda difüzyon gücü sınırı D_b daha yavaştır. Bununla beraber seramiklerde seyrek olarak yüksek hareketlilik sınırının olmasını eşitlik 2.13 göstermektedir. Sınırdaki segrege olmuş çözeltiler, gözenekler, inklüzyonlar ve ikinci faz filmleri aynı zamanda tane sınırında bir çekme gücü olarak kullanılır (Şekil 2.27). Sıvı film tabakalı bir tane sınırının hareketliliği sıvıya doğru bir difüzyon olduğunda difüzyon hareket sınırı oranı eşitlik 2.14 ile verilir.

$$M_{b(\text{sıvı film})} = \frac{D_1 \cdot C_1 \cdot \Omega}{\omega \cdot K \cdot T} \quad (2.14)$$

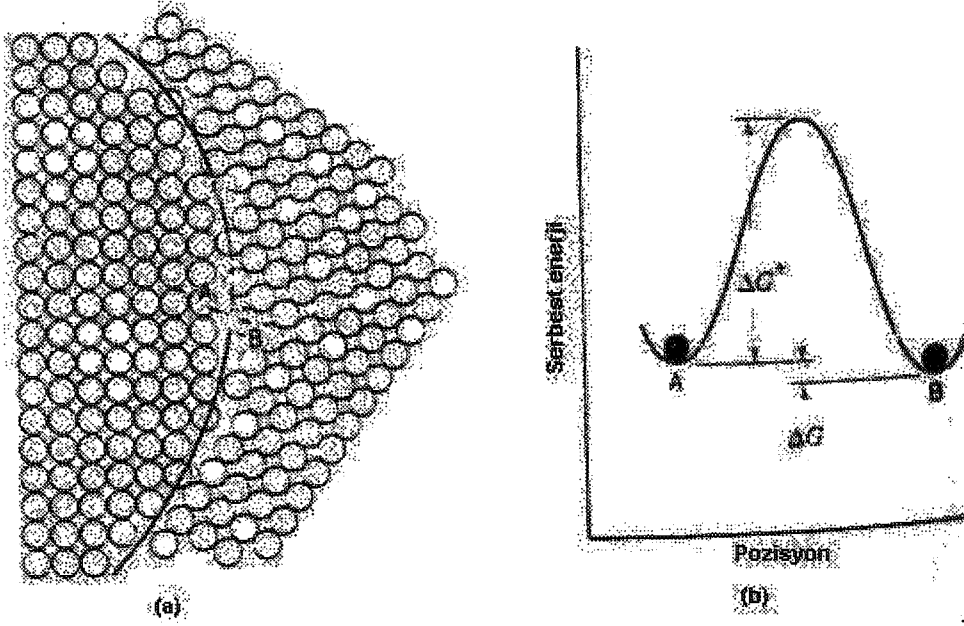
Burada;

Ω :Sıvı filmin kalınlığı

C_1 :Sıvı filmdeki tanenin çözünürlüğü

D_1 :Sıvı filmdeki difüzyon sınırı oranı

Tane sınırı boyunca ve sıvı difüzyonunun büyüklüğü karşılaştırılabilir olması gerekir. Çok ince sıvı filmler için tane sınırı hareketliliği kendi tane sınırına yaklaşabilir fakat hareket sınırı çok düşüktür.

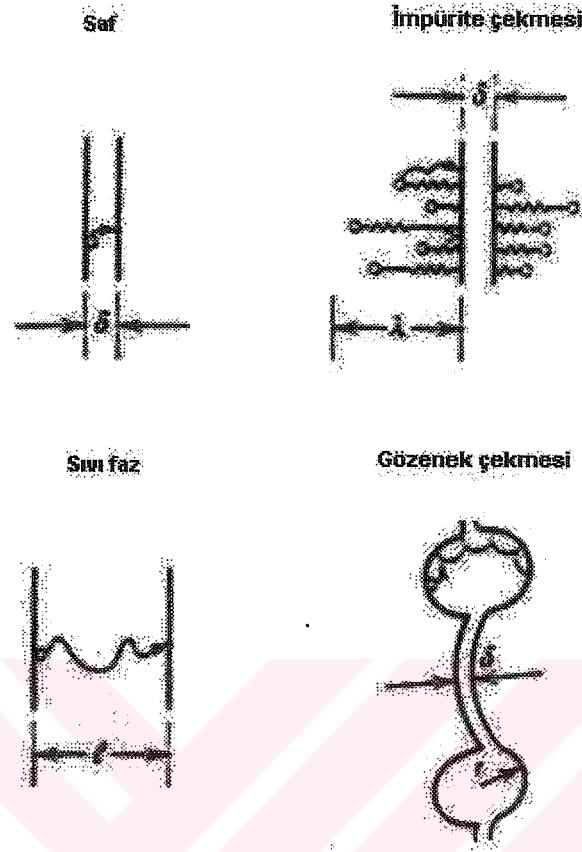


Şekil 2.26 a) Tane sınırının yapısı
b) Atom sıçramaları için enerji değişimi [36]

Bir tane sınırı filminin çapraz atom taşınmasında yavaş hareketi, atom ayrılması yada sıvı kristal ara yüzeyindeki yüzey difüzyonundan oldukça fazladır. Böyle sıvı fazın hareketliliği eşitlik 2.15 ile verilir.

$$M_{b(sıvı\ film)} = \frac{K \cdot \Omega}{k \cdot T} \quad (2.15)$$

Burada “K” Bir arafaz reaksiyon oranı sabitesidir.



Şekil 2.27 Kendi kendine çekme, impürite çekmesi, sıvı faz difüzyonu ve gözenek çekme mekanizmaları ile sınırlı harekete sahip, tane sınırı [36]

Hatta seramiklerin sıvı-faz filmlerinin serbest olması bile bazen tane sınırının göçü için yeterlidir. Hemen hemen impürite segregasyonun bazı birkaç şekilleri her zaman olur. 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. Çözelti çekmesi, segrege olan impüriteler arasında güçlü bir etkileşim meydana geldiğinde olur ve tane sınırı sınır hareketi ile sınır boyunca taşınmış olan çözelti dağılımı ile meydana gelir. Çözünmüş maddeler, tane sınırının çekirdek düzensizliğine doğru bir bitişik uzay yükü bulutu şeklinde segrege olabilir. 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 sınır boyunca taşınmış olan çekme uygulaması ile bir tane sınırında tüketilir; tüketimin eşdeğerli miktarı için

tane sınırı çekmesi segregasyon ile aynı olmaktadır. J. W. Chan'nin çözelti çekme teorisinde [37], tane sınırının, kendi iç çekme sınırında çözelti çekmesi karşılaştırılmaktadır. Sınır hareketliliği sınırdan bir x mesafesi ile verilir ve çözelti çekmesi eşitlik 2.16 ile gösterilir.

$$M_b(\text{çözelti çekmesi}) = \left[C_s \cdot 4 \cdot N_v \cdot k \cdot T \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \left(\frac{U(x)}{2 \cdot k \cdot T} \right)}{D(x)} \cdot dx \right]^{-1} \quad (2.16)$$

Burada;

C_s : Hacim konsantrasyonu

N_v : Her birim hacimdeki atomların yoğunluğu

$D(x)$: Uzaysal-değişen çözelti difüzivitesidir

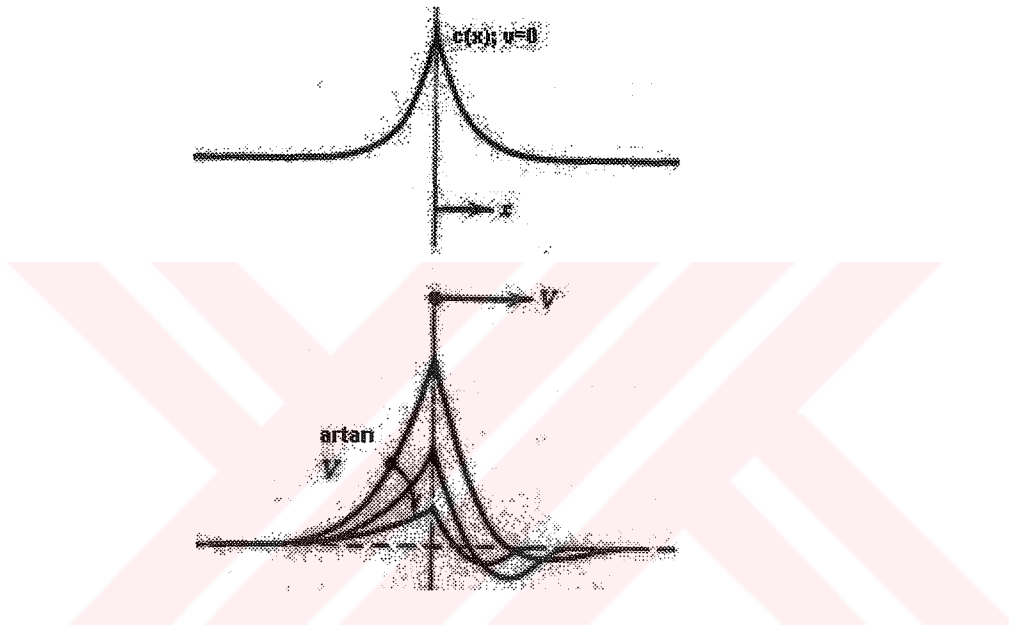
$U(x)$: Çözelti ve sınır düzlemi arasındaki ($x = 0$) daki uzaysal olarak değişen, etkileşim enerjisi

Segregasyon işleminde yapılan basitleştirme ile çözeltinin difüzivitesi D_s olan 2δ genişliğinin üzerinde üniform olarak meydana gelir ve konsantrasyonu ise $C_s \cdot \exp(U/R \cdot T)$ formülü ile verilir. Yaklaşık olarak bir diğer ifadesi de eşitlik 2.17 ile verilir.

$$M_b(\text{çözelti çekmesi}) = \frac{D_s \cdot \Omega}{2 \cdot \delta \cdot k \cdot T (C_s \cdot e^{U/R \cdot T})} \quad (2.17)$$

yukarıdaki eşitlik 2.17'de tane sınırı hareketliliği ile difüzyon sınırı oranının doğru orantılı olduğu ve tane sınırına segrege olmuş çözeltinin konsantrasyonu ile de ters orantılı olduğu görülmektedir.

Çözelti çekmesinde, sınır hareketliliğindeki itici gücün bazı birkaç sırası üzerinde sabit olan tane sınırı hareketliliği hızı itici gücün doğru orantısında artmaktadır. Bununla beraber sınır ile taşınan segregasyon miktarı çözeltinin çekme hızı ile sabit değildir. Chan, aynı zamanda Lücke ve Stüwe [38], çözeltinin sürekli akma hızındaki artışı tane sınırında gösterdiler (Şekil 2.28). Yeterli miktardaki yüksek bir itici güçte, kendi iç enerjisi hızında tane sınırı göçü olabilmektedir.



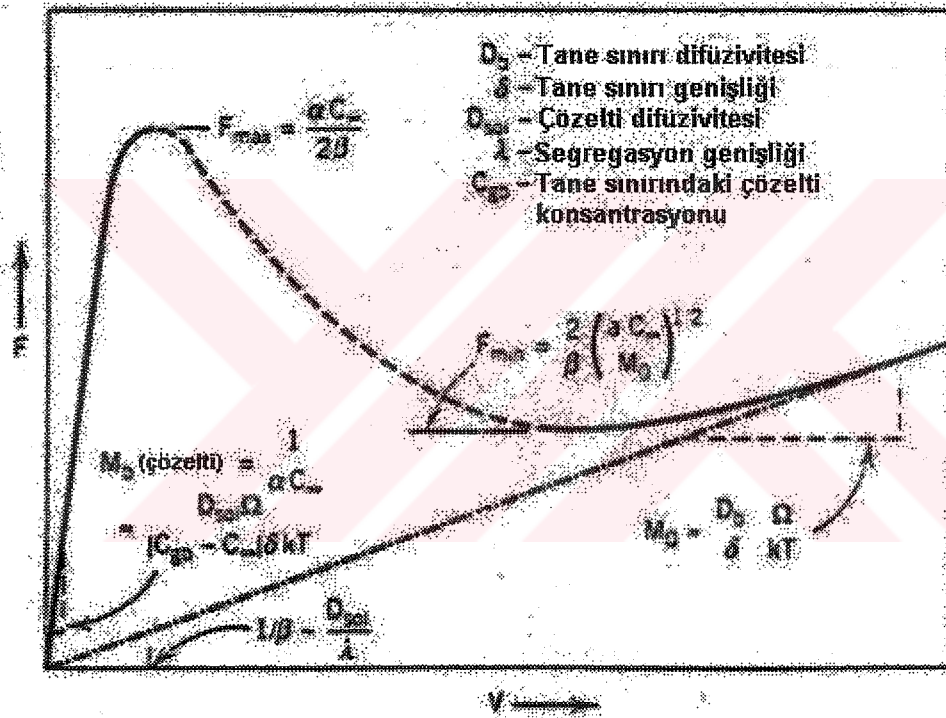
Şekil 2.28 Çözelti segregasyonundaki azalma ve tane sınırı hareketinin hızındaki assimetrik bir konsantrasyon profilinin oluşumundaki artış [37]

Hız ve itici güç arasındaki teorik bağıntı Şekil 2.29'da gösterilmektedir. Eğim, kendi kendine statik çekme ve çözelti çekme bileşenlerinin her ikisine de sahip olan tane sınırı hareketliliğin tersi olur ve aşağıdaki eşitlik 2.18 ile verilir.

$$M_b = \frac{V}{F} = \left[\frac{1}{M_b(\text{saf})} + \frac{1}{M_b(\text{çözelti çekmesi})} \right]^{-1} \quad (2.18)$$

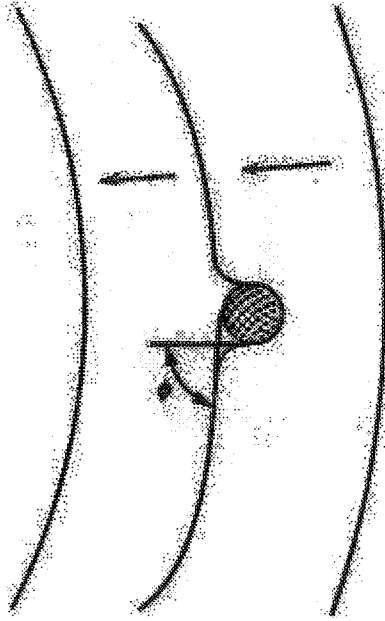
Tane sınırı hareketliliği, düşük hız ve düşük itici güçte çözelti çekmesini sınırlandırır ve tane sınırı hareketliliği eşitlik 2.17 veya 2.18 ile verilir. İtici güçteki hızın artması

ile kendiliğinden hareketliliğe ani bir geçiş olur. Şekil 2.29'daki iki kol arasındaki negatif eğimli nokta nokta çizgi kararsız olan orta büyüklükteki hareketliliğin üzerindeki itici gücün bir sırasını göstermektedir. Tane sınırında sınırlandırılmış çözeltinin hareketliliği aşağıya doğru yavaşlar veya kendi tane sınırına doğru da artar. Bu doğru yapılan gözlemler ile üniform olmayan şu tane sınırı hareketliliğini A.M. Glaeser, H.K. Bowen ve R.M. Cannon gösterdiler [39]. Fakat tane sınırı hareketliliği, çözelti çekmesi ve kendi içindeki rejimler arasında veya farklı çözelti çekme rejimleri arasında başlar ve durur.



Şekil 2.29 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 M_b^{-1} dir [37]

Gözenekler ve ikinci faz inklüzyonları, kesişen tane sınırlarında aynı zamanda tane sınırı göçüne birer engel teşkil etmektedir. C. Zener sabit bir ölçülü olan ikinci faz inklüzyonlarının konumlarını ve hareketsiz olan ikinci faz inklüzyonlarını hesaba kattı. Şekil 2.30'daki eğrinin merkezine doğru tane sınırının kesişim noktasındaki bir inklüzyonun göçü $F_d = \gamma/R$ gibi bir itici gücün etkisi altındadır. Burada R^{-1} net tane eğrisidir. Burada inklüzyon, tane sınırını engelleme gücü olarak kullanılır.



Şekil 2.30 Bir inklüzyonu geçerken tane sınırında meydana gelen değişiklik [40]

$$F_r = 2\pi \cdot \gamma \cdot r \cdot \sin\Phi \cdot \cos\Phi \quad (2.19)$$

Burada “r” inklüzyonun yarıçapıdır, “Φ” şekil 2.30’da gösterilen açıdır. $\sin\Phi \cdot \cos\Phi$; fonksiyon olduğu için $\Phi=45^\circ$ ’de maksimum bir değer olan $\frac{1}{2}$ ye eşit olur. Her inklüzyonun tane sınırı hareketini maksimum engelleme gücü $\pi \cdot \gamma \cdot r$ ’dir. Her 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 daha sonradan inklüzyonlar tane sınırını aşarak arkaya geçerler. Bu olay tane büyümesinin ilk safhalarında meydana gelmektedir. Bununla beraber tane büyümesinin ilerlemesi ile beraber ortalama R yarıçapı artar; böylece F_T , sabit aynı durumda kalırken F_d azalır. (Bu ideal durumda inklüzyonlar ne irileşir nede 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 inklüzyonların sayısıdır. Inklüzyonların hacimi $V_f = n_v \cdot (4/3)\pi \cdot r^3$ bağıntısı ile verilir. R_1 tane boyutu sınırı için aşağıdaki eşitlik 2.20 kullanılır.

$$\frac{R_1}{r} = \frac{4}{3.V_f} \quad (2.20)$$

Örneğin; inklüzyonların hacimce oranı %1 olursa taneler yaklaşık olarak inklüzyon boyutunun 100 katı kadar büyüyebilir; inklüzyonların hacimce oranı %10 olduğunda ise taneler inklüzyon boyutunun 10 katına büyüebilmektedir. Basit ve yaklaşık olarak eşitlik 2.20 de partikül boyutu olarak artan tane büyümesi sınırında inklüzyonların etkililiğinin azaltıldığı ve hacminin artırıldığı görülmektedir.

Polikristal seramiklerdeki sinterleme esnasındaki yoğunlaşma yüzünden genellikle inklüzyonların çoğu gözeneklerdir ve genellikle inklüzyonlar ne hareketsiz, küresel, sabit ölçüde nede sabit bir hacime sahip olurlar. Gözenekli seramiklerde tane büyümesi karmaşıktır. Yoğun kompakt bir tozda, gözenek boşluğu tane sınırlarında ilk olarak yerleşmiştir ve gözenekler birbirine bağlıdır ve tane sınırlarının büyük bir bölümünde olur. Yoğunlaşmanın ilerlemesi ile gözenekler küçülür ve gözenek hacmi birkaç yüzde değerinde olduğu zaman tamamı ile parça yoğun olur. Eşitlik 2.20'deki Zener' in yapmış olduğu analizden görüldüğü gibi bu safha esnasında, başlangıç tanelerin boyutunun birkaç kattan daha fazla büyüemeyeceği görülmektedir. Porozite ile bağlanmış olan taneler aynı kalır ve bu taneler sadece gözenek hacmindeki azalma oranıyla belirlenmiş bir oranda ve ortalama gözenek boyutunda büyüyebilir. Yoğun malzemelerin gözenekli kompakt parçalarında tane büyümesi oranındaki artış deneysel olarak gözlenilmektedir ve tane büyümesi genellikle ayrı olan sadece birkaç porozite yüzdesine kadar ciddi olarak başlamadığı görülmektedir. Zener' in yaptığı analizlerde varsayıldığı gibi gözeneklerin hareketsiz olduğu düşünülerek bir basitleştirme yapılmıştır. Eğer yüzey difüzyonu ile gözenekte çapraz malzeme taşınımı, buhar taşınması yada kafes difüzyonu varsa gözenekler önemli bir harekete sahip olabilmektedir. Katı veya sıvı inklüzyonlar ara yüzey boyunca yada inklüzyonun üstüne doğru aynı zamanda atom difüzyonuyla hareket edebilmektedir. Gözenek hareketliliği şu aşağıdaki eşitlik 2.21 ile verilir.

$$M_p = \frac{A \cdot \exp\left(\frac{-Q}{R \cdot T}\right)}{r^n} \quad (2.21)$$

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 malzemede 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 araştırılmıştır [40]. Her bir tane sınırına bağlanmış olan kalıntı gözenekler F_p gibi bir çekme gücünü kullanır, $N \cdot F_p$ ’nin her birim alanındaki gözenekler N’den net bir çekme gücü sonucu neticesinde F_p gibi bir çekme gücünü kullanır. Bu itici güç, aşağıdaki bağıntıya uygun olarak tane sınırında net itici gücün azalmasıdır.

$$V_b = M_b \cdot (F - N \cdot F_p) \quad (2.22)$$

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 ($V_b = V_p = M_p \cdot F_p$). Eşitlik 2.22’deki formülü yeniden düzenlemeden sonra gözenekleri birleşmiş tane sınırının net hareketliliği eşitlik 2.23 ile verilir.

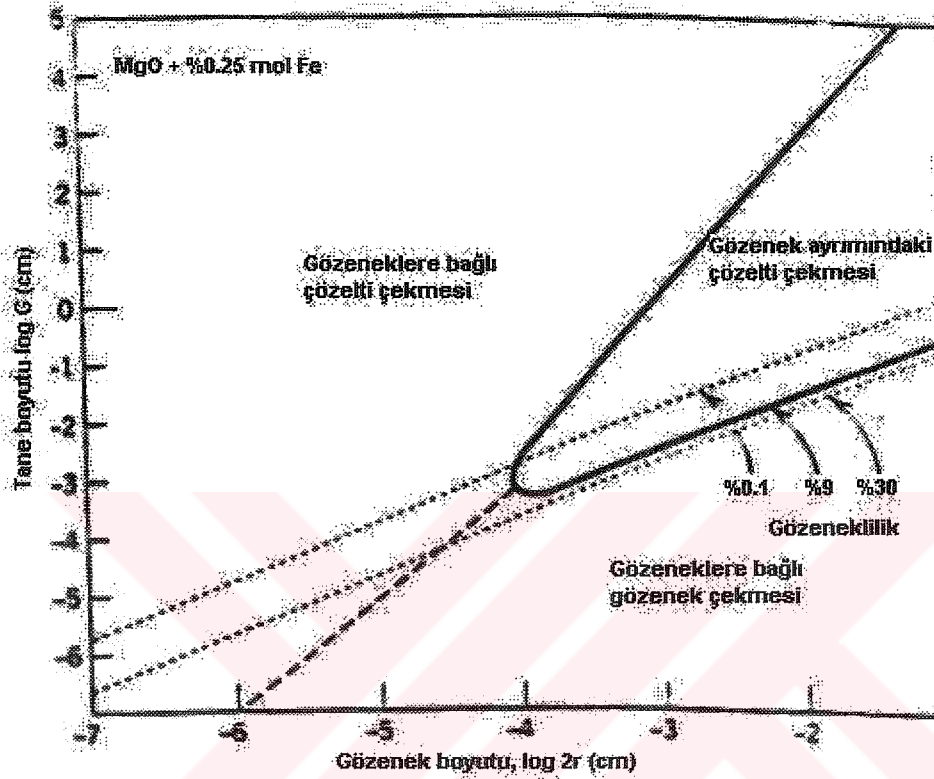
$$M_{net} = \frac{V_b}{F} = \frac{M_b \cdot M_p}{(N \cdot M_b + M_p)} \quad (2.23)$$

Tane sınırı hareketliliğinin olduğu sınırdaki, tane sınırının hareket etmesinin gözenek hareketliliği ile yüksek ilişkisi vardır. Gözenek yoğunluğu düşük ise tane sınırı hareketi yüksek olur $N \cdot M_b \gg M_p$ ve $M_{net} = M_p / N$ olduğunda tane sınırı bir

hareketliliğe sahip olur. Tane sınırı göçü tamamı ile sınırlanmış gözenekler ve gözeneklerin alansal yoğunluğu olarak N artışı ile tane sınırı hareketliliği azalır veya yüksek hareketliliğe sahip oldukları zaman $M_p < M_p$ olur. Burada tane sınırlarının göçü gözeneklerin olmadığı $M_{net} = M_b$ olduğunda olur. Başka türlü bir ifadeyle tane sınırı hareketliliği eşitlik 2.23’de verilen sınırlar arasında bulunur.

Bu sonuçlar tane sınırlarına bağlanmış olan kalıntı gözeneklerine ait sonuçlardır. Bir tane sınırında kullanılabilen bir gözenegin maksimum çekme gücü $\pi \cdot \gamma \cdot r$ dir. Maksimum gözenek hızı, $V_{p(max)} = M_p \cdot \pi \cdot \gamma \cdot r$ olur. Tane sınırı bundan daha hızlı hareket ettiğinde r^n nin M_p ile ters bağıllığında gözenek tane sınırından ayrılır (eşitlik 2.21). Burada daha az hareketli olan büyük gözenekler de görülebilir. Bununla birlikte gözenekler aynı zamanda daha çok tane sınırı çekmesini kullanırlar (eşitlik 2.19). Gözenek-tane sınırı ayrımında tane sınırı gücünün olup olmadığı itici güce bağlı olarak tane boyutu ve gözenek boyutu kadar ve gözenek hareketliliği kadar tane sınırı hareketliliği olur. Şekil 2.31’de tane boyutu ve gözenek boyutuna sahip ve üç bölge ile gösterilen sınırda gözeneklerin olduğu tane sınırı göçü gösteriliyor (burada örnek olarak MgO kullanılıyor). Tane boyutunun ince olduğu ve gözenek boyutunun büyük olduğu (itici güç yüksek) x eksenine bağlı olduğu bölge vardır. Burada gözenekler bağlanmış olan kalıntıların yeterli miktardaki tane sınırı çekmesini kullanırlar ve tane sınırı hareketliliği gözenek çekmesi ile sınırlandırılır. İkinci bölgede gözenek hareketliliği y ekseni ile bağlı olan yeterli küçük boyuttaki gözeneklerde olur ve tane sınırlarına bağlı olan kalıntıların yeterli miktardaki hareketliliğinden ötürü meydana gelir. Burada gözenek hareketliliği sanki gözenekler serbestmiş gibi tane sınırı göçleri yeterli miktarda olmaktadır. Bu ikinci bölge ve üçüncü bölge arasında gözenek-sınır ayrılması olur ve gözenekler tarafından engel olunamayan yeni tane sınırı göçleri olmaktadır. Gözenek hacmi ve impürite içeriği bu tane sınırı göçünde büyük bir etkiye sahiptir. Şekil 2.31’deki sonuçlar sınırda MgO katkılı demirin spesifik bir kompozisyonuna aittir ve gözenek hareketliliği nispeten çok iyi bilinmektedir ve diğer malzemelerin grafikleri ise farklı detaylara sahip olur. Pratikte nicelik bakımından kesin bir grafik sadece çok iyi çalışılan birkaç malzeme için yapılmıştır. Fakat bu bulunan genel özellikler gözenekli malzemelerde tane büyümesinin iyi anlaşılmasında faydalı olur ve özellikle

yoğunlaşma simülasyonlarının anlaşılmasında ve sinterleme esnasında tane büyümesinin anlaşılmasında faydalıdır.

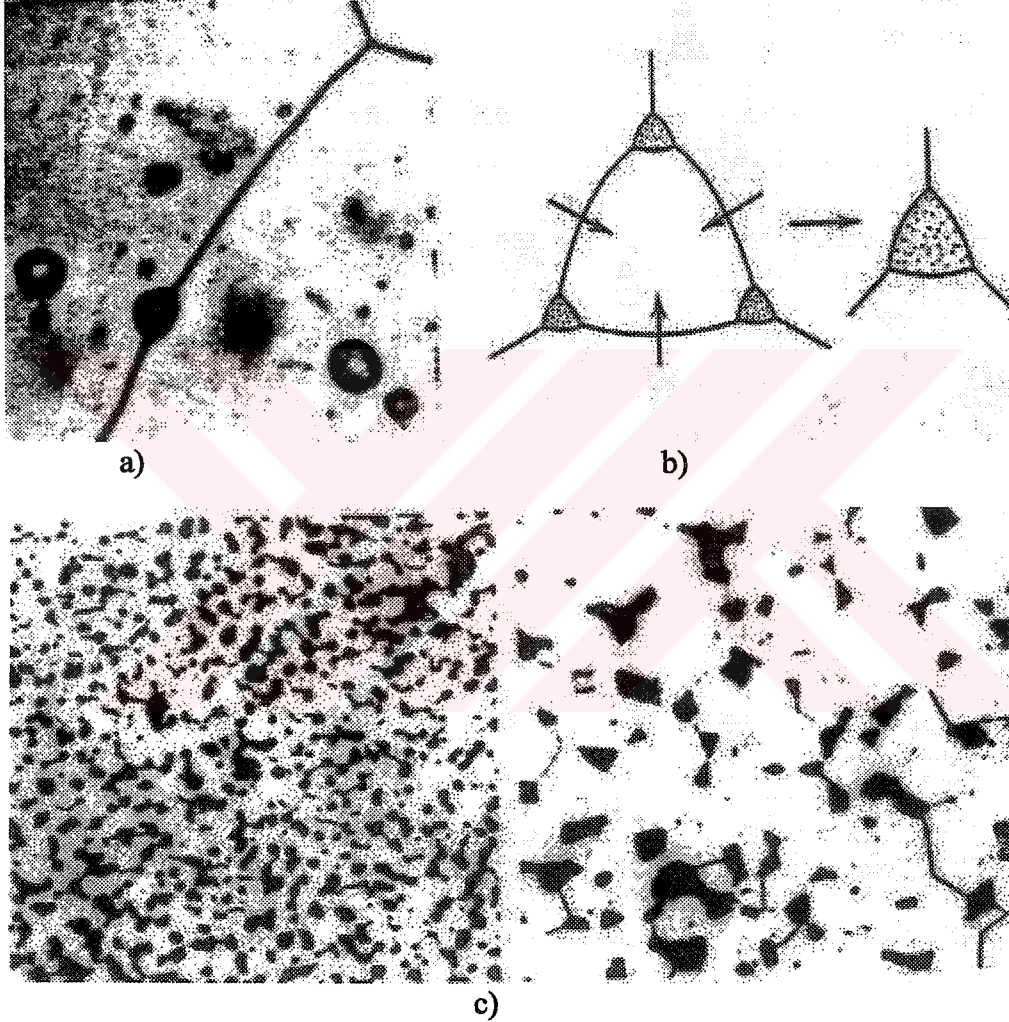


Şekil 2.31 Tane boyutu-gözenek boyutu grafiği, tane sınırlarını birleştiren gözenekli bölgeleri ve gözenek-tane sınır ayrımı olan bölgeler [41]

Gözenekler birleştiği zaman tane sınırı hareketliliği, çözelti çekmesi yada gözenek çekmesi ile sınırlandırılır. Gözenekler tane sınırlarından ayrıldığında tane sınırı hareketliliği, çözelti çekmesi ile sınırlanıyor [41].

Bir çok sebep için gözeneklerin boyutları ve inklüzyonlar tane büyümesi esnasında statik kalıntıya eğilimleri yoktur ve bu farklı sınırlı mekanizma ve etkili tane sınırı hareketlilikleri arasında bir yerden başka bir yerlere hareket etmelerine yol açabilmektedir. Şekil 2.32'de örneklerle açıklandığı gibi inklüzyonlar tane sınırlarına bağlanmış olan kalıntılar tane sınırlarının kesişim yerlerinde bir noktaya toplanmaya ve inklüzyonlar tane büyümesi devam edene kadar daha büyük partiküllere doğru aglomera olmaya eğilimli olurlar. Gözeneklerin irileşmesi ve partikül irileşmesi ile

inklüzyonlar sinterleme esnasında meydana gelmektedir ve tane sınırları yoğunlaşma işlemleri esnasında gözenek büzülmesi ile yarışır. Tane büyümesi devam edene kadar tane sınırlarından gözeneklerin tamamen yok olup olmadıkları bakımından sinterleme esnasındaki yüksek yoğunluklara ulaşması kritik seviyede olur.

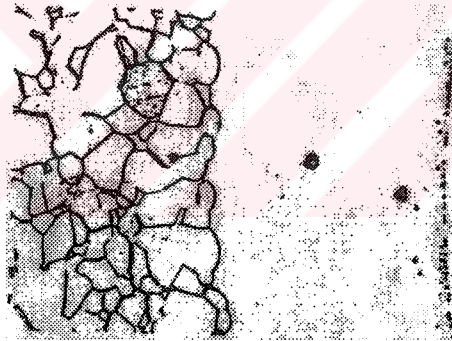


Şekil 2.32 a) Hareketli bir tane sınırı ile küresel gözenek şeklinin bozulması,
b) Tane büyümesi esnasındaki gözenek aglomerasyonu,
c) Tane büyümesi simülasyonları ve 1600 C° de 2 saat sinterlemeden sonra %91,5 yoğunluktaki ve 1600 C° de 5 saat sinterlemeden sonraki %91,9 yoğunluktaki UO_2 örnekte gözenek büyümesi [42]

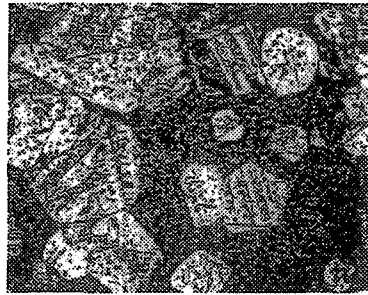
Süreksiz tane büyümesi tanelerin bazı küçük bölgeleri ortalama büyüme hızından daha hızlı büyüdüğü zaman olur (Şekil 2.33). Büyük bir tane üniform olarak geniş bir alanda büyür. İnce taneli matris l/d_m ile orantılı olan bir büyüme oranı sergileyecek

bir statik sıklıkta olur. Burada d_m matristeki tane boyutudur. Tane sınırı hareketliliği her yerde aynı olmazsa önceden süreksiz tane büyümesi olacağına inanılmaktadır. Süreksiz taneler matris tanelerinden daha büyük bir nispi oran hızında büyümektedir ve tane boyutu dağılımında bir genişleme olmaktadır.

Son yıllardaki analizlerin çoğu büyük nispi tane büyümesini göstermektedir ve bütün tane sınırlarının hareketliliği aynı olursa tane boyutu dağılımının genişlemesine neden olan yeterli bir farklılık olmadığını göstermektedir [42,43]. İmpürite içeriğindeki üniformsuzluklar gibi büyüme oranındaki bölgesel değişiklikler, sıvı fazlar yada gözeneklilik süreksiz büyümeyi anlatmada yardımcı olmaktadır. Başlangıçta kompakt tozun homojen paketlenmemesi neticesinde yoğunlaşma oranında bölgesel değişikliklere yol açabilmektedir ve daha sonradan ortaya çıkan yoğun bölgeler daha az yoğun olan bölgelere göre daha hızlı tane büyümesi sergilemektedir.



a)



b)

Şekil 2.33 Süreksiz tane büyümesi [43]

- a) 495x büyütmedeki, aynı şekildeki, aynı ölçülü tanelerin bir matrise doğru büyük bir Al_2O_3 tek kristali
- b) 250x büyütmedeki, ince taneli bir matrikste, Baryum Titanatın büyük tanelere büyümesi

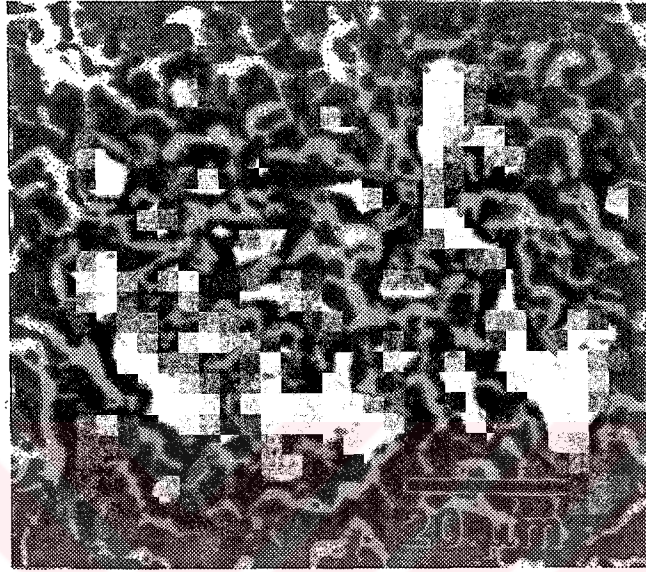
Tane sınır enerjisindeki anizotropluklar ve hareketlilik normal olmayan tane büyümesine neden olabilmektedir. Süreksiz büyüyen büyük tanelerin sınırları sık sık düşük kristalografik oryantasyonlarda traş edilmiş elmas yüzü gibidir. Şekil 2.34'deki örnekte açıklandığı gibi son muayene ile büyüme düzlemleri sık sık düşük yüzey enerjisinin olduğunu gösteriyor ve matris tanelerinden malzeme transferi, tane sınırları arasının ince bir tabakasına doğru olur. Sık sık sıvının difüzyon katsayıları belirli bir dereceye kadar yüksek olur. Alternatif düşük enerjili tane sınırları diğer tiplerden daha düşük bir hareketliliğe sahiptirler. Hatta ince bir sıvı film tabakası ile ıslatıldığında (Şekil 2.34'de Magnezya katkılı alümina da görülüyor), taneler büyüme ile normal yavaşlıktan ve aniden düşük yüzey enerjisine paralel olarak levha biçimindeki tanelere dönüşür. Bazen uzun süreksiz büyüyen tanelerin ince taneli bir matrisi geçtikten sonra çarptığı görülmektedir. İri tanelerin dar bir boyut dağılımı sonucu BaTiO_3 ve Al_2O_3 için yapıldığı gibi iri tanelerin üniform dağılımı ile ince taneli bir başlangıç malzemesi ile aşılama yapıldığı takdirde tanelerin inceltilmesi sağlanabilir.



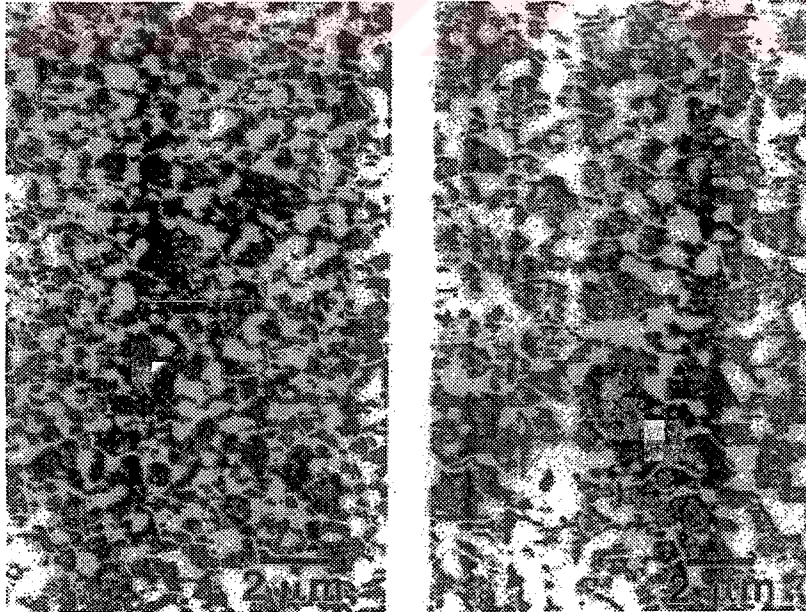
Şekil 2.34 Spinel bir polikristalde büyük traş edilmiş elmas yüzü taneler, büyük tanelerin düz yüzeyleri olası bir ıslatma sıvısı ile düşük enerjinin bir kristalografik oryantasyonu (350x) [43]

İyi polikristalli bir mikroyapı dar boyut dağılımlı ince taneli bir yoğun malzemedен ve eş eksenli taneler şeklinde oluşabilmektedir. Şekil 2.35'de sinterlenmiş MnZn ferrit ve Şekil 2.36'da de Alümina-Zirkonya kompozitlerdeki dönüşüm toklaşması görülmektedir. İstenilen mikroyapı diğer özelliklerde anizotropik tanelerin son

derece rastgele dizilmesi ile oluşabilmektedir. Şekil 2.37’de yüksek kırılma tokluğu veren birbirine geçmiş plaka şeklindeki sinterlenmiş bir SiN_4 görülmektedir.



Şekil 2.35 Bir manganez-çinko ferritte üniform eşeksenli taneler (kırılma yüzeyi)

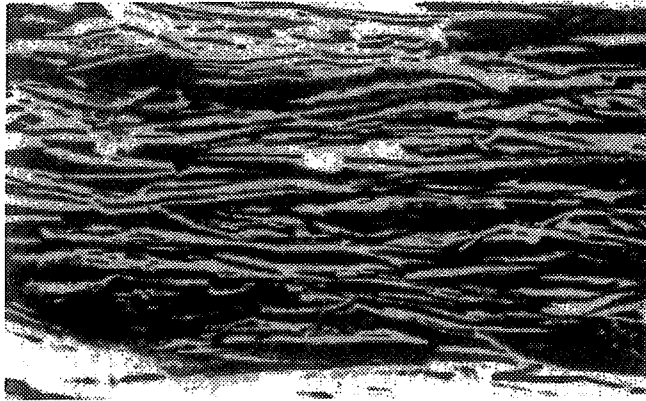


Şekil 2.36 Yüksek mukavemetli bir Al_2O_3 -%15 Tetragonal ZrO_2 kompozitin mikroyapısının dönüşüm tokluğundaki iki fazlı mikroyapısı [44]

Diğer örnekteki gibi Şekil 2.38’de gösterilen süper iletken seramik bir tane çekirdeklenmeye uğramıştır ve yüksek bir süper iletken akımı taşıyabilecek son derece dizilmiş plaka şeklindeki taneler bazı işlemler sonucunda büyümektedir. Sıralanmış plaka şeklindeki mikroyapılar aynı zamanda ince seramik filmlerinde önemlidirler. Tane büyümesi oranı ile morfolojinin kontrolü sağlanır ve tane büyümesinin oranı faydalı bir takım özellikleri sağlamak için bir yardımcıdır.



Şekil 2.37 Basınçlı gaz ile sinterlenmiş silikon nitritin yüksek bir kırılma tokluğunda ki uzamış tane mikroyapısı (Kompozisyon; %90 Si_3N_4 , %10 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)



Şekil 2.38 Bi-Sr-Ca-Cu-O ailesinin yüksek bir akım yoğunluğundaki süperiletken oksitte genel bir kristalografik oryantasyonlu plaka şeklindeki taneler [44]

2.11.2. Partikül irileşmesi

İrileşme tane büyümesi gibi bir işlemdir, serbest enerjili eğri yüzeyler arasındaki farklılık yüzünden olur. Disperse olmuş bir matriste partiküller orta ölçüdeki bir dizilime sahip oluyor. Katı, sıvı veya buhar olan partiküllerin çözünürlüğü değerlendirilirse veya daha küçük partiküller matriste erirse bu partiküller zaman ve sıcaklığın artışı ile daha büyük tanelere büyür. Thompson – Freundlic'in [42], aşağıdaki eşitliği küçük bir partikülün matris içerisinde, çözünürlüğündeki artışı verir.

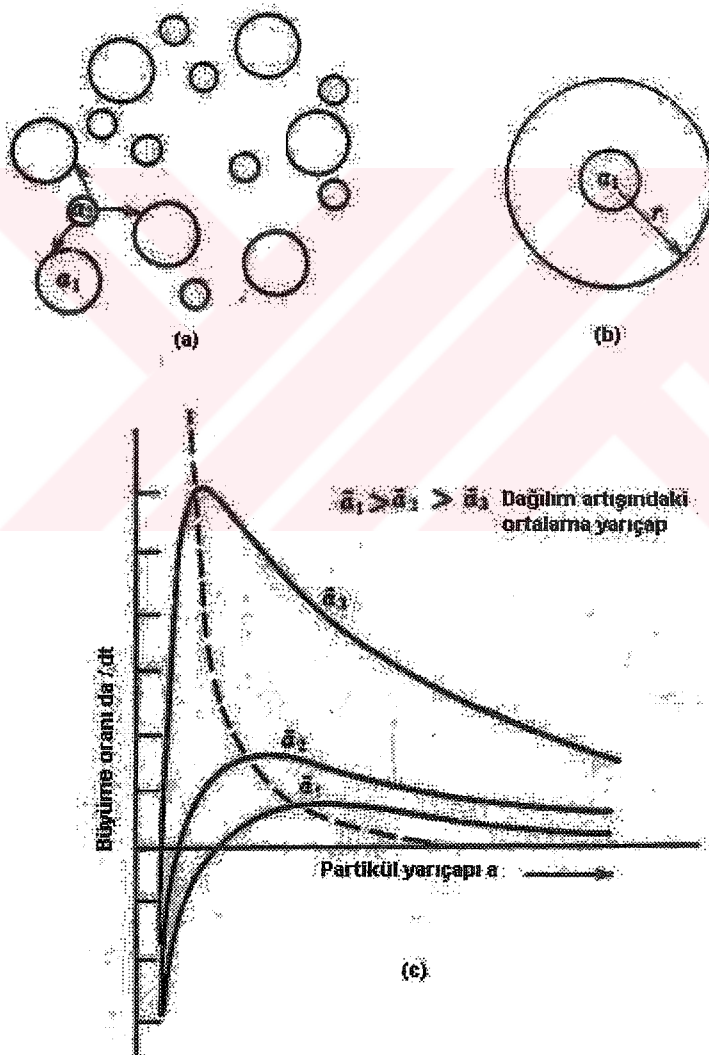
$$C_a = C_o \cdot \exp \left[\frac{\gamma \cdot M}{\rho \cdot R \cdot T} \cdot \frac{2}{a} \right] \quad (2.24)$$

Burada; “C_o” denge çözünürlüğüdür (ara yüzey düzleminde) ve “a” partikül yarıçapı genellikle küçük ($2M \cdot \gamma / \mu \cdot \rho \cdot R \cdot T \ll 1$) sonra $C_a \approx C_o (1 + 2M \cdot \gamma / a \cdot \rho \cdot R \cdot T)$ olur. Eğer partiküller matriste erirse ve partiküller ara yüzey reaksiyonlarının oranıyla sınırlandırılmışsa büyür. G. W. Greenwood tarafından tartışıldığı gibi [45] “r” yarıçaplı bir difüzyon alanı ile çevrilmiş “a” yarıçaplı bir partikülün büyümesi Şekil 2.39’ da görülüyor ve büyüme oranı eşitlik 2.25 ile verilmektedir.

$$A \cdot \pi \cdot a^2 \cdot \frac{d_a}{dt} = D \cdot (4\pi \cdot r^2) \cdot \frac{d_c}{dr} \quad (2.25)$$

Burada; “D” orta büyüklükteki difüzivitedir ve d_c/dr “r” mesafesindeki konsantrasyonun eğimidir. İyi dağılmış partiküllerin bir $r \gg a$ mesafesindeki çözünürlüğü ortalama partikül boyutunda olur. $r = a$ mesafesindeki partikül yüzeyindeki çözünürlük $\bar{a}$, eşitlik 2.24 ile verilir. Eşitlik 2.24 ‘in sağ tarafı üzerinde ve $r = a$ olduğunda her bir partikülün büyüme oranı eşitlik 2.26 ile verilir.

$$\frac{da}{dt} = -\frac{D}{a} \left[c(a) - c(\bar{a}) \right] = -\frac{D}{a} \left[\frac{Co.2.\gamma.M}{\rho.R.T} \right] \left[\frac{1}{a} - \frac{1}{\bar{a}} \right] \quad (2.26)$$



Şekil 2.39 a) İki boyutlu bir sistemde partiküllerin irileşmesi [46]

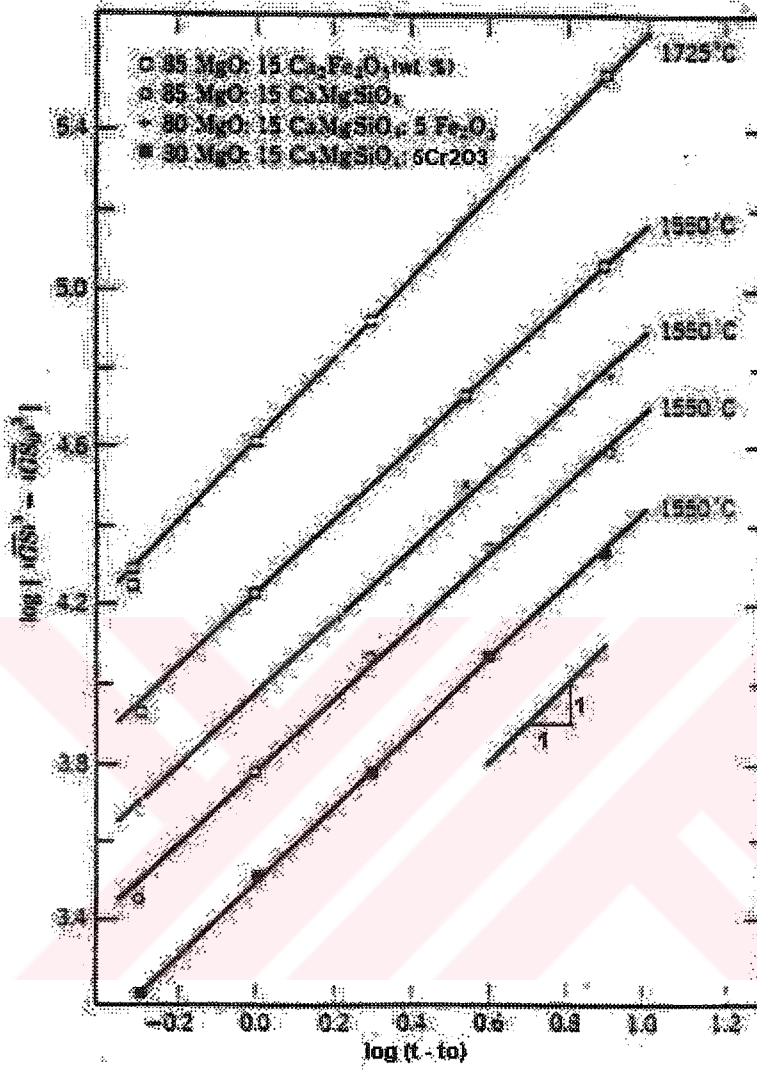
b) “r” yarıçaplı bir difüzyon alanında a_1 partiküllerinin büyümesi

c) partikül yarıçaplı olan partikülün büyüme oranındaki değişiklik

Şekil 2.39c 'de çizilen eğriler gibi tane büyümesine karşı partikül yarıçapları eşitlik 2.26 ile önceden bildirilen tane büyümesi için dikkate değer bir çok özellikleri verir. Her üç katı eğrilerinin her birisi kesin bir ortalama partikül boyutu “ $\bar{a}$ ”nın bir malzemesini gösterir. İlk önce çaprazdaki bir partikülün tane büyümesi eğrileri tamamı ile ortalama partikül boyutu “ $\bar{a}$ ” ya sahip olur. Bu örnekte hiçbir konsantrasyon eğimi bulunmaz. “ $\bar{a}$ ” dan daha küçük partiküller negatif bir tane büyümesi oranına sahiptirler; bu partiküller büzülürler ve yok olurlar, daha ince bir partikül daha hızlı büzülür. “ $\bar{a}$ ” dan daha büyük yarıçaplı bütün partiküller büyüyecek iken Şekil 2.39c deki eğriler bir maksimuma doğru gider. Partiküllerin hızlı olarak ortadan kaybolmasının oranı küçük olduğundan ve büyümenin daha az yavaşlıkta olması nedeniyle partiküllerin dağılım boyutu kendi kendine düzenli olmaktadır. Detaylı olarak yapılan analizler, ortalama partikül boyut artışları gibi sabit kalıntıların boyut dağılımının ölçüsünü teyit eder. Eğer büyüme en hızlı büyüyen partiküller tarafından hakimiyet altına alınırsa, kalıntılar iki kez ortalama boyuttan sonra $da/dt = 1/2 \cdot da_{max}/dt$ olur. Eşitlik 5.20 de $a_{max} = 2\bar{a}$ yerine koyulması ile ve büyüme oranını tamamlayan ortalama partikül boyutu eşitlik 2.27 ile verilir.

$$\bar{a}^3 - \bar{a}_0^3 = \frac{3D \cdot c_0 \cdot \gamma}{4\rho \cdot R \cdot T} \quad (2.27)$$

Bütün analizlerin çoğu aynı sonucu verir. Lifshitz ve Slyozov [46], katı bir matriste çökeltilerin sınırlı difüzyon büyümesi ve sıvı bir fazda sınırlı difüzyon tanelerinin Şekil 2.40 daki örnek şekilde açıklandığı gibi denklem 2.27 ile verilen $t^{1/3}$ süresine bağlılığına sahip olduğunu gözlediler.



Şekil 2.40 MgO ve sıvı faz içeren sistemlerdeki izotermal tane büyümesi (GS= mikron olarak tane boyutu, t = saat olarak süredir) [47]

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada, ana malzeme olarak %8 mol Y_2O_3 ile stabilize edilmiş kübik zirkonya (8Y-CSZ) ve katkı elemanları olarak ağırlıkça %1 $\alpha-Al_2O_3$ ve SiO_2 tozları kullanıldı.

Toz boyutları; 8Y-CSZ için 0,3 μm , SiO_2 için 0,01 μm ve $\alpha-Al_2O_3$ için 0,1 μm 'dir. 8Y-CSZ tozu, Mandoval Ltd. Zirconia Sales (U.K.) Ltd. firmasından $\alpha-Al_2O_3$ ve SiO_2 tozları ise Tübitak Marmara Araştırma Merkezinden temin edildi. Kullanılan ana malzemenin kimyasal kompozisyonu Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Deneylerde kullanılan ana malzemenin (8Y-CSZ) kimyasal kompozisyonu.

Malzemeler	Ağırlıkça % Bileşim							
	ZrO ₂ (+HfO ₂)	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO
8Y-CSZ	85,9	13,6	0,25	0,1	0,10	0,003	0,01	0,02

Ağırlıkça % 1 oranındaki katkı elemanları ($\alpha-Al_2O_3$ ve SiO_2) 8Y-CSZ tozları ile ayrı ayrı katkılандı. Katkılama işlemi ilk olarak mekanik karıştırma ve öğütme yapabilen "Agad" cihazında yapıldı. Her katkılama işlemi için ağırlıkça % 99 8Y-CSZ ve ağırlıkça % 1 katkı elemanı ($\alpha-Al_2O_3$ ve SiO_2) hassas terazide tartıldı ve ayrı ayrı olmak üzere "Agad" içerisine boşaltıldı. Karıştırıcı agad cihazının baskı derecesi 3'e ayarlandı ve 3 saat hem öğütme hem de karıştırma işlemi yapıldı. Çizelge 3.2'de alaşımlama yapılan tozların ağırlıkça % bileşim oranları verilmektedir.

Agad' da karıştırılan ve öğütülen tozlar, daha sonra tozların şekillendirilme işleminde kullanılacak bulamaçların (slip döküm) hazırlanması için speks türü öğütme cihazında 1 saat süre ile öğütme işlemine tabi tutuldu.

Çizelge 3.2 Alaşımlama yapılan tozların ağırlıkça % bileşim oranları.

Alaşım No	Ağırlıkça % Bileşim
1.Alaşım	Katkısız 8Y-CSZ (%8 mol Y_2O_3 ile stabilize edilmiş kübik zirkonya)
2.Alaşım	% 99 8Y-CSZ + %1 Al_2O_3
3.Alaşım	% 99 8Y-CSZ + %1 SiO_2

3.2. Tozların Şekillendirilmesi

Tozlar; sinterleme eğrileri ve tane büyümesinin belirlenmesi için slip döküm yöntemi ile şekillendirildi. Slip, hacimce % 40 tozun saf su ile bir plastik konteyner içinde ve ZrO_2 bilyalar yardımı ile speks' de karıştırılarak elde edildi. Speks' de karıştırma işlemi 200 dev/dak hızda 1 saat süre ile yapıldı.

Slip Döküm işleminde 12 mm çapındaki plastik kalıplar ve alçı bloklar kullanıldı. Hazırlanan slipler, alçı bloklar üzerine yerleştirilen plastik kalıplar içerisine bir enjektör yardımıyla düşük basınçta enjekte edildi. Slip döküm işlemi kalıbın tamamen slip ile dolduğu ana kadar devam etti. Kalıp içindeki slip bir süre kurumaya terk edildi. Kuruma işlemi, slip içindeki sıvının alçı bloklar tarafından kapiler işlemle emilmesi ile gerçekleşti. Kalıp içinde katılaşan tabletler uygun bir süre sonra alçı bloklardan ayrıldı ve tabletlerin plastik kalıptan çıkarılması ile dışarı alındı.

Deneyler sırasında plastik kalıptan tabletlerin çıkarılma süresinin dikkatle seçilmesi gerektiği gözlemlendi. Erken açılan kalıpta tam sertleşmemiş tablet veya geç açılan kalıpta tabletin çok sert olmasından dolayı kırılmaların meydana geldiği belirlendi. Deneyler sonunda optimum kalıp ayırma süresinin 3 saat olduğu gözlemlendi. Ayrıca kullanılan alçı blokların yüzey pürüzlülüğü ve sıcaklığının sağlam tabletler üretme açısından önemli olduğu görüldü. Bundan dolayı her döküm sonrası alçı bloklar 1 gün kurumaya bırakıldı ve yüzeyleri 240 nolu zımpara kağıdı ile zımparalandı.

3.3. Sinterleme İşlemi

Slip döküm yöntemiyle elde edilen tabletler 1 gün bekletildikten sonra 1000 °C de ön sinterleme işlemine tabii tutuldu. Ön sinterleme işlemi ile belli bir sertliğe ulaşan tabletlerin yüzeyleri ve kenarlarındaki çapaklar temizlenip sinterleme işlemine hazır hale getirildi. Sinterleme işlemleri 1150 ile 1450 °C sıcaklık aralığında ve 5 °C / dak ısıtma hızında bir box tipi fırın içerisinde normal atmosfer şartlarında gerçekleştirildi.

3.4. Yoğunluk Ölçümleri

Değişik sıcaklıklarda sinterlenmiş tabletlerin yoğunlukları aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$d = \frac{m}{v} \quad (3.1)$$

Burada; m: Sinterleme sonrası tabletin kütlesi

v: Sinterleme sonrası tabletin hacmi

Nispi (relatif) yoğunluklar ise aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$\text{Nispi Yoğunluk} = \frac{\text{Sinterleme sonrası ölçülen parça yoğunluğu}}{\text{Malzemenin teorik yoğunluğu}} \quad (3.2)$$

Nispi yoğunluk hesaplamalarında 8Y-CSZ' nin teorik yoğunluk değeri 5.86 g / cm³ olarak alındı.

3.5. Tane Büyütme İşlemi

Tane büyütme işlemleri, sinterlenmiş tabletlerin 1300 ve 1400 °C sıcaklıklara ısıtılması ve bu sıcaklıklarda 10, 30 ve 66,5 saat süre bekletilmesi ile gerçekleştirildi. Bu işlemler için 5 °C / dak ısıtma hızındaki bir box tipi sinterleme fırını kullanıldı. Tane büyütme işlemlerinden sonra fırın belirtilen sıcaklıklardan oda sıcaklığına yavaşça soğutuldu.

3.6. Mikroyapı İncelemesi

Tane boyutu ve büyümesini belirlemek için mikroyapı incelemeleri yapıldı. Mikroyapı incelemelerinde Marmara Araştırma Merkezindeki (TÜBİTAK-MAM) JEOL JXA-840A marka Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) kullanıldı.

Mikroyapı incelemeleri için numuneler polyester kullanılarak soğuk gömme yöntemi ile kalıplandı. Numuneler sırasıyla 120, 240, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 gridlik SiC zımparalarla yüzeydeki tüm çizikler yok olana kadar zımparalandı ve daha sonra numune yüzeyleri 6, 3 ve 1 µm' luk elmas pastalar kullanılarak parlatıldı. Son parlatma işlemi ise alümina solüsyonu kullanılarak yapıldı. Parlatılmış numuneler, bir yüksek sıcaklık sinterleme fırınında 5 °C/dak' lık bir ısıtma hızında, numunelerin sinterleme sıcaklıklarının 50 °C altında 1 saat bekletmek suretiyle termal olarak dağlandı. Daha sonra SEM çalışmalarında numuneler bakır altlık üzerindeki karbon filmin üzerine yapıştırılıp yüzeyi "Gold Coating Unit" ince bir altın tabakası ile kaplanarak mikroyapı incelemesi için hazır hale getirildi.

Katkı elemanlarının (α -Al₂O₃ ve SiO₂) 8Y-CSZ içerisindeki çözünme limitleri, Tokyo Üniversitesi, Malzeme Mühendisliği Bölümündeki, RINT 2500V, Rigaku Co. Marka X-Işınları Kırınım cihazı kullanılarak belirlendi. Katkı elemanlarının çözünürlüklerinin belirlenmesi için her katkı elemanının ağırlıkça % 0,1 ile % 10 oranında katkılanmış kompozisyonları 20° ile 60° tarama aralığında ve 0,1 (derece/saniye) tarama hızında X-Işınları kırınım açıları bulundu. Kırınım açı değerleri kullanılarak her kompozisyon için kafes parametresi değerleri belirlendi.

3.7. Tane Boyutunun Belirlenmesi

Değişik sıcaklık ve bekletme sürelerinde taneleri büyütülen numunelerin tane boyutları “Ortalama Doğrusal Kesme Metodu” (Mean Linear Intercept Method) ile hesaplandı.

$$l = \frac{L_i}{N_i \cdot M} \quad (3.3)$$

Burada; N_i : Bilinen L_i boyundaki doğruyu kesen tane sınırlarının sayısı,

L_i : Bilinen bir doğru uzunluğu,

M : Büyütme oranı.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Slip Döküm Yöntemiyle Deney Parçalarının Hazırlanması

Slip içine konacak optimum toz oranlarının belirlenmesi için değişik toz oranları içeren sulu çözeltiler hazırlandı. Bağlı yoğunluğun toz oranları ile değişim sonuçları optimum toz oranının ağırlıkça % 70 civarında olması gerektiğini gösterdi. (Bu toz oranında en yüksek bağlı yoğunluk elde edildi). Optimum toz oranları içeren sulu çözeltiler daha sonra plastik konteyner içerisinde ZrO_2 bilyalar ile 1 saat süre ile speks cihazında karıştırıldı. Karışım işlemi iyi bir dağılım ve ince tozların birleşerek aglomerasyonların oluşmasını engellemek amacıyla yapıldı. Hazırlanan çözeltiler 2 gün bekletilip konteyner dibindeki sedimente olmuş tabakanın atılması ile slip döküm için hazır hale getirildi. Hazırlanan slip' ler alçı bloklar üzerindeki plastik kalıplar üzerine enjektör yardımı ile düşük basınçta enjekte edildi. Slip döküm işlemi kalıbın tamamen slip ile dolduğu ana kadar devam etti. Kalıp içindeki slip bir süre kurumaya terk edildi. Kuruma işlemi slip içindeki sıvının alçı bloklar tarafından kapiler işlemle emilmesi ile gerçekleşti. Kalıp içerisindeki numuneler 3 saatlik bir bekletme süresinden sonra plastik kalıptan çıkarılması ile dışarı alındı. Deneyler sırasında kalıp ayırma süresinin dikkatle seçilmesi gerektiği gözlemlendi. Erken açılan kalıpta tam sertleşmemiş numune veya geç açılan kalıpta numunelerin çok sert olmasından kaynaklanan kırılmalar meydana geldi. Seramik parçalar genelde kuru kalıpta presleme, soğuk (CIP) veya sıcak (HIP) izostatik presleme yoluyla elde edilirler. Bu işlemler hem uzun zaman almaları hem de yüksek maliyetlerinden dolayı ekonomik değildir. Bu çalışmada slip döküm yöntemiyle numuneler kısa sürede, düşük maliyette, hassas, sağlam ve hatasız üretildi. Deneysel sonuçlar incelendiğinde sulu çözelti içinde ağırlık olarak %70 toz oranına sahip kompozisyonlar kolayca dökülebilmeye rağmen bu toz oranının üzerindeki değerlerde, katı/sıvı oranının yüksek olmasından dolayı tozlar sıvı çözelti içerisinde tam olarak dağılmadığı için slip döküm işlemi kolayca yapılamamıştır. Aynı zamanda, sıvı çözelti içerisindeki tozun ağırlık oranının artması ile slip' in viskozitesi artmış ve slip pseudoplastik özellik göstermiştir. Optimum değerdeki slip,

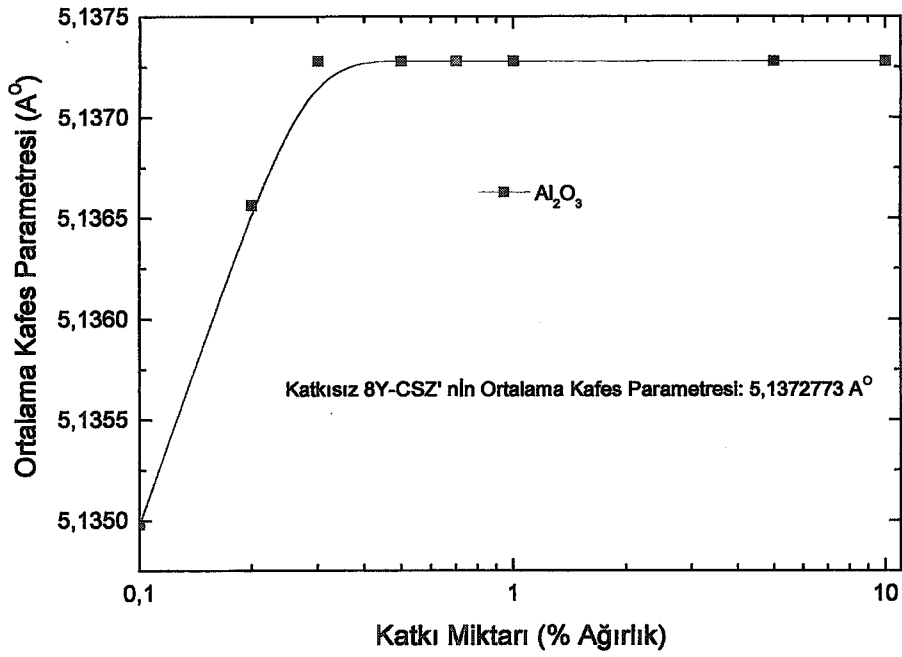
düşük viskozite ve Newtonion akma özelliği gösterir. Newtonion akma özelliği, bir sulu çözelti içindeki parçacıklar arasında itme kuvvetlerinin yüksek olması şeklinde karakterize edilir[48].

Slip dökümün yukarıda bahsedilen avantajlarına ilave olarak bu çalışmada görülen diğer bir önemli nokta ise, slip döküm ile aglomerasyonların elemine edilmesidir. Bilindiği gibi sinterleme esnasında aglomera olmuş tozlar matristen farklı olarak sinterlenirler buda parça içerisinde çatlakların ve boşlukların oluşmasına neden olur.

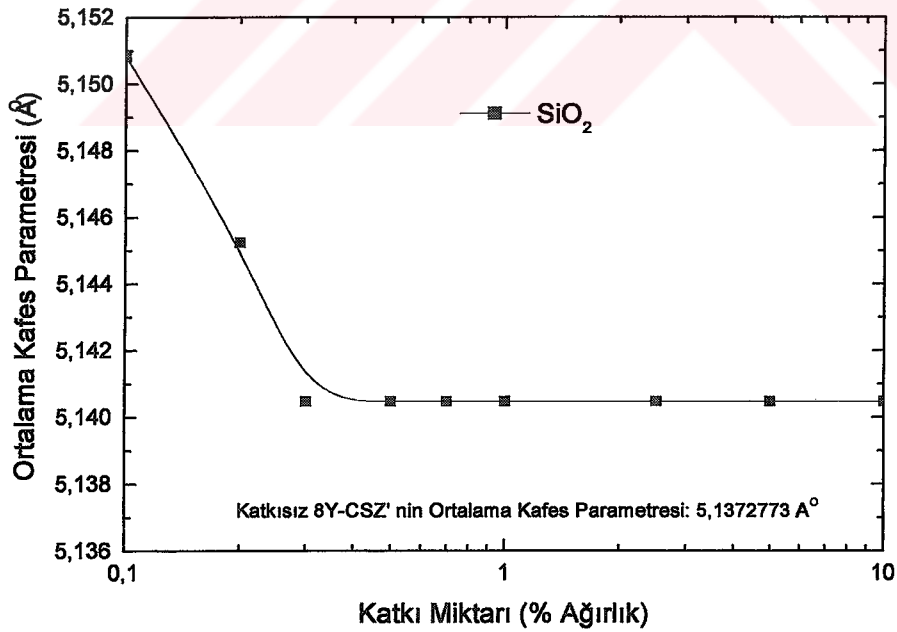
4.2. Katkı Elemanlarının 8Y-CSZ İçerisindeki Çözünme Limitleri

Katkı elemanları ve oranlarının 8Y-CSZ içerisindeki çözünürlüklerinin belirlenmesi için ağırlıkça % 0,1 ile 10 arasındaki katkı elemanları 8Y-CSZ ile katkılanıp 1400 °C’ de sinterlendi. Katkılanmış kompozisyonlar X-ışınları kırınım cihazında 20° ile 60° tarama aralığında ve 0,1 (derece/saniye) tarama hızındaki kırınım açıları belirlendi. Daha sonra bu değerler kullanılarak her kompozisyon için kafes parametreleri belirlendi. Şekil 4.1 ve 4.2’de α -Al₂O₃ ve SiO₂ katkı elemanları ve oranlarının ortalama kafes parametresi üzerine etkisi görülmektedir.

Şekil 4.1’ den görüldüğü gibi α -Al₂O₃ katkılı 8Y-CSZ’ de ortalama kafes parametresi ağırlıkça %0,3 orana kadar doğrusal olarak artmış ve bu orandan sonra değişmemiştir. SiO₂ katkılı 8Y-CSZ’ de ise bu oran ağırlıkça % 0,3 orana kadar doğrusal olarak azalmış ve bu değerden sonra değişmemiştir (Şekil 4.2). Deneyler sonunda elde edilen veriler incelendiğinde α -Al₂O₃ ve SiO₂’ in 8Y-CSZ içindeki sınırlı çözünürlükleri onların iyonik yarıçaplarının Zr⁺⁴’ in iyonik yarıçapından küçük olması ile ilişkilidir. Bilindiği gibi Al⁺³’ un iyonik yarıçapı 0,53 Å [49], Si⁺⁴’ un iyonik yarıçapı 0,4 Å [50] ve Zr⁺⁴’ ün iyonik yarıçapı 0,84 Å [51]’ dur. Zr⁺⁴’ ün iyonik yarıçapından küçük olan Al⁺³ ve Si⁺⁴ iyonları, ZrO₂’ nin matrisi içinde çözülme yerine tane sınırlarını tercih edip çökelirler.



Şekil 4.1 α - Al_2O_3 ' in 8Y-CSZ içerisinde çözünübilirliği ve kafes parametresi üzerine etkisi (X Işını Kırınım Cihazı)



Şekil 4.2 SiO_2 ' in 8Y-CSZ içerisinde çözünübilirliği ve kafes parametresi üzerine etkisi (X Işını Kırınım Cihazı)

Al^{+3} ve Si^{+4} iyonlarının tane sınırlarına çökelmesine, çözen ve çözünen iyonların arasındaki boyut uyumsuzluğundan kaynaklanan gerilim enerjisindeki azalma (strain energy relaxation) katkıda bulunur.

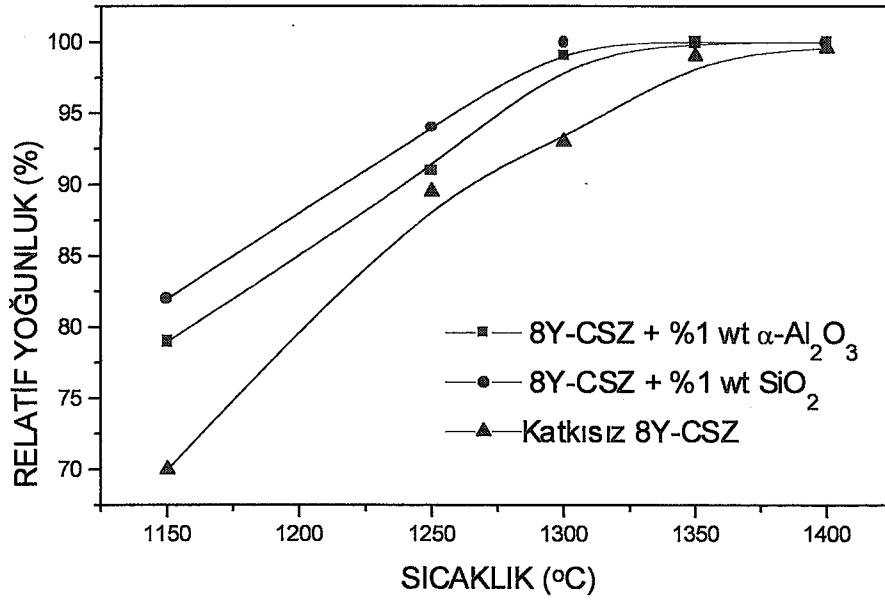
$$\Sigma = (r_1 - r_2) / r_1 \quad (4.1)$$

Burada; “ Σ ” boyut uyumsuzluk değeri ve r_1 ve r_2 ise çözen ve çözünen iyonların yarıçaplarıdır. Eşitlik 4.1 kullanılarak Al^{+3} ve Si^{+4} ün boyut uyumsuzluk değerleri 0,36 ve 0,52 bulunmuştur. Elde edilen boyut uyumsuzluk değerlerinin yüksek olması Al^{+3} ve Si^{+4} ün matrisde çözünmeleri yerine tane sınırlarına çökelme ihtimalini artırır. Boyut uyumsuzluk değerlerinin matris içerisinde çözünen iyonların, çözünebilirliklerine etkisi Ikuhara ve arkadaşları [52] ve Kajihara ve arkadaşları [53] tarafından incelenmiş ve benzer sonuçlar elde edilmiştir.

4.3. Katkı Elemanlarının 8Y-CSZ’ nin Sinterlenebilirliğine Etkisi

Slip döküm yöntemiyle elde edilen tabletler, 1000 °C’ de ön sinterleme işlemine tabii tutulduktan sonra 1150 ile 1450 °C sıcaklık aralığında sinterlenip bu sıcaklıklarda 1 saat süre ile bekletildi. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan numunelerin yoğunlukları kütle-hacim oranından bulundu. Şekil 4.3’ de katkı elemanlarının 8Y-CSZ’ nin sinterlenebilirliği üzerine etkisi görülmektedir.

Katkılı ve katkısız 8Y-CSZ’ lerde nispi yoğunluk sinterleme sıcaklığı ile artmış ve tüm alışımlarda tam yoğunluğa değişik sıcaklıklarda ulaşılmıştır. Katkılı 8Y-CSZ’ lerin sinterlenebilirliğe etkisi katkısız 8Y-CSZ’ den daha hızlıdır. Örneğin SiO_2 katkılı 8Y-CSZ % 95 lik yoğunluğa 1250 °C’ de ulaşmasına rağmen aynı yoğunluğa $\alpha-Al_2O_3$ katkılı 8Y-CSZ 1275 °C’ de katkısız 8Y-CSZ’ de 1325 °C’ de ulaşılmıştır. Ayrıca katkılı 8Y-CSZ’ ler için sinterleme daha düşük sıcaklıklarda başlamıştır.



Şekil 4.3 Katkı elemanlarının 8Y-CSZ' nin sinterlenebilirliğine olan etkisi

Yukarıdaki sonuçlar dikkate alındığında katkılı 8Y-CSZ' lerde ki düşük sinterleme sıcaklığı ve yüksek nispi (relatif) yoğunluğun nedeni şu şekilde izah edilebilir. Bölüm 4.2' de açıklandığı gibi α -Al₂O₃ ve SiO₂, 8Y-CSZ içerisinde sınırlı bir çözünürlüğe ve yüksek boyut uyumsuzluk değerlerine sahip olmalarından dolayı bu katkı elemanları 8Y-CSZ matris içinde katı çözelti oluşturmak yerine 8Y-CSZ tanelerinin sınırlarına çökelmiştir. Y. Ikuhara [52] ve diğerlerinin yapmış olduğu TG-DTA çalışmalarda α -Al₂O₃ ve SiO₂ katkılı kübik zirkonyanın ötektik ergime sıcaklık aralığının 920 ile 1130 °C arasında olduğu görülmüştür. Tane sınırlarına çökelen katkı elemanları sinterleme esnasında tane sınırlarında düşük sıcaklık ötektik fazı oluşturmuşlar ve böylece katkılı 8Y-CSZ' lerde sıvı faz sinterlemesi meydana gelmiştir. Sonuç olarak katkılı 8Y-CSZ' ler yüksek yoğunluk değerlerine daha düşük sıcaklıklarda ulaşmışlardır.

Ayrıca bir malzemede tam yoğunluğa ulaşabilmek için, tane büyümesi sinterleme esnasında engellenmelidir. Deneysel çalışmalar göstermiştir ki sinterleme esnasında kübik zirkonyada (8Y-CSZ) aşırı tane büyümesi düşük yoğunlukların elde edilmesine neden olmaktadır. Aşırı tane büyümesi geçiren yapıdaki düşük yoğunluk, aşırı tane büyümesinin sebep olduğu taneler arası boşlukların tane sınırından

ayrılmasından kaynaklanır. Kübik zirkonyadaki aşırı tane büyümesi iki sebepten kaynaklanır. Bunlardan birincisi; kübik zirkonyanın tane büyümesi için yüksek bir itici güce sahip olması, ikincisi ise kübik zirkonyadaki tane sınırlarının yüksek difüziviteye sahip olmasından kaynaklanan yüksek tane sınırı hareketliliğidir. Kübik zirkonyadaki yüksek tane sınırı enerjisi ve difüzivite tane sınırlarına çökelen katyonlarla ilgilidir.

4.4. 8Y-CSZ' deki Tane Büyümesi

Seramiklerde, sinterleme ve yüksek sıcaklık tavlama işlemleri esnasında tane büyümesi meydana gelmektedir. Kaba taneli seramiklerin mekanik özellikleri ince taneli seramiklere göre düşüktür. Seramiklerde sinterleme ve yüksek sıcaklık ısıtma işlemleri esnasında tane irileşmesini önlemek ve yapıyı kararlı kılmak için bir çok yöntem geliştirilmiştir. Bunlar tam yoğunlukta sinterleme yapmak için sinterlemeyi kolaylaştıran katkı elemanların yapıya ilavesi (sıvı faz sinterleme), seramik mikro yapısını kompozit yaparak tanelerin büyümesini engelleme, mekanik özellikleri bozmadan düşük oranlarda tane büyümesini engelleyici katkıların yapıya ilavesi ve soğuk ve sıcak izostatik presleme işlemleri ile tanelerin büyümesini engellemek. Bu çalışmada değişik katkı elemanlarının ağırlıkça %1 oranındaki ilavesi ile kübik zirkonyadaki (8Y-CSZ) aşırı tane büyümesi önlenmeye çalışılmış ve pozitif sonuçlar elde edilmiştir. Kübik zirkonya (8Y-CSZ); yüksek oranlardaki Y_2O_3 ' nın katı çözelti içerisinde çözünmesi sonucu oluşmaktadır. 8Y-CSZ' nin yüksek oksijen difüzyon sabitine sahip olmasından dolayı yüksek sıcaklık elektro kimyasal araçlarda katı elektrolit olarak kullanılmaktadır.

Süperplastik deformasyon, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen üniform ve aşırı deformasyonun sağlandığı seramik ve metallerde görülen bir net şekle şekillendirme işlemidir. Bu deformasyon yönteminde gerekli ön şartlar; a) deformasyon sıcaklığının malzemenin ergime sıcaklığının $0,5 T_m$ i kadar olması b) düşük deformasyon hızlarında şekillendirmenin yapılması ve c) tane boyutunun seramiklerde 1 metallerde ise $10 \mu m$ ' dan küçük olmasıdır. Aynı zamanda başlangıç

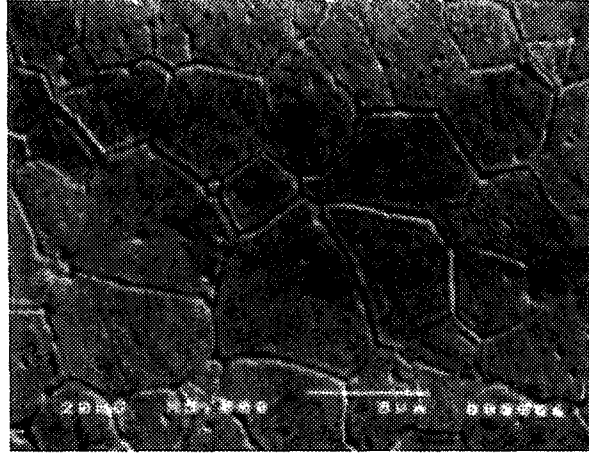
tane boyutu yüksek sıcaklıklarda büyümeye karşı kararlı olmalıdır. Süperplastik deformasyon işleminde tanelerin küçük ve kararlı olmalarındaki zorunluluk, deformasyon mekanizması olan tanelerin birbiri üzerinde kayma işleminin tam gerçekleşmesini sağlamak içindir. İnce taneli seramiklerdeki süperplastik deformasyon son yıllarda seramikleri net şekle şekillendirme yöntemleri arasında geniş ilgi çekmiş ve yoğun araştırmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda, örneğin yitriya ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya, alümina, hidroxyopotite, zirkonya-alümina kompozit, mullit-zirkonya kompozit, silisyum karbür ve silisyum nitrür gibi seramik ve seramik kompozitlerde süperplastik deformasyon yöntemi ile şekillendirme yapılmıştır[1-3]. Yukarıda ki seramikler arasında üzerinde en fazla çalışmanın yapıldığı seramik, yitriya ile kararlı hale getirilmiş tetragonal zirkonyadır. Bu seramikteki süperplastik davranış ilk defa Wakai [1] tarafından yapılan çalışma ile ortaya çıkarılmış ve 1450 °C’ de %100’ lük bir uzama elde edilmiştir. Daha sonraki yıllarda bu seramikten elde edilen % uzama miktarı daha da arttırılmış ve son olarak Kajihara ve diğerleri [53] ağırlıkça %5 SiO₂ ile katkılandırılmış tetragonal zirkonyada 1400 °C’ de %1038 uzama oranına ulaşmışlardır.

Tetragonal zirkonyada elde edilen yüksek oranlardaki uzama miktarı, bu seramiğin sinterleme ve deformasyonu sırasında ultra ince tane boyutunu korumasındandır. Tetragonal zirkonyada ki bu çok düşük oranlardaki tane büyümesi zirkonya tane sınırlarına çökelen katyon ve tane içlerindeki yitriya’ nın yavaş ayrışmasına bağlanmıştır. Bu sonuçların aksine aynı orjinden gelen seramik olmasına rağmen kübik zirkonyada (8Y-CSZ) bu oranlarda % uzama değerleri elde edilememiştir. 8Y-CSZ’ deki bu düşük deformabilite oranı, sinterleme ve deformasyon esnasında ki aşırı tane büyümesinden kaynaklanmaktadır. Lee ve diğerlerinin yapmış olduğu çalışmada [4] tetragonal zirkonya ile kübik zirkonya arasındaki tane büyüme oranı kübik zirkonya lehinde 30–250 kere daha büyük olduğu gözlenmiştir. Kübik zirkonyadaki bu aşırı tane büyümesi, tane sınırlarına çökelen yitriya oranının düşük olması ve buna bağlantılı olarak düşük tane sınırları çekme mukavemeti ve tane sınırlarındaki yüksek enerjiden kaynaklanmaktadır. 8Y-CSZ’ ye süperplastik deforme edilebilirlik özelliği kazandırmak için, bu malzemede sinterleme esnasında oluşan içsel tane büyümesini (statik tane büyümesi) ve tane sınırlarının birbirleri

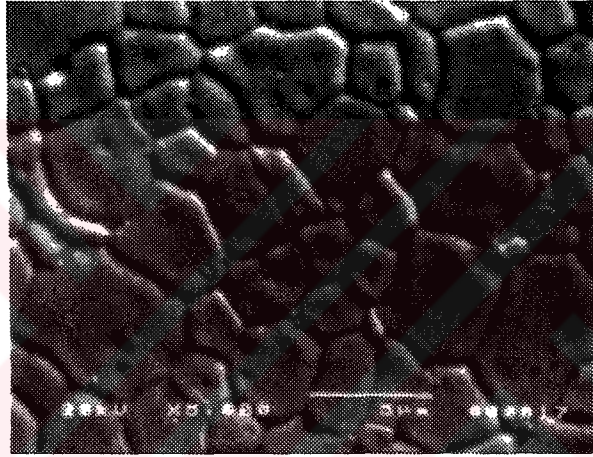
üzerinde kaymasını teşvik eden ve deformasyon esnasında meydana gelen tane büyümesinin (dinamik tane büyümesi) engellenmesi şarttır. Bu çalışmada; 8Y-CSZ' de değişik metal oksit ilaveleri ile taneler arası fazlar oluşturulup bu malzemedeki aşırı tane büyümesi engellenmeye çalışılacaktır. Eğer bu yöntemle tane büyümesi engellenebilir ise daha ileri ki çalışmalarda katkılı kübik zirkonyanın süperplastik deformasyon özelliği araştırılacaktır. Ayrıca sinterleme ve deformasyon esnasında aşırı tane büyümesi meydana gelen diğer seramiklerde de bu katkılama yöntemiyle tane büyümesi engellenmesi çalışılacaktır.

4.4.1. Katkı elemanlarının 8Y-CSZ' nin tane büyümesi üzerine etkisi

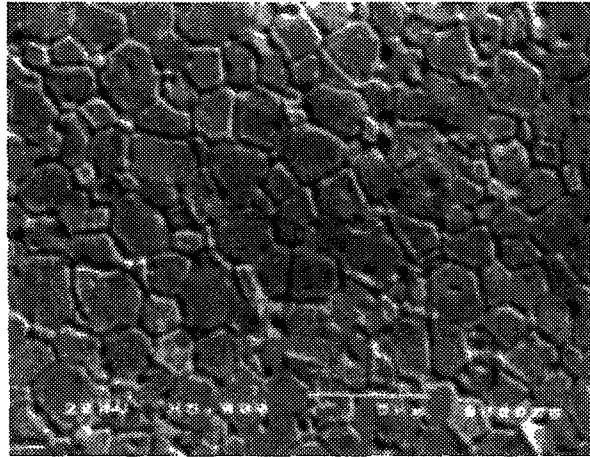
Ağırlıkça %1 α -Al₂O₃ ve SiO₂ ilavesinin 8Y-CSZ' deki statik tane büyümesi üzerine etkisini belirlemek için, slip döküm yöntemiyle hazırlanmış peletler 1150 °C' de ön sinterleme işlemine tabii tutuldu ve 1350 °C' de 1 saat süreyle sinterlendi. Tam yoğunluğa sinterlenmiş numuneler daha sonra 1300 ve 1400 °C sıcaklıklarda 10, 30 ve 66,5 saat süreyle tavlanaarak statik tane büyütme işlemleri gerçekleştirildi. Aynı işlemler; katkılı 8Y-CSZ numuneler ile mukayese için katkısız 8Y-CSZ numunelere de uygulandı. Şekil 4.4(a-c)' de katkısız ve katkılı 8Y-CSZ numunelerinin sinterleme sonrası ve tavlama öncesi başlangıç tane mikro yapıları ve tane boyutları verilmektedir. Şekil 4.4' den görüldüğü gibi, üç mikroyapı içerisindeki taneler eşit kesimli ve boşluk içermemektedir. Sırası ile başlangıç ortalama tane boyutu katkısız 8Y-CSZ için 3,95 μ m, α -Al₂O₃ katkılı 8Y-CSZ için 3,42 μ m ve SiO₂ katkılı 8Y-CSZ için 2,5 μ m' dur. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde katkılı ve katkısız zirkonya da sinterleme sonrası tane büyümesi meydana gelmiştir. Tane büyümesi katkılı zirkonyalar da daha az meydana gelmiş, özellikle SiO₂ katkılı zirkonya da sinterleme sonrası tane büyümesi en düşük seviyede gerçekleşmiştir. SiO₂ katkılı zirkonya da meydana gelen düşük tane büyümesi SiO₂' in yitriya ve zirkonya içerisinde düşük çözünebilirliğe ve yüksek viskoziteye sahip olmasından kaynaklanmıştır. Şekil 4.5-4.10' da katkısız ve katkılı 8Y-CSZ numunelerin 1300 ve 1400 °C tavlama sıcaklıklarında 10, 30 ve 66,5 saat beklemleri sonucu oluşan tane büyümesi mikroyapıları görülmektedir.



a)

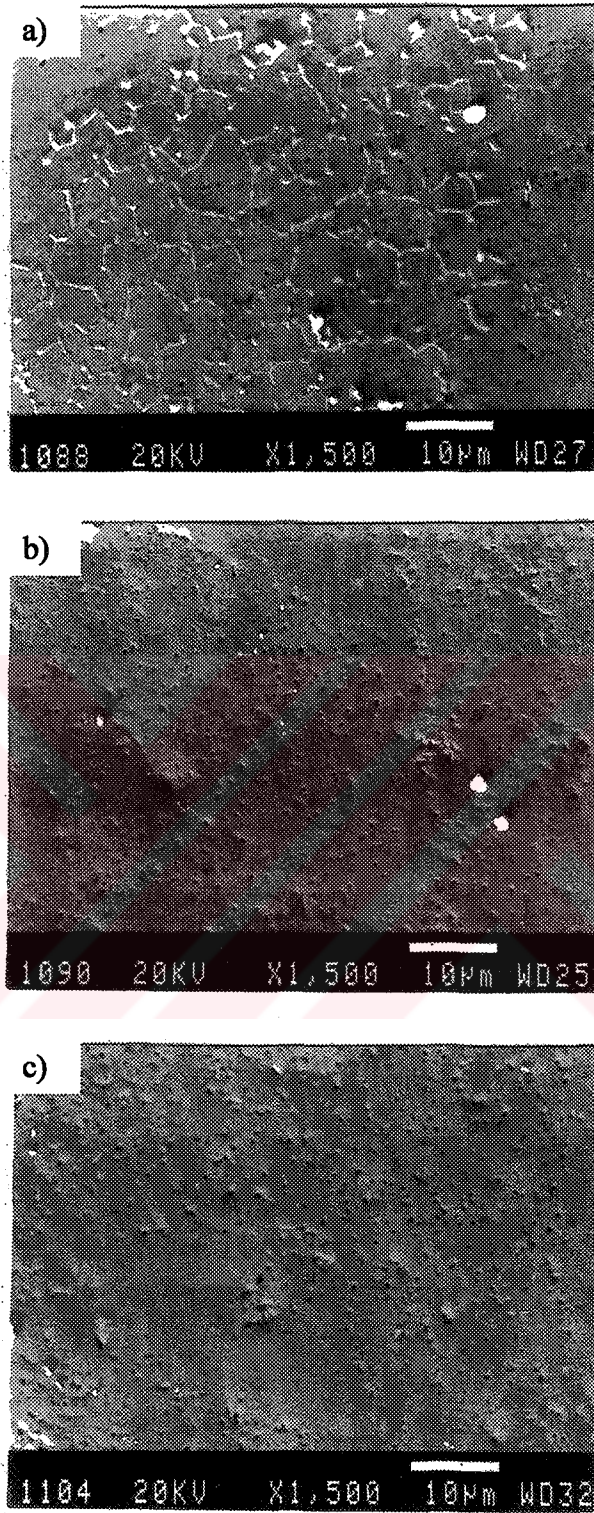


b)

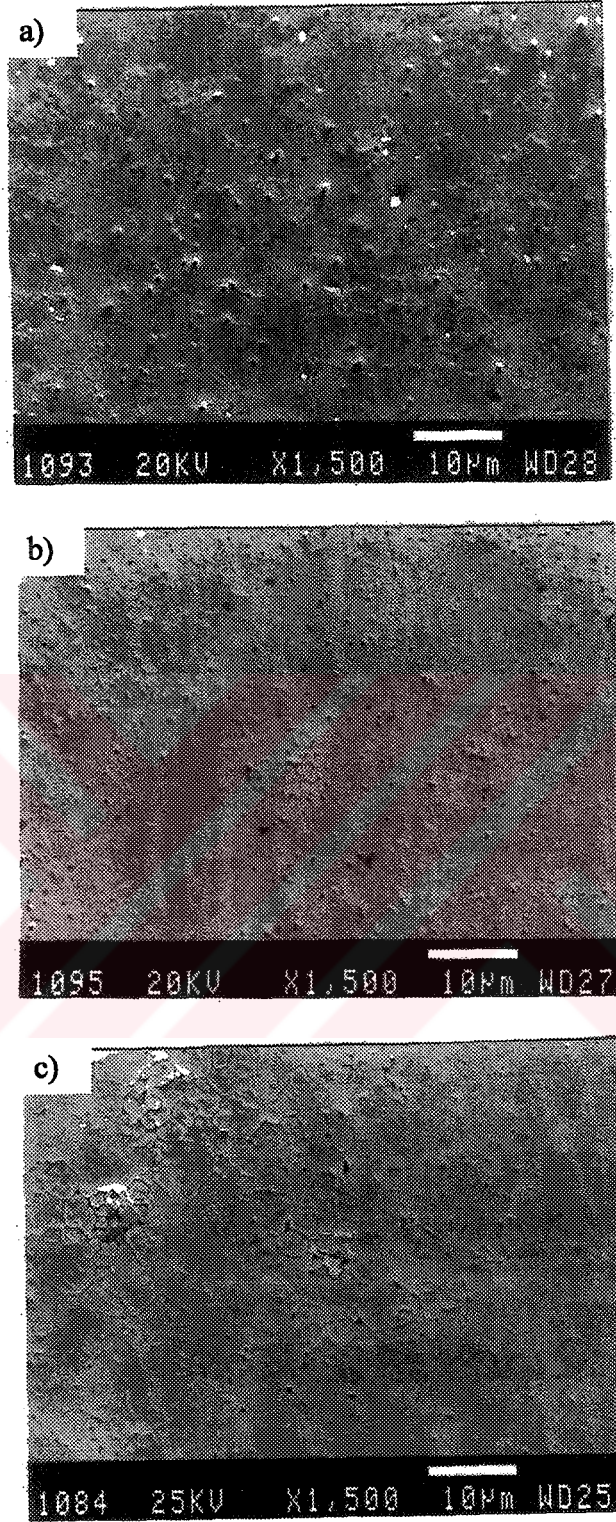


c)

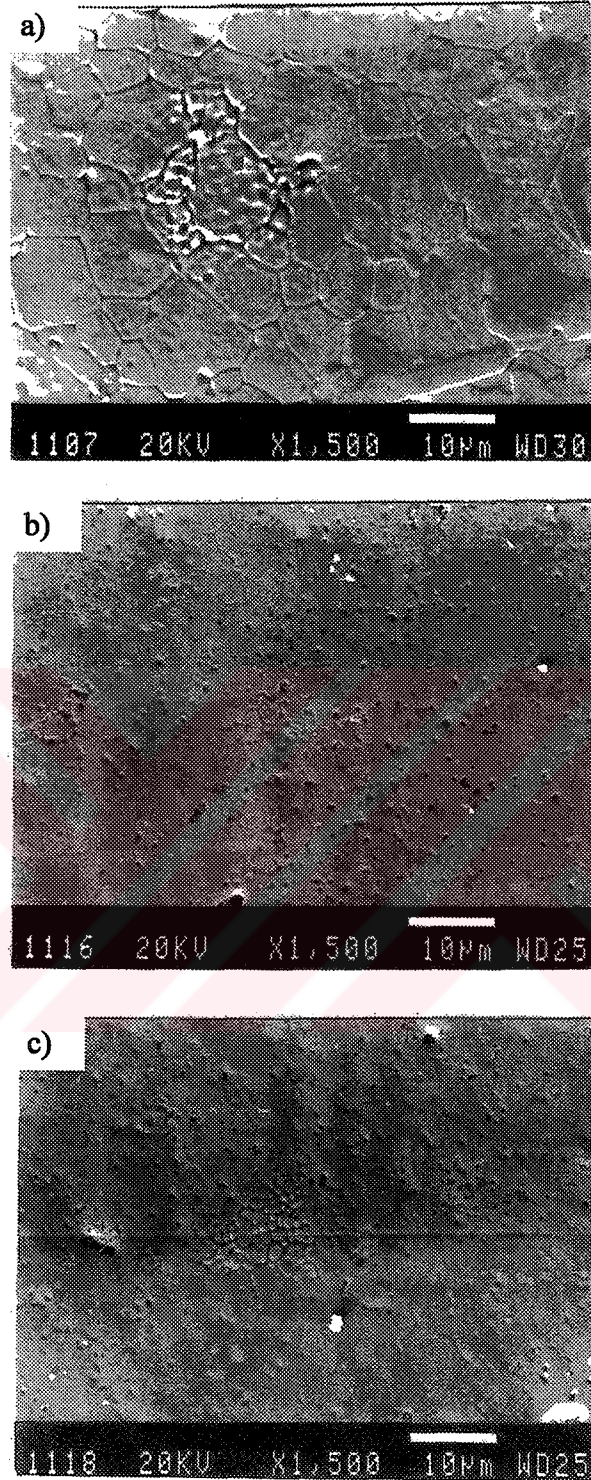
Şekil 4.4 Katkısız ve katkılı 8Y-CSZ numunelerin sinterleme sonrası ve tavlama öncesi başlangıç tane mikroyapılarının SEM’ deki görüntüsü. a) katkısız 8Y-CSZ, b) ağırlıkça %1 Al_2O_3 katkılı 8Y-CSZ ve c) ağırlıkça %1 SiO_2 katkılı 8Y-CSZ



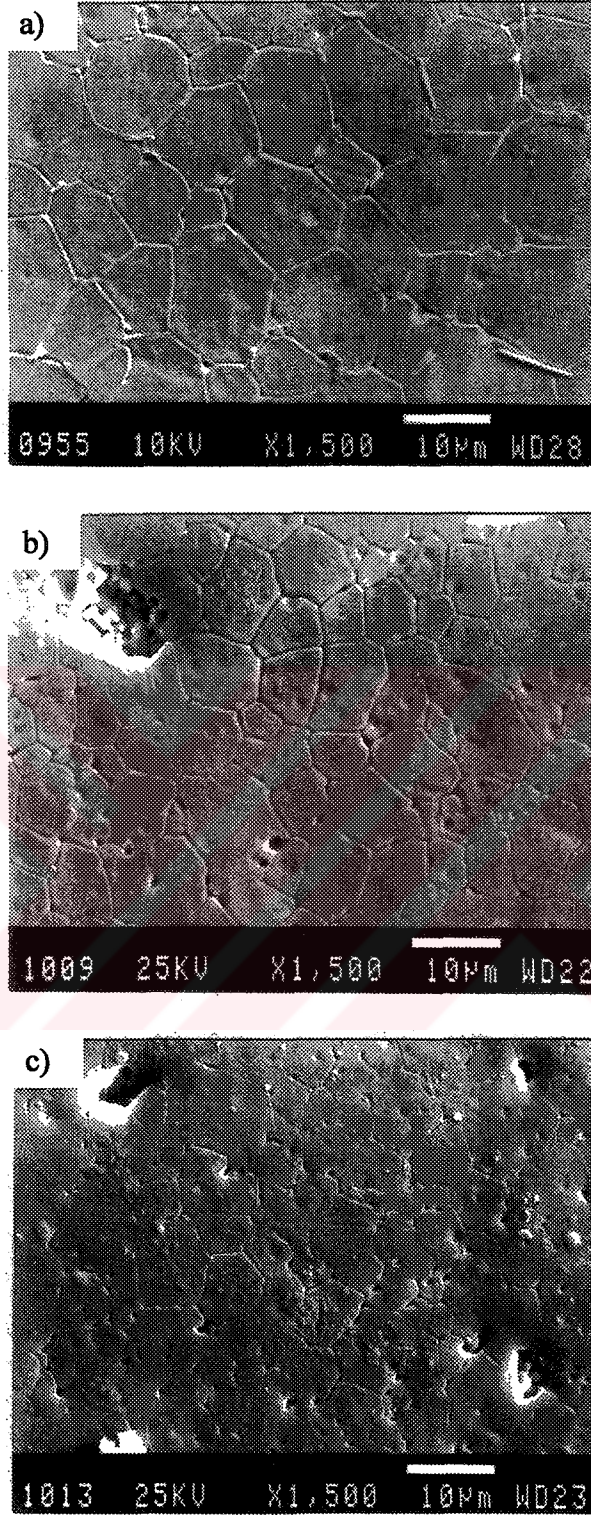
Şekil 4.5 Katkısız ve katkılı 8Y-CSZ numunelerin 1300 °C tavlama sıcaklığında 10 saat beklemesi suretiyle oluşan tane büyümesi mikroyapılarının SEM’deki görüntüsü. a) katkısız 8Y-CSZ, b) ağırlıkça %1 Al_2O_3 katkılı 8Y-CSZ ve c) ağırlıkça %1 SiO_2 katkılı 8Y-CSZ



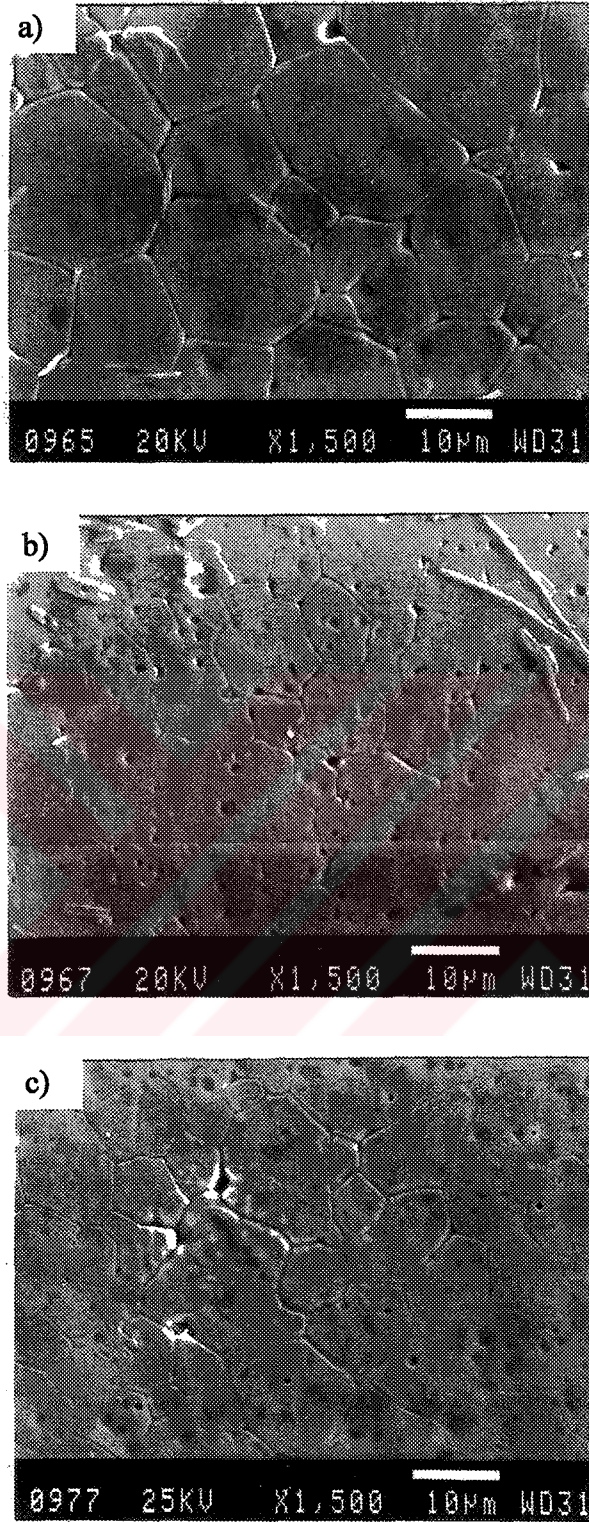
Şekil 4.6 Katkısız ve katkılı 8Y-CSZ numunelerin 1300 °C tavlama sıcaklığında 30 saat beklemesi suretiyle oluşan tane büyümesi mikroyapılarının SEM’deki görüntüsü. a) katkısız 8Y-CSZ, b) ağırlıkça %1 Al_2O_3 katkılı 8Y-CSZ ve c) ağırlıkça %1 SiO_2 katkılı 8Y-CSZ



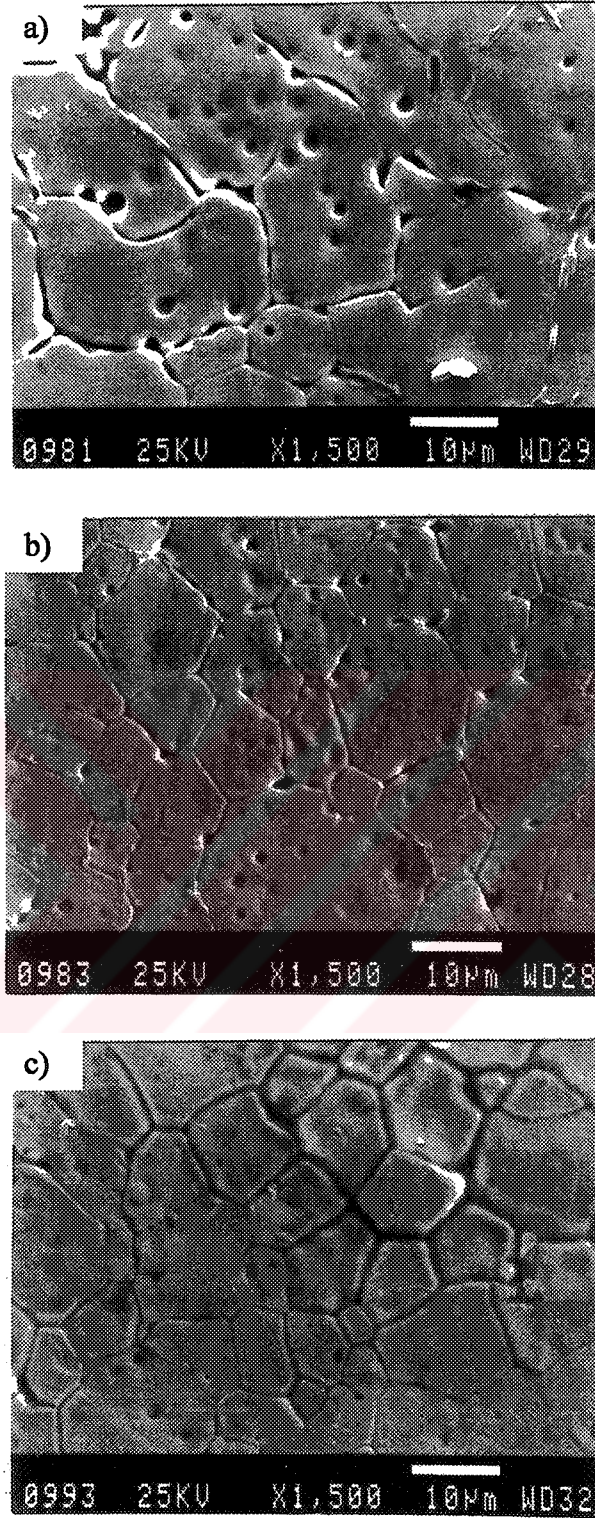
Şekil 4.7 Katkısız ve katkılı 8Y-CSZ numunelerin 1300 °C tavlama sıcaklığında 66,5 saat beklemesi suretiyle oluşan tane büyümesi mikroyapılarının SEM’deki görüntüsü. a) katkısız 8Y-CSZ, b) ağırlıkça %1 Al_2O_3 katkılı 8Y-CSZ ve c) ağırlıkça %1 SiO_2 katkılı 8Y-CSZ



Şekil 4.8 Katkısız ve katkılı 8Y-CSZ numunelerin 1400 °C tavlama sıcaklığında 10 saat beklemesi suretiyle oluşan tane büyümesi mikroyapılarının SEM’deki görüntüsü. a) katkısız 8Y-CSZ, b) ağırlıkça %1 Al_2O_3 katkılı 8Y-CSZ ve c) ağırlıkça %1 SiO_2 katkılı 8Y-CSZ



Şekil 4.9 Katkısız ve katkılı 8Y-CSZ numunelerin 1400 °C tavlama sıcaklığında 30 saat beklemesi suretiyle oluşan tane büyümesi mikroyapılarının SEM’deki görüntüsü. a) katkısız 8Y-CSZ, b) ağırlıkça %1 Al₂O₃ katkılı 8Y-CSZ ve c) ağırlıkça %1 SiO₂ katkılı 8Y-CSZ



Şekil 4.10 Katkısız ve katkılı 8Y-CSZ numunelerin 1400 °C tavlama sıcaklığında 66,5 saat bekleme süresiyle oluşan tane büyümesi mikroyapılarının SEM’deki görüntüsü. a) katkısız 8Y-CSZ, b) ağırlıkça %1 Al_2O_3 katkılı 8Y-CSZ ve c) ağırlıkça %1 SiO_2 katkılı 8Y-CSZ

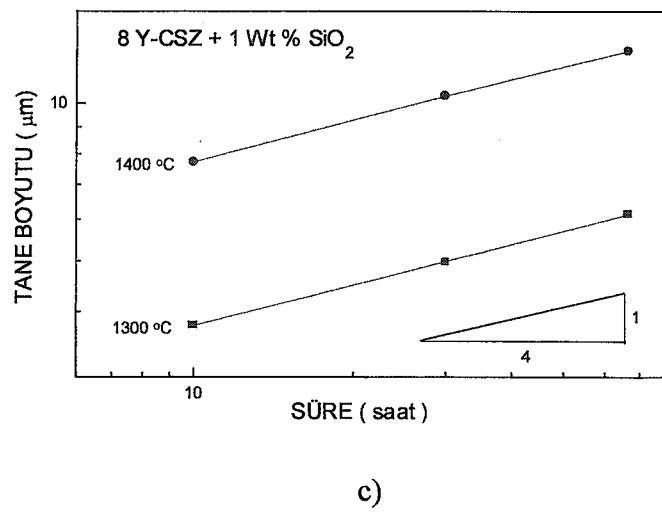
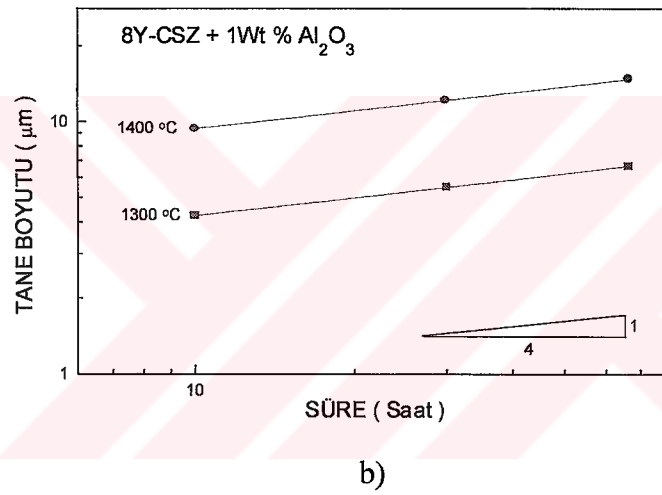
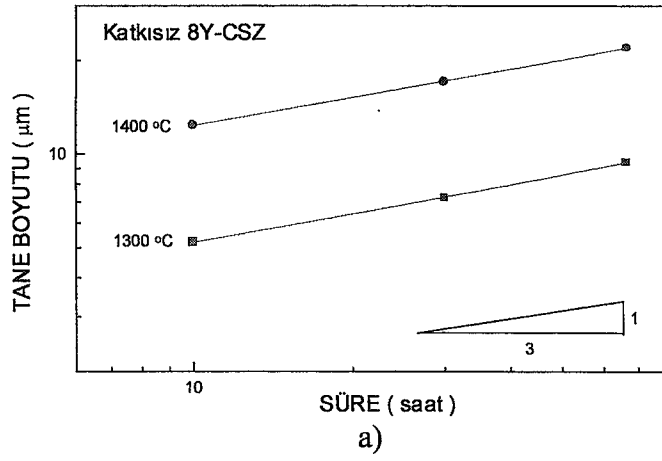
Şekiller incelendiğinde tane büyümesi artan tavlama sıcaklığı ve bekleme süresiyle artmaktadır. Tane büyümesi en şiddetli olarak katkısız 8Y-CSZ' de ve en az şiddet de ise SiO₂ katkılı 8Y-CSZ' de meydana gelmiştir.

Tane büyüme kinetiği aşağıdaki formüller kullanılarak belirlenebilir.

$$D^n - D_0^n = K.t \quad (4.2)$$

$$K = K_0 \cdot \exp(-Q / R.T) \quad (4.3)$$

Burada; D, t süresindeki tane boyutu, D₀; başlangıç tane boyutu, n; tane büyüme üssü, K; tane sınırına ve sıcaklığa bağlı kinetik sabit, K₀; sıcaklığa bağlı olmayan sabit ve Q, R, T ise sırasıyla aktivasyon enerji, gaz sabiti ve mutlak sıcaklıktır. Yukarıdaki formüller kullanılarak tane büyüme üssü (n), ln D-ln t grafiğinin çizilmesi ve ortaya çıkan eğrinin eğiminin tersinin alınmasıyla hesaplanır (1 / n). Tane büyümesi için gerekli aktivasyon enerji Q, ln ((Dⁿ - D₀ⁿ) / t) -1 / T grafiğinin çizilmesi ve ortaya çıkan eğrinin eğiminden hesap edilir. Dⁿ.α t eşitliği kullanılarak belirlenen “n” değerleri 8Y-CSZ için 3, α-Al₂O₃ ve SiO₂ katkılı 8Y-CSZ' ler için 4' dür (Şekil 4.11).



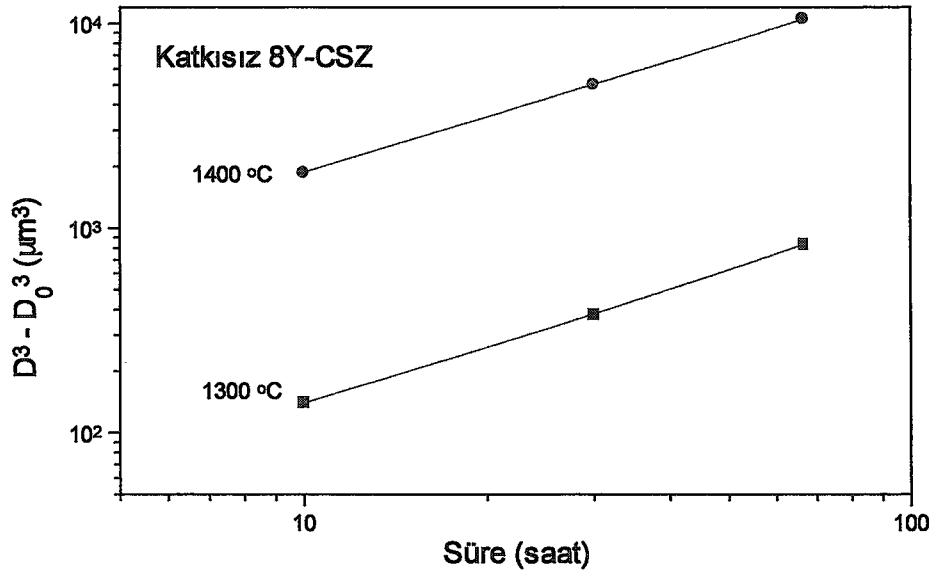
Şekil 4.11 1300 ve 1400 °C sıcaklıklarda değişik bekleme sürelerinde tavlanan katkısız ve katkılı 8Y-CSZ numunelerinin “n” değerleri a) katkısız 8Y-CSZ, b) ağırlıkça %1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ katkılı 8Y-CSZ ve c) ağırlıkça %1 SiO_2 katkılı 8Y-CSZ

Tane büyüme üssü “n” numunelerin mikroyapısına bağlıdır ve bu değer tane sınırı göçü esnasında hız limitleyen basamağa bağımlı olarak 1 ile 4 sayıları arasında bir değer alır. Normal tane büyümesi “n” ’ in 2 olduğu parabolik bir ilişkiyi sergiler ve genellikle bu değer yüksek sıcaklıklarda tek fazlı sistemlerde görülür. Katkısız 8Y-CSZ için elde edilen “n” değeri 3 muhtemelen tane büyümesinin impürite çekmesi (solute drag veya impurite drag) tarafından kontrol edildiğini gösterir. “n” ‘ in 3 olduğu durum aynı zamanda 3 mol yitriya ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonyada da gözlenmiştir. “n” ‘ in 4 olduğu α -Al₂O₃ ve SiO₂ katkılı 8Y-CSZ’ lerde tane büyüme hızı, tane sınırı difüzyonu mekanizması tarafından kontrol edilir. Değişik araştırmacılar tarafından bulunan “n” değerleri ve aktivasyon enerji değerleri Çizelge 4.1’ de verilmiştir.

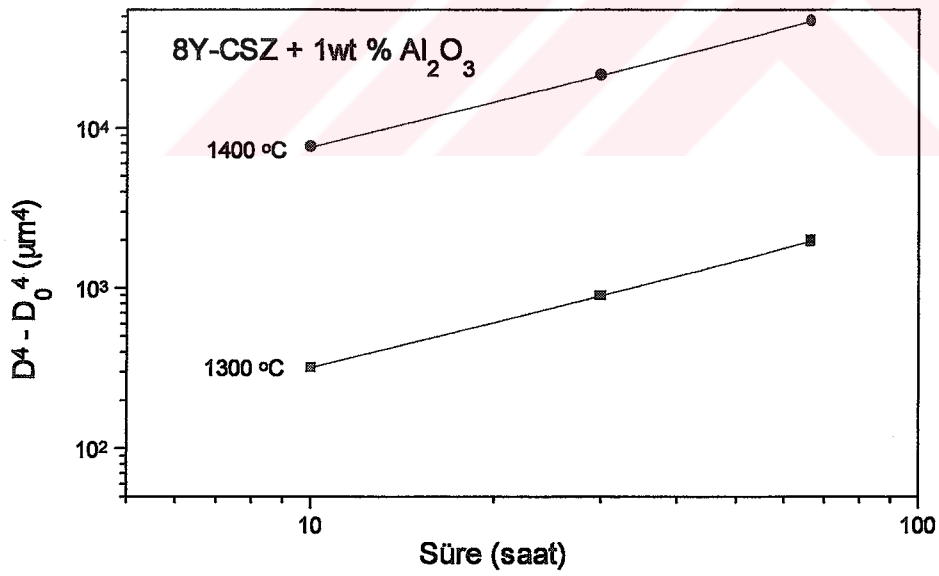
Çizelge 4.1 Yapılan çalışmada ve değişik araştırmacılar tarafından bulunan “n” ve “Q” değerleri

Araştırmacı	Malzeme	Tane büyüme üssü (n)	Aktivasyon enerji (kj / mol) (Q)
Yapılan çalışma	8Y-CSZ	3	298
Yapılan çalışma	α -Al ₂ O ₃	4	361
Yapılan çalışma	SiO ₂	4	382
Sharif ve diğerleri [54]	8Y-CSZ	3	398
Sharif ve diğerleri [54]	8Y-CSZ + BS	4	443
Yoshiziwa ve Sakuma [55]	8Y-CSZ	2	-
Lee ve Chen [4]	8Y-CSZ	2	289
Lee ve Chen [4]	2Y-TZP	2	440
Nieh [56]	Y-TZP	3	580

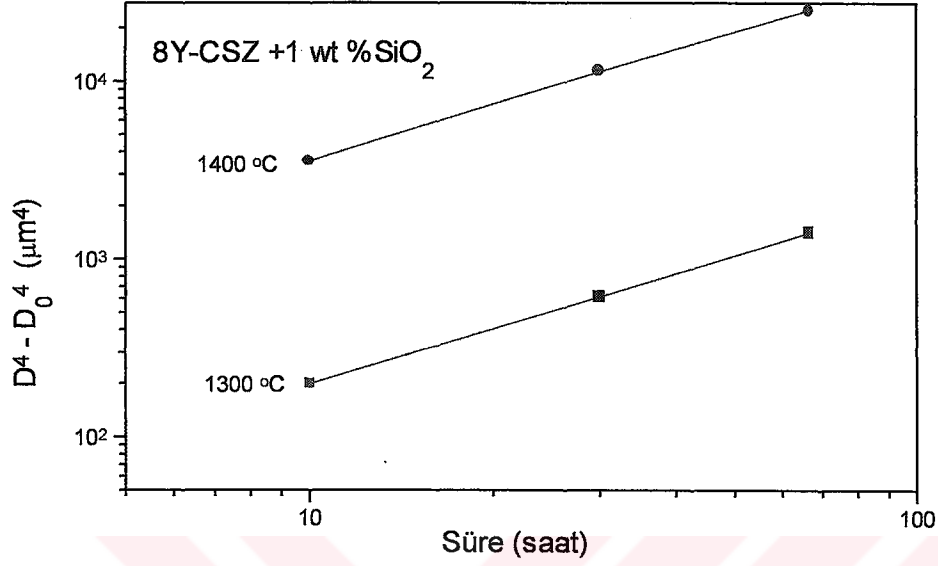
Tane büyüme kinetiği “k” değerleri, “n” değerlerini 4.2 nolu formülde yerine koyup elde edilen doğrunun eğiminden bulundu (Şekil 4.12-4.14).



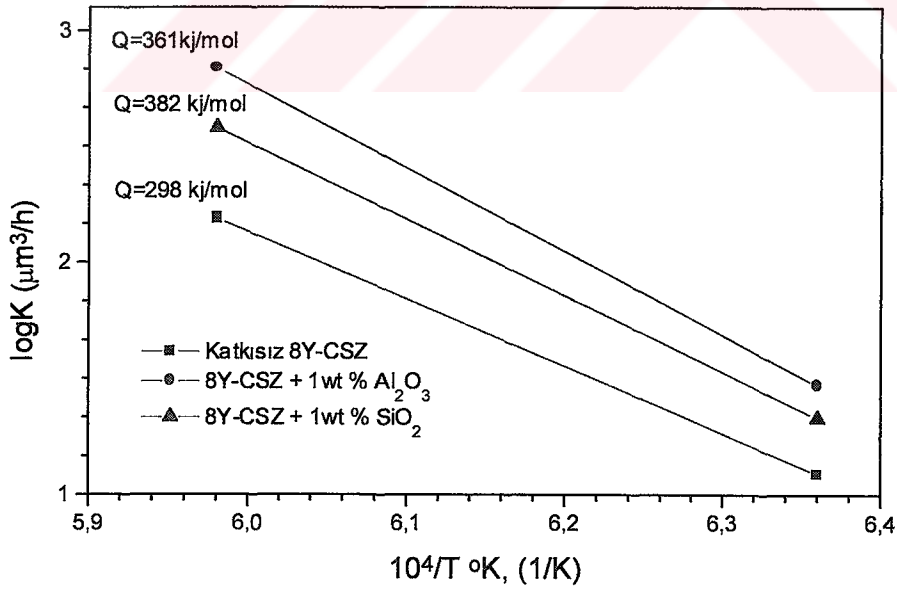
Şekil 4.12 Katkısız 8Y-CSZ için tane büyümesi kinetiği (k)



Şekil 4.13 Ağırlıkça %1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ katkılı 8Y-CSZ için tane büyümesi kinetiği (k)



Şekil 4.14 Ağırlıkça %1 SiO₂ katkılı 8Y-CSZ için tane büyümesi kinetiği (k)



Şekil 4.15 Katkılı ve katkısız 8Y-CSZ' deki aktivasyon enerji değerleri (Q)

Elde edilen sonuçlara göre “k” değeri katkısız 8Y-CSZ için en yüksek, α -Al₂O₃ ve SiO₂ katkılı 8Y-CSZ’ ler için en düşük değerdedir. Tane büyümesi için gerekli olan aktivasyon enerji (Q), tane büyüme kinetiği “k” ve mutlak sıcaklığın tersi (1/T) değerlerini kullanarak çizilen grafiklerdeki doğruların eğimlerinden bulundu. Şekil 4.14’ deki grafikten görüldüğü gibi katkısız 8Y-CSZ’ deki aktivasyon enerji 298 kJ/mol, α -Al₂O₃ katkılı 8Y-CSZ’ deki 361 kJ/mol ve SiO₂ katkılı 8Y-CSZ’ de 382 kJ/mol’ dur. Sonuçlardan görüleceği gibi SiO₂ katkılı 8Y-CSZ’ deki aktivasyon enerji katkısız 8Y-CSZ’ deki aktivasyon enerjiden daha yüksektir. SiO₂ katkılı 8Y-CSZ’ deki yüksek aktivasyon enerjisi, bu malzemedeki tane büyümesinin katkısız 8Y-CSZ ve α -Al₂O₃ katkılı 8Y-CSZ’ ye göre düşük olmasına bağlanabilir. Benzer sonuçlar Nieh ve diğerlerinin [55] çalışmasında da görülmüştür. Bu çalışmada; %3 mol yitriya ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonyada (Y-TZP) tane büyümesi için gerekli aktivasyon enerjisi 580 kJ/mol, 8Y-CSZ için bu değer 398 kJ/mol olarak bulunmuştur. Onlar aktivasyon enerjilerindeki bu farklılığı 8Y-CSZ’ deki aşırı tane büyümesine (8Y-CSZ’ deki tane büyümesi Y-TZP’ den 30 ile 250 kat daha fazladır) ve buna bağlı olarak yüksek tane sınırı ve hareketliliğine bağlamışlardır.

Yukarıdaki sonuçlar dikkate alındığında şu genel sonuçlar çıkarılabilir. Bölüm 5.2’ de çözünebilirlik kısmında belirtildiği gibi, α -Al₂O₃ ve SiO₂’ in 8Y-CSZ içinde çözünürlükleri çok sınırlı olup bu oran ağırlıkça yaklaşık olarak %0,3 civarındadır. Deneylerde katkı oranı hem α -Al₂O₃ ve SiO₂ için ağırlıkça %1 oranında kullanılmıştır. Bu oran her iki katkı elemanının çözünebilirlik limitlerinin üzerinde olduğu için, katkı elemanlarının küçük bir oranı matris içinde çözülmüş diğerleri ise de tercihli olarak tane sınırlarına ve granüller arasına çökelmiştir. Al⁺³ ve Si⁺⁴ iyonlarının tane sınırlarına ve granüller arasına çökmesine çözen ve çözünen iyonların arasındaki boyut uyumsuzluğundan kaynaklanan gerilim enerji azalması (strain energy relaxation) katkıda bulunmuştur. SiO₂ katkılı 8Y-CSZ’ lerde granüller arasına çökelen camı faz homojen olarak granüller arasında dağıldığı ve onları tam olarak ıslattığı için üniform dağılmış ve eşit kesilmiş bir tane yapısı ortaya çıkmıştır. Fakat α -Al₂O₃ katkılı 8Y-CSZ’ lerde katkı elemanı tane sınırlarında homojen olarak

dağılmadığından tane büyümesi tam olarak her yerde engellenememiş ve böylece tanelerde çift faz yapılı bir dağılım görülmüştür.

SiO_2 yüksek sıcaklıklarda yüksek viskoziteye ve düşük difüzyiviteye sahiptir. Böylece SiO_2 , 8Y-CSZ granülleri arasında çökelir, madde transferini limitler ve böylece daha yavaş tane büyümesi meydana gelir. Ayrıca granüller arası fazlar, granüllerin birbirleri ile bağlanmasında da çok etkilidir. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kristalleşen bir faz olarak tane sınırlarına çökelir ve bu şekilde tane büyümesini engeller. Fakat $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ' in tane büyümesini engelleme etkisi SiO_2 kadar değildir. Buda $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ' in tane sınırlarına homojen olarak dağılmamasından kaynaklanır. Katkılı 8Y-CSZ' deki tane büyümesini engelleyen mekanizma impürite-çözelti çekmesi (impurity / solute drag) mekanizması ile açıklanabilir. Çekme etkisi, impüritelerin boyut ve yük farklılıklarından dolayı tane sınırlarına çökmesinden kaynaklanır. Tane sınırı impürite bulutundan ayrıldığı zaman sistemin serbest enerjisi artar. Böylece tane sınırı itici gücü azaltarak ve tane büyümesini engelleyerek impüriteler bulutunu çeker.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

- 1) Slip döküm yöntemiyle numuneler kısa sürede düşük maliyette hassas, sağlam ve hatasız üretildi. Slip döküm işleminde ağırlıkça %70 toz oranına sahip kompozisyonların kolayca dökülebildiği, fakat bu oranın üzerindeki değerlerde katı / sıvı oranının yüksek olmasından tozların sıvı çözelti içerisinde tam olarak dağılmadığı gözlemlendi. Ayrıca slip döküm yöntemi ile tozlar sıvı içerisinde tam olarak dağıldığı için aglomerasyon problemi eleme edildi.
- 2) X ışınları kırınım yöntemiyle α -Al₂O₃ ve SiO₂ katkı elemanlarının 8Y-CSZ içerisinde çözünürlükleri ağırlıkça %0,3 oranında olduğu gözlemlendi. α -Al₂O₃ ve SiO₂' in 8Y-CSZ içindeki sınırlı çözünürlükleri onların iyonik yarıçaplarının Zr⁴⁺ in iyonik yarıçapından küçük olması ile ilişkili olduğu ve matris içerisinde sınırlı çözünen α -Al₂O₃ ve SiO₂' in 8Y-CSZ tane sınırlarına çöktüğü sonucuna varıldı.
- 3) SiO₂ katkılı 8Y-CSZ' de %95 lik nispi (relatif) yoğunluğa 1250 °C' de ulaşılmasına rağmen aynı yoğunluğa α -Al₂O₃ katkılı 8Y-CSZ' de 1275 °C' de katkısız 8Y-CSZ' de 1325 °C' de ulaşılmıştır. Düşük çözünürlüğe sahip α -Al₂O₃ ve SiO₂ katkı elemanlarının tane sınırlarına çökmesi ve sinterleme esnasında tane sınırlarında düşük sıcaklık ötektik fazı oluşturması katkılı 8Y-CSZ' lerin düşük sıcaklıklarda yüksek yoğunluklara ulaşmasında etkili olmuştur.
- 4) Katkısız 8Y-CSZ' de sinterleme ve tavlama esnasında aşırı tane büyümesi meydana gelmiş ve α -Al₂O₃ ve SiO₂' in ağırlıkça %1 oranındaki ilavesinin 8Y-CSZ' deki statik tane büyümesi üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar en düşük tane büyümesinin SiO₂ katkılı 8Y-CSZ' de meydana geldiğini göstermiştir.

5.2. Öneriler

- 1) Bu çalışmada; α -Al₂O₃ ve SiO₂ katkı elemanları ağırlıkça %1 oranında kullanıldı. İleri ki çalışmalarda bu katkı elemanlarının değişik oranlarındaki ilavelerinin (örneğin %0,1, %0,5, %2,5, %5 ve %10 oranında) 8Y-CSZ' nin sinterleme ve tane büyümesi üzerine etkileri incelenebilir.
- 2) Bu çalışmada α -Al₂O₃ ve SiO₂ katkı elemanlarının 8Y-CSZ' deki çözünübilirlik, sinterlenebilirlik ve tane büyümesi üzerine etkileri incelenmiştir. İleri ki yapılacak çalışmalarda diğer katkı elemanlarının (örneğin CuO, NiO, MgO, CaO, TiO₂ vb) 8Y-CSZ' nin yukarıdaki belirtilen özellikleri üzerine etkileri incelenebilir.
- 3) Yapılan çalışmada X ışınları kırınım cihazı ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmış elde edilen sonuçlar literatürdeki sonuçlarla karşılaştırılarak genel sonuçlara ulaşılmıştır. Bundan sonraki yapılacak çalışmalarda; katkı elemanlarının tane sınırlarına çökmeleri, oluşan tane sınırı fazlarının miktarı, kalınlığı ve tane sınırı enerjisi ve hareketlilik değerleri Geçirme Elektron Mikroskobu (TEM) ve Enerji Dağılım Spektroskopu (EDS) ile belirlenmelidir.
- 4) Katkılı kübik zirkonyanın süperplastik deformasyon özelliği incelenmelidir.

KAYNAKLAR

1. Wakai, F., Sohoguchi, S., Matsuna, Y., 1986, Superplasticity of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals, **Advanced Ceramic Materials**, 1 (3), 259.
2. Conon, W.R., Rhades, W.H., Hever, A.H., 1980, **Journal American Ceramic Socceity** [63], 46-53.
3. Yoon ,C.K., Chen, W.I., 1990, **Journal American Ceramic Socceity**, 73, 1555
4. Lee, I.G., Chen, I.W., 1988, Sintering and grain growth in tetragonal and cubic zirconia, **In Sintering**, 87, vol. 1, ed., Somya, S., Yoshimura M., Watanabe, R., Elsevier, London, p.340
5. Geçkinli, E. A., 1992, İleri Teknoloji Malzemeleri, **İst. Tek. Üniv. Matb.**, İstanbul.
6. Subbarao, E. C., 1984, Zirconia, pp. 1-24, **Advanced in ceramics**, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia I I, Heuer A. H., Hobbs L. W. (Editors), **The American Ceramic Socceity Inc.**, Columbus, Ohio.
7. Kınıkoğlu, S., 1992, Mullit-Zirkonya Esaslı Seramik Kompozitlerinin Tepkime Sinterlemesi Yöntemi ile Alümina ve Zirkon Hammaddelerinden Üretilmesi, **Yıl. Tek. Üniv. Fen Bil. Enst. Dok. Tezi**, İstanbul.
8. Gulati, S. T., Helfinstine, J. D., Davis, A. D., 1980, Determination of some useful properties of partially stabilized zirconia and application to extrusion dies, **Journal American Ceramic Socceity**, 59 [2] 211-19.
9. Marmach, M., Servent, D., Hannink, R.H.J., Murray, M.J., Swain, M.V., 1984, Toughened PSZ ceramics-their role as advanced engine compenents, **Metal Powder Report**, pp 7-12.
10. 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 Socceity**, pp 286.
11. Özkan, O. T., Kınıkoğlu, S., Taşar, M. S., 1981, Sr-La katkılı Pb(ZrTi)O₃ ve Ca-Pb katkılı BaTiO₃ seramiklerin üretim teknikleri ve özellikleri, **1. Seramik Kongresi**, Ankara.
12. Özkan O. T., Kınıkoğlu S., Taşar M. S., 1984, Piezoelektrik Seramiklerin İmalat Teknolojisinin Geliştirilmesi, **TÜBİTAK Raporu**, Ankara.

13. Özkan, O. T., Kınıkoğlu, S., Taşar, M. S., 1985, Mn-Cr ve Sr-Ni katkılı kurşun zirkonat titanat piezoelektrik seramik yapımı ve özellikleri, 2. Seramik Kongresi, Ankara.
14. Yılmaz, Ş., 2000, YSZ Esaslı Mühendislik Seramiklerinin Enjeksiyon Döküm Yöntemiyle Üretim Süreçlerinin İncelenmesi, İ.T.Ü. Fen Bil. Enst. Yük. Lis. Tezi, İstanbul.
15. Çevik, İ., 1990, Zirkonya Esaslı Seramik Kaplamanın Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Değiştirilmesi, İ.T.Ü. Fen Bil. Enst. Dok. Tezi, İstanbul.
16. Lee, W. E., Rainforth, W. M., 1994, Structurel oxides I I: ZrO₂, pp. 318-387, Ceramic Microstructures, Property control by processing, Chapman and Hall, London.
17. Khachaturyan, A. G., 1983, Theory of structurel transformations in solids, John Wiley and Sons, Newyork.
18. Muddle, B. C., Hannink, R. H. J., 1986, Crystallograpy of the tetragonal to monoclinic transformation in MgO-partially stabilized zirconia, Journal Amrican Ceramic Socceity, 69, No: 7
19. Mccmeeking, R. M., Evans, A.G., 1980, Mechanics of trasformation toughening in brittle materials, Journal American Ceramic Socceity, 63 [5], 242-246.
20. Tekeli, S., Davies, T. J., 2001, Effect of Y₂O₃ content on sinterebility and grain growth in zirconia-based ceramics, Material Science And Engineering A, Vol. 297-1-2, 168-175.
21. Moulson, A. J., Herbert, J.M., 1990, Electroceramics materials, properties, applications, pp. 154, Chapman and Hall, London.
22. Buchanan, R. J., 1990, Ceramic Materials for Electronics, pp. 455, Marcel Dekker Inc., Newyork.
23. Doughty, G. R., Hind, D., 1996, The applications of ion conducting trans tech publications, Key Engineering Materials Vols., 122-124 pp. 145-162, Switzerland.
24. Dell, R. M., Hooper, A., 1978, Oxygen Ion Conductors, Solid Electrolytes General Principles, Characterization, Materials, Applications, Academic Press, Newyork.
25. Badwal, S. P.S., 1994, Ceramic superionic conductors, Materials Science and Technology, vol. 11, pp. 568-627.

26. Ekinici, Ş., 1990, Zirkonyum Dioksit ile Simüle Edilen Uranyum Dioksit Tabletlerinin Tahribatsız Yöntemlerle Karakterizasyonu, İ.T.Ü. Fen Bil. Enst. Dok. Tezi, İstanbul.
27. Scott, M. G., 1975, Phase relations in the zirconia-yttria system, *Journal of Material Science*, 10, 1527-1535.
28. Grain, C. F., 1967, Phase relations in the ZrO_2 -MgO system, *Journal American Ceramic Socceity*, 50 [6], 288-290.
29. Stevens, R., 1986, *Zirconia and Zirconia Ceramics*, Magnesium Electron Ltd., Manchester.
30. Stubican, V. S., Hellman, J. R., 1981, Phase equilibria in some zirconia systems, *Advances in ceramics*, vol. 3: Science and technology of zirconia, 25, Hever A. H. and Hobbs L.W., *The American Ceramic Socceity*.
31. Lenel, F. V., 1980, *Powder Metallurgy Principles and Applications*, pp. 549-559, MPIF Princeton, New Jersey.
32. Tekeli, S., 2001, Mühendislik Seramikleri , G.Ü. Yük. Lis. Ders Not., Ankara.
33. Kınıkoğlu, N. G., 2001, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, *Literatür Yayıncılık Dağıtım Ltd. Şti.*, III. baskı çeviri, İstanbul.
34. Terwilliger, C. D., 1993, *Philosopy Doctorate Thesis*, MIT.
35. Hillert, M., 1965, On the theory of normal and abnormal grain growth, *Acta Metallurgy*, 13, 227-238.
36. Yan, M. F., Cannon, R. M., Bower, H. K., 1977, *Ceramics Microstructures*, Westview Press, Bouldor CO., 76, pp. 276-307,
37. Chan, J. W., 1962, The impurity-drag effect in grain boundary motion, *Acta Metallurgy*, 10, 789-798.
38. Chan J. W., Lücke and Stüwe, 1962, *Recovery and recrystalization of metalls*, Himmel L. (Editor), Gordon and Breach, Newyork.
39. Glaesser, A. M., Bower, H. K., Cannon, R. M., 1986, *Journal American Ceramic Socceity*, 69 [2], 119-25.
40. Brook, R. J., 1968, The impurity-drag effects and grain growth kinetics, *Scripta Metallurgy*, 2, 375-378.
41. Handwerker, C. A., Cannon, R. M., Coble, R. L., 1984, *Advances in ceramics*, *The American Ceramic Socceity*, vol. 10, pp. 619-643.

42. Thompson, C. V., Frost, H. J., Spaepen, F., 1987, *Acta Metallurgy*, 35 [4], 887.
43. Srolovitz, D. J., Grest, G. S., Anderson, M. P., 1985, *Acta Metallurgy*, 33, 2233.
44. Pupieh, M., Riley, G. N., 1986, Effect of intergranular glass films on the electrical conductivity of 3Y-TZP, **American Superconductor Corporation**.
45. Greenwood, G. W., 1956, *Acta Metallurgy*, 4, 243-248.
46. Lifshitz J. M., Slyozov V. V., 1961, The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, *Journal Physics Chemical Solids*, 19 (1), 35-40.
47. White, J., 1973, **Materials Science Research**, Plenum Publishing Corporation New York, vol.6, p.81
48. Xue, L. A. and Chan, Wei I., 1990, *Journal American Ceramic Socceity*, 73, pp. 3518-3521.
49. Fischer, G. R., Monfirda, L. J., Nally, R. N., Doman, R. C., 1981, The eutectic and liqidus in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system, *Journal of Material Science*, 16, 3447-3451.
50. Buttermann, W. C., Foster, W. R., 1967, Zircon stability and the $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ phase diagram, *American Mineral*, 52, 880-885.
51. Hume-Rothery, W., Royner, G. V., 1956, The structure of metals and alloys, **The Institute of Metals**, London.
52. Ikuhara ,Y., Yomomato, T., Kuwobara, A., Yoshida, H., Sakuma, T., 2001, *Science and Technology of Advanced Materials*, [2], 411-424.
53. Kajihara, K., Yoshizowa Y., Sakuma T., 1993, *Scripta Metallurgy Materials*, [28], 559-562.
54. Sharif, A. A., Imamura, P. H., Mitchell, T. E., Mecartney, M. L., 1998, Control of grain growth using intergranular silicate phases in cubic yttria stabilized zirconia, *Acta Materials*, Vol. 46, No: 11, pp. 3863-3872.
55. Yoshizawa, Y. I., Sakuma, T., 1989, Evolution of microstructure and grain growth in $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ alloys, *ISIJ int.*, 29 (9), 746-52.
56. Nieh, T. G., Tomasello, C. M., Wadsworth, J., 1990, in **Superplasticity in Metals, Ceramics and Intermetallics**, Vol. 196 ed., Mayo, M. J., Kobayashi, M., Wadsworth, J., MRS., San Francisco, California, p. 343.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Mersin' de doğdu. İlk ve Orta öğrenimini Mersin Mobil Ortaokulunda, Lise öğrenimini Mersin Atatürk Endüstri Meslek Lisesinde tamamladı. 1994-1995 öğrenim yılında Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Öğretmenliği bölümüne girdi ve 1999 yılında buradan mezun oldu. 2000 yılında Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi Bölümünde Yüksek Lisans Eğitimine başladı. 1999-2000 eğitim ve öğretim yılında Kocaeli / Gebze Endüstri Meslek Lisesinde öğretmenlik görevine başladı ve halen Gebze Endüstri Meslek Lisesinde öğretmenlik görevine devam etmektedir.

**T.C. YÖRSEKİ ÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**