

**ZrO₂-CaO-MgO ESASLI OKSİJEN SENSÖRLERİNİN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Müh. Erdem KAZCI
506981120**

104120

104120

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11 Haziran 2001
Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Haziran 2001**

Tez Danışmanı :

Prof.Dr. Okan ADDEMİR

Diğer Jüri Üyeleri

Prof.Dr. E. Sabri KAYALI

Prof.Dr. Arif Nihat GÜLLÜOĞLU (M.Ü.)

HAZİRAN 2001

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin yönetimini üstlenen, maddi ve manevi her türlü desteğini eksik etmeyerek çalışmalarımın tamamlanmasını sağlayan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Okan ADDEMİR' e şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımın her anında değerli fikir ve tecrübeleri ile beni yönlendiren, maddi ve manevi her türlü teşvik ve fedakarlıkta bulunan ve bana bilimsel çalışma yanında sanayi tecrübesi de kazandıran çok değerli sayın Yük. Müh. Tahsin BOYRAZ' a en kalbi duygularıyla teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımın bir bölümü, Karakaşlar Seramik Sanayiinde gerçekleştirilmiştir. Çalışma süresince her türlü teşvik ve fedakarlığı esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Yılmaz KARAKAŞ' a ve teknisyen Ahmet Kerim KOÇ' a teşekkür ederim.

X-Işınları çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen sayın Yrd. Doç. Dr. Sedat ALKOY' a teşekkür ederim.

SEM ve BET analizlerinde yardımlarını gördüğüm teknisyenlerimiz Hüseyin SEZER ve Nevzat ATAĞ' a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarında zaman zaman bana yardımcı olan arkadaşım Hasan GÖKÇE' ye teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarında kullandığım enjeksiyon kalıp Gülsan Cam İşleme Şirketi tarafından yapılmıştır. Gösterdikleri yakın ilgiden ve sağladıkları imkanlardan dolayı yönetim kurulu üyesi sayın Muharrem SAMANCI ve Mehmet YEŞİLGÜL' e teşekkür ederim.

Yüksek lisans bursiyeri olarak çalışmalarına maddi destek veren TÜBİTAK-Bilim Adamı Yetiştirme Kurumu, Münir Birsal Vakfı yetkililerine teşekkür ederim.

Son olarak, tahsil hayatımın başlangıcından bugüne kadar benden maddi ve manevi destek ve ilgilerini esirgemeyen, ailemi; şükran ve minnet duygularıyla anmayı bir borç bilirim.

Haziran 2001

Erdem KAZCI

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
SEMBOL LİSTESİ	xii
ÖZET	xiv
SUMMARY	xvi
1. GİRİŞ	1
2. SENSÖRLER	3
2.1. Giriş	3
2.2. Sensör Sistemi	3
2.3. Sensörlerin Sınıflandırılması	5
2.3.1. Çalışma Prensiplerine Göre	5
2.3.2. Sinyal Şekillerine Göre	6
2.3.3. Kullanılan Malzemeye Göre	10
2.3.4. Kullanılan Üretim Teknolojisine Göre	10
2.4. Sensörlerin Karakteristik Özellikleri	11
2.4.1. Seçicilik	11
2.4.2. Duyarlılık	12
2.4.3. İşlem Sınırı	12
2.4.4. Dayanıklılık	12
2.4.5. Tepki Verme Hızı	12
2.4.6. Süreklilik ve Ömür	13
3. ZrO ₂ ESASLI SERAMİKLER	14
3.1. Giriş	14
3.2. ZrO ₂ Kullanım Alanları	15
3.3. ZrO ₂ 'nin Kristal Kimyası	16
3.3.1. Kübik ZrO ₂	17
3.3.2. Tetragonal ZrO ₂	18
3.3.3. Monoklinik ZrO ₂	18
3.4. ZrO ₂ 'de Faz Dönüşümleri	18
3.5. Seramik Malzemelerde Dönüşüm Toklaşması	19
3.6. ZrO ₂ 'de Dönüşüm Toklaşması	20
3.7. ZrO ₂ 'nin Stabilizasyonu	21
3.7.1. ZrO ₂ Mikroyapıları	23
3.7.2. İkili ZrO ₂ Sistemleri	26
3.7.2.1. ZrO ₂ -MgO Sistemi	26
3.7.2.2. ZrO ₂ -CaO Sistemleri	27
3.7.2.3. ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ Sistemleri	28
3.7.3. ZrO ₂ -CaO-MgO Üçlü Sistemleri	29

3.8. Kısmen Stabilize ZrO₂	30
3.8.1. Kısmen Stabilize ZrO ₂ Üretimi	31
3.8.2. Kısmen Stabilize ZrO ₂ 'nin Özellikleri	34
3.9. Katı Elektrolit Olarak ZrO₂	35
4. OKSİJEN SENSÖRLERİ	37
4.1. Giriş	37
4.2. Oksijen Sensörlerinin Fizikokimyası	37
4.2.1. Oksijen Konsantrasyon Hücresi ve Nerst Denklemi	38
4.2.2. Katı Elektrolitler	40
4.2.3. ZrO ₂ Esaslı Oksijen İyon İletkenleri	41
4.2.4. Oksijen Referans Elektrotları	43
4.3. Oksijen Sensörlerinin Dizaynı	44
4.4. Oksijen Sensörlerinin Üretimi	46
4.5. Oksijen Sensörlerinin Uygulama Alanları	49
4.5.1. Oksijen Sensörleri ile Sıvı Çelik Analizi	50
4.5.1.1. Demir Çelik Üretiminde Oksijen Sensör Uygulamaları	51
4.5.1.2. Pota Metalurjisi' nde Oksijen Ölçümü	53
5. SERAMİKLERİN ŞEKİLLENDİRME YÖNTEMLERİ	55
5.1. Kuru Yöntem ile Şekillendirme	55
5.2. İzostatik Presleme	56
5.2.1. Soğuk İzostatik Presleme	56
5.2.2. Sıcak İzostatik Presleme (HIP)	56
5.3. Yaş Yöntem ile Şekillendirme	57
5.4. Enjeksiyon Kalıplama Yöntemi	58
5.4.1. Seramik Tozları	59
5.4.2. Bağlayıcılar ve Diğer Katkılar	60
5.4.3. Karıştırma	61
5.4.4. Enjeksiyon Kalıplama Yönteminin Safhaları	62
5.4.5. Bağlayıcı Giderme Yöntem ve Mekanizmaları	63
5.4.5.1. Kılcal Çekim Mekanizması ile Bağlayıcı Giderme İşlemi	65
5.4.6. Sinterleme	66
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	67
6.1. Kullanılan Hammaddeler	67
6.1.1. Seramik Tozları	67
6.1.2. Bağlayıcı Sistemi	69
6.2. Karışım Hazırlama	69
6.3. Enjeksiyon Kalıplama	71
6.4. Bağlayıcı Giderme	73
6.5. Sinterleme ve Yaşlandırma	74
6.6. Karakterizasyon	76
6.6.1. Yüzey Alan Ölçümü	76
6.6.2. Tane Boyut Dağılımı	76
6.6.3. Bağlayıcı Giderme Çalışması	76
6.6.4. X-Işınları Difraksiyon Analizi	77
6.6.5. Yoğunluk Ölçümü	77
6.6.6. Lineer Büzülme Ölçümü	78
6.6.7. Mikroyapı Analizi	78
6.6.7.1. Numune Hazırlama	79

7. DENEYSEL SONUÇLAR	81
7.1. Seramik Tozlarının Özellikleri	81
7.1.1. Tane Boyutu, Dağılımı ve Şekli	81
7.1.2. BET Analizi	82
7.2. Enjeksiyon Kalıplama	82
7.3. Yoğunluk Ölçümü	83
7.4. Bağlayıcı Giderme	84
7.4.1. Kılcal Çekim Mekanizması ile Bağlayıcı Giderme Kinetiği	84
7.5. Sinterleme ve Yaşlandırma	87
7.5.1. Faz Analizi	88
7.5.2. Lineer Büzülme Ölçümü	90
7.5.3. Mikroyapı İncelenmesi	90
7.5.3.1. Kullanılan Tozların Mikroyapısı	90
7.5.3.2. Sinterleme ve Yaşlandırması Yapılmış Numunelerin Mikroyapısının İncelenmesi	92
8. SONUÇLAR	98
KAYNAKLAR	99
EKLER	105
ÖZGEÇMİŞ	107

KISALTMALAR

ZrO ₂	:Zirkonyumdioksit
NiO	:Nikel oksit
CoO	:Kobalt oksit
FeO	:Demir oksit
MnO	:Mangan oksit
BaTiO ₃	:Baryum titanat
Pt	:Platin
Al ₂ O ₃	:Aluminyum oksit
CaO	:Kalsiyum oksit
MgO	:Magnezyum oksit
Y ₂ O ₃	:Yitriyum oksit
LiCl	:Lityum klorür
ZnO	:Çinko oksit
Li ₂ O	:Lityum oksit
TiO ₂	:Titanyum dioksit
SrTiO ₃	:Stronsiyum titanat
LiNbO ₃	:Lityum niyobat
PbTiO ₃	:Kurşun titanat
PbZrO ₃	:Kurşun zirkonat
HfO ₂	:Hafniyum oksit
ThO ₂	:Toryum oksit
CeO ₂	:Seryum oksit
Sc ₂ O ₃	:Skandiyum oksit
Yb ₂ O ₃	:Yiterbiyum oksit
PdO	:Paladyum oksit
Bi ₂ O ₃	:Bizmut oksit
Cr	:Krom
Cr ₂ O ₃	:Krom oksit
SiO ₂	:Silisyum dioksit
Mo	:Molibden
EMK	:Elektromotor kuvveti
BOF	:Bazik oksijen fırını
EAF	:Elektrik ark fırını
CO	:Karbon monoksit
CO ₂	:Karbon dioksit
O	:Oksijen
C	:Karbon
Al	:Aluminyum
P	:Fosfor
Mn	:Mangan
S	:Kükürt
Si	:Silisyum

Ar	:Argon
Cu	:Bakır
Mg	:Magnezyum
m	:Monoklinik ZrO ₂
t	:Tetragonal ZrO ₂
k	:Kübik ZrO ₂
CaF ₂	:Kalsiyum florür
TSZ	:Tamamen stabilize edilmiş zirkonya
KSZ	:Kısmi stabilize edilmiş zirkonya
TZP	:Tetragonal zirkonya polikristali
MO	:Metal oksit
AZY	:Az yaşlandırma
OPY	:Optimum yaşlandırma
AŞY	:Aşırı yaşlandırma
RY	:Relatif yoğunluk
SEM	:Taramalı elektron mikroskobu
EDS	:Enerji dağılım spektrometresi
BEI	:Geri saçılım elektron görüntüsü
SEI	:İkincil elektron görüntüsü
Au	:Altın
Ag	:Gümüş
SiC	:Silisyum karbür
Rh	:Rodyum



TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Sinyal formuna göre sensörlerin sınıflandırılması.....	9
Tablo 2.2. İnsan duyularının sınıflandırılması	9
Tablo 2.3. Bazı yaygın aktuatorların sınıflandırılması	10
Tablo 3.1. ZrO ₂ ve HfO ₂ içeren mineraller (% ağırlıkça)	14
Tablo 3.2. ZrO ₂ polimorfların latis parametreleri	17
Tablo 3.3. ZrO ₂ ' ya yapılan bazı ilavelerin katyon iyon yarıçapları	22
Tablo 3.4. Farklı KSZ seramiklerin mekanik	34
Tablo 3.5. ZrO ₂ alaşımlarının katı elektrolit olarak kullanıldığı elektriksel uygulamalar	36
Tablo 4.1. Katı elektrolitlerin yük taşıyıcı iyon esas alınarak yapılan sınıflandırılması.....	41
Tablo 5.1. Enjeksiyon kalıpta şekillendirme ve işleme etki eden faktörler.....	59
Tablo 5.2. Seramik enjeksiyon kalıplamasında kullanılmakta olan bağlayıcılar, plastikleştiriciler ve yağlayıcılar	61
Tablo 6.1. Seramik tozlarının kimyasal bileşimi	69
Tablo 6.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan Mg-Ca-KSZ bileşimleri.....	70
Tablo 6.3. C-15 kodlu sensörlere ait 250 gramlık bir karışım hazırlamak için kullanılan hammaddeler	70
Tablo 6.4. Farklı ZrO ₂ polimorflarına ait JCPDS kart numaraları	77
Tablo 7.1. Toz numunelerin tane boyutları ile % kümülatif değerleri	81
Tablo 7.2. ZrO ₂ , CaO ve MgO tozlarının yüzey alanı ölçümleri	82
Tablo 7.3. Farklı kimyasal bileşime sahip sensör parçaların yoğunluk değerleri	83
Tablo 7.4. Farklı sıcaklıklarda farklı süreler için parçalardan giderilen bağlayıcı miktarının değişimi	84
Tablo 7.5. Üretilen sensörlerde meydana gelen boyut küçülmeleri	90

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Endüstriyel proseslerde, makinelerde, cihazlarda otomatik kontrolü sağlayan sensörlerin fonksiyonu	4
Şekil 2.2 : Bir ölçüm sisteminin fonksiyonel blok diyagramı	5
Şekil 2.3 : Ölçüm veya bilgi proses sistemini basit bileşenleri	5
Şekil 2.4 : Kimyasal sensörlerin sınıflandırılması	7
Şekil 2.5 : Fiziksel sensörlerin sınıflandırılması	8
Şekil 3.1 : Saf ZrO_2 'nin sıcaklık basınç faz diyagramı	16
Şekil 3.2 : 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 ...	17
Şekil 3.3 : ZrO_2 'da t-m faz dönüşümünün şematik gösterilişi	21
Şekil 3.4 : Üç farklı mikroyapıya sahip ZrO_2 alaşımının üretim şekillerini gösteren şematik ZrO_2 metal oksit ikili faz denge diyagramı	23
Şekil 3.5 : a) TSZ tipi ZrO_2 alaşımına ait mikroyapının şematik olarak b) KSZ tipi ZrO_2 alaşımına ait mikroyapının şematik gösterilişi c) TZP tipi ZrO_2 alaşımına ait mikroyapının şematik gösterilişi	25
Şekil 3.6 : $ZrO_2 - MgO$ sistemine ait faz denge diyagramı	27
Şekil 3.7 : $ZrO_2 - CaO$ sistemine ait faz denge diyagramı	28
Şekil 3.8 : $ZrO_2 - Y_2O_3$ sistemine ait faz denge diyagramı	29
Şekil 3.9 : $ZrO_2 - CaO - MgO$ üçlü sistemine ait faz denge diyagramı	30
Şekil 3.10 : KSZ üretiminde kullanılan $ZrO_2 - MO$ faz denge diyagramının şematik gösterilişi	32
Şekil 3.11 : Yaşlandırma işlem sürelerine bağlı olarak t- ZrO_2 çökelti boyutlarının ve dağılımlarının değişimi	34
Şekil 4.1 : Bir oksijen konsantrasyon hücresinin şematik gösterilişi	38
Şekil 4.2 : $ZrO_2 - MgO$ katı çözeltisinin florit tipi yapısı	42
Şekil 4.3 : Farklı oksijen sensör dizaynları	45
Şekil 4.4 : Plug tipi ticari bir oksijen sensörünün şematik gösterilişi	46
Şekil 4.5 : Katı elektrolit amaçlı bir ZrO_2 üretiminin akış şeması ...	47
Şekil 4.6 : Otomatik kontrol için bir oksijen sensör fonksiyonunun şematik gösterilişi	49
Şekil 4.7 : Otomatik kontrol için bir oksijen sensör fonksiyonunun şematik gösterilişi.....	52

Şekil 4.8	: Tamamen veya kısmen söndürülmüş çeliklerde çözünür Al miktarını kontrol etmek için geliştirilmiş bilgisayar sistemi	53
Şekil 5.1	: Toz presleme işlem kademeleri	55
Şekil 5.2	: İzostatik pres örneği	56
Şekil 5.3	: Yaş yöntem ile şekillendirme kademeleri işlem kademeleri	57
Şekil 5.4	: Enjeksiyon kalıplama prosesinin şematik gösterilişi ...	58
Şekil 5.5	: Günümüzde enjeksiyon kalıplama işleminde kullanılan bağlayıcı giderme yöntemleri	63
Şekil 5.6	: Kılcal çekim kuvvetleri ile bağlayıcı alınması mekanizmasının şematik görünüşü	65
Şekil 6.1	: Deneysel çalışmalara ait akım şeması	68
Şekil 6.2	: Karışım hazırlama işleminin akım şeması	71
Şekil 6.3	: Manual pistonlu enjeksiyon makinesi	72
Şekil 6.4	: SFL advanced high temperature and enviromental systems marka fırın	74
Şekil 6.5	: Naberthem marka fırın	75
Şekil 6.6	: Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	78
Şekil 6.7	: Karbon kaplama cihazı	79
Şekil 7.1	: Enjeksiyon kalıp ile üretilen sensörler	83
Şekil 7.2	: a) 1 saat' te yapılan sıcaklığa göre giderilen % bağlayıcı oranı	85
	b) 3 saat' te yapılan sıcaklığa göre giderilen % bağlayıcı oranı.....	
	c) 5 saat' te yapılan sıcaklığa göre giderilen % bağlayıcı oranı	
Şekil 7.3	: 10 saat' te yapılan sıcaklığa göre giderilen % bağlayıcı oranı.....	86
Şekil 7.4	: a) 120 °C' de yapılan bağlayıcı giderme işleminde süreye göre giderilen % bağlayıcı oranı	86
	b) 120 °C' de yapılan bağlayıcı giderme işleminde süreye göre giderilen % bağlayıcı oranı	
Şekil 7.5	: 180 °C' de yapılan bağlayıcı giderme işleminde süreye göre giderilen % bağlayıcı oranı.....	87
Şekil 7.6	: 120, 150 ve 180°C' de yapılan bağlayıcı giderme işleminde süreye göre giderilen % bağlayıcı oranı.....	87
Şekil 7.7	: Sensörlerin sinterlenmesi	88
Şekil 7.8	: Sinterleme sonrası C-85 kodlu numunenin X-ışınları paterni	89
Şekil 7.9	: ZrO ₂ tozunun ikincil elektron SEM görüntüsü	90
Şekil 7.10	: CaO tozunun ikincil elektron SEM görüntüsü	91
Şekil 7.11	: MgO tozunun ikincil elektron SEM görüntüsü	91
Şekil 7.12	: C-0 kodlu numunenin sinterlenip yaşlandırma işleminden sonraki mikroyapısı	92
Şekil 7.13	: C-30 kodlu numunenin sinterlenip yaşlandırma işleminden sonraki mikroyapısı.....	93
Şekil 7.14	: C-50 kodlu numunenin sinterlenip yaşlandırma işleminden sonraki mikroyapısı.....	93

Şekil 7.15 : C-70 kodlu numunenin sinterlenip yaşlandırma işleminden sonraki mikroyapısı.....	94
Şekil 7.16 : C-85 kodlu numunenin sinterlenip yaşlandırma işleminden sonraki mikroyapısı.....	94
Şekil 7.17 : C-85 kodlu numunenin sinterlenip yaşlandırma işleminden sonraki mikroyapısı.....	95
Şekil 7.18 : C-100 kodlu numunenin sinterlenip yaşlandırma işleminden sonraki mikroyapısı.....	95
Şekil 7.19 : C-85 kodlu sensör numunesinin kırık yüzeyinin sinterlenip yaşlandırma işleminden sonraki mikroyapısı.....	96
Şekil 7.20 : C-85 kodlu sensör numunesinin sinterlenip yaşlandırma işleminden sonraki iç yapı yüzey mikroyapısı.....	96
Şekil 7.21 : C-85 kodlu sensör numunesinin sinterlenip yaşlandırma işleminden sonraki dış yüzey mikroyapısı.....	97



SEMBOL LİSTESİ

σ	:Elektrik iletkenliği
E	:Elektriksel potansiyel
x	:Mesafe
Ω	:Ohm
μ	:Mobilité
E	:Birim yük
pO_2	:Oksijen kısmi basıncı
ΔG	:Gibbs serbest enerji değişimi
N	:Elektron sayısı
F	:Faraday sabiti
E	:Elektromotor kuvveti
Zr^{+4}	:Zirkonyum iyonu
Ca^{+2}	:Kalsiyum iyonu
Mg^{+2}	:Magnezyum iyonu
Y^{+3}	:Yttriyum iyonu
V_o^{-2}	:Oksijen boşluğu
T	:Sıcaklık
A_t	:Ekspansiyon terim
E	:Aktivasyon enerjisi
k	:Boltzman sabiti
ppm	:Milyonda bir
$T_{k\phi s}$	:Katı çözelti sıcaklığı
T_{ys}	:Yaşlandırma sıcaklığı
$d_{gerilme}$	:Kritik çökelti boyutu
X_m	:m faz oranı
V_m	:m faz hacim oranı
k_{ϕ}	:Katı çözelti
α	:Termal genleşme katsayısı
Δl	:Uzama miktarı
L_o	:Başlangıç uzunluğu
ΔT	:Sıcaklık farkı
R	:Termal şok direnç parametresi
σ	:Termal gerilme
ν	:Poisson oranı
E_o	:Young modülü
Φ	:Karışımdaki toz hacim konsantrasyonu
d_t	:Teorik toz yoğunluğu
D_b	:Teorik bağlayıcı yoğunluğu
W_t	:Karışımdaki toz miktarı
W_b	:Karışımdaki bağlayıcı miktarı
T	:Bağlayıcı giderme süresi
D_w	:Absorblayıcı toz partiküllerinin yarıçapı

D_c	:Kullanılan seramik toz partiküllerinin yarıçapı
W	:Bağlayıcı-buhar ara yüzey enerjisi
D_h	:Parçanın ham yoğunluğu
V_t	:Karışımdaki toz hacim oranı
V_k	:Karışımın toplam hacmi
W_s	:Bir sensörün ağırlığı
W_b	:Enjeksiyon sonrası her bir sensörde mevcut bağlayıcı miktarı
V_t	:t-ZrO ₂ hacim oranı
V_k	:k-ZrO ₂ hacim oranı
D_{Hg}	:Cıvanın yoğunluğu
S	:Lineer büzülme
δL_{numune}	:Numunenin ölçülmüş fakat düzeltilmemiş genleşmesi
δL_{sistem}	:Ölçüm sisteminin genleşmesi için düzeltme değeri



ZrO₂-CaO-MgO ESASLI OKSİJEN SENSÖRLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Bu çalışmada, Kalsiyum dioksit ve Magnezyum dioksit ile stabilize edilmiş farklı karışımlardaki Zirkonya tozları ile oksijen sensör tüplerinin seramik enjeksiyon kalıplama yöntemi kullanılarak üretimi ve karakterizasyonu incelenmiştir. Kullanıcı bağlayıcı sistemi ise iki bileşenli olup; temel bağlayıcı sistemin hacimce %95'ini meydana getiren parafindir. Arda kalan kısım ise, seramik toz ile polimer bağlayıcı arasındaki ıslatma özellikleri geliştirmek için kullanılan oleik asitten meydana gelmiştir. Karışımlar, hacimce %60 oranında bağlayıcı içeriğine sahip olacak şekilde hazırlanmıştır.

Enjeksiyon kalıplama granüllerinin hazırlanmasında: harmanlama, sıcak karıştırma, katılaştırma ve granülasyon kademelerinden meydana gelen bir yöntem kullanılmıştır. Enjeksiyon kalıplama işlemi, manual pistonlu yatay enjeksiyon makinası kullanılarak 120⁰C'de ve düşük basınçta gerçekleştirilmiş ve bir ucu kapalı tüp şeklinde çok sayıda parça şekillendirilmiştir.

Şekillendirilmiş parçaların bağlayıcı giderme çalışmalarında iki kademeli bir işlem kullanılmıştır. İlk olarak ham parçaların, deneylerde kullanılan ZrO₂ tozu içersine gömülmüş halde bir etüvde 120, 150 ve 180 ⁰C sıcaklıklarda 1, 3, 5 ve 10 saat süreyle tutulması sonucu kılcal çekim mekanizmasıyla kısmen bağlayıcıları giderilmiştir. Arta kalan bağlayıcı ise, toz içersinden çıkarılıp yüzeyleri temizlenmiş parçaların, düşük bir ısıtma hızında 600 ⁰C'ye ısıtılması esnasında kontrollü olarak parça bünyelerinden termal piroliz mekanizmasıyla uzaklaştırılmalarıyla giderilmiştir. Sinterleme işlemi, 1730 ⁰C'de 5 saat olarak gerçekleştirilmiş ve daha sonra sensör tüpleri hızlı bir şekilde oda sıcaklığına soğutulmuştur. Bu tüplerden bir kısmı, yaşlandırma ısı işlemi için 1420 ⁰C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 4 saat tutulmuştur.

Karakterizasyon çalışmaları, enjeksiyon kalıplama prosesinin bütün kademelerini optimize etmek amacıyla çeşitli teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan seramik tozların faz yapısı X- ışınları difraksiyonuyla, tane boyutu lazer difraksiyonuyla, ve tane şekli ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir. Üretilen ham sensör tüplerinin yoğunluk ölçümlerinde, Arşimed prensibi esaslı bir civa yer değiştirme metodu kullanılmıştır. Sinterlenmiş ve yaşlandırılmış sensörlerin yoğunlukları, faz yapıları ve lineer büzülme oranları tespit edilmiştir.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, ana hatlarıyla aşağıdaki gibidir.

1. Oksijen sensör tüplerinin üretiminde seramik enjeksiyon kalıplama yönteminin kullanılabileceği görülmüştür. Bu yöntemle, yoğunluk ve boyut özellikleri birbirinin aynısı çok sayıda parça şekillendirilmiştir.
2. Enjeksiyon kalıplama için homojen bir seramik toz+polimer bağlayıcı karışımı hazırlanmış ve bu karışımda en uygun kalıplama koşulları hacimce %60 oranında bağlayıcı içeren karışım vermiştir.
3. İki kademeli bir bağlayıcı giderme işleminin uygulanmasıyla, parçalara herhangi bir zarar vermeden bağlayıcı giderilmiştir. Kılcal çekim mekanizmasıyla bağlayıcı giderme kademesinde kullanılan ZrO_2 , uygun bir yatak tozundan beklenen özellikleri vermiştir.
4. Çalışma sonunda, enjeksiyon kalıpla ile üretilen sensörler ticari sensör olarak kullanılabilir.



PROCESSING OXYGEN SENSORS WITH ZrO_2 -CaO-MgO AND CHARACTERIZATION

SUMMARY

In present study, Calcia and Magnesia stabilized fine Zirconia powders in various ratios on the properties of injection molding feedstocks, the degree of debinding and sintering were studied. Injection molding process was used to form in the shape of an closed end electrolyte tubes. Particle size of Calcia, Magnesia and Zirconia powders were submicrometer. Binder system was a mixture of paraffin wax as primary binder and oleic acid as surfactant. Paraffin wax / oleic acid ratio was maintained at a value close to 95 / 5 as weight. Typical feedstock contained 40 vol. % ceramic powders, and 60 vol. % binder phases.

A process including steps of blending, hot mixing, solidifying and granulating was used to prepare feedstocks for injection molding. After preparing homogeneous feedstocks, molding was performed using a low press manual plastic injection-molding machine.

A two-step process was used for debinding of green samples. In wicking step by capillary action., samples embedded in same ZrO_2 powder in a copper box were put in an furnace in the 120, 150 and 180 °C temperatures for 1,3, 5 and 10 hours. The variation of sample weight with temperature and time was measured to calculate the debinding ratio. In the second step of debinding process, partially debinded samples were heated to 600 °C at a slow heating rate. After completing this process, green sensors were fired at 1730 °C for 5 hours in an electric-heated furnace and then cooled quickly. Some of the fired sensors were aged in the same furnace for 4 hours at 1420 °C.

Characterization studies on starting powders, feedstocks, green samples and fired sensors were performed with different techniques. Phase analysis, particle size and shapes of powders were characterized by the use of X-ray diffractometer (XRD), laser particle sizer and scanning electron microscope (SEM). Densities of green samples were measured according to Hg displacement method based on Arcimed Principle. Some physical properties like density, phase structure and linear shrinkage of as-sintered and aged sensors were determined. Three types of specimens were examined in SEM a)polished and thermally etched cross-sections, b)unpolished inner sensor surfaces c)fracture surfaces.

The following general conclusions can be drawn from this study.

1. Injection molding process was developed to produce oxygen sensors with detailed processing steps. A lot of hundred sensors were successfully obtained without any molding defects with this method.
2. It was seen that green samples had a homogeneous density and enough green resistance for handling.
3. After sintering and aging treatments seven polymorphs of ZrO_2 was detected.
4. A result of this study, it is possible to produce oxygen sensors by using injection-molding process in industrial scale.



1. GİRİŞ

Demir-çelik sektörü ülke ekonomisi ve sanayileşmede lokomotif sektör özelliğine sahiptir. Demir-Çelik sanayiinde gözlenen gelişmeler ile kalkınma süreci arasındaki ilişki incelendiğinde ekonominin demir çelikle ilgili alt sektörlerinin gelişiminde demir çelik ürünleri önemli bir rol oynamaktadır. Bu sektörün önemi en başta tüm endüstriyel dallara girdi vermesinden kaynaklanmaktadır. Demir çelik sektörünün inşaat, otomotiv, demiryolu ve akla gelebilecek tüm cihaz ve eşya üretimine katkısı vardır. Demir çelik sektöründeki olumlu gelişmeler demir çelik eşya ve malzeme sektörünün de gelişmesine etkili olmuştur. Demir çelik eşya sektöründe döküm ürünleri önemli bir yer tutmaktadır.

Kişi başına çelik tüketimi yıllardır ulusların ve toplumun kalkınmışlık düzeyinin bir ölçüsü olarak ifade edilirken, bu tanım son yıllarda kişi başına vasıflı çelik tüketimi olgusuna kaymış bulunmaktadır.

Altyapı sorunlarını çözmüş gelişmiş ülkelerde demir-çelik sanayiinin nisbi öneminin azaldığı, buna karşılık gelişmekte olan ülkelerde özellikle yüksek vasıflı demir-çelik tüketiminin hızla arttığı görülmektedir. Bu amaçla da Demir Çelik sektöründe oksijen analizinde kullanılan oksijen sensör tüketimi artmaktadır.

Oksijen sensörleri elektronik sanayinin gelişimi ile ilerleme kaydetmiştir. ZrO_2 esaslı seramik malzemeden yapılan oksijen sensörleri 1970'li yıllardan sonra demir çelik sektöründe yaygın olarak kullanılmaya başlandı.

Oksijen sensörlerinin Türkiye ve dünyadaki durumuna göz atarsak;

Ülkemizde sadece Ereğli Demir Çelik fabrikası oksijen analizlerinde 27,000 adet/yıl kullanmaktadır. Bunun yanında diğer ölçüm (sıcaklık, karbon vb.) sensörleri de kullanmaktadır. Yapılan son araştırmalarda Türk Demir Çelik sektöründe yılda 2,000,000 adet sıcaklık sensörü (termokupul) kullanılmaktadır.

Avrupa'nın ileri gelen Demir – Çelik fabrikaları BRITISH ÇELİK grubunda yılda en az 200,000 adet oksijen sensörü kullanılmaktadır. Şu anda Dünya Demir–Çelik tesislerinin oksijen sensör ihtiyacının %80'nini Elektro-Nite karşılamaktadır.

Oksijen sensör teknolojisi ile aynı zamanda karbon, alüminyum ve silisyum analizi de yapmak mümkündür. Seramik esaslı ana malzeme 1,5 gramdır. Elektronik tozu 200 mgr.dır. Bu kiloda çok hafif malzeme sensör olduğu zaman 12-13 \$ arasında satılmaktadır.

Bölüm 2'de sensörler, Bölüm 3'de ZrO_2 esaslı seramikler, Bölüm 4'te oksijen sensörleri ve Bölüm 5'te seramiklerin şekillendirme yöntemleri hakkında teorik bilgiler verilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar Bölüm 6'da, elde edilen sonuçlar ise Bölüm 7'de yer almıştır. Bölüm 8'de genel sonuçlar verilmiştir.



2. SENSÖRLER

2.1. Giriş

Sensörler; en genel ifadeyle fiziksel ve kimyasal büyüklükleri elektrik sinyallerine dönüştüren küçük cihazlardır. Sensör; girişi, değişkenini ölçüm için uygun bir sinyale dönüştüren ve bir analiz zincirinin temel parçasını oluşturan cihazdır. Bir maddenin veya prosesin belirli bir özelliğinin kantitatif dönüşümünü sağlar. Burada madde katı, sıvı veya gaz olabilirken; özellik ise fiziksel veya kimyasal bir yapıya sahiptir [1, 2].

Sensörlerin fonksiyonel kabiliyetleri, insanın beş duyu alma organıyla paralellik arzeder:

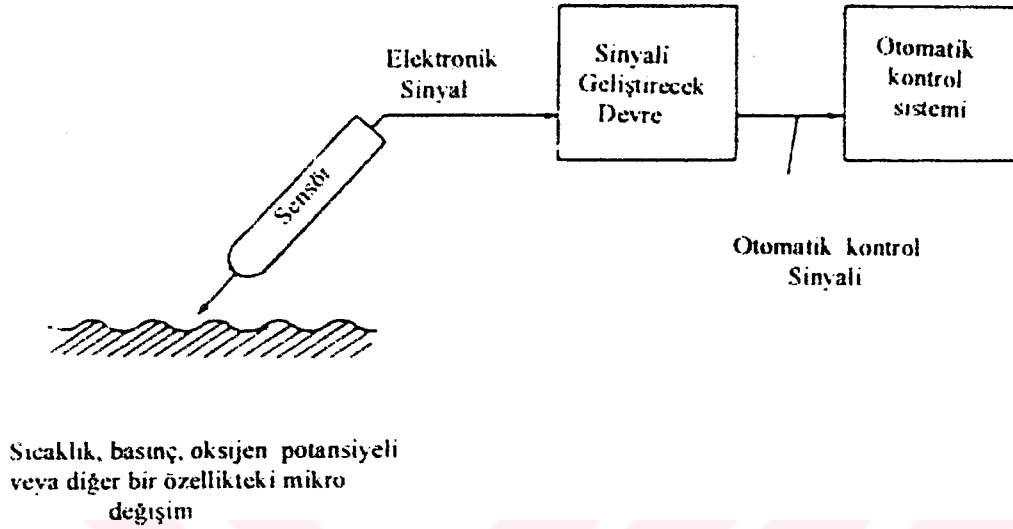
- Optik sensörler: Görme
- Gaz sensörleri: Koku alma
- Basınç ve sıcaklık sensörleri: Dokunma
- Akustik sensörler: İşitme
- Kimyasal sensörler: Tat alma

Genel olarak sensörler; yüksek algılama kabiliyeti, yüksek doğruluk derecesi, hızlı cevap verme yeteneği, seçebilirlik, geniş ölçüm aralığı, geniş çalışma aralığı, kararlılık, ölçüm ortamının etkilerine direnç, düşük maliyet ve küçük boyut gibi gereksinimleri karşılamak zorundadırlar [3].

2. 2. Sensör Sistemi

Sensör, yapıdaki mikro değişimleri elektronik sinyallere çeviren küçük elektronik aygıt olarak tanımlanır. Sensör yardımıyla küçük ısı ve basınç değişimlerini veya bileşenlerin konsantrasyonlarındaki değişimleri elektronik sinyal halinde algılayarak

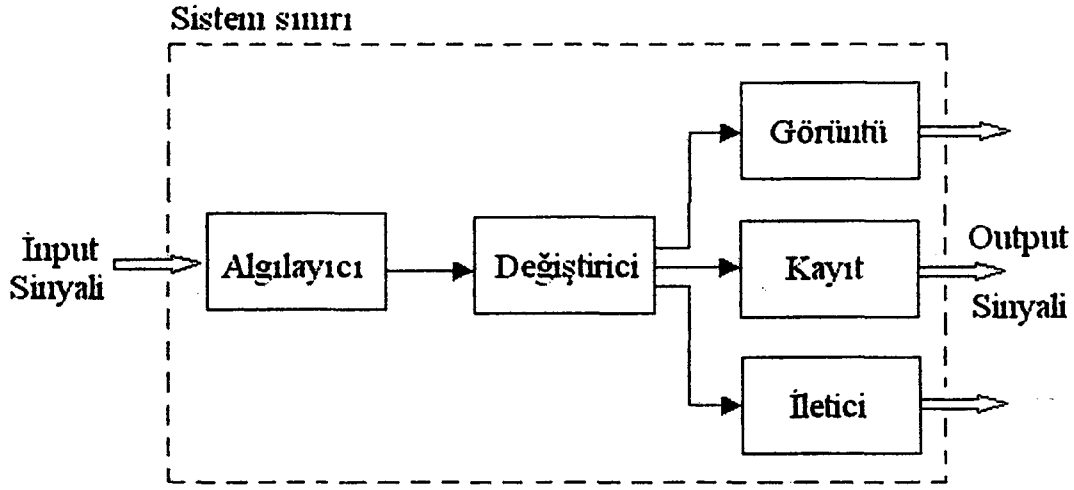
farkedebiliriz. Bu elektrik sinyali, uygun bir devre ile güçlendirilerek bir endüstriyel cihazın otomatik kontrol sistemini çalıştırmada kullanılabilir. Sensörler, elektronik cihazlarda otomatik kontrolü sağlamak amacıyla ve endüstrideki birçok proseslerin kontrolünde yaygın olarak kullanılmaktadır [1, 2].



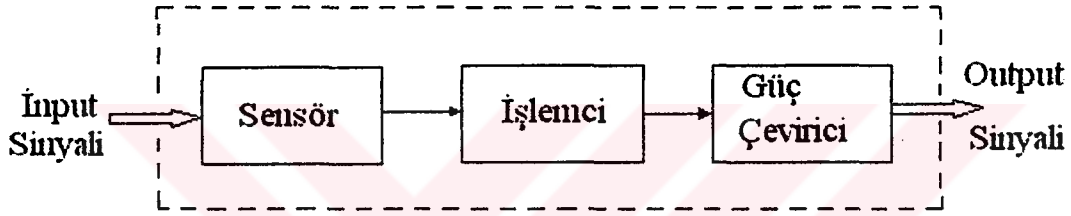
Şekil 2.1 Endüstriyel proseslerde, makinalarda, cihazlarda otomatik kontrolü sağlayan sensörlerin fonksiyonu [1]

Şekil 2.2 Bir ölçüm veya bilgi prosesi sisteminin basit fonksiyonlarını gösterir. Ölçüm sistemlerinde input sinyali ölçümün yapılabilmesi için fiziksel veya kimyasal miktarlardadır. Sensör, input sinyalini normal ne ise ona göre algılar. Algılayıcı elementten gönderilen birçok sinyal analogtur. Sensörden gelen elektriksel sinyaller kullanışlı bir fonksiyona hizmet vermeden önce sıklıkla değişikliğe ihtiyaç duyarlar. Örneğin operatöre bilgiyi görüntüleme, bazı yerlere kayıt veya gönderme. İşlemci de sensörden gelen elektriksel sinyalleri tanımlayarak modifiye eder. İşlemci, ana proses ünitesi ile işaret hazırlama ünitesi (ör; yükselteç, filter veya analog-dijital çeviricisi) arasındaki farkları ayırt etmede faydalıdır. Ön işlemcilerde, işlem ölçüm sistemlerinde çok önemli rol oynarlar.

Son olarak, işlemciden gelen işaretler bazı bilgileri operatöre görüntülemeye kullanılırlar. Elektrik sinyallerini fiziksel veya kimyasal miktarlara çeviren bir Güç Çevirici sistem mevcuttur. Bunun nedeni, optik ekranda görüntünün oluşabilmesi için elektrik sinyalinin, optik sinyale dönüşmesi gereğidir. Bu optik sinyalde operatör tarafından algılanabilir modifiye edilebilir. Bu işlemin alternatifide bilgileri kağıda veya manyetik diske kaydetmektir [3].



Şekil 2.2 Bir ölçüm sisteminin fonksiyonel blok diyagramı [3]



Şekil 2.3 Ölçüm veya bilgi proses sisteminin basit bileşenleri [3]

Kuşkusuz, bir bilgi proses sisteminin bir çok bölümü olabilir. Fakat, Şekil 2.3 çok basit bileşenleri gösterir; bir sensör, bir sinyal işlemcisi (ön işlemci içeren) ve güç çeviricisi [3].

2.3. Sensörlerin Sınıflandırılması

Sensörler; genel olarak çalışma prensiplerine, sinyal şekillerine, uyarılma şekillerine ve kullanılan malzemelerine göre sınıflandırılabilir.

2.3.1. Çalışma Prensiplerine Göre

Sensörler çalışma prensiplerine göre Kimyasal ve Fiziksel olmak üzere 2'ye ayrılırlar.

Kimyasal sensörler: Çeşitli kimyasal bileşik veya elementler tarafından üretilen uyarıları algılayıp bunları elektronik sinyallere çeviren sensörlerdir. Burada

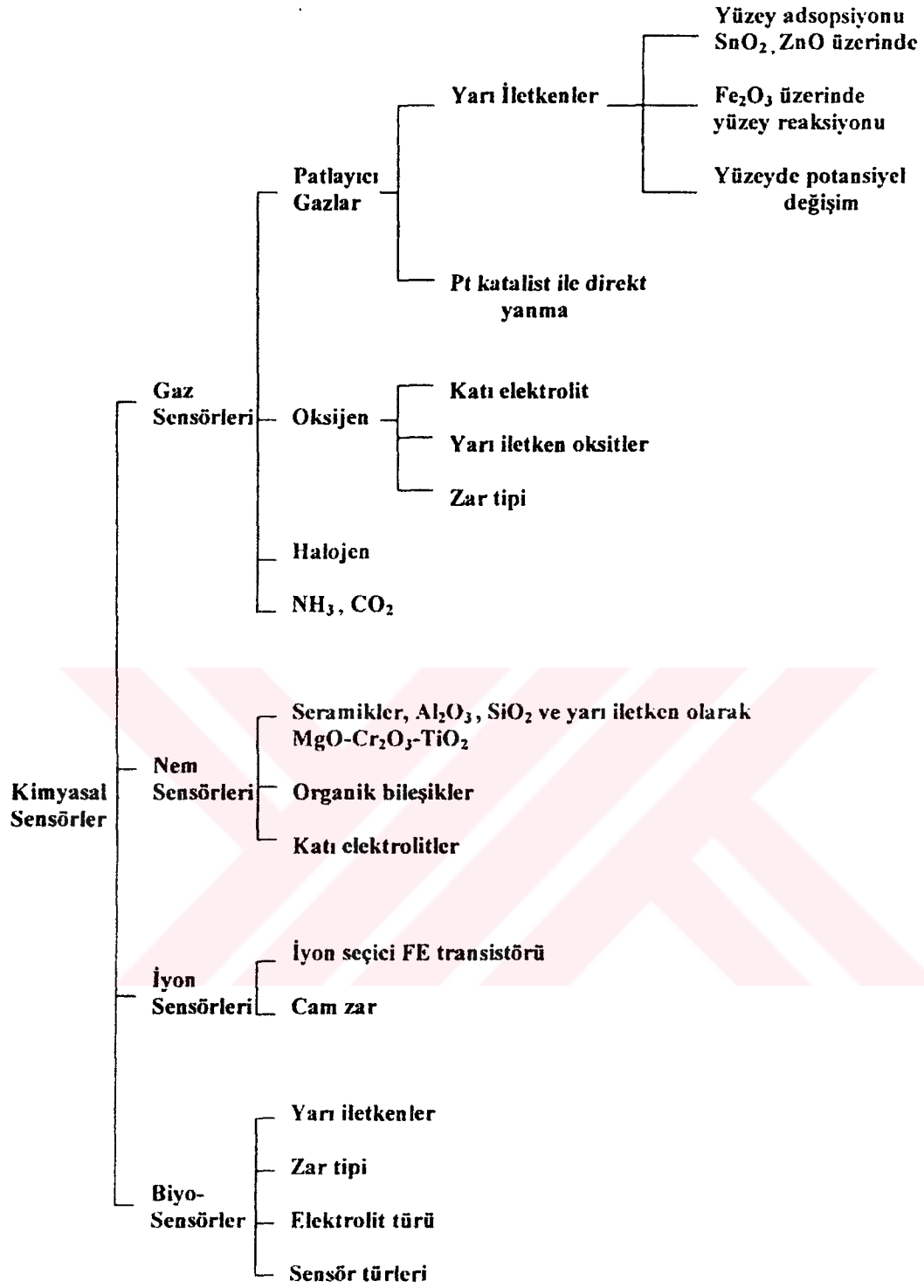
bahsedilen kimyasal reaksiyon, elektrokimyasal reaksiyon, kimyasal adsorbsiyon ve her çeşit kimyasal reaksiyon anlamına gelir. Bu sensörlerin en önemli özelliği, ölçülecek büyüklüğü seçebilme kabiliyetleridir. Kimyasal sensör grubu içerisinde en fazla gelişen ve anlaşılan sensörler, elektrokimyasal sensörler olmuştur. Çalışma şekillerine göre elektrokimyasal sensörler: potansiyometrik, amperometrik ve kulometrik olmak üzere üç grupta incelenebilir. Potansiyometrik sensörler, bir elektrokimyasal devrenin elektrolit-elektrot arayüzündeki redoks reaksiyonlarının dengesi üzerine konsantrasyonunun etkisini kullanırlar. Elektrot arayüzünde yeralan redoks reaksiyonu nedeniyle bir elektriksel potansiyel üretilir. Üretilen bu potansiyel, analizin temelini oluşturur. Amperometrik sensörler elektrik akımını ölçerken; kulometrik sensörler ise iletkenliği yada direnci ölçerler [4, 5].

Fiziksel sensörler: Kimyasal sensörlerin aksine hiçbir kimyasal reaksiyonun yer almadığı güç çeviriciler olarak tanımlanır. Piezoelektrik, iyonizasyon, termoelektrik, fotoelektrik, ve magnetoelektrik gibi fiziksel etkileri kullanırlar ve ölçülecek büyüklükte meydana gelen en ufak değişimleri, bir elektrik sinyaline dönüştürürler [4, 9].

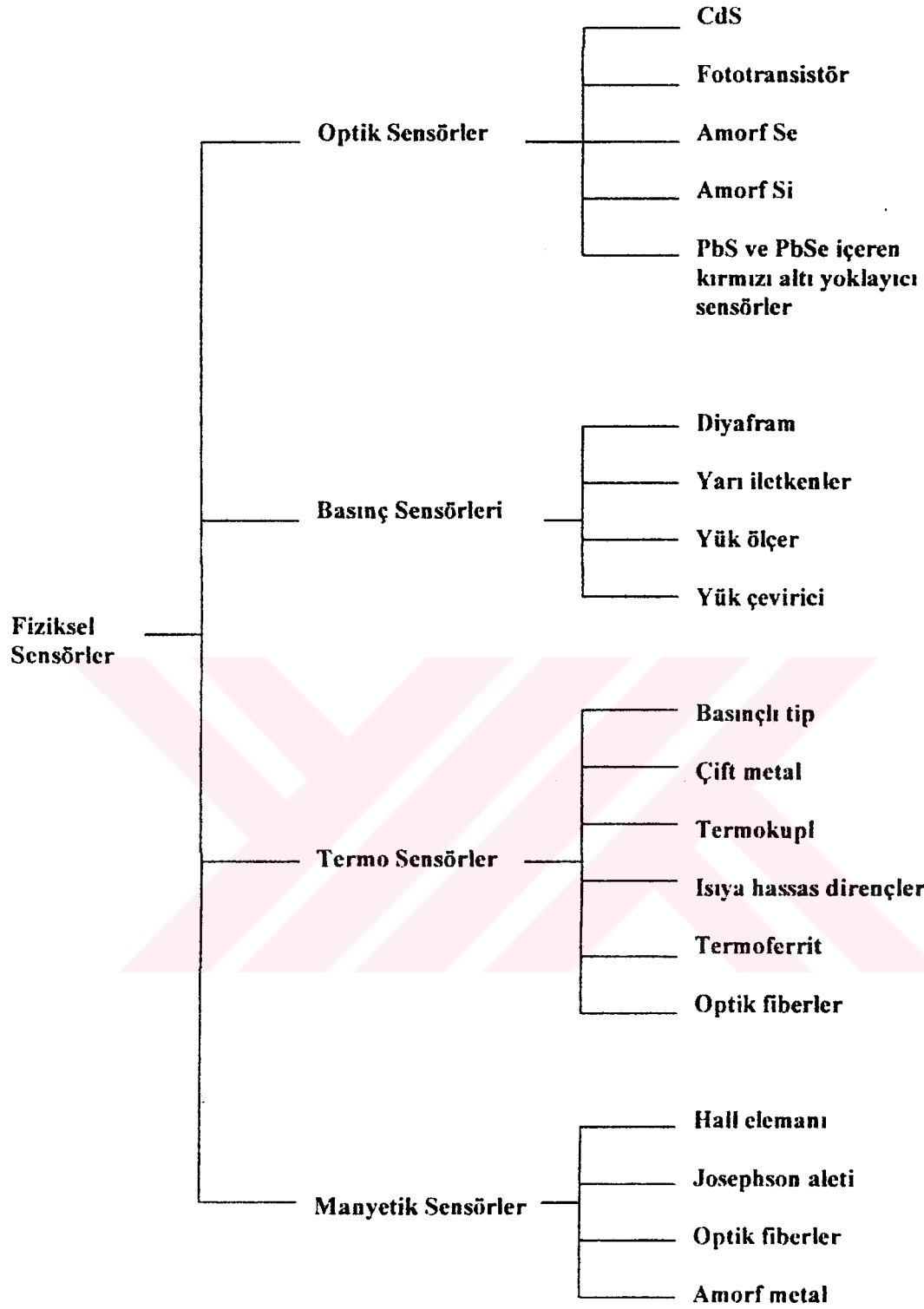
2.3.2 Sinyal Şekillerine Göre

Sensörleri sinyalleri taşıyan enerjinin ana formları şeklinde sınıflandırmak da yaygın bir yöntemdir. Tablo 2.1. enerjinin çeşitli formlarını gösterir. Bunlar genelde sensörleri kategorize etmekte kullanılırlar, ayrıca bazı tipik sinyallerde Tablo'da gösterilmektedir [3].

İşaretlerin ana formları; ısısal, radyasyon, mekanik, manyetik, kimyasal, biyolojik ve elektriksel. Son sınıf elektriksel sensörler, bir sensörden çok elektrik prosesi gibi davranır. Çünkü, işaretlerin enerji formunun dönüşümü yoktur. Sensörleri operasyon prensiplerinden çok fonksiyonlarına göre sınıflandırmadaki avantaj, okuyucunun sensörlerin çalışma prensiplerinden çok hangi tip sensör olduğunu öğrenmek istemeleridir [3].



Şekil 2.4 Kimyasal sensörlerin sınıflandırılması [6, 7, 8]



Şekil 2.5 Fiziksel sensörlerinin sınıflandırılması [4, 9]

Tablo 2.1 Sinyal formuna göre sensörlerin sınıflandırılması [3]

Sinyalin Formu	Sinyal
Isısal	Sıcaklık, ısı, ısı akışı, entropi, ısı kapasitesi vb.
Radyasyon	Gama ışınları, X-ışınları, Ultra viole, görünür, infra-red, mikro-dalga, radio-dalgaları vb.
Mekanik	Hız, hızlanma, kuvvet, tork, basınç, ağırlık, akış, akustik dalga boyu ve genişlik vb.
Manyetik	Manyetik alan, flux, manyetik moment, manyetizma, vb.
Kimyasal	Nem, pH seviyesi ve iyonlar, gaz konsantrasyonu, buhar ve koku, yanıcı materyaller, kirletici maddeler vb.
Biyolojik	Şekerler, proteinler, hormonlar, antijenler vb.
Elektriksel	Şarj, akım, voltaj, rezistans, kapasitans, indüktans, polarizasyon, frekans vb.

İnsanın biyolojik ölçüm sistemi beş duyu prensibine sahiptir; görme, duyma, dokunma, koklama, tatma. Bu beş duyu, sinyal formunun taşıdığı enerjiye göre tanımlanabilir. Tablo 2.2. bu sınıflandırmaları özetler, aynı zamanda tabloda biyolojik sensörlere göre bazı analog cihazlarda listelenmiştir. Örneğin, insan gözündeki retinanın rolü cihazlar tarafından taklit ediliyor olabilir [3].

Tablo 2.2 İnsan duyularının sınıflandırılması [3]

İnsan Duyuları	İşaret	Ölçülen	Duyu cihazı	Analog cihaz
Görüş	Işın yayma	Işığın yoğunluğu ve dalga boyu.	Retina	Fotoğrafik film, fotodiod, fototransistor.
Duyuma	Mekanik	Sesin yoğunluğu ve frekansı.	Kulağın içindeki salyangoz.	Mikrofon
Dokunma	Mekanik	Basınç, kuvvet	Sinirler	Voltmetre ve LVDTs (basit dokunuş) Karmaşık dokunuşlar
Koklama	Kimyasal	Kokular	Burundaki koklamaya ait alıcı hücreler.	Elektronik burun
Tatma	Biyolojik	Proteinler	Dildeki tat alma noktaları.	

Bu sınıflandırma sistemi Güç Çevirici tiplerini kategorize etmede kullanılabilir ki bunlar bir ölçüm sisteminde kullanılır. Örneğin tablo 2.3, şekil 2.2’de verilen Görüntü, Kayıt ve İletici gibi çalıştırıcı fonksiyonlarının işaret türlerine göre nasıl sınıflandırılabileceğini gösterir [2].

Tablo 2.3 Bazı yaygın actuatorların sınıflandırılması [2]

Fonksiyon	Çalıştırıcı	İşaret	Prensip
Görüntü	Optik görüntüleme ünitesi	Işın yayma	Floresan ekran
Kayıt	Termal yazıcı, Manyetik kayıt Lazer	Isısal Manyetik Işın yayma	Mürekkep erimesi Bilgisayar disk üzerinde ince film magnetizasyonu Optik disk üzerinde malzeme aşınması
İletici	Hoparlör Telsiz anteni Elektrik motoru	Mekanik Işın yayma Mekanik	Ses üretimi Radyo dalgaları üretimi Hareket üretimi

2.3.3 Kullanılan Malzemeye Göre

Sensörlerin yaygın bir sınıflandırma şeklide, kullanılan malzemeye bağlı olarak yapılan sınıflandırmadır. Bu sınıflandırmada sensörler, üç ayrı grupta incelenir:

1. Kullanılan malzeme cinsine göre sensörler (metal, seramik, polimer ve kompozit)
2. Malzemenin fiziksel özelliklerine göre sensörler (iletken, yarı iletken, dielektrik, ve manyetik)
3. Malzemenin kristal yapısına göre sensörler (tek kristal, çok kristal ve amorf) [10, 11, 12].

2.3.4 Kullanılan Üretim Teknolojisine Göre

Entegre, kalın film, ince film ve seramik sensörler olmak üzere dört grupta incelenir. Entegre sensörler, silisyum (Si) esaslı yarı iletken entegre devre üretiminde kullanılan standart teknolojiyle üretilirler. İnce film sensörler, dielektrik bir altlık üzerine uygun algılayıcı maddenin ince bir filminin uygulanmasıyla üretilirken; kalın

film sensörler, bir seramik altlık üzerine pasta şeklindeki malzemenin uygulanmasıyla elde edilirler [10, 11, 12].

2.4. Sensörlerin Karakteristik Özellikleri

Bir sensörün performansı aşağıdaki özellikler yardımıyla belirlenir.

1. Seçicilik
2. Duyarlılık
3. İşlem sınırı
4. Dayanıklılık
5. Tepki verme hızı
6. Süreklilik ve ömür

Genel olarak performansla ilgili gereksinimler veya sayılan karakteristik özellikleri dolaylı olarak etkileyen durumlar uygulamaya bağlıdır. Örneğin, stokiyometrik yanma gösteren otomobil egzost sensörlerinde tepki süresi ve üretilen potansiyelin büyüklüğü çok önemliken, duyarlılık ikinci derecede önemlidir. Diğer taraftan zayıf yanmada kullanılan sensörler dar konsantrasyon aralıklarında yüksek duyarlılık gerektirirler. Duyarlılık termodinamik çalışmalarda kullanılan sensörler için çok kritik bir öneme sahipken tepki süresi çok önemsiz olmayabilir. Bu sayılan terimler ve sensör performansı üzerindeki etkileri şöyle açıklanabilir [3, 10].

2.4.1. Seçicilik

Bir sensörün seçiciliği, bir gaz örneğinde belli gruplara tepki verirken, diğer gruplara karşı duyarsız kalma yeteneğidir. Sensörü kimyasal bir gruba karşı ilgili kılan seçicilik özelliğidir. Kısaca diyebiliriz ki, seçicilik özelliği olmayan bir sensör sınırlı değere sahiptir.

Yarı iletken bir sensör için seçicilik sensör yüzeyinin spesifik absorpsiyonuna bağlıdır. Katı elektrolit içinse seçicilik sadece elektrodun absorpsiyon özelliklerine

veya elektrot-elektrolit arayüzeyine bağlı değil aynı zamanda elektrolitin iletim özelliğine bağlıdır [3, 12].

2. 4. 2. Duyarlılık

Duyarlılık sensörün konsantrasyonundaki mikro değişikliklere yanıt verebilme yeteneğinin bir ölçüsüdür. Duyarlılık malzemenin özellikleri ve esas işlem ile belirlenirken, sensor dizaynı ve işlem koşullarındanda büyük ölçüde etkilenir. Örneğin, amperometrik sensörler düşük yanma bölgesindeki oksijene karşı duyarlıdır. Diğer yandan potansiyometrik sensörlerin duyarlılığı bu uygulama için oldukça yetersizdir [3, 12].

2. 4. 3. İşlem Sınırı

Lineer dinamik sınır, duyarlılığı sıfırdan büyük olan sensörün tepkisinin analiz edilecek grubun konsantrasyonu ile lineer ilişkili olduğu konsantrasyon sınırı olarak tanımlanır. İşlem sınırı; prosese, yer alan malzemelere, sensör dizaynına olduğu gibi işlem koşullarına da bağlıdır. Lineer dinamik sınır kalibrasyon yoluyla kolayca belirlenebilir [3, 12].

2. 4. 4. Dayanıklılık

Dayanıklılık belli bir zamanda duyarlılığın yüzde değişimidir. Dayanıklı sensörler güvenilir monitörleme ve kontrol için şarttır. Bu parametre malzemelerin dayanıklılığı ve sensör işleminin esas alındığı kimyasal, fiziksel ve elektrokimyasal oluşumlara bağlıdır. Bunlara ek olarak çevre kirliliği de sensör için hayati önemi olan duyarlılık üzerinde önemli bir rol oynar. Elektrolit, elektrot ve elektrolit-elektrot arayüzeyindeki kalite düşüşü dayanıklılıkla ilgili açıkça görülebilecek problemlere yol açar [3, 12].

2. 4. 5. Tepki verme hızı

Tepki verme hızı dengeye ulaşmak için gerekli kinetik anlamına gelir. Hızlı tepki verme, sensör bir kontrol işlemini başlatacağı zaman kritik derecede önemlidir. Örneğin, yanmayı kontrol eden sensörün hızlı tepkisi bir yandan yanma prosesindeki kirlenici madde emisyonunu azaltırken, bir yandan da enerji etkisini artırabilir.

Kontrol sistemi ateşleme sırasında fazla zaman harcarsa, NO_x ve CO emisyonu fazla olabilir. bunun nedeni ortalama hava-yakıt oranı stokiyometri alanına yakın olsada çok zayıf ve çok kuvvetli bölgede daha fazla zaman harcanmasıdır.

Potansiyometrik sensörlerde tepki hızı başlıca aşağıdaki faktörlerden etkilenir:

1. Sensör arayüzeyine gaz taşınırken oksijenin kısmi basınç kinetiğini belirleyen gaz fazındaki hidrodinamik (Bu; gözenekli, koruyucu kaplama ve platin elektrot içinden gaz difüzyonudur).
2. Elektrolit-elektrot arayüzeyinin gaz fazıyla dengeye ulaştığı hızı belirten oksijen redüksiyonunun elektrot kinetiği
3. Elektrot-elektrolit arayüzeyi boyunca kimyasal potansiyelin meyil derecesinin direkt sonucu olan çift tabaka yükleme işlemi
4. Çift tabaka yükleme prosesini yerleştirmek amacıyla yapılan elektrolit stokiyometrisindeki değişiklikler.
5. Elektrolit boyunca stokiyometrideki değişiklikler.

Potansiyometrik ve amperometrik sensörler kulometrik sensörlere veya elektrokimyasal pompalama esaslı sensörlere nazaran daha hızlı tepki verirler. Bunun nedeni bu sensörlerin tüm işlem halkasını kaplamalarıdır.

Kulometrik sensörlerde tepki verme hızı iki faktörden etkilenir:

1. Gözenekli yarı geçirgen malzemelerden gaz geçişi dinamiği
2. Yüzeye emilenler ve latis hataları arasındaki etkileşim kinetiği [3, 12].

2.4.6. Süreklilik ve Ömür

Süreklilik ve ömür hem mühendislikle hemde ekonomiyle ilgili parametrelerdir. Bu iki parametreyi etkileyen faktörler malzemelerin termodinamik ve kinetik dayanıklılığı, uygulanan prosesler, işlem koşulları, cihazın termal dayanıklılığı ve termal şok dayanımıdır [3, 12].

3. ZrO₂ ESASLI SERAMİKLER

3. 1. Giriş

Zirkonya, Alman kimyacı M. H. Klaproth tarafından 1789'da, Sri Lanka' da bir oksit üretmek için zirkon taşlarını alkaliler ile reaksiyona soktuğu çalışmasında keşfetmiştir. Zirkonyum elementi periyodik tabloda 4. grupta Titanyum ve Hafniyum metalleri arasında yer alır. HfO₂ ile ZrO₂'nın kristal yapıları çok benzerdir. Hafniyum, 1923'de D. Coster ve G. C. de Hevesey' in zirkonya mineralinin spektroskopik çalışması sırasında saptanmıştır. X-Ray ile saptanmış ilk mineraldir. Yapıda HfO₂'in bulunması, ZrO₂'nın özelliklerinde herhangi bir değişikliğe yol açmaz

Zirkonya, yerkabuğunda % 0.028 oranında bulunur. İki önemli kaynağı vardır; zirkon kumu (ZrO-SiO₂) ve baddeleyit (ZrO₂). Hafniyum, doğal kaynakların tümünde genellikle zirkonyumun % 1.5-3' ü ağırlığındadır [14].

Ülkemizde bugüne 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 kaynaklarına rastlanmıştır [15].

Tablo 3.1 ZrO₂ ve HfO₂ içeren mineraller (% ağırlıkça) [15]

MİNERAL	BİLEŞİMİ	ZrO ₂	HfO ₂
Baddeleyit	ZrO ₂	59-98.9	0.5-2.1
Zirkelit	(Ca, Fe)(Zr, Ti) ₂ O ₅ (?)	51.7-59.89	1-1.2
Zirkon	ZrSiO ₄	34-67	0.4-1.7
Kataplit	(Na, 2Ca)ZrSiO ₃ O ₉ .2H ₂ O	30.5-31.53	0.1-0.6
Polimignit	(Ca, Fe, Y, Zr)(Nb, Ta, Ti)O ₄	28.71-29.11	0.9
Ödiyelit	(Ca, Na)5Zr ₂ Si ₆ (O,Oh,Cl)2O	2-30	0.06-0.7

Zirkonya içeren seramiklerin İleri-Teknoloji malzemeleri olarak kabul edilmelerinin nedeni aşağıda belirtilen özelliklerden kaynaklanır [16].

- a) Ergime sıcaklığının yüksek olması
- b) Termal şoka dayanıklı olması
- c) Korozyon, erozyon ve aşınmaya karşı dayanıklı olması
- d) Asidik kimyasal maddelere, curufa ve cam' a karşı direncinin yüksek olması
- e) Kırılma indisinin yüksek olması
- f) Yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenliğe sahip olması

3. 2. Zirkonya' nın Kullanım Alanları

Zirkonya, telsiz lambalarında, elektrotlarda, aydınlatma fişeklerinde, kesici aletler yapımında çelik endüstrisinde kullanılır. Aşınmaya dayanımı, yüksek erime noktası ve az da olsa ağır nötronları absorbe etme kabiliyeti nedeniyle ZrO_2 , nükleer reaktör dizaynlarında aranılan bir materyal durumundadır. Atom sanayiinde kullanılan ZrO_2 ' nin, tamamen HfO_2 ' dan arınmış olması gerekir. Fırın astarlarında, laboratuvar kaplarında, yağlı boyalarda ve X-Ray' de soğutucu olarak kullanılır. En büyük kullanım alanı kaplama maddesi olarak kullanıldığı soğutmalı reaktörlerdir. Ayrıca ZrO_2 , tuğla ve cam fırını bloklarında, emaye, boya, aşındırıcılar içinde, eczacılıkta ve yapı malzemelerinde de kullanılır. Son yıllarda yapı malzemesi olarak kullanımı düşüş göstermektedir.

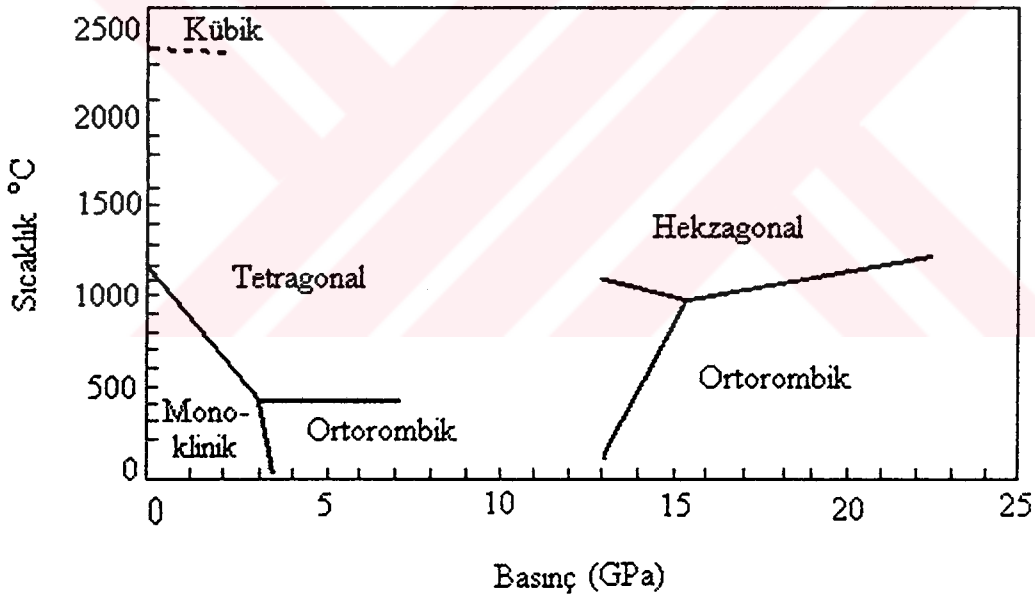
ZrO_2 , kimyasalları yapıştırıcılarda, terletmeyen maddelerde, sulu polimerlerde, katalizör olarak, seramik boyasında, elektro ve mühendislik seramiklerinde, optik camları parlatmada, deri tabaklamada, kurutucu ve pas önleyici olarak boyalarda, kağıt ve foto grafik jelatin sertleştiricisi olarak, refrakterlerde, sabun ve diş macunlarında, sentetik kıymetli taş yapımında, tekstil sanayiinde su alıcı olarak, fotoğraf makinesi flaş lambalarında ve koruyucu titan kaplama olarak kullanılır [17].

Bütün bu uygulamalarda ZrO_2 kullanımı, 1975 yılında Garvie, Hannink ve Pascoe'in ZrO_2 'da dönüşüm toklaşmasını (seramik çelik) keşfetmeleriyle ivme kazanmıştır.

Zira ileri mühendislik uygulamalarında ZrO_2 kullanımını sınırlayan temel etken, ZrO_2 'nin düşük tokluğu. Dönüşüm toklaşmasıyla tokluk özelliğinin artırılması, ZrO_2 'ya olan ilgiyi artırmıştır [14].

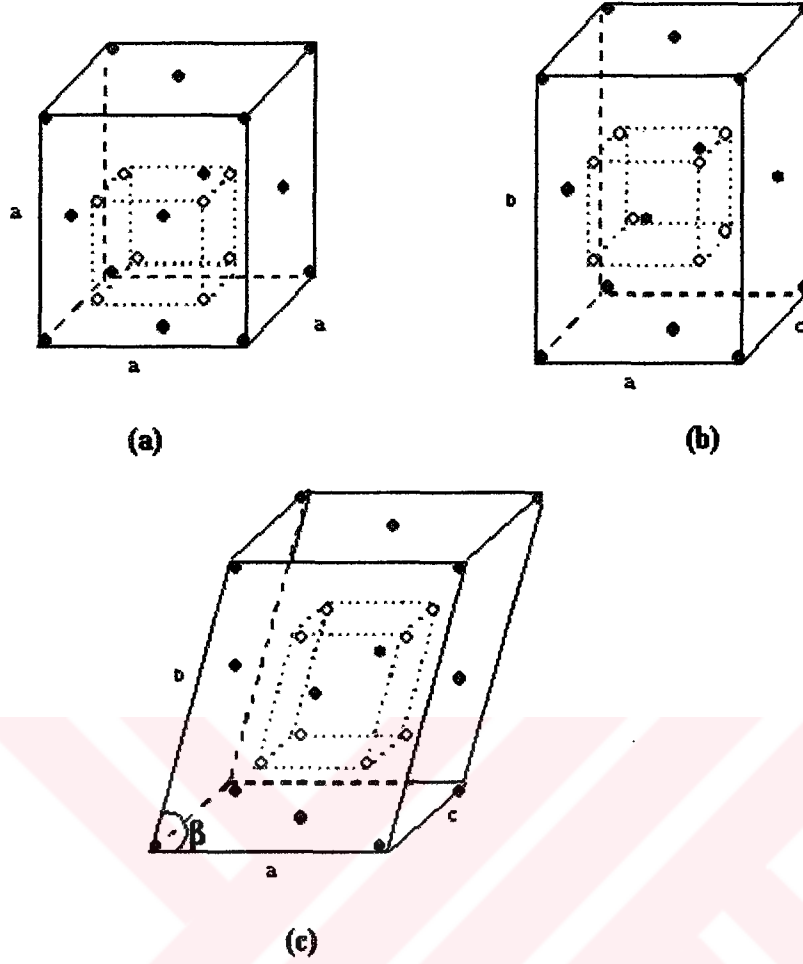
3. 3. ZrO_2 'nın Kristal Kimyası

Saf ZrO_2 , üç adet iyi bilinen kristal yapıya sahiptir. Monoklinik (m), tetragonal (t) ve kübik (k). Bu üç polimorf hemen hemen aynı kristal yapıya ve benzer kimyasal bileşimlere sahiptir. ZrO_2 yapısında hangi polimorfun bulunacağı, sıcaklığa ve basınca bağlıdır. Şekil 3.1'de saf ZrO_2 'nin sıcaklık basınç faz diyagramı verilmiştir. Atmosferik basınçta, m-faz 1170 °C'ye kadar kararlıdır. Bu sıcaklıkta m-faz, t-faza dönüşür ve oluşan t-faz, 2370 °C'ye kadar kararlıdır. 2370 °C'den ergime sıcaklığı olan 2680 °C'ye kadar ise ZrO_2 , k-faz şeklinde bulunur. Bu üç faza ilaveten, yüksek sıcaklıklarda ortorombik (o) fazı da oluşmaktadır [18].



Şekil 3.1 Saf ZrO_2 'nin sıcaklık basınç faz diyagramı [18]

ZrO_2 polimorfları, Şekil 3.2'de verildiği gibi kübik florit tipi yapı (CaF_2) referans alınarak açıklanmaktadır. m- ZrO_2 ve t- ZrO_2 , florit yapısının distorsiyonları olarak düşünülmektedir. Tablo 3.2'de bu polimorflara ait latis parametreleri verilmiştir [19].



Şekil 3.2 (a) k-ZrO₂ fazının kristal yapısının şematik gösterilişi (b) t-ZrO₂ fazının kristal yapısının şematik gösterilişi (c) m-ZrO₂ fazının kristal yapısının şematik gösterilişi [18] (● : Zirkonya , ○ : Oksijen)

Tablo3.2 ZrO₂ polimorfların latis parametreleri [19]

Polimorf	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β^0	Yoğunluk
Kübik	5,117	5,117	5,117	90	6,090
Tetragonal	5,074	5,074	5,188	90	6,100
Monoklinik	5,1507	5,2028	5,3156	99,194	5,830

3. 3. 1. Kübik ZrO₂

2377 °C'den ergime noktası 2710 °C' ye kadar kararlı olan bir fazdır. Bu fazın kristal yapısı, her bir Zr⁺² atomuna eşit uzaklıktaki 8 oksijen ile koordine olan, kübik CaF₂ kristal yapısına benzer. Dönüşüm, t- ZrO₂'da hücrede bir atom mesafesinden daha az

olan latis parametre değişiklikleriyle difüzyonsuz olarak gerçekleşir. T-ZrO₂'nın, k-ZrO₂ yapısına dönüşmesi için, c eksenini boyunca oksijen atomlarının küçük bir oranda yerdeğistirmeleri gerekir. Bu yer değistirmeleri, c ekseninin uzunluğunda bir düşüşe yol açar. k-ZrO₂ fazın latis parametresi, t-ZrO₂ fazına yakın olduğundan; her iki fazı da içeren malzemelerde X-ışınları yoluyla kantitatif analiz yapmak zordur [20, 21].

3. 3. 2. Tetragonal ZrO₂

Isıtma esnasında m-ZrO₂, 1170 -2377 °C sıcaklık aralığında t-ZrO₂'ya dönüşür. Dönüşüm tersinirdir. Isıtma ile soğutma çevrimlerinde, dönüşümün başlangıç ve bitiş sıcaklıkları arasında 300 °C'ye kadar farklılıklar söz konusudur. t-ZrO₂ basit olarak, distore olmuş CaF₂ yapısı şeklinde tanımlanır. Latis sabitleri, yüzey merkezli tetragonal simetride tanımlanmıştır. Bu faz, 8 oksijen ile koordineli yapıya sahiptir [20, 21].

3. 3. 3 Monoklinik ZrO₂

ZrO₂'nın termodinamik olarak oda sıcaklığından 1170 °C'ye kadar kararlı fazı olan m-ZrO₂, doğal olarak oluşan badeleyit mineralinin yapısıdır ve belirli oranlarda HfO₂ içerir. m-ZrO₂, florit yapı birim hücresinin bir distorsiyonudur. Zira CaF₂ yapısında 8'li olan koordinasyon, m-ZrO₂'da 7'lidir. m-ZrO₂ polimorfunun önemli bir özelliği de, ikizlenme davranışı göstermesidir. Bu davranış, t-m faz dönüşümünün meydana getirdiği şekil değişiminin miktarıyla ilgilidir [20, 21].

3. 4. ZrO₂'da Faz Dönüşümleri

ZrO₂'da soğutma esnasında yer alan k-t ve t-m faz dönüşümleri, difüzyonsuz veya martenzitik dönüşümler olarak tanımlanırlar. Bu reaksiyonlar tersinir bir karakter gösterirler. Endüstriyel önemi nedeniyle ZrO₂'da en fazla çalışılan faz değişikliği, t-m dönüşümü olmuştur.

Martenzitik dönüşüm genelde belirli özellikler gösterir. Dönüşüm difüzyonsuzdur. Yani dönüşümde, mevcut atomların hareketi atomlar arası mesafeden daha azdır. Atomik yer değiştirme, bir kayma prosesiyle çok sayıdaki atomun beraber hareket etmesiyle meydana gelir. Bu gibi bir dönüşüm, fazın kimyasal bileşiminde herhangi

bir değişikliğe yol açmaz. Difüzyonsuz dönüşümün bir başka sonucu da, başlangıç fazındaki belirli kristalografik düzlem ve yönlerin dönüşümle oluşan fazda da yaygın olarak mevcut olmasıdır. Böylece dönüşüm, habit düzlemiyle ve yönleriyle tanımlanabilir. Dönüşümün hızı, kristal içersinde ses hızına yaklaşıır [14].

ZrO₂'da t-m dönüşümü farklı şekillerde meydana gelebilir. Ör: t-ZrO₂, tek bir partikül veya kristal olarak serbest halde olabileceği gibi; çökelti disperse fazı olarak bir matriks içersinde sıkıştırılmış halde da olabilir. t-ZrO₂'nın boyutuna, gerilme durumuna ve partikülün konumuna bağlı olarak dönüşüm, her iki halde de kolay veya zor olabilir. dönüşüm aynı zamanda birçok fiziksel ve kimyasal faktöre de bağlıdır. t-ZrO₂ partikül boyutu ve bu partiküllerin sıkıştırıldığı matriks, en önemli faktörlerdir. ZrO₂'da kritik bir t-ZrO₂ partikül boyutu belirlenmiştir. Partikül boyutu bu kritik değeri geçtiği zaman, sürekli olarak veya bir gerilme uygulanmasıyla t-m dönüşümü meydana gelecektir [22].

3. 5. Seramik Malzemelerde Dönüşüm Toklaşması

Mühendislik uygulamaları için bir seramik malzeme seçiminde iki önemli kriter söz konusudur: Kırılma mukavemeti ve Tokluk. Tokluk genel olarak çatlak ilerlemesi esnasında absorbe edilen enerjinin bir ölçüsü olarak tanımlanır. Normalde sünek kristalin malzemeler, plastik deformasyon göstererek tokluklarını arttıırırlar. Seramikler gibi gevrek malzemeler ise, oda sıcaklığında deforme edilemediklerinden; tokluğu arttıırmak için seramik matrikslere fiber takviyesi ve dönüşüm toklaşması gibi diğer enerji absorblayıcı mekanizmalara ihtiyaç duyulur.

Dönüşüm toklaşması: bir malzemede mevcut çatlakları ilerleten itici gücü azaltan ve gerilmenin neden olduğu bir faz dönüşümü esasına dayanan bir prosestir. Bu enerji absorblayıcı proses, bir çeşit plastizite olarak düşünülebilir. Zira uygulanan yüke karşı bir şekil değişimi söz konusudur. Bugün için dönüşüm toklaşmasının başarıyla uygulandığı tek malzeme, ZrO₂'dır. ZrO₂'da t-m faz dönüşümüyle üretilen hacim değişikliği ve kayma genlemesi, çatlak ilerlemesini engelleyerek malzemenin kırılmaya direncini arttıırmaktadır.

Seramik malzemelerin kırılma tokluğunu arttıırmak için dört yöntem mevcuttur.

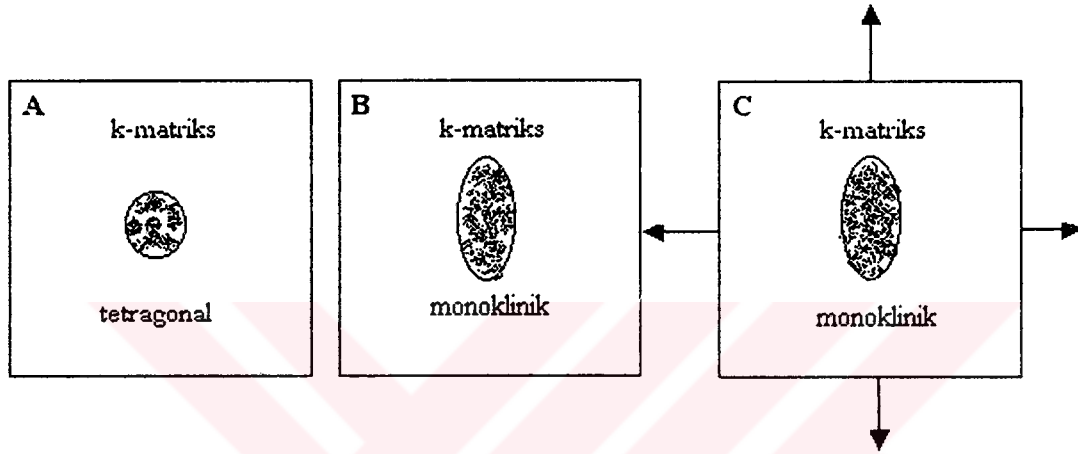
- I. En basit yöntem hataların sayılarını ve boyutlarını küçültmektir. Bu seramik üretimdeki proses parametrelerinde daha dikkatli olmak ile sağlanır.
- II. Çok kristalli seramikler ile uygulanan bir diğer yöntem taneler arası fazın özelliklerini iyileştirmektedir. Bu malzemeler seramik olmayan tane sınırı malzemesi ile seramik ana fazın tanelerinden oluştuğundan tane sınırı malzemesini geliştirerek bütün malzemenin özelliğini geliştirmek mümkündür. Nikel veya Kobalt ile bağlanmış seramik Volfram karbür bu tür malzemelere bir örnektir.
- III. Kırılma tokluğunun arttırmanın bir diğer yöntemi seramik-seramik bir karma yapı oluşturmaktadır. Seramik viskerler veya tanecikler seramik ana faza katılarak dayanım ve toklukta artırma sağlanır. Bu yöntem ilerlemekte olan çatlağa fiziksel engel oluşturmak esasına dayanır. Çok kristalli malzemedan çok daha yüksek çekme dayanımına sahip olan viskerler ilerleyen çatlağa iyi bir engel oluşturur.
- IV. Seramik ana faza katılan zirkonya dönüşüm toklaşması özelliği ile kırılma tokluğunun arttırmada rol oynar.

3. 6. ZrO_2 ' da Dönüşüm Toklaşması

Zirkonya' nın tetragonal-monoklinik faz dönüşümünün sırasında görülen %3-5' lik hacim artışının malzemenin dayanım ve tokluğunu arttırdığı ilk kez Galvie ve arkadaşları tarafından "seramik çelik" adıyla yayınlandığında büyük yankılar uyandırmıştır. Bundan sonra olayın teorisini ve mekanizmasını belirlemek için pek çok çalışma yapılmıştır.

Şekil 3.3, ZrO_2 'da t-m faz değişiminin dönüşüm toklaşmasını nasıl meydana getirdiği şematik olarak verilmiştir. Normalde yüksek sıcaklıklarda t- ZrO_2 içeren bileşimler, soğutmada m- ZrO_2 'ya dönüşecektir. Şekildeki t- ZrO_2 tanesinin (A), m- ZrO_2 'ya dönüştüğü sıcaklıkta olduğunu düşünelim. Faz dönüşümü, partikülün hacmini arttıran ve şeklini değiştiren dönüşüm genlemelerine yol açar. Eğer tane, izole edilmiş halde (B) ise; çekirdekleşme şartlarını sağlar sağlamaz dönüşecektir. Bununla beraber tane t- ZrO_2 gibi bir matrikse gömülmüş halde (C) ise; dönüşümün karşısında olacak ve tane ile taneyi saran matriks, bir gerilme enerjisi üretecektir.

Partikülün sıkışık halde olmasının neden olduğu gerilme enerjisi, sistemin serbest enerjisine ekstra bir terim şeklinde ilave olarak dönüşümün karşısında olacak ve dönüşümü daha da zorlaştıracaktır. Böyle bir durumda dönüşümün gerçekleşebilmesi için sistem, daha düşük bir sıcaklığa aşırı soğutulmalıdır. Zira aşırı soğutma, dönüşüm için gerekli kimyasal itici gücü arttırmaktadır. Dolayısıyla t-ZrO₂ fazının dönüşmeden kalması, dönüşüm toklaşması için temel şarttır. t-ZrO₂ fazının oda sıcaklığında dönüşmeden muhafaza edilmesi tane boyutu ve alaşım içeriği gibi birçok mikro yapısal ve kimyasal faktörün kontrol edilmesiyle mümkündür [23-25].



Şekil 3.3 ZrO₂'da t-m faz dönüşümünün şematik gösterilişi [24]

3.7. ZrO₂'nin Stabilizasyonu

m-ZrO₂ fazından, t-ZrO₂ fazına dönüşümüyle meydana gelen hacim artışının neden olduğu hasar, saf ZrO₂'dan parça üretimini imkansız hale getirir. Bu nedenle ZrO₂'nin bütün mühendislik uygulamaları, kısmen veya tamamen stabilize edilmiş bir mikroyapıya ihtiyaç duyar. Stabilizasyon terimi esas olarak düşük sıcaklıklarda k-ZrO₂ fazını kararlı hale getirmek için kullanılır. Dolayısıyla kısmen stabilize edilmiş ZrO₂, diğer polimorfları da içerir. İlave oksit malzemeler, genellikle t-ZrO₂ çökeltilerinin mevcut olduğu k-ZrO₂ yapısını stabilize etmek için yapılır. Temel ilaveler, oda sıcaklığından erime sıcaklığına kadar k-ZrO₂ fazının kararlı olmasını sağlayan ve ZrO₂ ile katı çözeltiler oluşturan MgO, CaO ve Y₂O₃'tür. Bu ilaveler sayesinde malzemede yer alan t-m faz dönüşümünün neden olduğu hacim genleşmesi, önemli oranda azaltılabilir [26].

Tablo 3.3 ZrO₂'ya yapılan bazı ilavelerin katyon iyon yarıçapları [26]

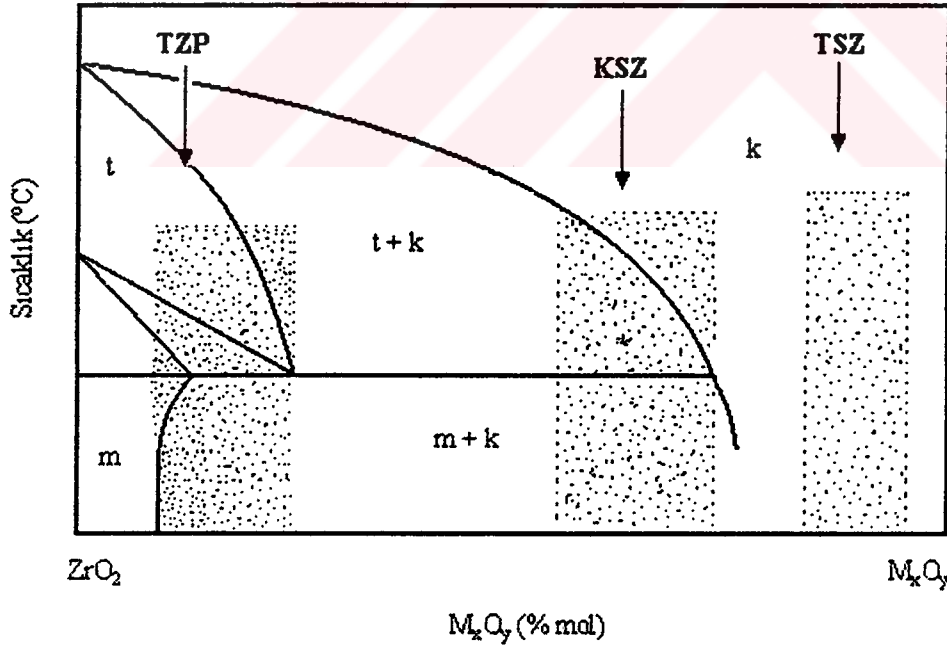
Element	İyonik yarıçap (nm)	Zr ⁺⁴ 'e göre Farklılık (%)
Zr ⁺⁴	0,084	-
Hf ⁺⁴	0,083	-1
Ce ⁺⁴	0,097	+15
Y ⁺³	0,1019	+21
Sc ⁺³	0,087	+3,6
Yb ⁺³	0,1125	+36
Ca ⁺²	0,112	+33
Mg ⁺²	0,089	+6
Sr ⁺²	0,126	+50
Ba ⁺²	0,142	+69

Çözücü iyonun katı çözeltisinde çözünebilirlik ve uygun bir atomik yarıçap değeri, t-ZrO₂ ve k-ZrO₂ fazlarının üretilmesi için gerekli şartları oluştururlar. ZrO₂'da ise durum, mevcut düzensiz kristalografik ve yüksek koordinasyon numaraları nedeniyle basit değildir. Periyodik tablo incelendiğinde, iyonik yarıçap kriterini sağlayan birçok malzeme söz konusudur. Katı çözelti olmayışı, yüksek buhar basıncı v.s. nedenlerden dolayı, ZrO₂'nın stabilizasyonunda sadece nadir toprak ve toprak alkali elementlerinin oksitleri kullanılabilir. Bütün nadir toprak elementlerinin oksitleri, ZrO₂ ile bir katı çözelti oluştururlar. Zr⁺⁴ iyonu 8'li bir koordinasyona sahip olduğundan iyonik yarıçapları Zr⁺⁴ iyonunkinden % 40'a kadar küçük veya büyük olan iyonlar, ZrO₂'yı stabilize etmektedir. Tablo 3.3'de, ZrO₂'ya yaygın olarak ilave edilen bazı maddelerin iyonik yarıçap değerleri verilmiştir. Tablodan, ZrO₂'da mevcut HfO₂'in niçin malzeme özelliklerini değiştirmede kolaylıkla görülebilir. Sr⁺² gibi iyonik yarıçapı Zr⁺⁴ iyonunun yarıçap değerinden % 40'dan fazla olan malzemeler, Zr⁺⁴ ile katı çözelti oluşturamazlar ve mikroyapıda tane sınırı fazı olarak bulunurlar. Nadir toprak elementlerinin oksitleri, stabilizasyon için ZrO₂'ya büyük miktarlarda katıldıkları için ekonomik açıdan pek tercih edilmezler. Dolayısıyla ZrO₂'nın kütleli uygulamaları, daha ucuz olan MgO ve CaO ile stabilize edilmiş malzeme esastır.

Stabilizasyon mekanizmasıyla, iyonik bağlanma oranının artırıldığı belirtilmiştir. İyonik bağlanma oranının artırılması, k-ZrO₂ yapısını kararlı hale getirmektedir [26].

3. 7. 1. ZrO₂ Mikroyapıları

ZrO₂, çeşitli metal oksit ilaveleriyle florit tipi bir k-ZrO₂ fazı oluşturabilir ve bu faz düşük sıcaklıklarda muhafaza edilebilir. k-ZrO₂ fazını stabilize etmek için kullanılan alaşım oksitleri, ZrO₂'daki faz dönüşüm sıcaklıklarını düşürücü etki yaparlar. Böylece k-ZrO₂ ve m-ZrO₂ (veya t-ZrO₂) fazlarının karışımından meydana gelen malzemeler üretmek mümkündür. Şekil 3.4'de örnek bir ZrO₂ stabilleştirici oksit faz diyagramı verilmiştir. Bu diyagramdan, saf ZrO₂'daki m-t dönüşümünün 1200 °C civarında meydana geldiği görülür. Stabilleştirici oksit ilave edildikçe, t-ZrO₂ ve m-ZrO₂ fazları için katı çözelti bölgeleri oluşur ve ötektoid sıcaklık düşer. Daha fazla stabilleştirici oksit ilave edildiğinde ise, k-ZrO₂ katı çözelti fazı oluşur ve bu faz oda sıcaklığının altındaki sıcaklıklara kadar kararlı hale gelir. Tek faz katı çözelti bölgeleri: k-t, k-m ve t-m gibi iki fazlı bölgeler tarafından ayrılır. Yine verilen faz diyagramından anlaşılabacağı gibi, üç adet alaşımlı ZrO₂ seramiği mevcuttur: Tamamen Stabilize Edilmiş ZrO₂ (TSZ), Kısmen Stabilize Edilmiş ZrO₂ (KSZ) ve Tetragonal ZrO₂ polikristali (TZP) [14].



Şekil 3.4 Üç farklı mikroyapıya sahip ZrO₂ alaşımının üretim şekillerini gösteren şematik ZrO₂ metal oksit ikili faz denge diyagramı [14]

1) **Tamamen Stabilize Zirkonya (TSZ)**, toz karışımlarının yada ön alaşımlı tozların homojen $k\text{-ZrO}_2$ bölgesinde belli bir süre sinterlenmesi ve soğutulması ile üretilir.

2) **Kısmen Stabilize Zirkonya (KSZ)**, özel bir sinterleme programı ile üretilir. Bu tip malzemeler, homojen $k\text{-ZrO}_2$ bölgesinde sinterlendikten sonra hızlı bir şekilde soğutulurlar ve ardından malzemedен istenen özelliklere bağlı olarak faz diyagramının ötektoid üstü veya altı sıcaklıklarında belli bir süre yaşlandırma ısı işlemine tabi tutulurlar.

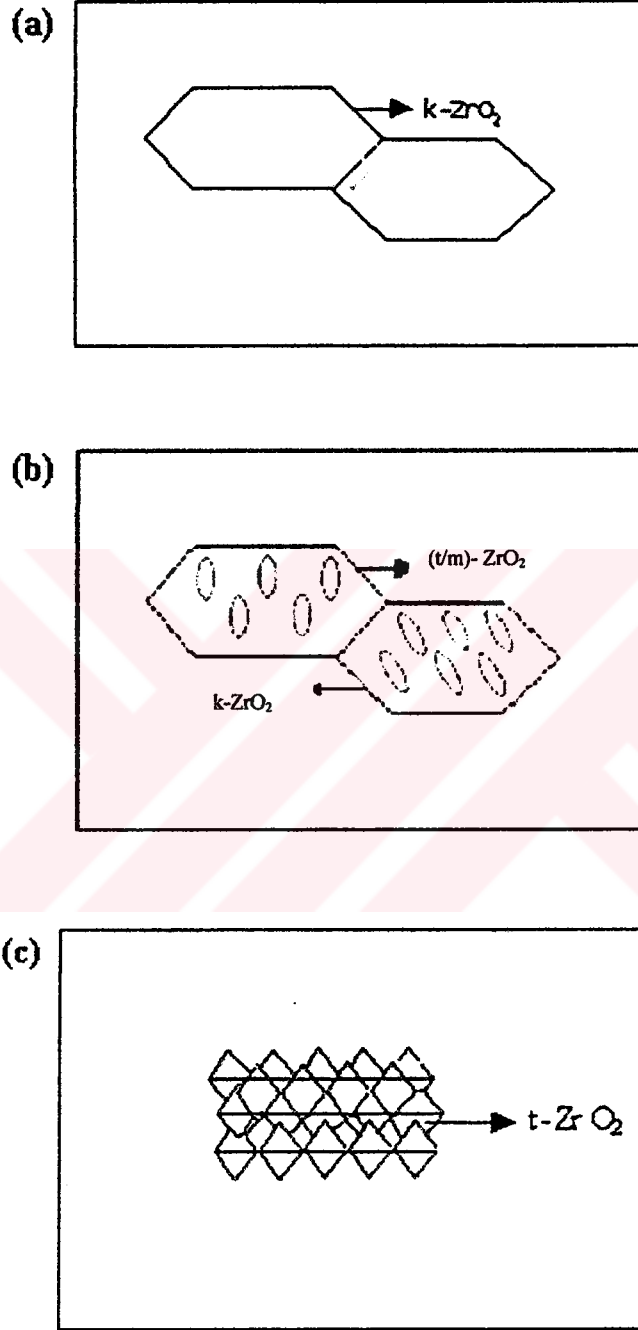
3) **Tetragonal Zirkonya Polikristalleri (TZP)**, çok ince boyutlu tozlardan şekillendirilmiş parçaların TSZ ve KSZ'ye nazaran daha düşük sıcaklıklarda $t\text{-ZrO}_2$ faz alanında sinterlenmesinin ardından soğutulmalarıyla üretilirler.

Şekil 3.5'te üç farklı ZrO_2 alaşımına ait mikro yapılar şematik olarak verilmiştir. TSZ tipi malzemeler, ZrO_2 'ya toprak alkali element oksitlerinin ilavesiyle üretilir. Şekil 3.5a'da verildiği gibi, mikro yapı iri $k\text{-ZrO}_2$ tanelerinden meydana gelir. $k\text{-ZrO}_2$ taneler basitçe, ilave edilen stabilleştiricinin önemli bir bölümünü içeren katı çökeltiler olarak düşünülebilir.

Mikroyapıda, kullanılan başlangıç hammaddesinin empürite (temel olarak SiO_2) içeriğine veyahut ta üretim prosesi esnasında sinterlemeye yardımcı olmak amacıyla yapılan ilavelere bağlı olarak taneler arası camsı bir faz mevcut olabilir. Bu camsı faz, empüriteler ve özellikle SiO_2 ile stabilleştirici oksit arasındaki reaksiyonların bir sonucu olarak üretilir.

ZrO_2 'ya özellikle CaO , MgO ve Y_2O_3 ilavesiyle üretilen KSZ tipi malzemelerde, şekil 3.5b'de verildiği gibi: yine $k\text{-ZrO}_2$ tanelerinden oluşmuş bir mikroyapı söz konusudur. Yukarıda değinildiği gibi mikroyapıda bazen taneler arası camsı bir fazda bulunabilir. $k\text{-ZrO}_2 + t\text{-ZrO}_2$ ikili faz bölgesinde yapılan kontrollü yaşlandırma ısı işleminin bir sonucu olarak, $k\text{-ZrO}_2$ taneleri içinde uyumlu $t\text{-ZrO}_2$ çökeltileri meydana gelir. Bu çökeltiler soğutma esnasında, hem ZrO_2 'ya dönüşebilir. $k\text{-ZrO}_2$ esaslı matriks taneleri, $t\text{-ZrO}_2$ çökeltilerine göre daha yüksek oranda stabilleştirici malzeme içerirler. KSZ tipi malzeme, oda sıcaklığında ZrO_2 'nin üç polimorfuna da sahip olabilir.

Şekil 3.5c’de verilmiş TZP esaslı malzemelerde mikroyapı ise, oda sıcaklığında yarı kararlı olarak bulunan ince boyutlu ($<2\ \mu\text{m}$) t-ZrO₂ tanelerinden meydana gelir. Bu tip malzemelerin üretiminde stabilleştirici olarak genellikle Y₂O₃ kullanılır [14].



Şekil 3.5 (a)TSZ tipi ZrO₂ alaşımına ait mikroyapının şematik olarak gösterilişi
(b)KSZ tipi ZrO₂ alaşımına ait mikroyapının şematik olarak gösterilişi
(c)TZP tipi ZrO₂ alaşımına ait mikroyapının şematik olarak gösterilişi [14]

3. 7. 2. İkili ZrO_2 Sistemleri

Ticari ZrO_2 esaslı malzemelerde stabilleştirici olarak özellikle ekonomik nedenlerden dolayı MgO , CaO ve Y_2O_3 kullanılmaktadır. Dolayısıyla ZrO_2 ile bu oksitler arasındaki faz ilişkilerinin belirlenmesi malzemeden istenen mühendislik özelliklerini elde edebilmek için gerekli alaşım ilavesinin ve ısıtılmanın temelini oluşturur.

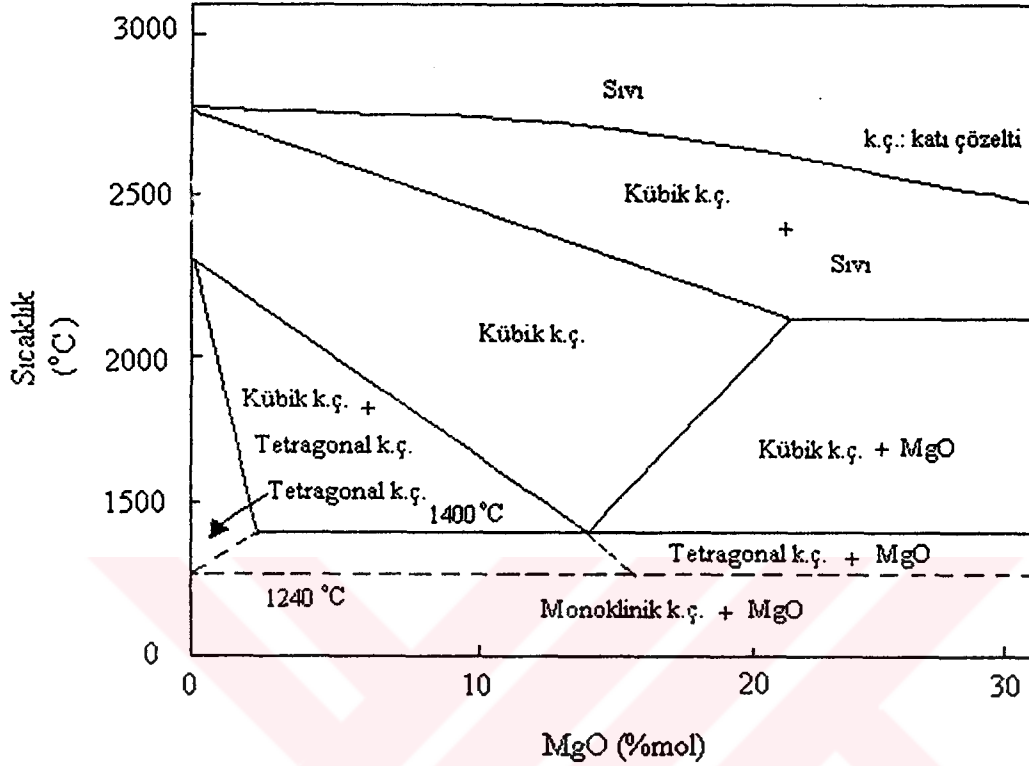
3. 7. 2. 1. $ZrO_2 - MgO$ sistemi

$ZrO_2 - MgO$ sistemi, birçok araştırmalara konu olmuş ve dolayısıyla çok sayıda faz diyagramı önerilmiştir. Bu diyagramlar içerisinde Grain'in çalışması en fazla kabul görmüştür. Şekil 3.6'da bu çalışma sonucu ortaya konan faz diyagramının teknolojik olarak önemli ZrO_2 'ca zengin kısmı verilmiştir [27].

Diyagramda görülebileceği gibi, t- ZrO_2 dönüşüm sıcaklığına kadar m- ZrO_2 'da MgO çözünürlüğü azdır. MgO , t- ZrO_2 'da daha fazla bir çözünürlüğe sahiptir. Çözünürlük sıcaklıkla az miktarda artar ve $1400^\circ C$ 'de % 1,7 mol gibi maksimum değere ulaşır. $1400^\circ C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda k- ZrO_2 katı çözeltisi kararlı hale gelir. Aynı sıcaklıkta %14 mol (ağ. $\approx$ %5) MgO içeren bileşimde, bir ötektoid reaksiyon gerçekleşir. $1400^\circ C$ 'nin üzerinde bu ötektoid bileşimde homojen bir florit yapıya sahip k- ZrO_2 katı çözeltisi bulunur ve bileşim aralığı, sıcaklıkla artar [28].

ZrO_2 - MgO sisteminin teknolojik olarak önemli bir özelliği, k- ZrO_2 ve t- ZrO_2 katı çözelti faz alanlarının iyi bir şekilde tespit edilmiş olmasıdır. Bu katı çözelti alanları kullanılarak, farklı ZrO_2 alaşımları üretmek oldukça kolaydır. Diğer yandan sistemde yer alan ötektoid dönüşüm mekanizması, önemli oranda anlaşılmıştır. Ötektoid parçalanma reaksiyonunun çekirdeklenme kontrollüdür ve k- ZrO_2 katı çözeltisi, $1400^\circ C$ 'nin altında MgO ve ZrO_2 bileşenlerine ayrılmaktadır. Bu reaksiyonla boru şekilli MgO ve sıcaklığa bağlı olarak t- ZrO_2 veya m- ZrO_2 fazı büyümeye başlar. Bununla beraber MgO 'ın büyümesinin oluşması zor olduğundan; ötektoid reaksiyon sadece tane sınırlarında meydana gelir. Ötektoid parçalanma reaksiyonu esnasında, δ - $Mg_2Zr_5O_{12}$ gibi düzenli bir ara bileşik oluşumu da söz konusudur. Özellikle ötektoid ve ötektoid altı bileşimlerde mikro domeinler olarak oluşan bu faz, malzeme tokluğunu önemli oranda artırır.

Faz diyagramında: t-ZrO₂ ile MgO'in beraber olduğu, 1240 °C'nin altındaki sıcaklıklarda ise t-ZrO₂ yerine m-ZrO₂'nin mevcut olduğu bir bölge mevcuttur. En hızlı dönüşüm kinetikleri, 1200 °C civarında bulunmuştur.



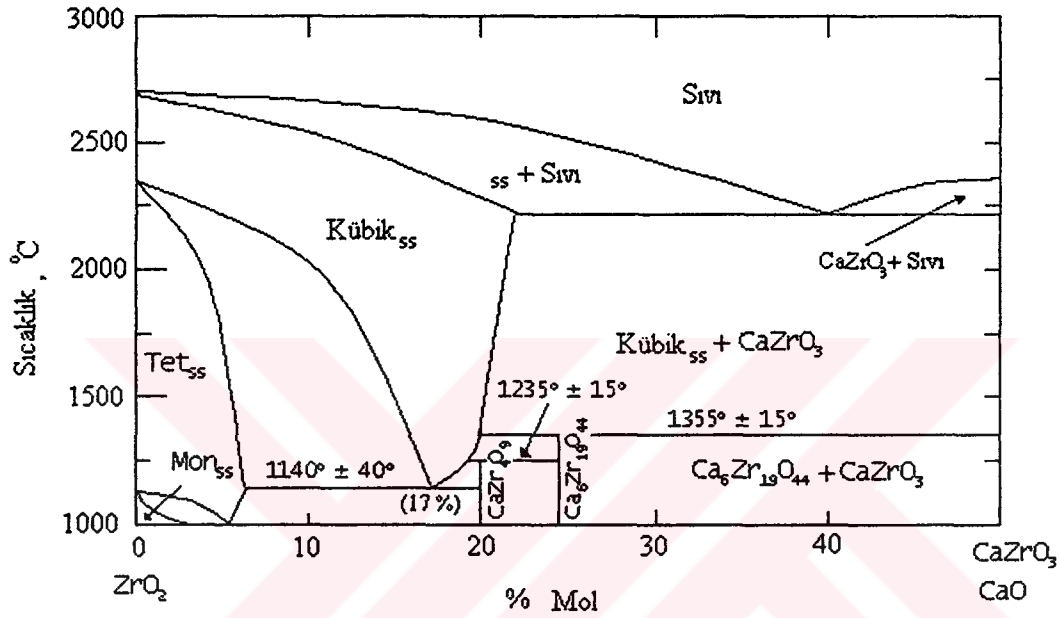
Şekil 3.6 ZrO₂-MgO sistemine ait faz denge diyagramının ZrO₂'ca zengin kısmı [27]

Normal olarak TSZ veya KSZ tipi seramik malzeme üretmek için k-ZrO₂ veya k-ZrO₂ + t-ZrO₂ faz alanlarında katı çözeltiye alma yada diğer bir deyişle sinterleme işlemi uygulanır ve daha sonra hızlı soğutma işlemi gerçekleştirilir. Soğutma esnasında yukarıda detayları verilen ötektoid parçalanma reaksiyonu gerçekleşmez ve diyagramda gösterilen fazlar oluşmaz. Zira ötektoid reaksiyon için gerekli itici güç, belirtilen sıcaklıklarda çok düşüktür. Reaksiyonun oluşumu ve dengeye erişim kinetiği için çok uzun sürelerle ihtiyaç duyulur [29].

3. 7. 2. 2. ZrO₂-CaO sistemleri

CaO, ZrO₂ ile katı çözelti oluşturmak için en yaygın kullanılan oksit malzemelerdendir. Sistem, ZrO₂-MgO faz sistemine çok benzer özellikler gösterir. ZrO₂-CaO faz diyagramında ilgi çeken üç bölge mevcuttur. 2000 °C'nin altında %6 mol CaO'e kadar t-ZrO₂ kararlıdır ve soğutulduğunda t-ZrO₂ + m-ZrO₂ iki fazlı

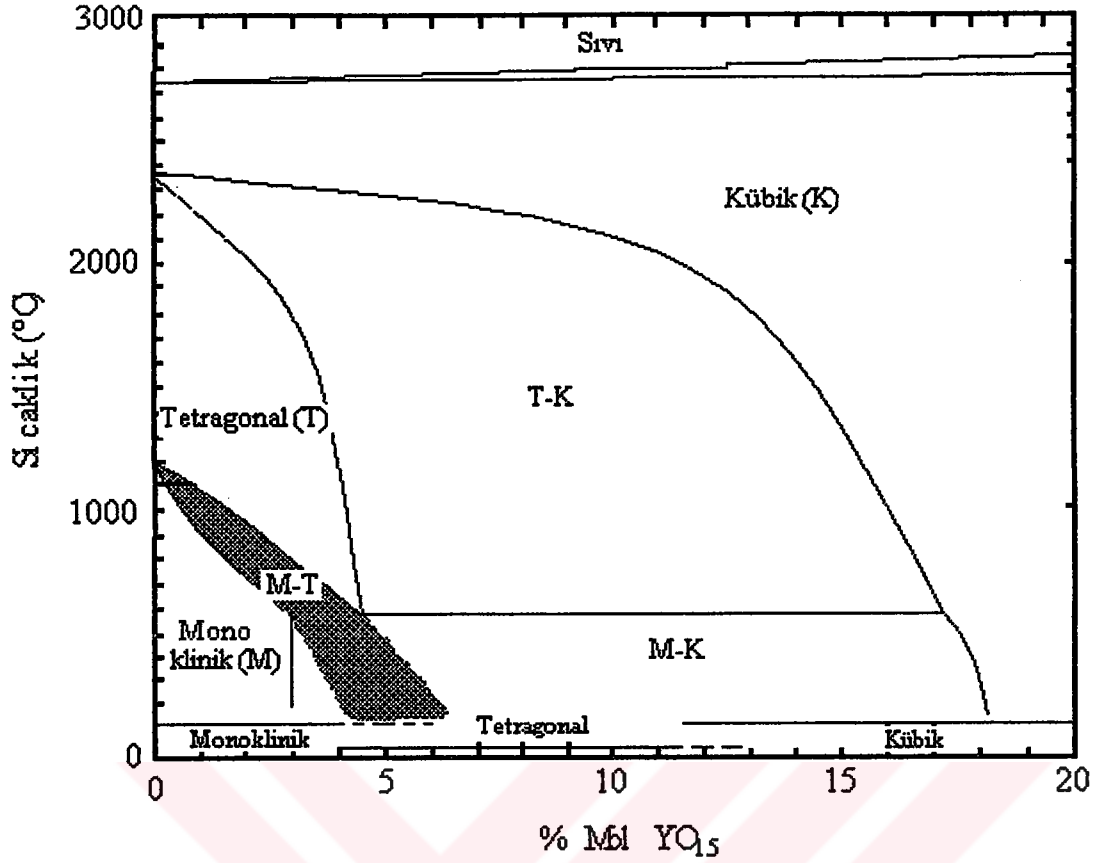
bölgesinden geçer. Daha düşük sıcaklıklara soğutmada $m\text{-ZrO}_2 + \text{CaZr}_4\text{O}_9$ ürünleri meydana gelir. %6 mol CaO' in üzerindeki bileşimlerde $t\text{-ZrO}_2 + k\text{-ZrO}_2$ iki fazlı bölgesi mevcuttur ve bu bölge 1140°C 'nin üstündeki sıcaklıklarda %17 mol CaO' e kadar uzar. Bu faz alanı içinde üretilen malzemeler, KSZ tipi seramiklerdir. 1140°C 'de %15 mol CaO içeren bileşimde bir ötektoid nokta söz konusudur. $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ sisteminde geniş bir $k\text{-ZrO}_2$ faz alanı mevcuttur. Hızlı soğutma ile oda sıcaklığında tamamen $k\text{-ZrO}_2$ yapısından oluşan TSZ tipi ZrO_2 üretilir [29-31].



Şekil 3.7 $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ sistemine ait faz denge diyagramı [29-31]

3. 7. 2. 3. $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ sistemleri

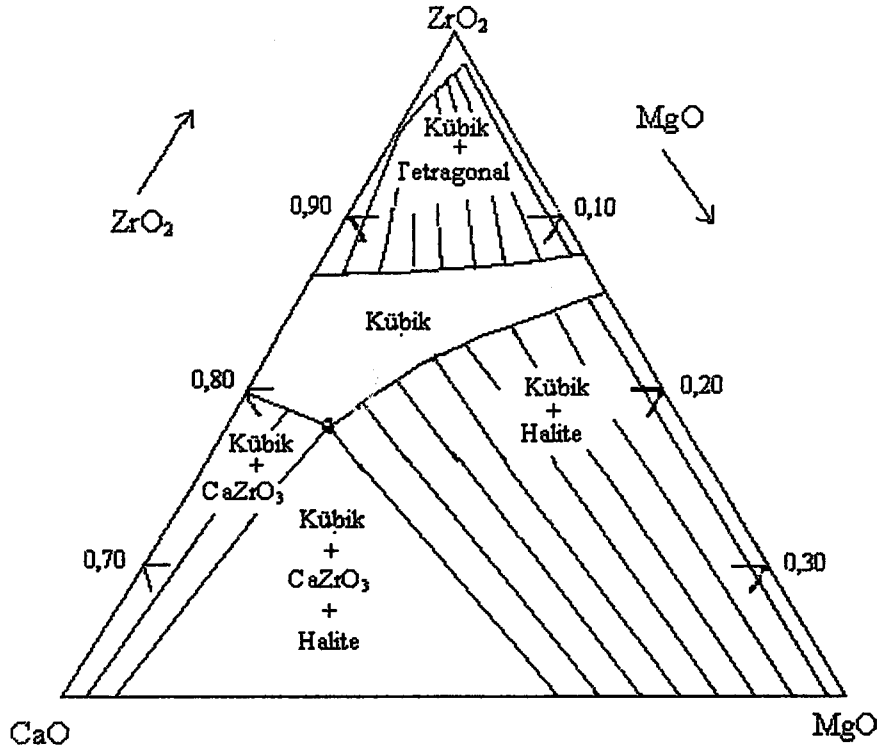
ZrO_2 'yi stabilize etmede yaygın olarak kullanılan son malzeme ise Y_2O_3 'tür. $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ faz diyagramı incelendiğinde, diğer ikili sistemlere nazaran iki temel farkın olduğu görülür. Birincisi, $t\text{-ZrO}_2$ katı çözelti alanının oldukça geniş olmasıdır. %2,5 mol' e kadar Y_2O_3 , $1400\text{-}1500^\circ\text{C}$ sıcaklık aralıklarında katı çözeltiye alınabilir ve tamamen $t\text{-ZrO}_2$ 'dan oluşan TZP tipi seramik malzeme üretilebilir. İkinci önemli farklılık ise, $t\text{-m}$ ötektoid faz dönüşüm sıcaklığının çok düşük olmasıdır ve sistemde KSZ tipi malzemeler ise, %3-6 mol aralığında Y_2O_3 içeren bileşimlerde 1700°C gibi sıcaklıklarda sinterleme ile üretilebilir [18, 29].



Şekil 3.8 ZrO_2 - Y_2O_3 sistemine ait faz denge diyagramı [18, 29]

3. 7. 3. ZrO_2 -CaO-MgO üçlü sistemleri

MgO ve CaO ile stabilize edilen zirkonya 1975 yılından beri aşınmaya dirençli malzemeler olarak kullanılmaktadır. Toplam stabilize içeriği ağırlıkça %3' tür. CaO ve MgO ile stabilize edilmiş zirkonya' nın kübik fazının latis parametresi $a_0 = 0,50920$ nm' dir. CaO ile MgO' nun bileşimdeki stabilize içeriği 50:50' dir. Stabilize toplam mol içeriği % 9,175 mol' dür. İdeal ticari bileşim optimum %14 mol' dür. Vegard' ın yaptığı çalışma sonucunda dönüşüm toklaşmasının %90-95 kübik, %5-10 tetragonal ve <%5 monoklinik faz alanları bulmuştur. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda stabilize edilmiş zirkonya da katyonların homojen yayılmadığı görülmüştür. Yaşlandırma sonrası çökeltilerin, düzensiz şekiller oluşturarak Ca-KSZ' kine benzerlik göstermiştir. Yaşlandırma $1400^{\circ}C$ 'de yapılmıştır. Düşük ötektoid sıcaklıkları için ilave yapılması gerekliliği bilinir. Bu yüzden yüksek sıcaklıklarda stabilize etmede CaO-MgO KSZ bileşimi kullanmak yararlı olacaktır [14].



Şekil 3.9 ZrO₂-CaO-MgO üçlü sistemine ait faz denge diyagramı [33]

3. 8. Kısmen stabilize ZrO₂

Kısmen stabilize ZrO₂ (KSZ) üretiminde yaygın olarak kullanılan oksitler, k-ZrO₂'yi stabilize eden CaO ve MgO'tir. Bu oksitlerin ZrO₂ ile yaptıkları ikili denge diyagramları incelendiğinde, k-ZrO₂ fazını stabilize etmek için yapılan ilavelerin faz dönüşüm sıcaklıklarını dönüştürdükleri görülecektir. Böylece k-ZrO₂, t-ZrO₂ ve/veya m-ZrO₂ fazlarının karışımından meydana gelen KSZ tipi seramik üretmek mümkün olacaktır. KSZ'nin üretilmesi için aşağıdaki şartların sağlanması gereklidir:

1. ZrO₂'da mevcut stabilize edici oksit, k-ZrO₂ fazını tamamen stabilize etmek için gerek duyulan miktardan daha az bir konsantrasyonda bulunmalıdır.
2. Sinterleme sonrası k-ZrO₂, iki fazlı bir seramik eldesi için yaşlandırma ısı işlemine tabi tutulmalıdır.

KSZ tipi seramikler, üstün mekanik ve termal özellikleri nedeni ile yaygın kullanım alanı bulmuşlardır [14, 18].

3. 8. 1. Kısmen stabilize ZrO_2 üretimi

KSZ üretiminde kullanılan başlangıç tozları, genellikle yüksek saflıktaki ZrO_2 ve ince boyutlu stabilleştirici oksitlerdir. Stabilizasyon için kullanılan oksitler sisteme, daha yüksek oranda homojenleşmeyi elde etmek amacıyla karbonatlar şeklinde ilave edilmektedir. Başlangıç tozlarındaki ve özellikle ZrO_2 'daki temel empürite, SiO_2 'dir. SiO_2 , stabilleştirici ile reaksiyona girerek k- ZrO_2 matriksin destabilizasyonuna neden olmaktadır. SiO_2 'nin olumsuz etkilerini azaltmak için sisteme çeşitli ilaveler yapılmaktadır [14, 18].

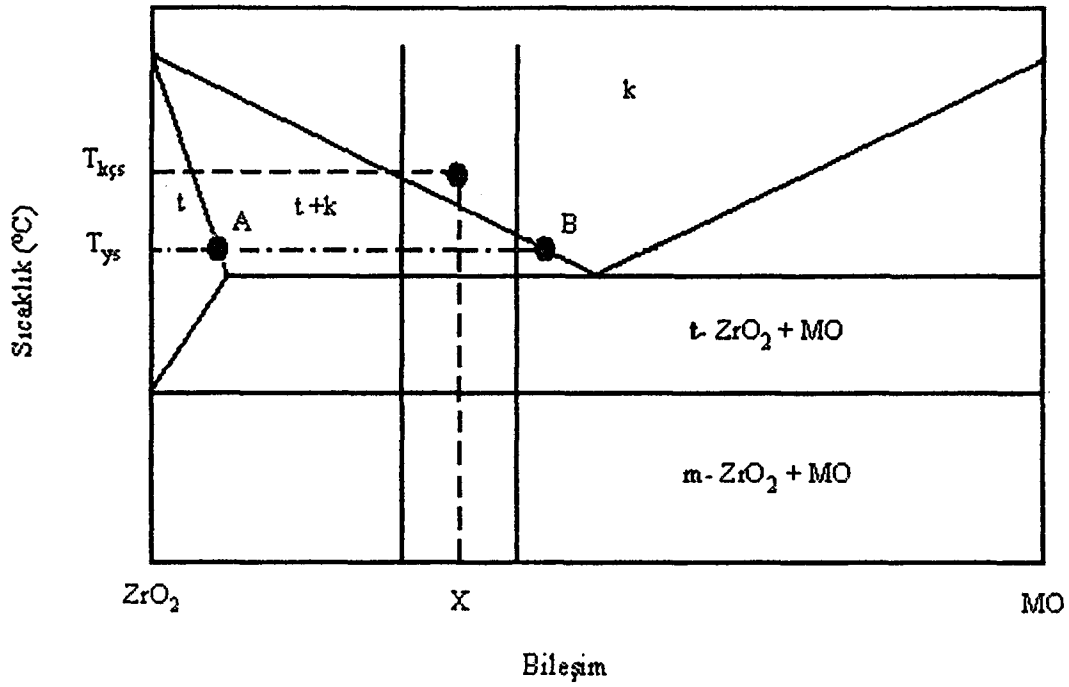
KSZ üretimini, şekil 3.10'da verilen bir ZrO_2 -stabilleştirici oksit (MO) diyagramı üzerinde şematik olarak açıklamak mümkündür [14]. KSZ üretiminin üç temel aşaması,

- Sinterleme
- Hızlı soğutma
- Yaşlandırmadır.

Sinterleme: Verilen diyagramda seçilmiş (X) bileşimi için sinterleme sıcaklığı, k- ZrO_2 faz alanında veya k- ZrO_2 + t- ZrO_2 faz sınırında ve katı çözelti sıcaklığında ($T_{kçs}$) gerçekleştirilir. Yüksek katı çözelti sıcaklığının nedeni, KSZ tipi malzemelerin iri taneli yapısıdır. Zira sinterleme esnasında densifikasyonun önemli bir bölümü, 1400 °C'ye kadar ciddi bir tane büyümesi olmaktadır. Tane büyümesinin başlangıcı, k- ZrO_2 fazının oluşumuna rastlanmaktadır.

Soğutma: Belirli bir süre içinde sinterleme tamamlandıktan sonra sıra, hızlı soğutma işlemine gelmektedir. Farklı şekillerde yapılabilen soğutma işleminde temel amaçlar:

1. k- ZrO_2 taneler içinde, t- ZrO_2 çökeltilerini homojen olarak dağıtmak,
2. oluşan çökeltilerin çoğunu, oda sıcaklığında t- ZrO_2 olarak muhafaza etmek ve
3. k- ZrO_2 tane sınırlarında t- ZrO_2 fazının çekirdeklenmesini ve büyümesini engellemektir.



Şekil 3.10 KSZ üretiminde kullanılan ZrO_2 -MO faz denge diyagramının şematik gösterilişi [14, 18]

Belirtilen şartların elde edilmesi için yaygın olarak kullanılan üç farklı soğutma işlemi söz konusudur:

1. Hızlı soğutma
2. Kontrollü yavaş soğutma
3. İzotermal tutma

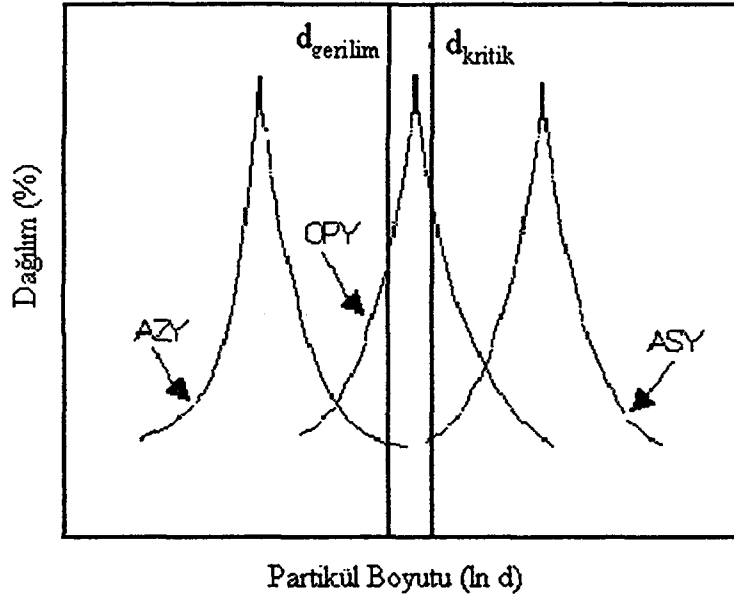
500 °C/saat'ten daha fazla hızda yapılan bir soğutma, hızlı soğutma olarak bilinir. Geniş hacimli parçalarda termal şok çatlamasına yol açtığı için pratik değildir. Bu soğutma hızında k- ZrO_2 matriksteki t- ZrO_2 çökeltileri, 30-60 nm arasında değişen bir boyuta sahip olacaktır. Bu çökeltilerin t-m faz dönüşüm başlangıç sıcaklıklarını, oda sıcaklığının altındadır ve oda sıcaklığında yarı kararlı olabilmeleri için bir yaşlandırma ısıl işlemine ihtiyaç duyarlar. Kontrollü yavaş soğutma, sinterlenmiş parçaların yavaş soğutulması için ekonomik açıdan daha uygun bir metot olarak gözükmemektedir. Basitçe fırının kapatılmasıyla gerçekleştirilen soğutma işlemi, boyutları taneden taneye geniş bir aralıkta değişen t- ZrO_2 çökeltilere sahip malzemelerin üretilmesine yol açmıştır. Bu durumun nedeni, t- ZrO_2 denge hacim oranının tutturulmaması ve malzemedeki mevcut termal gradyenttir. Sinterleme sonrası

soğutma işlemi için malzemeyi sinterleme sıcaklığından yaşlandırma sıcaklığına soğutmak ve belli bir süre sonra yaşlandırma işlemi bitince sıcaklığı oda sıcaklığına düşürmek için soğutma işlemi uygulamak olarak adlandırılan izotermal tutma ise, özellikle MgO ile üretilmiş KSZ'de çalışılmıştır. İzotermal tutma ile soğutulmuş malzemelerde, farklı çökelti oluşumlarına rastlanmıştır.

Yaşlandırma: KSZ üretiminde son kademe, soğutma sonrası $k\text{-ZrO}_2$ matrikte oluşmuş çok küçük boyutlu $t\text{-ZrO}_2$ çökeltilerinin boyutlarını, malzemenin oda sıcaklığında yarı kararlı hale geldiği ve üstün özelliklerin elde edildiği, kritik boyut değerlerine büyüten yaşlandırma ısı işlemidir. Bu işlem genellikle malzemenin şekil 3.10'da verilen faz diyagramındaki (X) bileşimi için ötektoid üstü bir yaşlandırma sıcaklığında (T_{ys}) belli bir süre tutulmasıyla gerçekleştirilir. Yaşlandırma işlemi ile $k\text{-ZrO}_2$ matriksteki $t\text{-ZrO}_2$ çökeltilerinin boyutları büyüyecek ve aynı zamanda t fazının denge hacim oranı A-B hattı boyunca artacaktır. Faz hacim oranları levye kuralına göre belirtilebilir. Yaşlandırma işlemi, aşağıdaki faktörler göz önüne alınarak gerçekleştirilmelidir:

- pratik ve ekonomik çökelti büyüme hızları. Çok uzun süreli ve yüksek sıcaklıklı işlemiden kaçınılmalıdır.
- Ötektoid parçalanmanın oluşmayacağı bir yaşlandırma sıcaklığının seçimi ve
- Denge çökelti içeriğinin tutturulabileceği yaşlandırma sürelerinin seçilmesi.

Şekil 3.11'da yaşlandırma işlem süresi ile $t\text{-ZrO}_2$ çökelti boyutunda meydana gelen değişim verilmiştir. Soğutma sonrası malzemedeki çökelti boyutları, gerilmenin neden olduğu dönüşüm için gerekli olan kritik boyut değerinden ($d_{gerilme}$) az olacaktır. Bu duruma, az yaşlandırma (AZY) denir. Ötektoid sıcaklığın üstünde partikül büyümesine ve $t\text{-ZrO}_2$ miktarının optimuma ulaşmasına imkan sağlayan yaşlandırma işlemine optimum yaşlandırma (OPY) denir. Verilen şekilde Δd ile gösterilen alanın maksimum olduğu bu işlemde çökelti boyutları, kritik değerin hemen altındadır ve bu çökelti yarı kararlı haldedir. Eğer yaşlandırma işlemi çok uzun süre yapılırsa çökelti boyutları kritik değeri aşacaktır. Aşırı yaşlandırma (AŞY) olarak bilinen durum, $t\text{-ZrO}_2$ çökeltilerinin t-m dönüşümünün başlangıç sıcaklığının oda sıcaklığının üzerinde olmasına ve soğutmada sürekli olarak m- ZrO_2 'ya dönüşmelerine neden olacaktır [14, 18].



Şekil 3.11 Yaşlandırma işlem sürelerine bağlı olarak t-ZrO₂ çökelti boyutlarının ve dağılımlarının değişimi [14].

3. 8. 2. Kısmen Stabilize ZrO₂'nin Özellikleri

Mühendislik uygulamalarında KSZ'nin kullanımı, dönüşüm toklaşması ile elde edilen üstün özelliklere dayanır. Tablo 3.4'te üç farklı KSZ'ye ait mekanik özellikler verilmiştir. Bütün KSZ sistemlerinde özellikler, malzemenin stabilleştirici içeriğine ve üretim pratiğine göre geniş bir aralıkta değişmektedir [18]. Mekanik özelliklerin yanında; KSZ'lerin özellikle termal iletkenlik ve termal genleşme karakteristikleri de yüksek sıcaklık uygulamaları için önem arz etmektedir. KSZ'nin termal iletkenliği, diğer seramiklere nazaran çok düşüktür ve sıcaklıkla çok fazla değişmez. Dolayısıyla yüksek sıcaklık parçaları ve termal izolasyon amacıyla çok kullanılır. KSZ'nin termal genleşme özelliği ise, diğer yaygın kullanılan seramiklerden daha yüksektir ve metallere yakındır.

Tablo 3.4 Farklı KSZ seramiklerin mekanik özellikleri [14]

Özellik	KSZ Sistemleri			
	Mg-KSZ	Ca-KSZ	Y-KSZ	CaO-MgO KSZ
Stabilleştirici oksit (ağ. %)	2,5-3,6	3,0-4,5	5-10	3
Sertlik (GPa)	10-14	14-17	8-12	15
Young Modülü (Gpa)	170-210	200-220	180-220	-
Eğme Mukavemeti (Mpa)	440-720	400-650	650-1000	350
Kırılma Tokluğu (Mpa.m ^{1/2})	6-20	6-12	6-8	4,6

3. 9. Katı Elektrolit Olarak ZrO_2

Oksijen iyon iletkeni olan katı elektrolitler: sensörler, yakıt hücreleri, oksijen pompaları, elektrokimyasal reaktörler ve buhar elektroliz hücreleri gibi cihazlarda yaygın kullanım alanı bulmuşlardır. Bu uygulamalarda bir katı elektrolitin kullanılabilmesi: yüksek iyonik iletkenlik, farklı şekil ve boyutlarda kolay üretim, sinterlenmiş halde yüksek mukavemet ve tokluk ile kullanım şartlarında kararlılık gibi özelliklere bağlıdır. Bu özelliklere sahip ZrO_2 esaslı seramikler, en temel katı elektrolit grubunu oluştururlar.

ZrO_2 esaslı seramiklerin gösterdikleri iletkenlik değerleri, iki temel faktörle ilgilidir. Birincisi, sahip oldukları florit tipi yapının anyon göçü için uygun olmasıdır. Diğeri ise, yapıya stabilleştirici ilavesiyle potansiyel yük taşıyıcıların konsantrasyonuna eşit oksijen boşlukların oluşmasıdır. Stabilize ZrO_2 'nin iyonik iletkenliğinin sahip olduğu başlıca karakterler şunlardır [34].

1. İyonik iletkenlik, geniş bir aralıkta Arrhenius tipi bir davranış gösterir.
2. Elektrik iletkenliği, stabilleştirici oksit ilavesine bağlı olarak bir maksimum gösterir. Bu maksimum değer, $k-ZrO_2$ 'yi tamamen stabilize etmek için gerekli minimum stabilleştirici oksit miktarında elde edilir. $K-ZrO$ faz alanında iletkenlik, artan stabilleştirici oksit miktarıyla hızlı bir şekilde düşer.
3. Elektrik iletkenliği, geniş bir sıcaklık aralığında oksijen kısmi basıncından bağımsızdır. Bu şartlarda iletkenlik, tamamen elektrolit esaslıdır yani oksijen iyonları
4. İletkenlik, kullanılan stabilleştirici oksite bağlı olarak değişir.

ZrO_2 esaslı katı elektrolitlerin taşınım özellikleri, mikroyapıyla doğrudan bağlantılıdır. Faz içeriği, tane boyutu ve dağılımı ile yapıda empüritelerin mevcudiyeti ve konumları, iyonik iletkenliği etkiler. Daha önce belirtildiği gibi ZrO_2 : m, t ve k olmak üzere üç temel polimorfa sahiptir. $M-ZrO_2$, çok düşük iletkenliğe sahip bir elektronik iletkenidir ve bir katı elektrolit olarak kullanımı düşünülmaz. Elektrolit uygulamaları için stabilize ZrO_2 'da asıl ilgiyi t- ZrO_2 ve k- ZrO_2 fazları çeker. t- ZrO_2 , oldukça yüksek tokluğa ve mukavemete sahiptir. Dolayısıyla

malzemenin termal özelliklerinin geliştirilmesini sağlar. ZrO_2 'da iletkenliği sağlayan asıl faz, katı çözeltili fazı olan $k-ZrO_2$ 'dir. Saf halde yüksek iletkenlik göstermesine rağmen; termal özellikleri zayıftır ve böylece mikroyapıda $t-ZrO$ fazının bulunmasına ihtiyaç duyulur. Dolayısıyla günümüzde oksijen sensör malzemesi olarak KSZ tipi seramiklerin kullanılmasının temel nedeni de budur. ZrO_2 'nin katı elektrolit uygulamalarında dikkate alınması gereken diğer bir mikroyapısal parametre de, empürite fazlarıdır. Genellikle düşük iletkenliklere ve taneleri yüksek oranda ısıtma kabiliyetlerine sahip oldukları için, yük taşıyan iyonları bloke etmek suretiyle tane sınırı direncini artırarak elektrolit iletkenliğini düşürürler[35].

ZrO_2 alaşımlarında termal ve mekanik özellikleri artırmak amacıyla gerçekleştirilen yaşlandırma işlemi, iyonik iletkenliği düşürür. Elektrolit bileşimine bağlı olarak yapılan yaşlandırma işlemiyle iletkenliğin düşmesinin iki temel nedeni vardır. Birincisi, difüzyonla katyonların yediden düzenlenmesi; diğeri ise, yarı kararlı fazların parçalanması ile düşük iletkenliğe sahip faz çökeltilerinin oluşması ve büyümesidir. Yine ZrO_2 'da ısıtma ve soğutma esnasında oluşan faz dönüşümleri de, iletkenlikte ani değişikliklere yol açar [36].

Tablo 3.5'te stabilize ZrO_2 alaşımlarının katı elektrolit olarak elektriksel uygulamaları verilmiştir. Her bir uygulamaya göre, kullanım şartlarına uygun bir malzeme bulmak mümkündür. Ör: sıvı çelikte oksijen analizi yapan ilk sensörlerde, ağı. %2,5-3,0 arasında MgO içeren KSZ tercih edilmiştir. Mg-KSZ'nin yüksek termal özellikleri ve ucuz üretim maliyeti, bu tercihin temel nedenleridir [37].

Tablo 3.5 ZrO_2 alaşımlarının katı elektrolit olarak kullanıldığı elektriksel uygulamalar [37]

Oksijen Sensör Uygulamaları	Ölçüm Koşulları	Kullanılan Malzemeler
Gaz analizi için ölçüm cihazları	Optimum sıcaklık aralığında ölçüm	Ca-KSZ, Mg-KSZ, Y-KSZ
Çeşitli sıcaklıklarda doğrudan fırın ölçümü	Termal şok ve korozi ortam	Ca-TSZ, Y-KSZ, Y-TZP
Otomobillerde hava-yakıt oranının kontrolü	Düşük sıcaklıklarda ölçüm, termal şok ve korozi ölçüm	Y-KSZ
Erimiş çelikte Oksijen analizi	Yüksek sıcaklıklar , aşırı termal şok	Mg-KSZ

4. OKSİJEN SENSÖRLERİ

4. 1. Giriş

Oksijen Sensörü, oksijen kısmi basıncını bir elektrik sinyaline dönüştüren cihazdır. Bu cihaz yanmada hava/yakıt oranının kontrolü, ergimiş metalde oksijen miktarının tespiti, ısıtıl işlem fırınlarındaki atmosfer kontrolü, oksit veya karışık oksit sistemlerde termodinamik çalışmayı içeren yüksek sıcaklık proseslerinde yaygın uygulama alanı bulmuştur [39].

Oksijen sensörleri, kullanılan seramik malzemeye bağlı olarak iki prensibe göre çalışır;

- Oksijen iyonu ileten seramik malzemenin (Zirkonyum oksit gibi) kullanıldığı katı elektrolit oksijen sensörleri
- Yarı iletken bir seramik malzemenin (Titanyum oksit gibi) kullanıldığı oksijen sensörleri

ZrO₂ esaslı katı elektrolitten meydana gelen oksijen sensörleri, hızlı bir gelişim süreci göstermiş olup endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır [40].

4. 2. Oksijen Sensörlerinin Fizikokimyası

Seramik oksijen sensörlerinin herhangi bir dış etkiye karşı geliştirdikleri mekanizma elektriksel bir karakter taşımaktadır. Bu nedenle çalışma prensibinin açıklanmasında, kullanılan malzemenin elektriksel özelliklerini belirleyen faktörler büyük önem kazanır. Elektriksel özellikler yardımıyla oksijen konsantrasyon hücrelerinde oluşan ve Nernst Denklemi ile ifade edilen reaksiyonların bilinmesi gerekir.

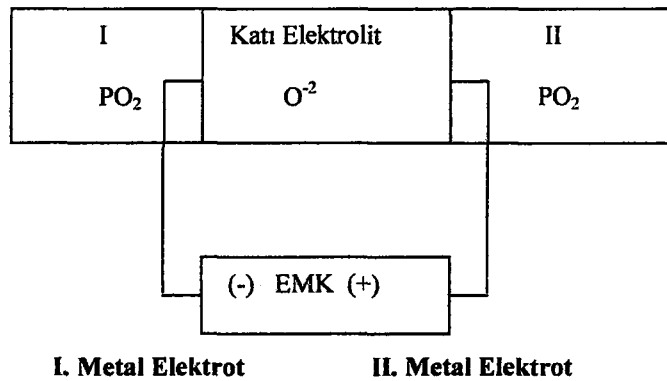
4. 2. 1. Oksijen Konsantrasyon Hücresi ve Nernst Denklemi

Elektrokimyasal hücre, içerisinde bir elektron aktarma reaksiyonu olan ve çevrede elektriksel iş yapabilen bir düzenek olarak tanımlanabilir. Hücrede (+) ve (-) ile işaretlenmiş iki kutup vardır. Bu iki kutup uygun bir elektrik motoruna bağlanırsa, motordan hücrenin (-) kutbundan (+) kutbuna doğru elektron akımı oluşur. Bundan dolayı elektriksel bir iş olurken hücre içinde de kimyasal reaksiyon meydana gelir. Hücre reaksiyonu, hücrenin çalışması sırasında elektriksel dönüşüme etki eden kimyasal reaksiyondur. Bu reaksiyon, hücrenin bir elektrotunda indirgeme, diğer elektrotunda yükseltgenme olarak kendini gösterir. Elektrokimyasal hücre ikiye ayrılır;

- Kimyasal hücreler (içinde kimyasal reaksiyon oluşur)
- Fiziksel hücreler (yüksek bir konsantrasyon değerinden düşük bir konsantrasyon değerine taşınır)

Oksijen sensörleri kaba şekliyle bir oksijen konsantrasyon hücresidir (Fiziksel Hücre). Bu hücrelerde meydana gelen ve Nernst Denklemiyle ifade edilen iyon göçü, oksijen sensör çalışmalarının temelini oluşturur [41].

Şekil 4.1’de verildiği gibi, Oksijen Konsantrasyon Hücresi, belirli oksijen kısmi basınçlarına (PO_2^I ve PO_2^{II}) sahip iki metal elektrodu (I ve II) ayıran bir oksit seramik malzemeden (katı elektrolit) meydana gelir. Bu oksit seramik malzeme, sadece oksijen anyonlarının göçüyle oluşan iyonik iletkenliğe sahiptir.



Şekil 4.1 Bir Oksijen konsantrasyon hücresinin şematik gösterilişi [42]

Bu hücre kapalı bir termodinamik sistem olarak düşünülürse, n sayıda Faraday elektronun sağlanmasının neden olduğu Gibbs serbest enerji değişimi, sabit sıcaklık ve basınçta yürüten bir işlem için spontane değişim bir azalma getirmektedir. Yani,

$$\Delta G < 0 \quad (4.1)$$

Spontane işlem iş yapmaya muktedir ve $-\Delta G$ yapılabilen maksimum iş miktarıdır.

$$-\Delta G = W_{\max} \quad (4.2)$$

Bir reaksiyon volta pilinde oluştuğunda da bir iş yapılır. Bir volta pilinde yapılan iş miktarı,

$$W_{\text{elekt}} = -n \cdot F \cdot E \quad (4.3)$$

Yukarıda verilen (4.2) ve (4.3) denklemleri birbirine eşitlenirse,

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E \quad (4.4)$$

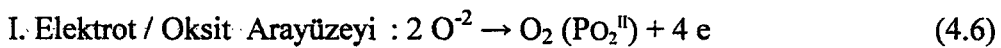
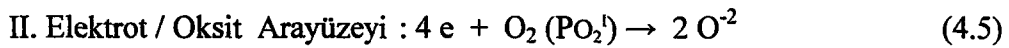
G : Gibbs Serbest Enerjisi

E : Hücre Tersinir Denge Elektro motor Kuvveti

F : Faraday sabiti

n : Elektron sayısı

eşitliğiyle gösterilir. Dışarıdan 4 Faraday'lık elektron II. Metal Elektroda sağlandığı ve I. Elektrottan çıktığı zaman, Oksijen anyonu hücrenin soluna doğru göç edecektir. Bu durumda, iki arayüzeyde aşağıda verilen elektrokimyasal reaksiyonlar meydana gelecektir;



Toplam Reaksiyon;



(4.7) denklemi için gazların aktivitelerinin kısmi basınçları ile ifade edildiği yaklaşım kullanılırsa Gibbs serbest enerji değişimi,

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln [PO_2^H / PO_2^L] \quad (4.8)$$

Sistem dengede olduğu için $\Delta G = 0$ 'dır. Dolayısıyla,

$$- \Delta G^0 = RT \ln [PO_2^H / PO_2^L] \quad (4.9)$$

Bu sistemin kısmi basıncı Nernst Denklemi ile hesaplanabilir. 25 °C için Nernst denklemi;

$$E = E^0 - (RT / 4F) \ln [PO_2^H / PO_2^L] \quad (4.10)$$

Burada E^0 standart elektromotor kuvveti' dir. Bu kapalı sistemde sıcaklık ve basınç sabit olmak üzere, $E^0 = 0$ 'dır, zira (4.7) denkleminden de görüldüğü üzere her iki yarı pilde aynı elektrot içermektedir. Böylece Nernst Denklemi aşağıdaki şekilde yazılabilir;

$$E = (RT / 4F) \ln [PO_2^H / PO_2^L] \quad (4.11)$$

Bu denklem yardımıyla bir referansın kısmi oksijen basıncının bilinmesi durumunda, herhangi bir sıcaklıktaki bilinmeyen oksijen basıncı kolaylıkla belirlenebilir [42].

4. 2. 2. Katı Elektrolitler

Genel olarak, iyonik değişimler yoluyla kısmen yada tamamen elektrik iletkeni olan katı hal malzemelerine Katı Elektrolit denir. Katı Elektrolitler aynı zamanda İyonik iletkenler, Süper iyonik Katılar veya Hızlı İyon İletkenler olarak bilinir. Bir malzemenin katı elektrolit olabilmesi için;

- Kristal yapısının iyonik,
- Elektrik iletkenliğinin yüksek ($> 0.1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
- Temel yük taşıyıcısının iyon
- Elektronik iletkenliğinin sıfıra yakın olması gerekir [43].

Katı Elektrolitlerin elektrik iletkenlikleri yarı iletkenlerden fazla olmakla beraber, sıvı elektrolit ve metallere göre daha düşüktür. Diğer yandan yüksek sıcaklıkta iletkenlik artar. Çok sayıda malzeme katı elektrolit olarak kullanılmakta olup, bunlara ait sınıflandırma Tablo 4.1’de verilmiştir [44].

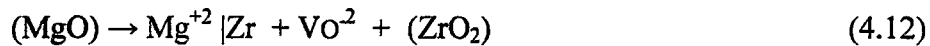
Tablo 4.1. Katı elektrolitlerin yük taşıyıcı iyon esas alınarak yapılan sınıflandırılması [44]

Katı Elektrolit	Kullanılan Malzemeler
Alkali Metal İyon İletkeni	Li_2SiO_4 , Na β - Al_2O_3 , KAlCl_4
Gümüş İyon İletkeni	AgI , KAg_4I_5 , AgGaS_2
Bakır İyon İletkeni	CuCl , KCu_4I_5 , CuTeI
Proton İletkeni	Cu_2O , CoO , NiO , ZnO
Elektronik İletken	LiAl , Na_2WO_4
Oksijen İyon İletkeni	ZrO_2 , HfO_2 , ThO_2 , CeO_2

4. 2. 3. ZrO_2 Esaslı Oksijen İyon İletkenleri

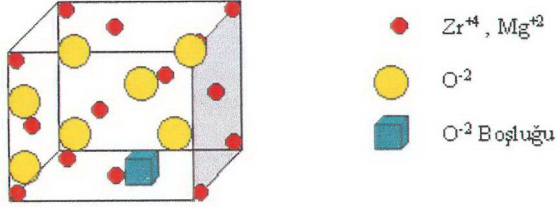
Oksijen iyon iletkenliği gösteren malzemeler, florit yapıda (ThO_2 , CeO_2) veya distorse edilmiş florit yapıda (ZrO_2 , HfO_2) kristalleşen oksit seramiklerdir. Bu oksitlerin katı elektrolit olarak kullanılabilmesi için, daha düşük valanslı (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Y^{+3}) oksitlerle katı çözelti oluşturmaları gerekmektedir. Ana malzeme latisine düşük valanslı katyonların ilavesi, kübik florit yapıyı stabilize etmekte ve malzemenin yük nötralitesinin devamı için anyon boşluklarının oluşumuna yol açmaktadır. Bu hata yapısı yada stokiometrik olmayan durum, malzemede oksijen iyon iletimine neden olur. En iyi bilinen ve en fazla araştırılan oksijen iyon iletkenleri, stabilize ZrO_2 esaslı oksit seramiklerdir.

ZrO_2 ’de iletkenliğin nasıl meydana geldiğinin anlaşılması için Şekil 4.2’de ZrO_2 - MgO katı çözeltisinin florit yapısı şematik olarak verilmiştir. Mg^{+2} ile Zr^{+2} iyonları arasındaki valans farklılığı



eşitliğiyle verilen reaksiyonda gösterildiği gibi giderilir. Burada $\text{Mg}^{+2} |\text{Zr}$ bir Zr^{+4} katyonunun latis yerini alan bir Mg^{+2} katyonunu ve Vo^{-2} ise bir oksijen boşluğunu göstermektedir. ZrO_2 ‘ye MgO ilave edildiğinde Mg^{+2} , Zr^{+4} iyonlarının yerini alarak bir yeralan katı eriyiği oluşturur. Meydana gelen yük farklılığı ise oksijen boşlukları oluşumuyla giderilir.

ZrO₂ 'ye ilave edilen iki valanslı bir oksit seramik için bir oksijen boşluğu üretilir. Dolayısıyla ZrO₂ latisindeki bu boşlukların konsantrasyonu, ilave edilen oksit malzeme konsantrasyonuna bağlı olarak % 4-8 arasında değişir [45].



Şekil 4.2 ZrO₂ – MgO katı çözeltisinin florit tipi yapısı [45]

ZrO₂ 'ye ilave edilen MgO, CaO, Y₂O₃, Sc₂O₃ gibi oksit seramiklerin oluşturdukları katı çözeltilerin elektrik iletkenlikleri, sıcaklığın ve kimyasal bileşimin bir fonksiyonudur. Maksimum iletkenlik katı elektrolit malzemenin M⁺³ iyonları için %3,75 ve M⁺² iyonları için %6-6.5 oranında O⁻² boşluk konsantrasyonuna sahip olduğu bileşim değerine denk gelir. ZrO₂ esaslı malzeme sistemlerinde iletkenliği etkileyen bir başka parametre de ilave edilen stabilize edici oksit katyonlarının boyutudur. Katyon çapı Zr⁺⁴ iyonunun çapına yakın olan malzemeler en yüksek iletkenlik değerine sahiptirler. Artan katyon çapı O⁻² boşluklarının hareketini etkin bir şekilde bloke eder ve iletkenliği düşürür [46-48].

İyonik iletkenliğin sıcaklığa bağımlılığı, Arrhenius Eşitliği ile açıklanır;

$$\sigma_1 \cdot T = A_1 \cdot \exp [-E / (kT)] \quad (4.13)$$

A₁:Sıcaklıktan Bağımsız Ekspansiyon Terim

E:Aktivasyon Enerjisi

k:Boltzman Sabiti

T:Sıcaklık

4. 2. 4. Oksijen Referans Elektrotları

Oksijen Sensörlerinde, katı elektrolitten sonra en önemli bileşen oksijen referans elektrodu olarak kullanılan malzemedir. Bu malzemenin amacı, katı elektrolitin bir tarafında sabit bir oksijen kısmi basıncı sağlamaktır. Sensör performansı üzerinde önemli bir etkiye sahip referans elektrot malzemesinin yeterli kimyasal kararlılığı ve elektronik iletkenliğe, elektrolit malzemesiyle iyi bir şekilde bağlanma özelliği ile oksijen adsorbsiyonu ve redüksiyonu için yüksek katalitik etkiye sahip olması gerekir. Elektrolit ve referans elektrotun birbiriyle temasının iyi olması, kararlı bir referans potansiyeline, hızlı elektrokimyasal dengeye ve sensörden kısa sürede ölçüm sonucunu almaya imkan sağlar [49].

Çeşitli sensör uygulamalarında referans malzemesi olarak Pt başta olmak üzere çeşitli metaller ve alaşımlar kullanılmıştır. Potansiyometrik esaslı oksijen sensörleri için ise –özellikle yanma proseslerinde hava, saf oksijen veya CO+CO₂ karışımı üzerinde durulmuştur.

Demir-Çelik sektöründe sıvı çelik içinde oksijen analizinde kullanılan potansiyometrik sensörlerde, oksijen referans elektrotu olarak Katı Metal / Metal Oksit (Me/Me_xO_y) toz karışımı tercih edilmektedir. Bir Katı Metal / Metal Oksit sistemi, herhangi bir sıcaklıkta sabit bir oksijen kısmi basıncına sahiptir. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda Pd/PdO, Bi/Bi₂O₃, Ni/NiO ve Mo/MoO gibi malzeme sistemleri üzerinde durulmuşsa da, halen ticari olarak oksijen sensörlerinde kullanılan tek referans malzeme Cr/Cr₂O₃ toz karışımıdır. Zira sensörde referans elektrot olarak bir Metal/Metal Oksit sistemi kullanıldığında, referans malzemenin ve ölçüm yapılan ortamın oksijen kısmi basınçlarının mümkün olduğunca birbirine yakın olması gerekmektedir. Oksijen kısmi basınç değerlerinin birbirine yakın olması, elektrolit/elektrot ara yüzeyinde difüzyon polarizasyonunu önleyecektir. Diğer yandan Metal/Metal Oksit sisteminin ölçüm sıcaklığı ile ortam şartlarından etkilenmemesi ve hücre bileşenleri ile herhangi bir reaksiyona girmemesi de önemlidir. Bütün bu özelliklere sahip Cr/Cr₂O₃ sistemi için;



Cr_2O_3 oluşum serbest enerjisi (ΔG°), $-1117.088 + 0.2530 T$ değerine sahiptir. 1600°C 'de, $\Delta G^\circ = -643.180 \text{ kJ/mol}$ değerine ve Oksijen kısmi basıncı (PO_2) ise $1.04 \times 10^{-12} \text{ bar}$ 'dır. $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ dengesi için herhangi bir sıcaklıkta;

$$RT \ln \text{PO}_2 (\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3) = -755.200 + 171.2 T \quad (4.15)$$

Eşitliği mevcuttur. Eşitlikten görüleceği gibi, sensörün kullanıldığı ortamın sıcaklığına göre $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ referans elektrotunun her zaman sabit bir PO_2 değeri mevcuttur. Bu değer kullanılarak ölçüm ortamının oksijen içeriği, Nernst Denklemi yardımıyla hesaplanır [50].

4. 3. Oksijen Sensörlerinin Dizaynı

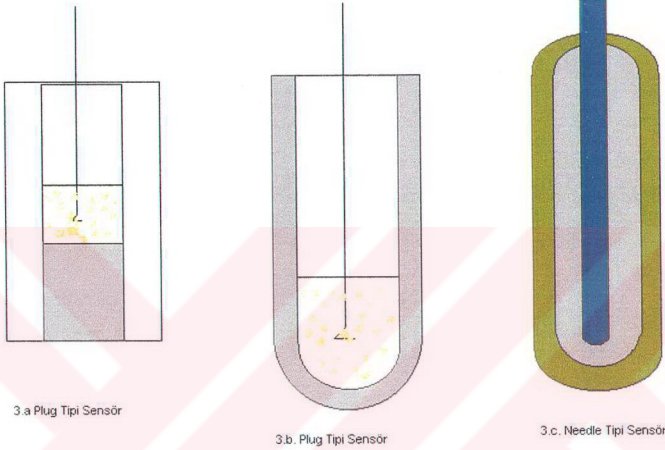
Şimdiye kadar değişik tipte birçok Oksijen Sensörü dizayn edilmiştir. Farklı dizayndaki Oksijen Sensörü Şekil 4.3'te şematik olarak verilmiştir.

İlk olarak geliştirilen ve Şekil 4.3.a'da verilen sensörlerde oksijen iyon iletkeni katı elektrolit ZrO_2 , kuru presleme yöntemiyle küçük peletler halinde üretilmiştir. Bu pelet, eritme yöntemiyle üretilmiş SiO_2 tüpün ucuna yüksek safiyette Al_2O_3 ile tutturulmuştur. Bu tip sensörler Katı elektrot ile tüp arasındaki termal uyumsuzluk, Al_2O_3 'in referans elektrot ile ölçüm ortamını tam olarak ayıramaması ve SiO_2 tüpün sıvı metal ile etkileşime girmesi nedenleriyle gerçek analiz değerlerinden sapma gösterdiğinden kullanımı oldukça daralmıştır.

Şekil 4.3.b'de verilen Plug tipi sensörler günümüzde kullanılan sensörlerin yaklaşık %90'ını oluşturmaktadır. Katı elektrolit tüpün daha küçük boyutlu olması, sensördeki termal dengenin daha çabuk tutturulmasına, böylece de kısa sürede ölçüm yapılmasına imkan sağlar. Günümüzde boyutlar daha da küçültülerek ölçüm süresinin kısaltılması çalışmaları yapılmaktadır. Şekil 4.4'te ticari olarak kullanılan bu tip sensörlerin detaylı şematik gösterilişi verilmiştir.

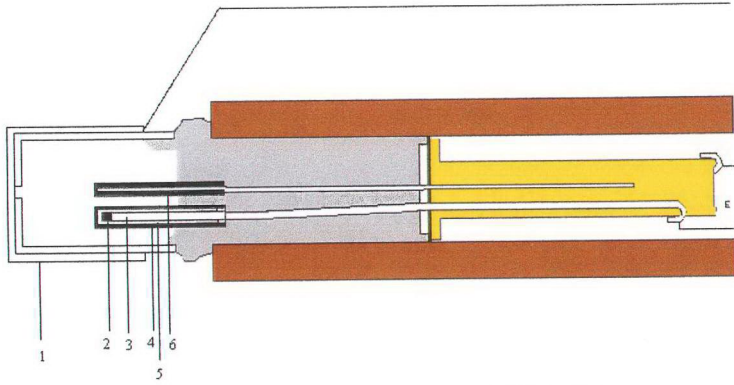
Şekil 4.3.c'de verilen Needle tipi sensör 1984 yılında Japonya da geliştirilmiştir. İnce bir Mo çubuk üzerine referans $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ karışımının plazma sprey yöntemiyle kaplanması ve daha sonra aynı yöntemle katı elektrolit($\text{ZrO}_2\text{-MgO}$) malzemesinin de referans üzerine kaplanması şeklinde üretilmiştir. Termal iletkenliğinin iyi olması nedeniyle kısa sürede ölçüm yapması ve üretim maliyetinin ucuz olması başlıca

avantajıdır. Ancak 50 ppm'den daha az oksijen içeriklerinde –iletkenliğin azalması nedeniyle- güvenilir sonuçlar vermemektedir. 50 ppm'den daha fazla oksijen içeriklerinde verdiği güvenilir sonuçlar nedeniyle kullanımı giderek artmaktadır ve temel olarak çelik üretim konverterlerinde kullanılmaktadır [51,52].



Şekil 4.3 Farklı Oksijen Sensör dizaynları [51]

Şekilde verilen plug tipi sensör, ergimiş çeliğe dikey olarak 10-20 sn süre ile daldırılır ve sadece bir kez kullanılır. Çelik Şapka (1), sensörün termal şoka dayanımı için kullanılır. Sensör ergimiş çeliğe daldırıldığında, çelik şapka kolaylıkla parçalanır. Bir ucu kapalı küçük tüp(4), CaO veya MgO ile kısmen stabilize edilmiş ZrO_2 katı elektrolitten meydana gelir. Referans elektrot(2) olarak, Cr/Cr $_2$ O $_3$ karışımı tercih edilir ve içine ince bir Mo tel(3) gömülür. Referans elektrotun üzeri, inert bir refrakter malzeme (5) olan Al $_2$ O $_3$ ile örtülür. Sıcaklık ise Pt/Pt-Rh esaslı bir termokupl(6) vasıtasıyla ölçülür. Yüksek sıcaklıkta kararlı katı elektrolit bulmak oldukça zor olduğundan ergimiş çelikteki Al, Si, P ve S gibi element içeriklerinin belirlenmesinde, stabilize ZrO_2 elektrolitle birlikte yardımcı elektrolitler kullanılır. Yardımcı elektrolitler genellikle ZrO_2 'nin dış yüzeyine ince bir film tabakası şeklinde kaplanır [53].



1-Çelik Şapka
2-Referans Elektrot

3-İletken Tel
4-ZrO₂ Tüp

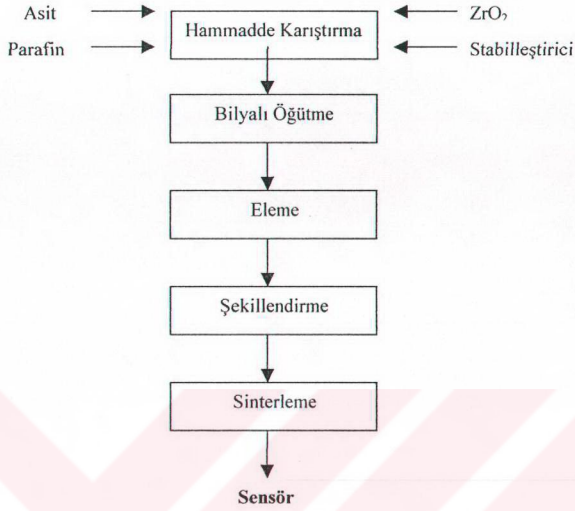
5-Refrakter Malzeme
6-Termokupl

Şekil 4.4 Plug tipi ticari bir oksijen sensörünün şematik gösterilişi [53]

4. 4. Oksijen Sensörlerinin Üretimi

Oksijen sensörlerinde katı elektrolit olarak kullanılan seramik malzemenin üretiminde, başlangıç hammaddelerine bağlı olarak, geleneksel seramik teknolojisi ve kimyasal yöntemler kullanılır. Geleneksel seramik teknolojisinde başlangıç hammaddeleri genellikle oksitler ve karbonatlardır. Bu yöntemde katı elektrolit olarak kullanılan ZrO₂ esaslı katı çözeltilerin üretimi Şekil 4.5'te verilmiştir.

Bilindiği gibi oksijen sensör üretimi için en önemli malzeme CaO, MgO veya Y₂O₃ ile stabilize edilmiş ZrO₂ 'dir. ZrO₂'deki empürite seviyesinin sinterlemeye olan etkisi, oksijen sensörünün performansını doğrudan etkileyecektir. Kullanıcılar açısından bakıldığında, katı elektrolit boyut ve şekillerindeki hassasiyet, empüritelerin EMK üzerine etkileri ve sensörün kullanım ömrü temel parametrelerdir



Şekil 4.5 Katı Elektrolit amaçlı bir ZrO_2 Üretiminin Akış Şeması [54]

Geleneksel seramik teknolojisiyle katı elektrolit malzeme üretiminin başlıca avantajları olarak kolay ve ucuz ekipman teminini, ucuz hammaddeyi ve istenilen hacimde üretim yapma imkanını saymak mümkündür. Temel dezavantajlar ise, yüksek oranda homojenliğe sahip ve stabilleştiricilerin iyi bir şekilde dağıldığı bir mikroyapı eldesinin zor olması ve kullanılan başlangıç hammaddelerinin düşük reaksiyon kabiliyeti nedeniyle kalsinasyon ve sinterleme işlemleri için yüksek sıcaklıklara ve sürelerle ihtiyaç duyulmasıdır [54].

Geleneksel seramik teknolojinin dezavantajlarını ortadan kaldırmak amacıyla kullanılan temel kimyasal metotları üç grupta incelemek mümkündür; Çözelti Teknikleri, Buhar-Faz Teknikleri ve Tuz Parçalama.

Çözelti teknikleri çok yaygın olarak kullanılmış olup, başlangıç hammaddeleri farklı oksitlerin, nitrik, hidroklorik, sülfürik, okzalik ve asetik gibi suda çözünabilir tuzlardır. Örnek olarak; Zr ve stabilleştirici metal tuzlar suda çözülür ve moleküler seviyede karıştırılır. Çözelti kurutulduktan sonra yüksek sıcaklıklarda parçalanma reaksiyonları gerçekleştirilerek ZrO_2 ve stabilleştirici oksit karışımı toz üretilmiş

olur. Buhar-faz tekniğinde , buhar fazındaki kimyasal reaksiyonlar sonucu toz halinde oksitler üretilirken; tuz parçalama yönteminde metal tuzlar termal olarak oksitlerine parçalanır.

ZrO₂ esaslı Oksijen Sensörlerinin üretiminde kullanılan başlıca şekillendirme yöntemleri; Slip Döküm, İzostatik Presleme, Plazma-Sprey Kaplama ve Enjeksiyon Kalıplama yöntemleridir.

Slip Döküm yöntemiyle seramiklerin şekillendirilmesi, kullanılan en eski metodlardan biridir. Homojen bir çamur hazırlanarak alçı kalıplara döküm yapılır. Alçı kalıbın slipin suyunu emmesi ile kalıp cidarında istenen şekle sahip parça üretilmiş olur. Belli bir kuruma süresi sonrası parça kalıptan çıkartılarak kurutulur ve sinterlenir. Bu yöntem genellikle laboratuvar çalışmalarında kullanılır [55].

İzostatik Presleme yönteminde oksit tozunun şekillendirilmesini kolaylaştırmak için az miktarda organik madde kullanılır. Basınç aktarıcı ortam olarak kauçuk kullanılır. Referans elektrot olarak kullanılan Cr/Cr₂O₃ karışımı bir Mo tel etrafında 50.000 psi basınç altında izostatik olarak preslenir. Diğer yandan katı elektrolit olarak kullanılan ZrO₂ ve stabilleştiricinin ince toz karışımı, önce preslenir, sonra ~ 80 mesh boyutuna kırılır. Bu karışım, referans elektrot peletin etrafına yerleştirilip, 85.000 psi'lik izostatik basınçla preslenerek şekillendirilir. Şekillendirilmiş parça bir Al₂O₃ tüpe yapıştırılarak sensör üretimi tamamlanır. Elde edilen katı elektrolit poroz yapıdadır ve relatif yoğunluğu %90 civarındadır. Referans elektrot ile katı elektrolit arayüzeyinde %50 civarında temas olur. Sensör ölçüm için çeliğe daldırıldığında , hem referans elektrot hem de katı elektrolit kısmen sinterlenmekte ve hacim düşüşü meydana gelmektedir.

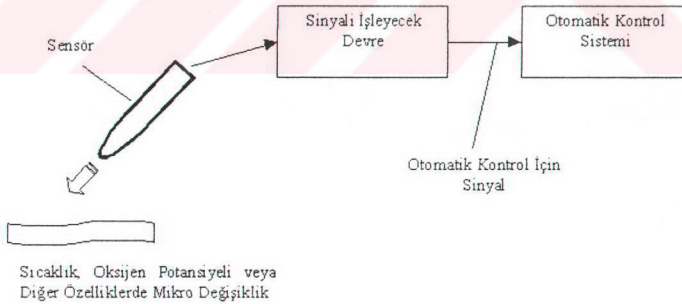
Plazma-Sprey Kaplama teknolojisi, oksijen sensörü üretiminde kullanılan diğer bir yöntemdir. Bu yöntemin esası önceden yüzeyi hazırlanmış nispeten ucuz bir altlık malzemesi üzerinde ince ve koruyucu değeri yüksek bir seramik kaplama meydana getirmektir. Bu kaplama sayesinde, altlık ve seramiğin üstün özelliklerinin bir araya getirilmesiyle malzeme performansının artırılması arzu edilir. İlk çalışmalarda ZrO₂, Al₂O₃ tüp üzerine kaplanmıştır. Kaplamanın tüp yüzeyine iyi bir şekilde tutunabilmesi için Al₂O₃ tüp yüzeyi, bir elmas disk ile pürüzlendirilmiştir. Yüzeyler, ultrasonik olarak temizlenip kurutulurken, manuel olarak çalışan bir kaplama

tabancası yardımıyla kaplanmıştır. Ancak, sensör kullanım sıcaklıklarında ZrO_2 kaplama ile Al_2O_3 tüpün farklı genleşmeleri nedeniyle güvenilir sonuçlar elde edilememiştir. Bu nedenle ‘needle’ tipi sensörler (Şekil 4.3) geliştirilmiştir. En son yapılan çalışmalarda ise, grafit çubuklar altlık olarak kullanılmış ve üzerine plazma-sprey yöntemiyle kaplama yapılmıştır. Kaplama sonrası bir fırında grafit yakılarak bir ucu kapalı, tüp şeklinde bulk malzeme elde edilmiştir. Bu tüp, nihai sinterleme işleminden sonra sensör olarak kullanılmıştır [56].

Enjeksiyon Kalıplama oksijen sensörü üretimi için iyi bir alternatif yöntem olmuştur. Bu yöntem temel olarak plastik endüstrisi için geliştirilmiş bir yöntem olmasına rağmen, üretilen ürünlerin üstün özellikleri nedeniyle özellikle küçük seramik parçaları üretiminde kullanımı artmaktadır [57].

4. 5. Oksijen Sensörlerinin Uygulama Alanları

Bir sensör, sıcaklıktaki, basınçtaki, konsantrasyondaki veya herhangi bir özellikteki değişikliği bir elektrik sinyaline dönüştürür. Bu sinyal uygun bir devre ile kuvvetlendirilerek endüstriyel bir cihazın otomatik kontrol sistemini çalıştırmakta kullanılır. Şekil 4.6’da bir oksijen sensörünün fonksiyonu şematik olarak gösterilmiştir [38].



Şekil 4.6 Otomatik Kontrol için bir Oksijen Sensör Fonksiyonunun Şematik Gösterilişi [38]

Günümüzde Oksijen Sensörleri

- Kazanların atık gazlarında ve muhtelif endüstriyel fırınlarda,
- Demir ve demir dışı metal endüstrisindeki muhtelif ısıtma işlem fırınlarında,
- Petrol endüstrisinde ısıtma ve parçalama fırınlarında oksijen analizinde,
- Demir üretiminde sinter yatağının oksijen basıncının belirlenmesinde
- Elektronik parçaların kaplama ve kalıp malzemelerindeki nem geçirgenliği tespitinde
- Sıvı çelikte oksijen bileşimi tespitinde kullanılmaktadır [58,59].

4. 5. 1. Oksijen Sensörleriyle Sıvı Çelik Analizi

Geleneksel metotlarla yapılan oksijen analizindeki güçlükler dezavantajlar, 10 sn gibi kısa bir sürede ölçüm yapabilen Oksijen Sensörlerinin geliştirilmesi ile ortadan kaldırılmıştır. Ergimiş Çelikteki oksijenin sensörlerle tespiti, endüstriyel bir standart haline gelmiştir ve günümüzde çelik üretim çalışmalarında düzenli olarak kullanılmaktadır.

Sıvı çelikteki oksijen miktarı, genel olarak;

$$\text{Referans Elektrot} \mid \text{Katı Elektrolit} \mid \text{Sıvı Çelik- Çözünmüş Oksijen} \quad (4.16)$$

Şeklinde gösterilen konsantrasyon hücresinin EMK'sın dan belirlenir. Bu hücrenin EMK'sı :

$$E = (RT / 4F) \ln [PO_2 (\text{Metal}) / PO_2 (\text{Referans})] \quad (4.17)$$

ve Sıvı çelikteki denge oksijen basıncı

$$O_2 (g, PO_2) = 2 O (\text{sıvı çelik}) \quad (4.18)$$

Bu durumda Gibbs Standart serbest Enerjisi

$$\Delta G^\circ = -RT \ln [(a_{\%O})^2 / PO_2] \quad (4.19)$$

eşitliği ile hesaplanır. Bu eşitlikte %O, sıvı çelikte çözünmüş oksijenin ağırlıkça yüzdesidir. Ölçülen EMK ile sıvı çelikteki oksijen basıncı hesaplanır. Sıcaklığa bağlı olarak Standart Serbest Enerji bilindiği zaman Sıvı çelikteki ağırlık % O belirlenmiş olur [60].

4. 5. 1. 1. Demir-çelik üretiminde Oksijen Sensör Uygulamaları

Son yıllarda sensörlerle oksijen ölçümü, çelik endüstrisi için önemli bir üretim aracı haline gelmiştir. Oksijen analizi sadece nihai ürünün kalitesini arttırmakla kalmayıp, aynı zamanda proses süresini de kısaltarak üretim miktarını da arttırmıştır. Diğer yandan ölçülen oksijen değeri, sıcaklık ve banyo bileşimi yardımıyla metalurjik modeller yaparak çelik üretim pratiğinin geliştirilmektedir.

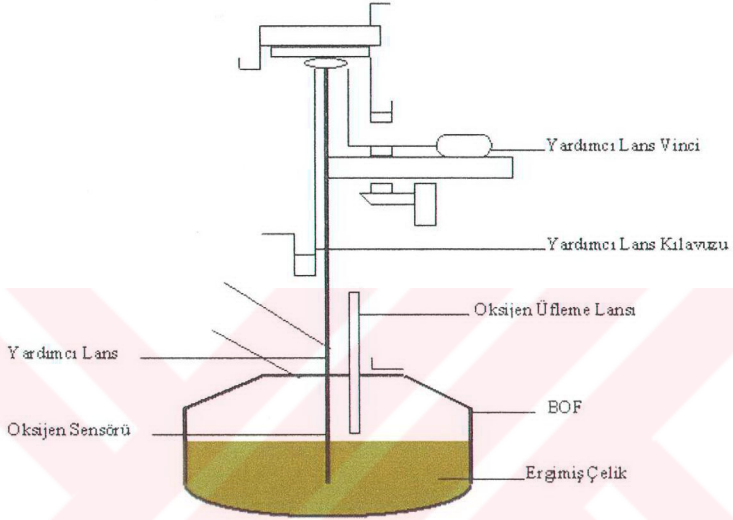
Günümüzde çelik üretimi, çoğunlukla Bazik Oksijen Fırınlarında ve Elektrik Ark Fırınlarında yapılmaktadır. Bu fırınlarda üretilen çeliğin oksijen içeriği sensörler yardımıyla tespit edilir. BOF'ta sensör erimiş çeliğe otomatik yada manual olarak daldırılarak deoksitleyici Miktarını belirlemek, Çeliğin C, Mn, P içeriklerini tespit etmek amacıyla kullanılır. Banyonun O ve çözünür Al içeriklerinin dikkatli bir şekilde tespiti ile deoksitleyici miktarı düşürülebilir. C, Mn, P gibi çelikte çözünmüş elementlerin oksijenle yaptıkları denge reaksiyonları esas alınarak, bu elementlerin miktarlarının doğru tahmini, çeliğin analizinde zaman kazandırabilir. Bu zaman tasarrufu, banyo sıcaklığının düşmesini engeller ve rafinasyon işlemi sonunda enerji tasarrufu için banyo sıcaklığı biraz azaltılabilir. BOF'ta meydana gelen en önemli reaksiyon



reaksiyonudur. Bu denge reaksiyonundan bilinen bir oksijen bileşimi için, karbon bileşimi hesaplanabilir. Diğer yandan oksijen sensörleri ile yapılan ölçümlerden sıcaklığın ve C miktarının bir fonksiyonu olarak banyonun oksijen içeriğini gösteren bir formül geliştirilmiştir;

$$(\text{ppm O}) = (10.99 - \%C) - 880 (\%Mn) + 1.63 T - 2236 \quad (4.21)$$

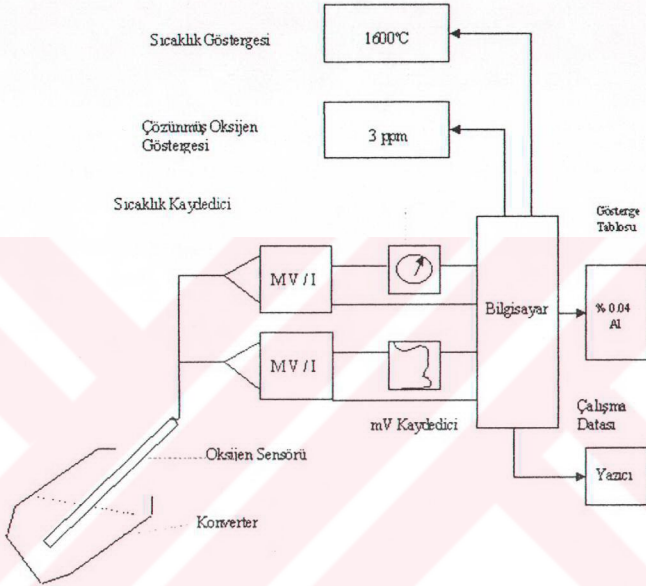
Genellikle (% Mn) miktarı sabit olduğundan, sıcaklığa bağlı olarak fırının C-O dengesi belirlenebilir. Oksijen sensörleri BOF'a bir yardımcı lans (Şekil 4.7) vasıtasıyla sabit bir açı ve hızda, belli bir derinliğe kadar daldırılır.



Şekil 4.7 Otomatik Kontrol için bir Oksijen Sensör Fonksiyonunun Şematik Gösterilişi [61]

Şekilde verilen ana lans banyoya oksijen üflemede kullanılmaktadır. Sensör yardımcı lansın ucuna takılmakta ve her ölçümden sonra değiştirilmektedir. Yardımcı lans sistemiyle bir yandan banyo sıcaklığı ve Oksijen miktarı ölçülürken diğer yandan kimyasal analiz için numune alınmaktadır. Ölçülen a_o ve sıcaklık değerleri bilgisayara aktarıldığında, sistem Al parçalar yükleyen bir makineye bağlı olduğundan deoksidasyon kontrolü (ve nihai üründe Al içeriği) sağlanmaktadır. Şekil 4.7'de verilen sistemin kullanılmasıyla optimum oranda Al içeren kaliteli çelik üretilmesi mümkün olmaktadır. Sensör kullanımı ile, hurda kullanımı artırıldığından sıcak metal ve oksijen tüketimi azaltılmakta, oksijen miktarının tam tespiti ile Al tüketimi düşürülmekte, refrakter aşınması azaltılmakta ve de enerji tasarrufu sağlanmaktadır.,

EAF’de Oksijen Sensörü, oksidasyon ve rafinasyon kontrolünde kullanılır. Bir EAF’de düşük C’lu çelik üretildiğinde, zamandan tasarruf etmek ve yeniden yakma işlemine ihtiyaç olup olmadığını bilmek için C’un doğru ve hızlı bir şekilde belirlenmesi önemlidir. C ve O arasındaki ilişkiden faydalanarak sıvı çelikteki C bileşimi ayarlanır [61,62].



Şekil 4.8 Tamamen veya kısmen söndürülmüş çeliklerde çözünür Al miktarını kontrol etmek için geliştirilmiş bilgisayar sistemi [62]

4. 5. 1. 2. Pota Metalurjisinde Oksijen Ölçümü

Bilindiği gibi pota metalurjisinin amacı, döküm için uygun bileşime sahip çelik elde etmektir. Bu amaçla potada çeliğin kimyasal bileşimi ayarlanır, Ar üflenerek bileşim ve sıcaklık açısından çelik banyosunun homojenizasyonu, deoksidasyon ve alaşımlama; gaz-cüruf toz enjeksiyonu ile desülfürizasyon ve vakum işlemi ile gaz giderme ve dekarbürizasyon işlemleri gerçekleştirilir. Bütün bu işlemlerde Oksijen Sensörleri, çelik banyonun bileşimini ve sıcaklığını kontrol etmek için kullanılır. Günümüzde tüketilen sensörlerin yaklaşık yarıya yakını, vakum

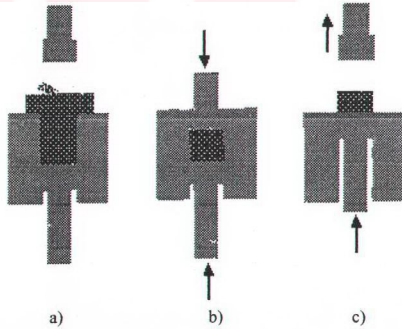
işlemindeki potalarda kullanılmaktadır. Bu potalarda Oksijen Sensörü, söndürülmüş çelikteki Al içeriğini ve çok düşük C'lu çeliklerdeki Oksijen içeriğini kontrol etmek için kullanılır. Bu amaçla Oksijen Sensörü potadaki ergimiş çeliğe manuel olarak daldırılarak ölçüm yapılır [63].

5. SERAMİKLERİN ŞEKİLENDİRME YÖNTEMLERİ

5. 1. Kuru Yöntem İle Şekillendirme

Toz haline getirilmiş bulunan toz halindeki hamur, çelik kalıplı hidrolik veya mekanik preslerde preslenerek şekillendirilebilir. Bu metotla yer ve duvar kaplama, elektro porselen, ufak boyutlarda kullanıma ve süs eşyası seramikleri üretilmektedir.yer ve duvar kaplama seramiklerinde toz hamur %5-8 rutubetlendirilerek preslenirken, elektro porselen ve süs eşyası seramikleri %6-10 kadar katkı maddeleri ile karıştırılarak preslenebilirler. İster mekanik, ister hidrolik, preslerde genellikle şekillendirme iki tabla arasında yapılır. Bunlar üst baskı ve alt doldurma tablalarıdır. Şekil 5.1'de toz presleme yöntemi şematik olarak gösterilmiştir [64].

Şekillendirme suyunun azlığı nedeni ile, kuru olarak şekillendirilmiş parçaların kuru küçülmeleri çok küçük olur. Bu da toplu küçülmeyi etkilediğinden, üretilen parçaların mümkün olduğu kadar istenen boyutlarda fırından çıkması sağlanır. Şekillendirme suyunun az olması, bazı kurutma avantajlarını da getirir. Kurutma süresi ve kurutma hatalarının çok az oluşu gibi [65].

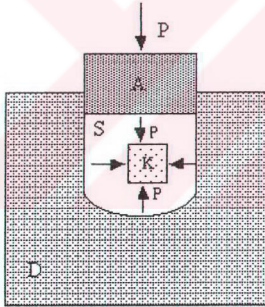


Şekil 5.1 Toz presleme işlem kademeleri [64]

5. 2. İzostatik Presleme

5. 2. 1. Soğuk İzostatik Presleme

Sıvıların kendilerine yapılan basıncı, her tarafa aynı şekilde iletmesi prensibinden yararlanılarak geliştirilen bu preslerde üretilen basınç, çamurun her tarafına aynı eşit basıncı yaptığından, elde edilen ürün hatasız olur. Bu yöntemde toz malzemeler, kalıp olarak hizmet eden esnek bir elastik kap içersine yerleştirilir. Kalıp basınç kabının içindeki bir sıvı ortama daldırılır ve böylece sıvıya uygulanan yüksek basınç sıvı yardımıyla sıkıştırılarak tozlara iletilir. Daha sonra kalıp basınç kalıbından çıkarılarak her bir parçanın kalıptan boşaltılması sağlanır. Sıvı ortam olarak su, yağ veya gaz kullanılabilir. Genellikle bu yöntem büyük hacimli parçaların yaygın şekillerinin (kare,dikdörtgen, hegzagonal tüp veya çubukların) üretilmesinde kullanılmaktadır. Bu yöntemde sürtünme olmadığından herhangi bir bağlayıcı veya yağlayıcı ilavesine de gerek yoktur [65].



A: Piston

S: Sıvı dolu bölme

D: Dış kalıp

P: Piston Basıncı

K: Lastik mantolu içi kuru pres çamuru dolu parça

Şekil 5.2 İzostatik pres örneği [65]

5.2.2. Sıcak İzostatik Presleme (HIP)

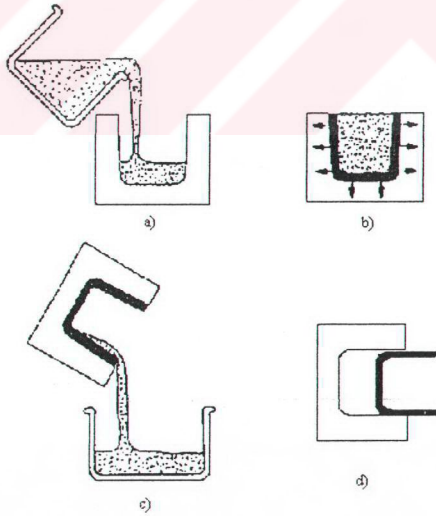
Sıcak İzostatik Presleme (HIP), yüksek sıcaklıklarda bir toz kütleye veya ön şekil verilmiş bir parçaya yüksek izostatik basınçlar uygulamak suretiyle gerçekleştirilen bir malzeme hazırlama yöntemidir.

HIP prosesinde, densifikasyon büyük ölçüde atomların yayılmasıyla değil toz malzemenin hareketi ile gerçekleşir. Bunun sonucu olarak düşük sıcaklıklarda ve/veya daha kısa sürede maksimum yoğunluğa ulaşabilmektedir. Böylece hem zaman hem de enerji tasarrufu sağlanabilmektedir. İşlem sıcaklığı 1200-2000 °C aralığındadır.

HIP aynı zamanda plazma sprej kaplamalarda daha yoğun kaplamalar eldesi ve altlığa daha yüksek adhezyon için uygulanan işlemlerde kullanılır [66,67].

5. 3. Yaş Yöntem İle Şekillendirme

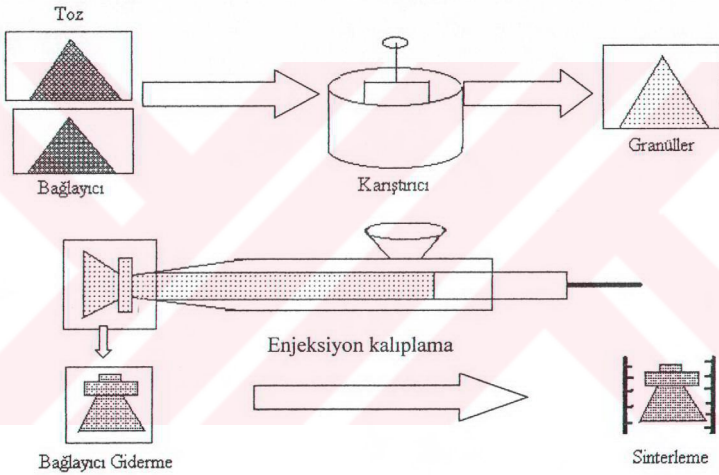
Yaş yöntem ile şekillendirmede kalıp olarak, alçıdan yapılan tek veya çok parçalı alçı kalıplar kullanılır. Kalıp şekline getirilmiş alçı maddesinin gözenekli oluşu nedeni ile, kalıpta oluşan su emme yeteneği, kalıbın içine dökülen döküm çamurunun suyunu emerek, şekillendirme işlemini, herhangi bir yardımcı alet olmaksızın sürdürür. Kalıpta şekillendirme için gerekli kalınlık sağlandığı zaman, kalıp içindeki çamur geri boşaltılır. Böylelikle kalınlık alma işlemi durmuş olur. Kalıp içinde henüz yaş ve belli bir yumuşaklığa sahip olan çamurun, kalıp tarafından sürekli suyu emildiğinden, şekillendirilen parça bir süre sonra kalıptan alınacak kadar sertleşir [66].



Şekil 5.3 Yaş yöntemi ile şekillendirme kademeleri [65]

5. 4. Enjeksiyon Kalıplama Yöntemi

Seramik malzemelerde enjeksiyon kalıp ile şekillendirme işleminin temel prensibi, ergitilmiş termoplastik veya termocila esaslı polimerik malzemeler içersinde homojen şekilde dağıtılmış seramik partiküllerinin basınç altında istenen şekildeki kalıp boşluğu içersine doldurulması ve doldurulduktan sonra soğumaya başlayarak dişi ve erkek tarafların oluşturduğu katılaştırılmış polimer-seramik karışımından polimerin kontroillü şartlar altında uzaklaştırılması ile sinterlemeye hazır, nihai şekilli parçalar elde edilmesidir [68].



Şekil 5.4 Enjeksiyon kalıplama prosesinin şematik gösterilişi [69]

Enjeksiyon kalıplama yönteminin başlıca kademeleri;

1. Bağlayıcı formülasyonunun çıkarılması
2. Homojen seramik partikülleri ile bağlayıcı karışımın hazırlanması
3. Enjeksiyon kalıplama
4. Şekillendirilmiş parçadan bağlayıcının uzaklaştırılması

Yöntemin dezavantajları olarak; şekillendirilmeyi sağlayan bağlayıcıların yapıdan uzaklaştırılması, kalıp ve makine maliyetlerinin çok yüksek olması, işlemin kontrolü için pahalı elektronik sistemlerin gerekliliği, bu sistemlerin çevre şartlarına olan hassaslığı ve tamirleri için uzman personel gerektirmeleri söylenebilir. Bu dezavantajların yanı sıra hızlı üretim kapasitelerine olan uygunluğu ve karışık şekilli parçaların kolaylıkla üretilbilmesine olan yatkınlığı başlıca avantajları arasında sayılabilir. Tablo 5.1’de enjeksiyon kalıpta şekillendirme ve işleme etki eden faktörler verilmiştir [67].

Tablo 5.1 Enjeksiyon kalıpta şekillendirme ve işleme etki eden faktörler [67]

Esas Değişkenler	Makinaya ait Değişkenler
Malzemenin sıcaklığı	Piston hızı
	Kalıp sıcaklığı
	Ergimiş malzemenin sıcaklığı
	Kalıp geometrisi
	Enjeksiyon basıncı
Akış hızı	Piston hızı
	Kalıp geometrisi
	Enjeksiyon basıncı
Boşluk basıncı	Enjeksiyon basıncı
	Piston hızı
	Kalıp geometrisi
	Ergimiş malzemenin sıcaklığı
Soğuma hızı	Ergimiş malzemenin sıcaklığı
	Kalıp sıcaklığı

5. 4. 1. Seramik Tozları

Seramik enjeksiyon kalıplamada, kullanılan seramik tozu aşağıdaki şu özelliklere sahip olmalıdır [70].

- Geniş partikül boyut dağılımı; partikül boyutları üniform değilse, küçük partiküllerin geniş partiküller arasındaki boşlukları doldurmasıyla yüksek paketlenme yoğunluğu elde edilir. Seramik tozları karışımda homojen olarak dağıldıklarında kalıplama için uygun reolojik özellikler ve homojen bir mikroyapı vermeleridir. Ayrıca ince tane boyutlu tozlarla kompleks parçaları üretmek mümkündür.
- Yüksek paketlenme yoğunluğu; elektro statik kuvvetler, Vander Waals kuvvetleri ve adsorbe edilmiş nemden bağlanan H₂, küçük partikül

aglomerelerdeki yüksek porozite düşük paketlenme yoğunluğuna neden olur. Dolayısıyla aglomerelerin, karıştırma kademesinde şiddetli bir karıştırma ile kırılması gerekir. Kırılmadan kalan aglomereleri, nihai üründe hata meydana gelmesine neden olabilirler [71].

- Aglomerasyon; toz boyutunun inceliği, sinterleme için gerekli yüzey serbest enerjisini ve tozlar arası düşük difüzyon mesafeleri nedeni ile kütleli taşıyıcıyı artırır. Böylelikle ince tane boyutlu seramik tozları, doğal olarak aglomere olurlar.
- Hızlı sinterleme için düşük ortalama partikül boyutu; nihai ürünün özelliklerini iyileştirmek, sinterleme sıcaklığını ve zamanını azaltmak için ince tane boyutlu ve boyut dağılımı dar bir aralıkta değişen tozlar tercih edilir.
- Küresel ve eş eksenli; paketlenme özelliğini etkileyen son toz özelliği de partikül şeklidir. Partiküllerin küresel ve eş eksenli bir şekle sahip olması istenir. Her partikül şekli farklı paketlenme özelliği gösterir.
- Düşük maliyet

5. 4. 2. Bağlayıcılar Ve Diğer Katkılar

Enjeksiyon kalıplamanın bağlayıcı sisteminde kullanılan plastikleştiriciler, seramik/bağlayıcı karışımına akışkanlığı artırmak için katılırlar. Bağlayıcı sistemine ilave edilen yardımcı maddeler ise, karışımın viskozitesini düşürür, kalıplama esnasında akışı kolaylaştırır, kalıptan daha rahat bir şekilde çıkarılmasını sağlar, karışımındaki bağlayıcı bileşenleri üniform olarak dağıtır ve seramik partiküllerin daha iyi bir şekilde disperse olmasını sağlarlar. Islatıcı madde olarak hayvansal ve bitkisel yağ içeren kaynaklardan elde edilen stearik ve oleik gibi yağ asitleri kullanılır [70]. Tablo 5.2 Seramik enjeksiyon kalıplamasında kullanılmakta olan bağlayıcılar, plastikleştiriciler ve yağlayıcılar verilmiştir.

Tablo 5.2 Seramik enjeksiyon kalıplamasında kullanılmakta olan bağlayıcılar, plastikleştiriciler ve yağlayıcılar [72]

Bağlayıcılar (termoplastik)	Bağlayıcılar (termoset)	Bağlayıcılar (suda çözünebilen)	Plastikleştiriciler	Yağlayıcılar
Polipropilen	Epoksi reçine	Metil selüloz	Hafif yağlar	Stearik asit
Etilen vinil asetat	Naylon	Hidroksietil selüloz	Polietilen glikol	Oleik asit
Vakslar	Fenol formaldehit		Bütül stearit	Parafin vaks
Polibüten				
Polietilen				

Bağlayıcı olarak kullanılan diğer bir grupta su esaslı bağlayıcılarıdır. Bunlar jelleşme özellikleri sayesinde enjeksiyon ile şekillendirmede kullanılmışlardır. Ayrıca oda sıcaklığında veya civarında enjektte edilebilirler.

Temel bağlayıcının genel özellikleri;

- Karıştırma ve kalıplama durumlarında kalma
- Tozu ıslatma
- Erime sırasında az kalıntı bırakma
- Toza uygun akışkanlığı sağlayarak kalıp boşluğundaki hataları doldurmayı sağlama
- Uygun bir maliyette olması [73].

5. 4. 3. Karıştırma

Enjeksiyon şekillendirmede kullanılacak olan toz karışımın homojenliği ile, üretilen malların kuruma ve sinterleme sonrası problemleri belli koşullarda büyük ölçüde önlenabilir. Bu nedenle, karışımın başarılı olması gerekir. Bu başarı çeşitli faktörlerden etkilenir. Karışımın viskozitesi, plastik veya az plastik öğelerin varlığı, karışımın kuru, plastik veya sulu yapılması gibi [65].

Karışımın başarılı olması için yapılması gerekli kademeler;

- Organik maddelerin oksitleyici bir bozulmaya uğramasını engellemek için havasız bir ortam
- Organik maddelerin bozulmayacağı bir sıcaklık
- Optimum bağlayıcı içeriğinin belirlenmesi
- Optimum karışım işlem hızı, süresi ve karıştırıcı ucunun geometrisinin belirlenmesi [61].

5. 4. 4. Enjeksiyon Kalıplama Yönteminin Safhaları

Enjeksiyon kalıplama yönteminin tamamını oluşturan safhalar;

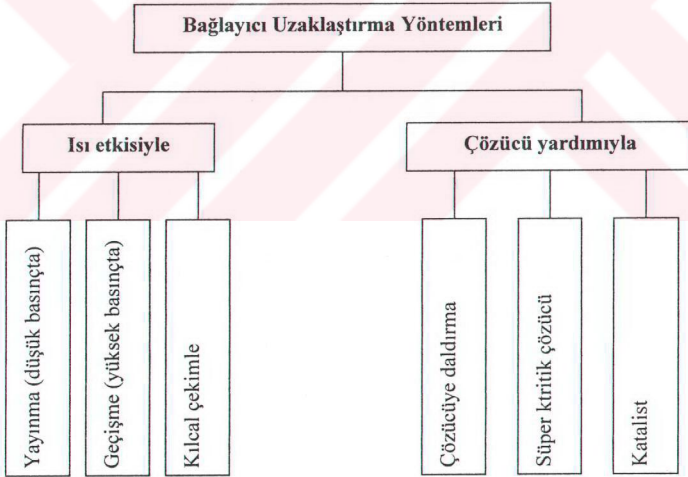
- Çevrim kalıbın kapanması ile başlar.
- Piston ileri itilerek karışımın, cihazın ısıtma bölgesinde erimesi ve yine piston basıncı ile kalıp boşluğuna dolması sağlanır. Kalıp boşluğu dolduğunda, karışım soğumaya ve katılaşmaya başlar.
- Kalıp ağzında malzeme katılaşınca kadar piston yardımı ile kalıba bir basınç uygulanır.
- Piston geri çekilir.
- Enjeksiyon kalıplama çevriminin en son safhasında kalıp açılır ve parça kalıptan çıkartılır. Bundan sonra artık bir sonraki çevrim başlar.

Tüm safhaların zamanları toplamından oluşan çevrim zamanı parça maliyeti açısından kritik bir önem taşır. Tüm safhaların sürelerinin mümkün olduğu kadar kısaltılabilmesi için belirli bir çaba gereklidir ve tüm makine ve kalıp hareketleri mümkün olduğu kadar kısa sürelerde gerçekleştirilmelidir [74].

5. 4. 5. Bağlayıcı Giderme Yöntem Ve Mekanizmaları

Bağlayıcı giderme, kalıplamadan sonraki en önemli aşama olup bu işlemde herhangi bir hatanın yapılması, parçanın sinterleme öncesi bozulmasına sebep olacaktır. Parçaya zarar vermeden bağlayıcıların alınması çok hassas bir işlem olup, çok dikkatlice, bir çok aşamada yapılmalıdır. Bağlayıcı tozları bir arada tutmakta ve parçaya şeklini koruması için mukavemet vermektedir. Bağlayıcı ısıtıldığı zaman yumuşar ve kayma gerilmelerine artık karşı koymayarak yerçekimi etkisi, ısısal gradyanlar veya gaz sıkışmasıyla mukavemetini yitiren parçayı ancak tozların birbirine olan sürtünmesi bir arada tutar. Bağlayıcıları sıvı veya gaz olarak parça içinden dışarıya doğru alınmalı ama parçada da bu işlem sırasında hiç bir tahribat meydana gelmemelidir.

Bağlayıcı uzaklaştırmada 2 temel yöntem vardır; ısı ve çözücü yardımıyla bağlayıcı uzaklaştırılması. Bunları da, kendi içinde Şekil 5.5'de görüldüğü gibi gruplara ayırmak mümkündür.



Şekil 5.5 Günümüzde enjeksiyon kalıplama işleminde kullanılan bağlayıcı giderme yöntemleri [75]

Çözücüye bağlayıcı giderme işleminde parça çözücü içine daldırılır ve bağlayıcı bileşenlerinden bazılarının sıvı içinde çözünmesi sağlanır, böylece bir sonraki aşamalar için yapıda açık gözenekler oluşmuş olur. Bu yöntem pratikte kullanılmasına rağmen; fiyat, atık sorunu, güvenlik nedenleri ve zehirli olması, başlıca dezavantajlarını oluşturmaktadır. Hızlı bağlayıcı uzaklaştırma için süper kritik çözücü yönteminde çözücüye yüksek basınç ve sıcaklık uygulandığında sıvı-gaz kritik noktası geçilerek çözücü süper kritik bölgeye geçer, bu bölgede çözücünün buhar ve sıvı fazı farksız olur, yani dengede olurlar. Böylece sıvıdan buhara geçme ve hacim değişimi problemi kalmadan bağlayıcı yapıdan çözücü yardımıyla çözülerek alınır. Diğer bir çözücüyle bağlayıcı uzaklaştırma yöntemi olan kritik yöntem de; poliasetal bağlayıcı içeren numunenin asidik gaz atmosferinde dipolarize edilerek buharlaştırılması ve formaldehit olarak yapıdan uzaklaştırılmasıdır [76,77].

Isısal bağlayıcı uzaklaştırma yöntemleri, uygulamada kullanılan katkı alma yöntemlerinden ikinci gruptur. Bunlardan kılcal çekme kuvvetiyle sıvı bağlayıcının alınması, numunenin bir toz içine gömülmesi ve daha sonra uygulanan ısı ile parça içindeki bağlayıcının belli bir akışkanlığa ulaşip, yatağı içine doğru kılcal çekim kuvveti ile emilmesiyle olur. Bağlayıcının ısı etkisiyle gaz fazından uzaklaştırılması ise şu nedenlerden dolayı olabilmektedir; bağlayıcının oksitlenmesi, dipolarize olması veya zincir bağlarının kopmasıyla buharlaşarak parçadan uzaklaştırılması. Eğer basınç düşükse yayınma ile, eğer boşluklar büyük ve basınç yüksekse katkının alınması geçişme yoluyla oluşacaktır. Genel olarak burada özetlenen bu temel yöntemler uygulamada bir arada kombine edilerek bağlayıcı uzaklaştırma işlemi hızlandırılabilir [74].

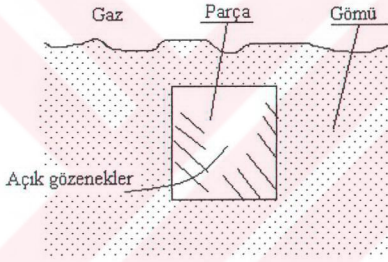
Bağlayıcı giderme işleminde, parçadaki boşluk yapısı, bağlayıcıların kimyasal özellikleri, bağlayıcı uzaklaştırma koşulları, ve işlem süresi, parçanın son durumunu ve bağlayıcı uzaklaştırma hızını belirleyecektir. Bağlayıcı uzaklaştırmada en uygun ve kolay çözüm, çok katışıklı bağlayıcı formülü kullanmaktır. Bağlayıcı bileşenlerinden biri uzaklaştırılırken diğeri tozları bir arada tutacak ve parçanın hasar görmesi önlenecektir.

Bağlayıcı uzaklaştırmada önceleri sadece ısısal etkiyle gaz fazından yapılan uzaklaştırma işlemlerinde 300 saat gibi uzun süreler gerekirken, yeni geliştirilen

kolay çözünebilen ve zincirleri kolay kırılan bağlayıcılarla aynı işlemler 2 saat'e kadar indirilebilecek kısa sürede yapılabilmektedir [75].

5. 4. 5. 1. Kılcal Çekim Mekanizmasıyla Bağlayıcı Giderme İşlemi

Kılcal çekme kuvvetiyle sıvı bağlayıcının alınması, numunenin bir toz içine gömülmesi ve daha sonra uygulanan ısı ile parça içindeki bağlayıcının belli bir akışkanlığa ulaşır, yatağı içine doğru kılcal çekim kuvveti ile emilmesiyle olur. Bağlayıcının ısı etkisiyle gaz fazından uzaklaştırılması ise şu nedenlerden dolayı olabilmektedir; bağlayıcının oksitlenmesi, dipolarize olması veya zincir bağlarının kopmasıyla buharlaşarak parçadan uzaklaştırılması. Eğer basınç düşükse yayınma ile, eğer boşluklar büyük ve basınç yüksekse katkının alınması geçişme yoluyla oluşacaktır [77].



Şekil 5.6 Kılcal çekim kuvvetleri ile bağlayıcı alınması mekanizmasının şematik görünüşü [76]

Isı etkisiyle bağlayıcı gidermede bağlayıcı, gaz veya sıvı olarak uzaklaştırılmaktadır. Sıvı olarak uzaklaştırmada eritilmiş ve belli bir akışkanlık kazanmış bağlayıcı kılcal çekim kuvveti ile yapıdan emilmektedir. Gaz olarak bağlayıcının alınmasında ise, bağlayıcı ısı etkisiyle daha düşük molekül ağırlıklı polimerlere(örneğin, su buharı, metan, CO₂ veya CO gibi) bozulur ve buharlaştırılır veya hatta da oksitleyici ortamda oksitlenerek gaz haline dönüştürülür. Gaz halindeki bu bağlayıcı ise yapıdan geçişme veya yayınma mekanizmasıyla uzaklaştırılır. Bu iki mekanizma arasındaki fark, gaz moleküllerinin ortalama serbest hareket etme yolu ile belirlenmektedir. Bu özellik ise ortam basıncı, gaz molekül ağırlığı ve gözenek boyutuyla değişmektedir. yayınma genelde düşük basınç ve düşük gözenek çapı olan sistemlerde, geçişme ise daha çok yüksek buhar basıncı ve büyük gözenekli yapılarda etkili olur. Bu yöntemlerin

hepsinde bağlayıcı uzaklaştırma süresini kısaltmak ve bu sırada yapıyı bozmamak için gerekli bütün tedbirler alınacak şekilde sistem değişkenleri ayarlanır.

Kılcal çekimin temeli, sıvı haldeki bağlayıcının küçük gözeneklere doğru akması ve tozların etrafını sarıp böylece yüzey enerjisinin azaltılmasıdır. Sıvının akma derinliği veya hareket derinliği zamanın karesiyle değişmektedir. Sıvı haldeki bağlayıcı kılcal çekim kuvveti ile emilirken iki nedenden dolayı bağlayıcının tümü alınmaz ve belli bir miktarda yapı içinde kalır. Bunlardan birincisi; bağlayıcı emilirken bazı küçük gözeneklerde sıvı kütleye ilişkisiz bağlayıcı kalabilir ve emilme artık mümkün olmayacağı için orada kalabilir, ikincisi ise; toz yüzeylerini çok iyi ısıtan çok ince bir bağlayıcı filminin kalmasıdır. Bu kalan bağlayıcılar daha sonra sinterlenme esnasında yapıdan buharlaştırılarak uzaklaştırılırlar.

Bağlayıcılar kılcal çekim kuvvetiyle toz yatak veya gözenekli altlık tarafından emilirken, ilk önce boşaltılacak bağlayıcılar yüzeydeki büyük gözeneklerdeki bağlayıcılardır. Daha sonra ise yüzeydeki boşalmış küçük gözenekler sayesinde yapı içindeki büyük gözenekteki bağlayıcılar yüzeye taşınacaktır. Bunun anlamı ise zaman geçtikçe boşaltılan ortalama gözenek çapı düşmektedir [76].

5. 4. 6. Sinterleme

Sinterleme, bir tozun veya şekillendirilmiş bir parçanın uygun bir atmosferde ana bileşenin ergime noktasının altındaki bir sıcaklıkta belli bir süre tutulmasıyla meydana gelen fiziksel bir olaydır. Bu fiziksel olayda, difüzyon hızlandığında her biri ile temas halinde olan tozlar arasında özellikle yüzeyde yer alan karşılıklı atom difüzyonu sonucu tozlar birbiri arasında boyun oluşturarak kenetlenir [65,67].

Sinterlemeyi kontrol eden faktörler;

- Sıcaklık
- Toz boyutu
- Tozların sıkıştırılmasındaki homojenlik
- Toz boyutu dağılımı

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, ZrO_2 -CaO-MgO esaslı oksijen sensörlerinin enjeksiyon kalıplama yöntemiyle üretimi ve karakterizasyon çalışmaları amaçlanmıştır. Şekil 6.1’de gerçekleştirilen deneysel çalışmalara ait akın şeması verilmiştir.

Bu bölümde öncelikle sensör üretim çalışmaları üzerinde durulmuştur. Çeşitli üretim kademeleri için yapılan karakterizasyon çalışmaları açıklandıktan sonra oksijen sensör performansının belirlenmesi için gerçekleştirilmiş olan testler hakkında bilgi verilmiştir.

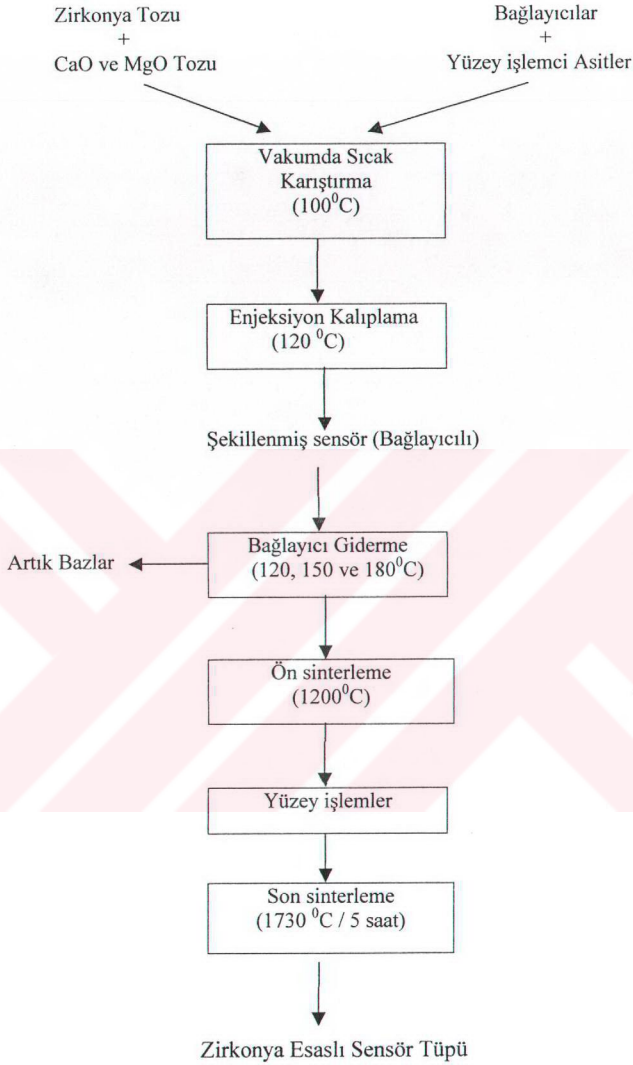
6. 1 Kullanılan Hammaddeler

Sensör üretiminde kullanılan hammaddeler, seramik tozları ve bağlayıcı olarak kullanılan polimerik malzemeler şeklinde iki grupta incelenebilir.

6. 1. 1. Seramik Tozları

Bu çalışmada, oksijen sensör üretimi için ZrO_2 -CaO-MgO seramik sistemi seçilmiştir. Zira MgO ile kısmen stabilize edilmiş ZrO_2 , ZrO_2 -CaO ikili sistemlerine nazaran: daha üstün termal ve mekanik özellikleri ile mikroyapı-özellik ilişkilerinin çok iyi bir şekilde bilinmesi nedeniyle tercih edilmektedir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda kübik ZrO_2 fazında kristal hataların, ZrO_2 -MgO ikili sisteminde olduğu görülmüştür. Fakat ZrO_2 -CaO ikili sisteminde ise düşük sıcaklık aralıklarında kristal hataları oluşmaktadır. ZrO_2 -CaO ikili sistemindeki kristal hata tipi, yeralan hata tipidir.

Mikronaltı tane boyutuna sahip ZrO_2 tozları, SERP (Fransa) firmasından temin edilmiş olup; zirkon kumunun ($ZrO_2.SiO_2$) kimyasal olarak parçalanmasıyla üretilmiştir.



Şekil 6.1 Deneysel çalışmalara ait akım şeması

ZrO₂'yi kısmen stabilize etmek için CaO ve MgO tozları (Merck, Almanya) kullanılmıştır. ZrO₂'ya az miktarlarda ilave edilmesine rağmen; düşük yığılma yoğunluğu nedeniyle MgO, geniş bir hacim kaplayarak daha homojen bir toz karışımına imkan sağlar. Diğer yandan yüksek MgO, daha yüksek bir katı reaksiyon kabiliyetine sahiptir.

Tablo 6.1 Seramik tozlarının kimyasal bileşimi

Seramik Tozu	Kimyasal Bileşim (ağ. %)						
	MgO	CaO	ZrO ₂	SO ₄	Fe ₂ O ₃	HfO ₂	SiO ₂
MgO	≥98,0	≤1,0	-	≤0,5	≤0,05	-	-
CaO	-	≥96,0	-	≤0,2	-	-	-
ZrO ₂	-	-	≥97,64	-	≤0,03	≤1,89	≤0,15

6. 1. 2. Bağlayıcı Sistemi

Bu çalışma için iki bileşenli bir bağlayıcı sistemi seçilmiştir. Bağlayıcı, ağırlıkça %95 parafin (Merck, Almanya) ve %5 oleik asit (Merck, Almanya) içermiştir. Parafin temel bağlayıcı bileşenidir. Oleik asit ise, toz ve bağlayıcı arasındaki ıslatma özelliklerini geliştirmek için kullanılmıştır. Bu tip bir bağlayıcı sisteminin seçilmesinin başlıca nedenleri şunlardır [66, 72]:

- 1) Enjeksiyon pistonu ve kalıp arasındaki sıcaklık gradyentini düşüren ve böylece soğumayla ilgili büzülmeyi azaltan düşük bir yumuşama aralığı (40-80 °C)
- 2) Nispeten yüksek seramik yüklemelerine imkan sağlayan düşük bir viskozite
- 3) Kolay bir bağlayıcı giderme işlemi
- 4) Düşük maliyet ve kolay temin edilmesi
- 5) Oda sıcaklığında parçaların deforme olmadan taşınmasını sağlayan yeterli mukavemet

6. 2. Karışım Hazırlama

Bu çalışmada, hacimce %60 oranında sabit bir bağlayıcı içeriğine sahip yedi farklı ZrO₂-CaO-MgO bileşimi hazırlanmıştır. Hacimce %60 bağlayıcı oranı, optimum değer olup; kalıplamaya en uygun koşulları sağlamıştır [66, 72]. Hazırlanan farklı

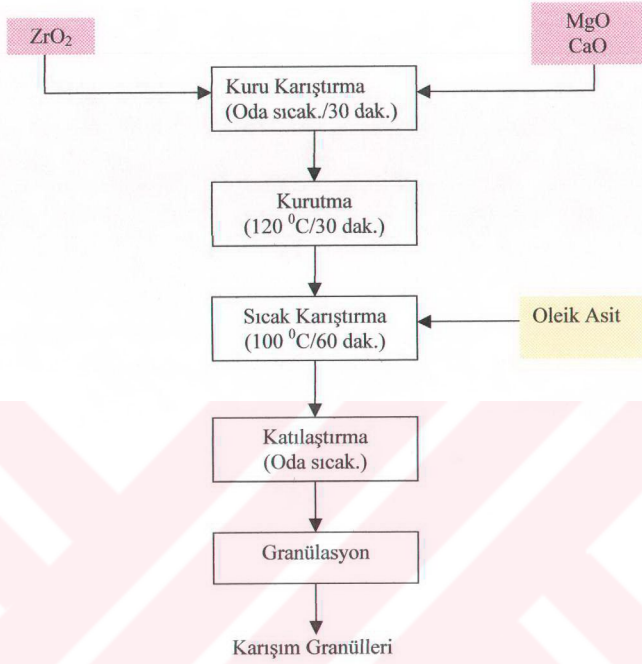
CaO/MgO içerikli bileşimler Tablo 6.2’de verilmiştir. Tablo 6.3’de ise 250 gramlık bir toz-bağlayıcı karışımı hazırlamak için kullanılan hammaddeler verilmiştir. Hazırlanan bu karışım, daha homojen bir karışım eldesine ve deneylerde ihtiyaç duyulacak kadar sensör üretimine imkan sağlamıştır. Karışım hazırlamak için ZrO_2 , CaO ve MgO tozları, kuru olarak 30 dak. karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım, bir elektrik fırnında $120^{\circ}C$ sıcaklıkta 30 dak. kurutma işlemine tabi tutulmuş ve böylece bünyesindeki nem giderilmiştir. Diğer yandan bağlayıcının temel bileşeni olan parafin, Santos marka (Santos Int., İspanya) bir mikserde ergitilmiş ve üzerinde oleik asit ilave edilmiştir. Ergimiş haldeki bağlayıcı sistemine, kurutulmuş toz yavaş yavaş ilave edildikten sonra, karışım $100^{\circ}C$ ’de 60 dak. 1000 devir/dak.’lık bir hızda dispersif karıştırma şartları altında karıştırılmıştır. Şekil 6.2’de karışım hazırlama işlemi, bir akım şeması halinde verilmiştir.

Tablo 6.2 Deneysel Çalışmalarda kullanılan Mg-Ca-KSZ bileşimleri

Bileşim Kodu	Seramik Sistemi	Kimyasal Bileşim (% mol)		
		ZrO_2	CaO	MgO
C-100	ZrO_2 -CaO	90,5	-	9,5
C-85	ZrO_2 -CaO-MgO	90,5	1,425	8,075
C-70	ZrO_2 -CaO-MgO	90,5	2,85	6,65
C-50	ZrO_2 -CaO-MgO	90,5	4,75	4,75
C-30	ZrO_2 -CaO-MgO	90,5	6,65	2,85
C-15	ZrO_2 -CaO-MgO	90,5	8,075	1,425
C-0	ZrO_2 -MgO	90,5	9,5	-

Tablo 6.3 C-15 kodlu sensörlere ait 250 gramlık bir karışım hazırlamak için kullanılan hammaddeler

Malzeme	(Ağ. %)	(Hac. %)	Miktarı (gr)
Toz Karışım (ZrO_2 -CaO-MgO)	79	40	197,5
Parafin ($C_{40}H_{80}$)	19,95	57	49,875
Oleik asit ($C_{18}H_{34}O_2$)	1,05	3	2,625

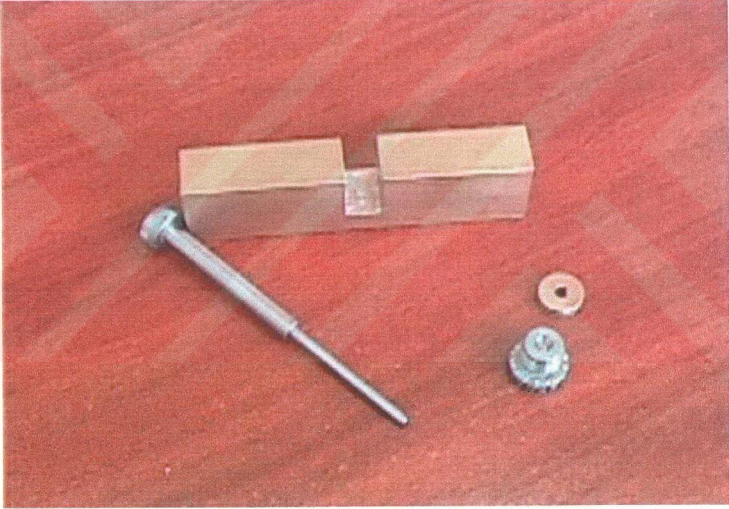


Şekil 6.2 Karışım hazırlama işleminin akım şeması

6. 3. Enjeksiyon Kalıplama

Enjeksiyon kalıplama işlemi, Şekil 6.3’de gösterilen manual pistonlu bir enjeksiyon makinasında (Gülsan Cam İşleme, Türkiye) gerçekleştirilmiştir. Yatay eksenli makine, manual olarak çalışmaktadır. Karışım peletleri yaklaşık olarak 120⁰C civarında ergimiş halde düşük basınçta piston tarafından önceden hazırlanmış kalıba enjekte edilmiştir. Kalıp, işle esnasında sürekli olarak soğutulmuştur. Yaklaşık 20 sn’lik bir işlem süresinden sonra, piston geri çekilmiş ve kalıp açılarak üretilen parça çıkarılmıştır. Bu işlem tekrar edilerek her bir ZrO₂-CaO-MgO bileşiminden yaklaşık 20 adet sensör basılmıştır. Ortalama 1,73 gr ağırlığında üretilen sensörler, bir ucu kapalı tüp şeklindedir. Enjeksiyon işleminde kullanılan kalıp, özel olarak dizayn edilmiş ve aşınmaya dayanıklı çelikten imal edilmiştir. Şekil 6.3’de verildiği gibi,

kalıp temel olarak iki parçadan meydana gelmiştir. Enjeksiyon makinasının nozülüyle temas eden parça, yatay bir besleme sistemine sahiptir. Besleme, sensörünün kapalı ucunun ön kısmından yapılmıştır. Kalıplama esnasında karışımın katılaşması gibi bir problemle karşılaşılmamıştır. Ergimiş haldeki karışım, aynı parçanın içinde yer alan ve diğer parçaya ait olan 5,74 mm çap ile 45,0 mm uzunluğa sahip bir çubuğun etrafında şekillendirilmiş olan 1,26 mm et kalınlığında sahip sensör, bir itici vasıtasıyla kalıptan çıkarılmıştır. Çıkarma işlemi esnasında parçanın zarar görmemesi amacıyla, kalıp dizaynında sensörün açık ucundan kapalı olan tarafa doğru çok az bir çap fazlalığı verilmiştir. Bu kalıbın kullanılmasıyla yüzlerce sensör başarıyla üretilmiş ve herhangi bir problemle karşılaşılmamıştır.



Şekil 6.3 Manual pistonlu enjeksiyon makinası

6. 4. Bağlayıcı Giderme

Parafin vaks esaslı bir bağlayıcı sistemi için en uygun bağlayıcı giderme yönteminin kapileri emme mekanizması olduğu bilinmektedir. Enjeksiyon kalıplanmış ham sensörlerin içerdikleri bağlayıcılar, iki kademeli bir termal işleme giderilmiştir:

- 1) Kılcal çekim mekanizması (toz yatak metodu)
- 2) Termal piroliz (ayırıştırma).

Bağlayıcı gidermede ilk işlem, sensör çubuklarının absorblayıcı yatak tozu içine gömülmesidir. Yatak tozu olarak, kaolen tozu tercih edilmiştir. Bağlayıcı giderme işlemi öncesi bir elektrik fırınında 80°C'de 30 dak. tutulmak suretiyle kaolenin nemi giderilmiştir. Cu kaplara doldurulmuş kaolen tozu üzerine sensörler 20 mm aralıklarla dizilmiş ve üstleri yine kaolen tozuyla örtülmüştür. Daha sonra Cu kaplar Nüve FN 500 marka bir etüvde yaklaşık 1°C/dak.'lık bir ısıtma hızında ısıtılmıştır. Gerek Cu kap kullanımı ve gerekse çok düşük olan ısıtma hızı, ölçülen sıcaklıkla toz yatağı içindeki sıcaklık arasında bir farklılığın meydana gelmesini önlemiştir. Sensörlerin 120,150 ve 180°C sıcaklıklarda 1,3,5 ve 10 saat süreyle tutulmasıyla, bağlayıcı giderme kinetiği incelenmiştir.

Bağlayıcı giderme çalışmasında ikinci işlem, termal pirolizdir. Normalde sensörlerin toz yatağına gömülerek bağlayıcılarının giderilmesi işlemidir. İçerilen bağlayıcıların genellikle %40'a kadar olan kısmı giderilmektedir. Bu istenen bir durumdur. Zira yatak tozundan çıkarıldıktan sonra parçanın yüzeylerinin temizlenmesi ve taşınması için yeteri kadar mukavemete sahip olması gerekir ki; bünyede kalan bağlayıcı bu işlevi görür. Arda kalan bağlayıcı, sıcaklığın yükseltilmesiyle buharlaştırılarak bünnyeden uzaklaştırılır. Bu amaçla sensörler kılcal çekim mekanizmasıyla bağlayıcı giderme işlemi sonrası yatak tozundan çıkarılmış ve yüzeyleri üzerindeki kaolen, yumuşak bir fırça kullanımıyla temizlenmiştir. Yüzeyleri temizlenmiş sensörler, Al₂O₃ plakalar üzerine serilmiş oldukça iri tane boyutlu ZrO₂ tozu üzerine yatay olarak 10 mm aralıklarla dizilmiştir. Daha sonra bu plakalar Nabertherm (Almanya) marka bir yüksek sıcaklık elektrik fırınında normal atmosfer şartlarında 2°C/dak.'lık bir ısıtma hızında 600°C'ye ısıtılmıştır. Isıtma esnasında sensör bünyesindeki bağlayıcı, kapileri emme mekanizmasıyla bağlayıcı gidermede oluşan gözeneklerden

gaz halinde parçalanarak ayrılmıştır. Doğru bir ısıtma hızı seçimiyle, gaz çıkışının parçalarda herhangi bir deformasyona yol açmadığı görülmüştür.

6. 5. Sinterleme ve Yaşlandırma

Sinterleme işlemi, termal pirolizle sensörlerde arda kalan bağlayıcının giderilmesinden sonra kesintisiz olarak yapılmıştır. Hızlı ısıtma ve soğutma imkanlarına sahip Nabertherm marka fırında $2^{\circ}\text{C}/\text{dak.}'\text{lık}$ ısıtma hızında $1250^{\circ}\text{C}'\text{de}$ 2 saat tutularak bağlayıcısı tamamen giderilmiştir. Bağlayıcısı tamamen giderilmiş sensörler, aynı plakalar üzerinde SFL Advanced High Temperature and Environmental Systems marka fırında $5^{\circ}\text{C}/\text{dak.}'\text{lık}$ bir ısıtma hızında $1730^{\circ}\text{C}'\text{ye}$ kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 5 saat süreyle tutularak sinterlenmiştir. Şekil 6.4'de SFL High Temperature markalı fırın gösterilmektedir.

Daha önce belirtildiği üzere, k-ZrO_2 taneleri içinde oluşan t-ZrO_2 çökeltilerini homojen olarak dağıtabilecek ve boyutlarına çok küçük değerlerde tutabilmek için sinterleme işlemi sonrası sensörler yaklaşık $9^{\circ}\text{C}/\text{dak.}'\text{lık}$ bir hızda $1000^{\circ}\text{C}'\text{nin}$ altına soğutulmuştur. Daha sonra fırın kapatılarak sıcaklık, oda sıcaklığına düşürülmüştür.



Şekil 6.4 SFL Advanced High Temperature and Environmental Systems marka fırın



Şekil 6.5 Nabertherm marka fırın

Sinterlenmiş sensörlerin bir kısmı, son olarak bir yaşlandırma ısı işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemin amacı, $\text{ZrO}_2\text{-CaO-MgO}$ mikroyapısındaki k-ZrO_2 çökeltilerinin boyutlarını kontrollü bir şekilde artırmak suretiyle; başta termal özellikler olmak üzere mikroyapı ve termomekanik özelliklerde iyileşmeler meydana getirmektir. Bu amaçla, oda sıcaklığında soğutulmuş sensörler 5°C/dak. 'lık bir ısıtma hızında 1420°C 'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 4 saat tutularak ötektoid üstü yaşlandırma işlemine tabi tutulmuştur.

6. 6. Karakterizasyon

6. 6. 1. Yüzey Alan Ölçümü

Granül veya toz halindeki gözenekli katıların yüzey alanı, numunenin üzerindeki tek tabaka moleküller halinde adsorplanan gaz miktarı ölçülerek saptanmaktadır. Gaz faz ile katı yüzeyi arasında adsorbat moleküllerinin denge dağılımlarının basınç, sıcaklık, adsorban alanının karakteristiği ile adsorbatın cinsine bağlı olduğu deneysel olarak kanıtlanmıştır. Sabit sıcaklıkta, denge basıncı ile adsorplanan madde miktarı arasındaki bağıntıya adsorbsiyon izotermi denmektedir. Branuer, Emmett ve Teller (BET) çok katlı adsorbsiyon için basit bir model izoterm geliştirmiş ve bu modeli tek tabaka kapasitesinin ve yüzey alanının elde edilmesinde kullanmışlardır.

6. 6. 2. Tane Boyut Dağılımı

ZrO₂, CaO ve MgO tozlarının partikül boyutlarının ve boyut dağılımlarının belirlenmesinde Shimadzu Centrifugal Partical Size Analyzer (SP-CP, 20 Model) cihazıyla tanecik boyut analizi gerçekleştirilmiştir. 0,1-1000 µm aralığında partikül boyut ölçümleri yapabilen bu yöntemle, optik ve laser difraksiyonu kullanılmakta ve sonuçlar bir bilgisayar tarafından analiz edilmektedir. Çalışmada toz ve suyun karıştırılmasıyla numuneler hazırlanmış ve bu karışım daha sonra taşıyıcı akışkan suya ilave edilmiştir. Deflokülan olarak ise %1'lik Dispex N 40 çözeltisi kullanılmıştır.

6. 6. 3. Bağlayıcı Giderme Çalışması

Enjeksiyon kalıplamayla parça üretiminin en uzun süre alan kademesi, bağlayıcı giderme işlemidir. Enjeksiyon kalıplanmış parçaların bağlayıcı giderme çalışması parçaların bir etüvde 120, 150, ve 180 °C sıcaklıklarda 1, 3, 5 ve 10 saat süreyle tutulmasıyla gerçekleştirilmiştir. Giderilen bağlayıcının ağırlık oranı:

$$\% \text{Giderilen Bağlayıcı} = [(W_{\text{Silk}} - W_{\text{Son}}) / W_b] \cdot 100 \quad (6.1)$$

eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır. Bu eşitlikte W_s sensör ağırlığı ve W_b ise enjeksiyon sonrası her bir sensörde mevcut bağlayıcı miktarını göstermektedir. Böylece, yeterli yaş mukavemete sahip parçaya herhangi bir zarar vermeden en kısa sürede bağlayıcı giderme işlemini mümkün kılan sıcaklık ve süre tespit edilmiştir.

6. 6. 4. X-ışınları Difraksiyon Analizi

Başlangıç tozları ile sinterlenmiş ve yaşlandırılmış sensörlerin faz analizleri, bir XRD-600 SHIMADZU difraktometresi ve Cu K α radyasyonu kullanılarak 20-80 $^{\circ}$ aralığındaki 2 θ değerlerinde gerçekleştirilmiştir. X-ışınları analizlerinde toz şeklindeki numuneler kullanılmıştır. Bu amaçla üretilen sensörler ince toz haline öğütülmüş ve daha sonra eleme işlemiyle boyutsal olarak homojen hale getirilmiştir. Diğer yandan t-ZrO $_2$ ve k-ZrO $_2$ fazları, aynı 2 θ değerlerinde difraksiyon vermektedir. Özellikle m-ZrO $_2$ faz oranının tespit edilmesi, sinterleme sonrası yapılan yaşlandırma işleminin malzemenin termal özelliklerine etkisinin belirlenmesinde önemlidir. Tablo 6.4'te farklı ZrO $_2$ polimorflarına ait JCPDS kart numaraları verilmiştir.

Tablo 6.4 Farklı ZrO $_2$ polimorflarına ait JCPDS kart numaraları

ZrO $_2$ Polimorfu	JCPDS Kart Numarası
m-ZrO $_2$	13-307, 36-420
t-ZrO $_2$	24-1164
k-ZrO $_2$	27-997

6. 6. 5. Yoğunluk Ölçümü

Enjeksiyon kalıplama, kısmen bağlayıcı giderme ve sinterleme işlemleri sonrası sensörlerin yoğunlukları, Arşimed prensibi esaslı bir civa (Hg) yer değiştirme metoduyla ölçülmüştür. Bu amaçla, ilk olarak kuru numune ağırlığı (W_1) belirlenmiştir. Daha sonra Hg ile doldurulmuş bir beher terazi üzerine konulmuş ve numune tutucu behere doğru indirilerek; tutucu ucundaki iğnenin beherdeki Hg yüzeyine temas etmesi sağlanmıştır ve bu durumdaki beher ağırlığı (W_2) ölçülmüştür. Son olarak numune, tutucuya yerleştirilmiş halde; iğne Hg yüzeyine temas edene kadar Hg içerisine daldırılmıştır ve bu durumdaki beher ağırlığı (W_3) ölçülmüştür. W_2 ve W_3 ağırlığı arasındaki fark, yer değiştiren Hg ağırlığına eşittir. Ölçülen ağırlık değerleri ve standart tablolardan elde edilen sıcaklığa bağlı Hg yoğunluğu (d_{Hg}) yardımıyla ham ve sinterlenmiş haldeki sensörlerin yoğunluğu (d_s):

$$d_s = (W_1 \cdot d_{Hg}) / (W_3 - W_2) \quad (6.2)$$

eşitliğinden hesaplanmıştır. Her bir gruptan minimum 5 adet ölçüm alınarak, sensörlerin ortalama yoğunluk değerleri hesaplanmıştır.

6. 6. 6. Lineer Büzülme Ölçümü

Bağlayıcı giderme ve sinterleme işlemleri esnasında sensörlerde meydana gelen lineer büzülmenin belirlenmesi, enjeksiyon prosesinin karakterizasyonu açısından önemlidir. Bu amaçla, sensör boyutları dijital bir mikrometre kullanılarak ölçülmüştür ve lineer büzülme (S):

$$S = \delta L / L_0 \quad (6.3)$$

Eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Bu eşitlikte δL , L_0-L_s 'dir. Parçanın başlangıç uzunluğu L_0 , bağlayıcı giderme veya sinterleme işlemi sonrası uzunluğu ise L_s ile gösterilmiştir.

6. 6. 7. Mikroyapı Analizi

Sensör üretim sürecinde çeşitli üretim kademelerinin mikroyapısal karakterizasyonu, Olympus CH-2 marka bir optik mikroskop ve Jeol JSM 6400 marka bir taramalı elektron mikroskop (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SEM, bir link AN 10000 enerji dağılım spektrometresine (EDS) sahiptir ve ikincil elektron (SEI) ile geri saçılmalı elektron (BEI) görüntüleme modlarında çalışılabilmektedir. Mikroyapı incelemelerinde EDS,SEI ve BEI teknikleri kullanılmıştır. Şekil 6.6' da SEM görülmektedir.



Şekil 6.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

6. 6. 7. 1. Numune Hazırlama

SEM çalışmaları için tozlar, parlatılmamış sensör iç yüzeyleri, sensör kırılma yüzeyleri ve parlatıldıktan sonra termal olarak dağlanmış kesitler olmak üzere yedi farklı tipte numune hazırlanmıştır. ZrO_2 , CaO ve MgO tozları, Al altlıklar üzerindeki çift taraflı yapışkan C filmler üzerine küçük miktarlarda yapıştırılarak ve fazlası dökülerek hazırlanmıştır. Daha sonra toz numune yüzeyleri, bir speedi VAC Carbon Coating Unit kullanılarak ince bir C tabakasıyla kaplanmıştır. Tozlar üzerinde EDS analizi yapılacağından, C kaplama seçilmiştir. Numune kenarlarına iletken bir gümüş (Ag) pasta uygulanmasıyla, numunedeki elektriksel yüklenme önlenmiştir. Kırılma yüzeylerinin incelenmesi amacıyla kullanılan numunelerde de benzer bir şekilde hazırlanmıştır. Şekil 6.7' de kaplama cihazı görülmektedir.



Şekil 6.7 Karbon kaplama cihazı

Zımparalama, parlatma ve dağlama kademelerini içeren metalografik numune hazırlama yöntemi, sensörlerle aynı şartlarda üretilmiş kare şekilli küçük blok yüzeylerine uygulanmıştır. Bu blokların kullanımının temel nedeni, sensör şeklinin metalografik olarak hazırlama ve ardından termal olarak dağlama işlemlerine uygun olmasıdır. Numune yüzeyleri sırasıyla 120, 240, 400, 800, 1000 ve 1200 gridlik

silisyum karbür (SiC) zımpara kullanımıyla 200 devir/dak. hızda zımparalanmış ve daha sonra 6, 3 ve 1 μm 'luk elmas pasta kullanımıyla aynı hızda parlatılmıştır. Parlatılmış yüzeyler, Nabertherm marka bir yüksek sıcaklık fırınında 5 $^{\circ}\text{C}/\text{dak.}$ 'lık bir ısıtma hızında 1420 $^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtmak ve bu sıcaklıkta 30 dak. tutmak suretiyle termal olarak bağlanmıştır. Termal bağlama işlemine maruz kalmış yüzeyler, son olarak C ile kaplanmıştır.

7. DENEYSEL SONUÇLAR

7. 1. Seramik Tozlarının Özellikleri

7. 1. 1. Tane Boyutu, Dağılımı ve Şekli

ZrO₂, CaO ve MgO tozlarının partikül boyutlarının ve boyut dağılımlarının belirlenmesinde Shimadzu Centrifugal Partical Size Analyzer (SP-CP, 20 Model) cihazıyla tanecik boyut analizi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar tablo 7.1'de verilmiştir.

Tablo 7.1 Toz numunelerin tane boyutları ile % kümülatif değerleri

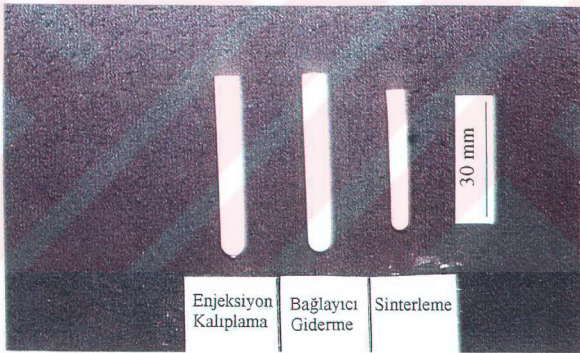
Tane Boyutu (μm)	ZrO ₂	CaO	MgO
	% Kümülatif	% Kümülatif	% Kümülatif
60	-	-	10,1
50	-	-	11,1
40	-	-	11,1
30	-	6,9	26,9
20	-	12,7	39,1
10	1,6	26,6	63,6
8	1,6	27,3	67,6
6	2,4	27,3	67,6
5	2,8	27,3	69
4	3,5	27,3	70,4
3	4,2	28	72,2
2	4,2	30	75,5
1	5,5	37,5	82,2
0,8	8,4	41,4	85,3
0,6	14,6	47,9	88,6
0,5	20,4	53	-
0,4	30,7	-	-
0,3	47,1	-	-
0,2	71,6	-	-
0,1	94,2	-	-

Çalışmada kullanılan CaO ile MgO tozlarının boyut dağılım yüzdesi yaklaşık 10 μm civarındadır. ZrO₂ tozunun ise boyut dağılım yüzdesinin 1 μm'nun altında olduğu görülmüştür.

Tablo 7.3’de yedi ayrı kimyasal bileşime sahip sensör parçalarının yoğunluk ölçüm sonuçları verilmiştir. Yedi farklı bileşim için yoğunluk değerleri, birbirlerine çok yakın olarak elde edilmiştir.

Tablo 7.3 Farklı kimyasal bileşime sahip sensör parçalarının yoğunluk değerleri

Bileşim	Teorik Yoğunluk (gr/cm ³)	Yoğunluk (gr/cm ³)	Relatif Yoğunluk (%)
C-0	5,571	5,330	95,67
C-15	5,572	5,360	96,20
C-30	5,572	5,388	96,70
C-50	5,573	5,394	96,80
C-70	5,574	5,417	97,20
C-85	5,574	5,384	96,60
C-100	5,575	5,406	96,97



Şekil 7.1 Enjeksiyon kalıp ile üretilen sensörler

7. 4. Bağlayıcı Giderme

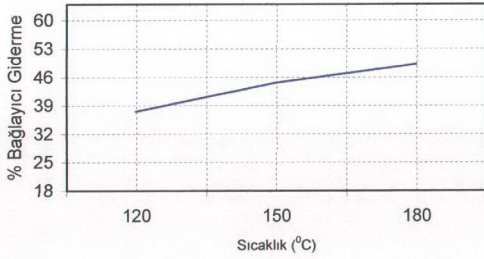
7. 4. 1. Kılcal Çekim Mekanizmasıyla Bağlayıcı Giderme Kinetiği

Kılcal çekim mekanizmasıyla bağlayıcı giderme, giderilen bağlayıcı oranının işlem sıcaklığı ve süresi ile değişimi incelenmiştir. Bağlayıcı giderme işlem sıcaklıkları 120, 150 ve 180 °C sıcaklıkları seçilmiştir. İşlem süreleri olarak da 1, 3, 5 ve 10 saatlik zaman dilimleri tercih edilmiştir.

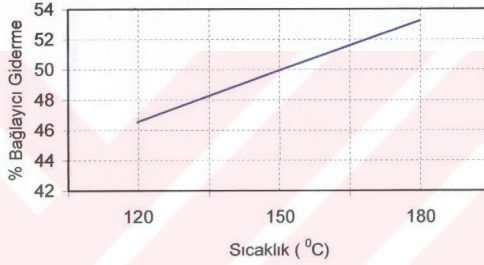
Tablo 7.4’de, farklı sıcaklıklarda farklı süreler için parçalardan giderilen bağlayıcı miktarının değişimi verilmiştir. Aynı sonuçlar grafik olarak şekil 7.2’de gösterilmiştir.

Tablo 7.4 Farklı sıcaklıklarda farklı süreler için parçalardan giderilen bağlayıcı miktarının değişimi

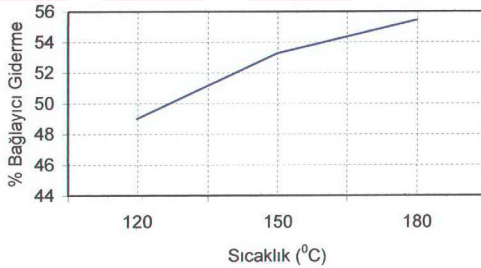
İşlem sıcaklığı (°C)	Kimyasal bileşim	Süreye (saat) göre giderilen bağlayıcı oranı (%)				Süreye (saat) göre giderilen ortalama bağlayıcı oranı (%)			
		1	3	5	10	1	3	5	10
120	C-0	34,17	46,99	47,78	50,57	37,67	46,57	49,02	52,02
	C-15	33,47	43,54	45,71	49,60				
	C-30	36,55	44,22	45,01	49,18				
	C-50	38,07	45,92	50,04	52,39				
	C-70	37,73	50,15	51,32	56,13				
	C-85	40,94	49,59	52,58	55,01				
	C-100	42,76	45,59	48,92	51,25				
150	C-0	41,81	46,27	50,42	51,89	44,79	49,96	53,29	54,50
	C-15	44,79	45,96	52,15	51,25				
	C-30	45,08	45,23	49,47	49,58				
	C-50	43,60	46,25	49,0	52,12				
	C-70	46,86	56,73	59,91	61,16				
	C-85	44,79	56,50	58,50	63,97				
	C-100	46,59	52,27	53,59	51,56				
180	C-0	45,78	48,02	56,09	64,20	49,28	53,25	55,46	68,60
	C-15	45,14	53,35	52,22	62,20				
	C-30	43,89	48,94	50,94	64,37				
	C-50	46,62	51,86	50,14	67,78				
	C-70	56,43	58,93	60,04	73,75				
	C-85	58,04	59,88	63,08	74,91				
	C-100	49,09	53,54	54,01	75				



(a)

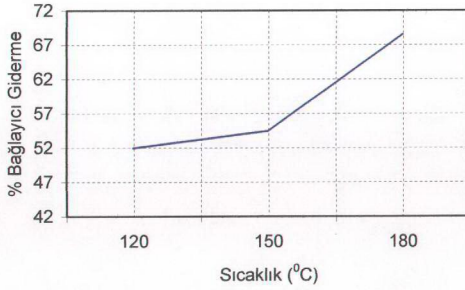


(b)

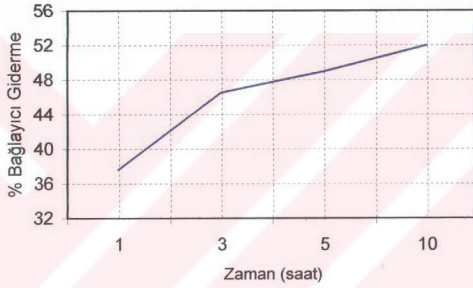


(c)

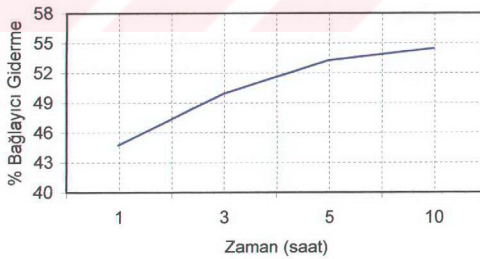
Şekil 7.2 a) 1 saat'te yapılan sıcaklığa göre giderilen % bağlayıcı oranı
b) 3 saat'te yapılan sıcaklığa göre giderilen % bağlayıcı oranı
c) 5 saat'te yapılan sıcaklığa göre giderilen % bağlayıcı oranı



Şekil 7.3 10 saat'te yapılan sıcaklığa göre giderilen % bağlayıcı oranı



(a)



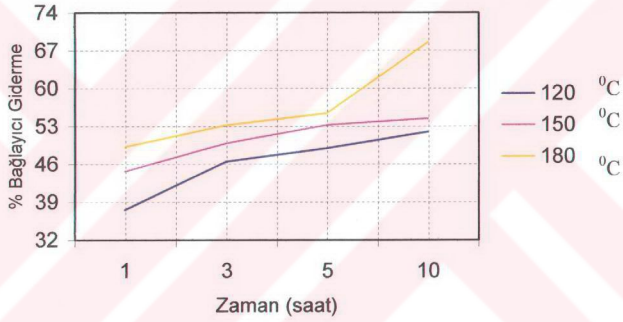
(b)

Şekil 7.4 a) 120 °C'de yapılan bağlayıcı giderme işleminde süreye göre giderilen % bağlayıcı oranı

b) 150 °C'de yapılan bağlayıcı giderme işleminde süreye göre giderilen % bağlayıcı oranı



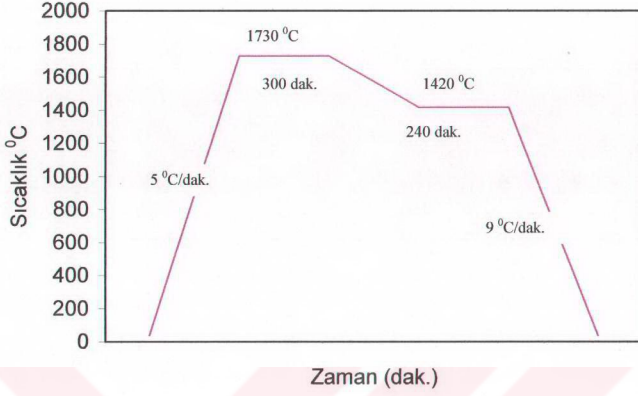
Şekil 7.5 180 °C'de yapılan bağlayıcı giderme işleminde süreye göre giderilen % bağlayıcı oranı



Şekil 7.6 120, 150 ve 180 °C'de yapılan bağlayıcı giderme işleminde süreye göre giderilen % bağlayıcı oranı

7. 5. Sinterleme ve Yaşlandırma

Bağlayıcısı kısmen giderilmiş sensörler, 1730 °C'de 5 saat süreyle sinterlenmiştir. Oda sıcaklığına soğutulmuş sensörlerden bir kısmı, 1420 °C'de 4 saat yaşlandırma ısı işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 7.7'de bağlayıcı giderme işleminden başlayıp yaşlandırma işlemiyle sona eren proses için sıcaklık-zaman çevrimi verilmiştir.

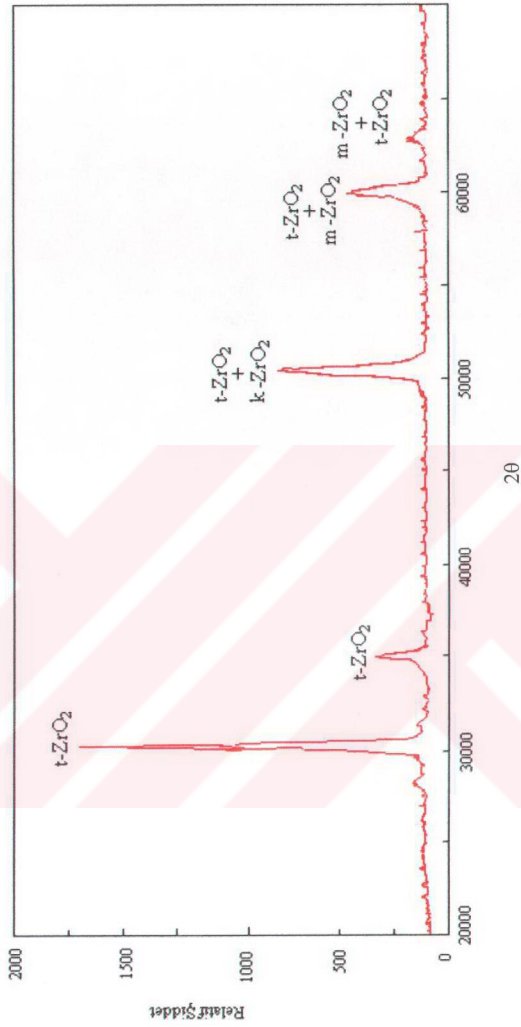


Şekil 7.7 Sensörlerin sinterlenmesi

7. 5. 1. Faz Analizi

Sinterleme ve yaşlandırma işlemleri sonrası sensörlerden alınan XRD paternleri, şekil 7.8’de verilmiştir.

Genel olarak incelendiğinde paternler m-ZrO₂, t-ZrO₂ ve k-ZrO₂ fazlarından meydana gelmiştir. Paternlerde en belirgin t-ZrO₂ piklerinin k-ZrO₂ pikleriyle çakışması nedeni ile mikroyapıda mevcut t-faz oranının tespiti tek başına mümkün olmamıştır.



Şekil 7.8 Sinterleme sonrası C-85 kodlu numunenin X-ışınları paterni

7. 5. 2. Lineer Büzülme Ölçümü

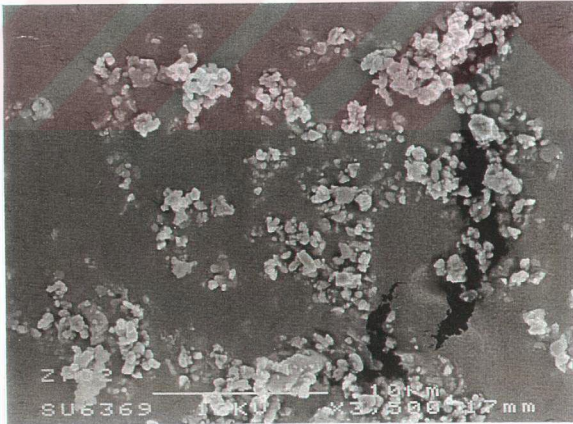
Sensör üretiminin çeşitli kademelerinde parça boyutlarında meydana gelen değişiklikler ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar Tablo 7.5’de verilmiştir. Enjeksiyon kalıplamayla 45 mm uzunluğunda; 5,74 mm dış ve 3,98 mm iç çaplarında bir ucu kapalı tüp şeklinde üretilen sensörlerin bağlayıcı giderme işlemi sonrası boyutlarındaki değişiklik, %11,2 civarında gerçekleşmiştir. Sinterleme sonrası, gerek uzunluk ve gerekse iç ve dış çaplar düşünüldüğünde; sensörlerde %20,71 civarında bir lineer küçülme meydana geldiği hesaplanmıştır.

Tablo 7.5 Üretilen sensörlerde meydana gelen boyut küçülmeleri

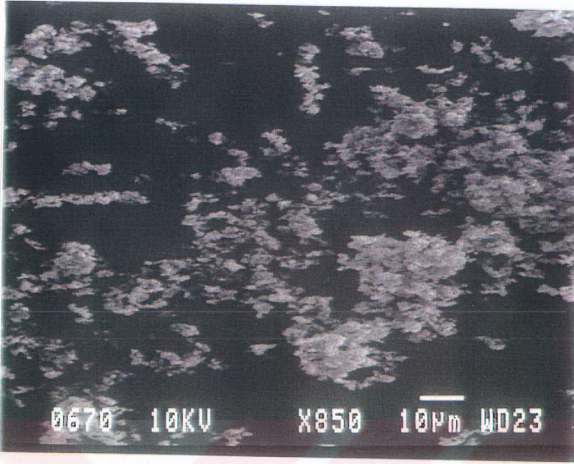
Üretim Kademesi	Sensör Boyutları (µm)			Lineer Büzülme (%)
	Uzunluk	Dış Çap	İç Çap	
Enjeksiyon Kalıplama	45	5,74	3,98	-
Bağlayıcı giderme	39,96	5,09	3,53	11,2
Sinterleme	35,68	4,55	3,16	20,71

7. 5. 3 Mikroyapı İncelemesi

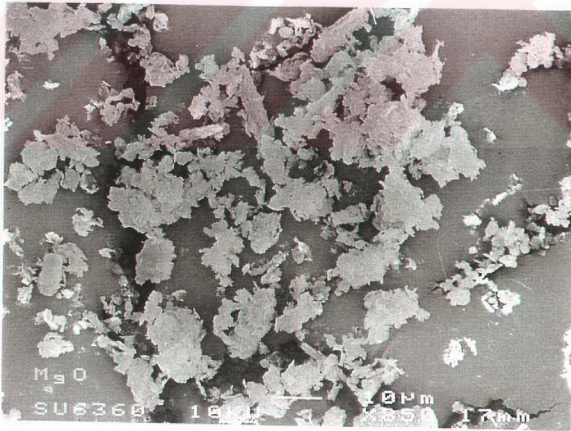
7. 5. 3. 1. Kullanılan Tozların Mikroyapıları



Şekil 7.9 ZrO₂ tozunun tane yapısını gösteren ikincil elektron SEM görüntüsü



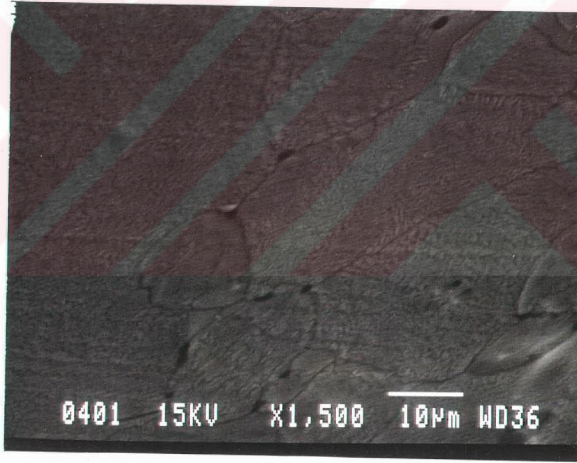
Şekil 7.10 CaO tozunun tane yapısını gösteren ikincil elektron SEM görüntüsü



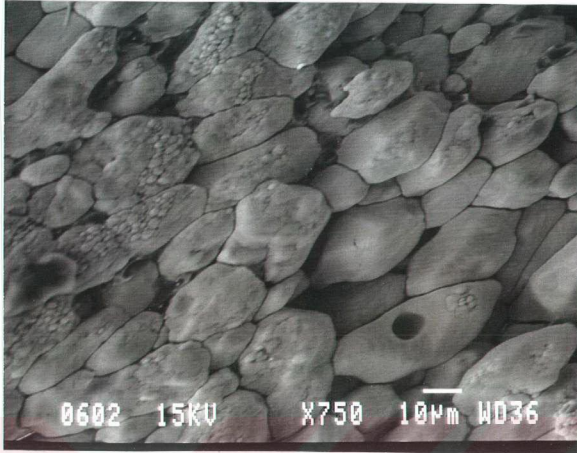
Şekil 7.11 MgO tozunun tane yapısını gösteren ikincil elektron SEM görüntüsü

7. 5. 3. 2 Sinterleme ve Yaşlandırması Yapılmış Numunelerin Mikroyapısının İncelenmesi

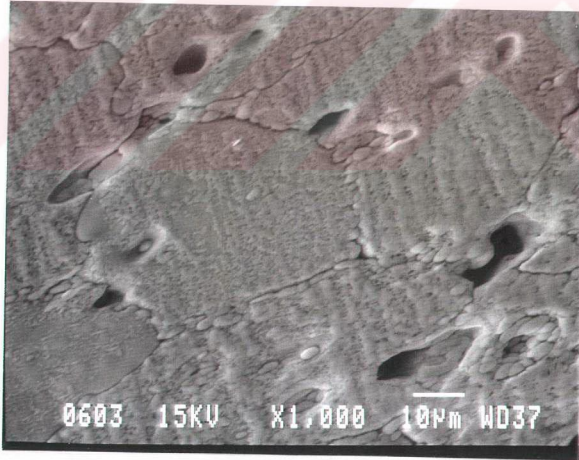
Mikroyapı görüntüleri, parlatılmış blokların yüzeylerinden alınmıştır. C-0 ve C-15 kodlu numuneleri 1420 °C'de 4 saat yaşlandırılmış fakat tane sınırlarını SEM' de görmek yeterli olmamıştır. Diğer numuneler 1680 °C'de 30 dakika termal dağlama yapılmıştır. Bu numunelerin SEM görüntülerine bakıldığında çökeltilerin olduğu görülmüştür. Bu çökeltiler tetragonal zirkonya' dır. Tane büyüklükleri ortalama 40 µm' dur. Tane içi porozite vardır. Tane içi porozite' nin yüksek olmasının sebebi blokların slip döküm metodu ile üretilmesindendir. C-85 kodlu sensör' ünün kırık yüzey, iç kısım yüzey ve dış yüzey mikroyapısına bakıldığında porozite' nin düşük olduğu görülmüştür.



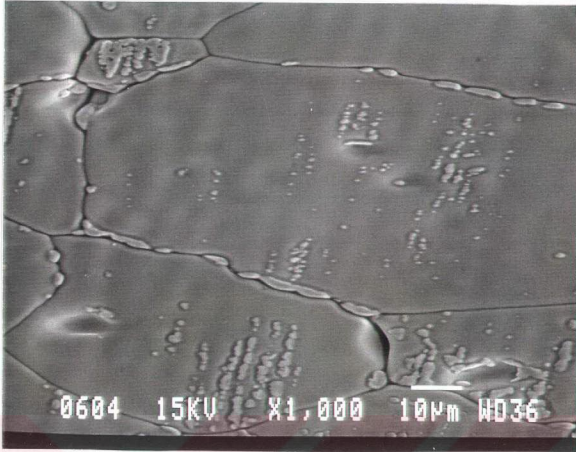
Şekil 7.12 C-0 kodlu numunenin sinterlenip yaşlandırma işleminden sonraki mikroyapısı



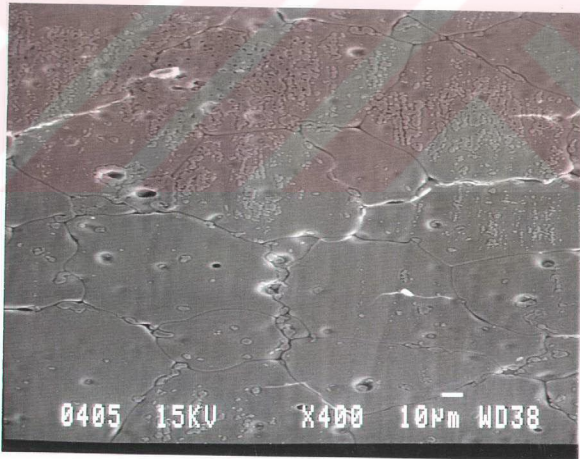
Şekil 7.13 C-30 kodlu numunenin sinterlenip yaşlandırma işleminden sonraki mikroyapısı



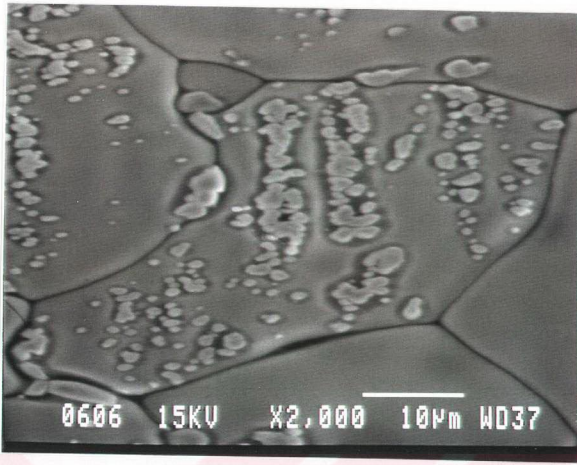
Şekil 7.14 C-50 kodlu numunenin sinterlenip yaşlandırma işleminden sonraki mikroyapısı



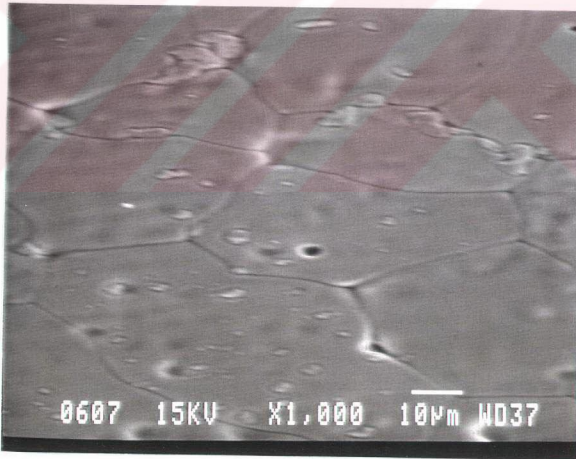
Şekil 7.15 C-70 kodlu numunenin sinterlenip yaşlandırma işleminden sonraki mikroyapısı



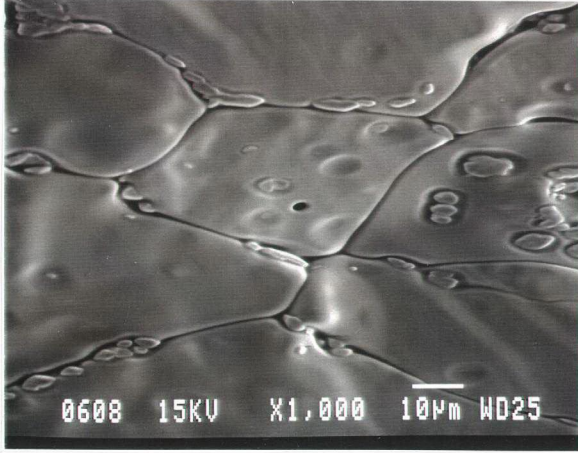
Şekil 7.16 C-85 kodlu numunenin sinterlenip yaşlandırma işleminden sonraki mikroyapısı



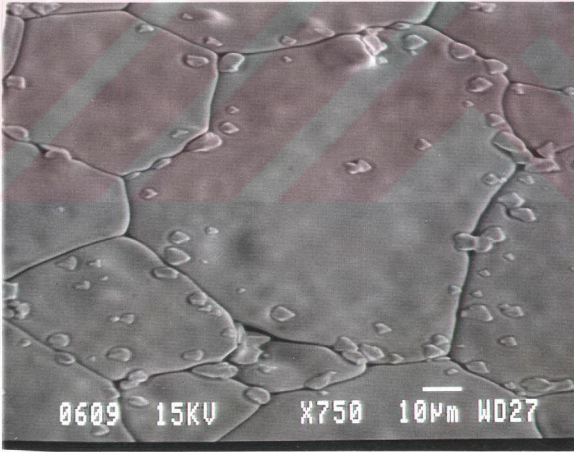
Şekil 7.17 C-85 kodlu numunenin sinterlenip yaşlandırma işleminden sonraki mikroyapısı



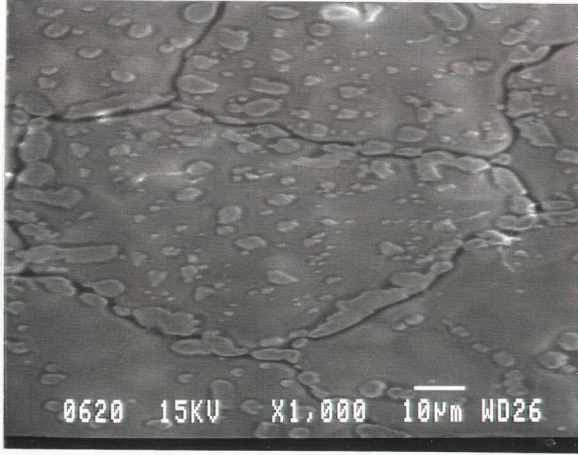
Şekil 7.18 C-100 kodlu numunenin sinterlenip yaşlandırma işleminden sonraki mikroyapısı



Şekil 7.19 C-85 kodlu sensör numunesinin kırık yüzeyinin sinterlenip yaşlandırma işleminden sonraki mikroyapısı



Şekil 7.20 C-85 kodlu sensör numunesinin sinterlenip yaşlandırma işleminden sonraki iç yapı yüzey mikroyapısı



Şekil 7.21 C-85 kodlu sensör numunesinin sinterlenip yaşlandırma işleminden sonraki dış yüzey mikroyapısı

8. SONUÇLAR

1. Seramik enjeksiyon kalıplama yöntemi kullanılarak, başarılı bir şekilde oksijen sensör tüpü üretimi gerçekleştirilmiş ve prosesi etkileyen parametreler karakterize edilmiştir.
2. ZrO_2 , CaO ve MgO'nun karakterize edilen özelliklerinden, enjeksiyon kalıplama için doğru bir toz seçimi yapıldığı görülmüştür.
3. Enjeksiyon kalıplama için homojen bir seramik toz+bağlayıcı karışımı hazırlanabilmiştir.
4. Karışım hazırlamada en uygun akışkanlık ve kalıplanabilme özelliklerini, hacimce %60 oranında bağlayıcı içeren karışım verilmiştir.
5. Enjeksiyon kalıplama ile, yoğunluk ve boyut özellikleri birbirinin aynısı çok sayıda oksijen sensör tüpü şekillendirilmiştir. Kolaylıkla kalıptan çıkarılan şekillendirilmiş parçaların, daha sonraki işlemler için gerekli mukavemet değerine sahip olduğu gözlenmiştir.
6. Şekillendirilmiş sensör tüplerine iki kademeli bir bağlayıcı giderme işlemi uygulanması ile, parçalara herhangi bir zarar vermeden bağlayıcı giderilmiştir. Giderilen bağlayıcının önemli bir miktarının, işlemin başlangıcında parça bünyesinden uzaklaştığı görülmüştür.
7. Mikronize kaolen, kılcal çekim mekanizması ile bağlayıcı giderme işleminde uygun bir yatak tozundan beklenen özellikleri vermiştir.
8. CaO miktarıyla orantılı olarak sensör yapısındaki mikroyapı etkisinin daha iyi olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] **Smith, E.**, 1984. Principles of Industrial Measurement for Control Applications, Instrument Society of America, USA.
- [2] **De Siiva, C., W.**, 1989. Control Sensors and Actuators, Prentice Hall, New Jersey.
- [3] **Ohba, R.**, 1992. Intelligent Sensor Technology, John Wiley & Sons Inc., Chichester.
- [4] **Mandelis, A.**, 1993. Christofides, C., Physics Chemistry and Technology of Solid State Gas Sensor Devices, Volume 125, John Wiley & Sons Inc., New York.
- [5] **Seiyama, T.**, 1988. Chemical Sensor Technology, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam.
- [6] **Seiyama, T.**, 1989. Chemical Sensor Technology, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam.
- [7] **Yamazoe, N.**, 1991. Chemical Sensor Technology, Vol. 3, Elsevier, Amsterdam.
- [8] **Yamauchi, S.**, 1992. Chemical Sensor Technology, Vol. 4, Elsevier, Amsterdam.
- [9] **Tandeske, D.**, 1991. Pressure Sensors, Marcel Dekker Inc., New York.
- [10] **Moseley, P., T.**, 1996. Crocker, A., J., Sensor Materials, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia.
- [11] **Gardner, W., J.**, 1994. Microsensors, John Wiley & Sons Inc., Chichester.
- [12] **Fraden, J.**, 1996. Handbook of Modern Sensors, Springer Verlag Inc., New York.
- [13] **Ryskewitch, E.**, 1960. Oxide Ceramics, Academic Press, New York.
- [14] **Hannink, R.H., Green, D.J., Swain, M.V.**, 1989. Transformation Toughening of Ceramics, CRC Press, Florida.
- [15] **Erich, K.**, 1998. Zirconia Engineering Ceramics, Trans Tech Publications Ltd., Switzerland.

- [16] **Marshall, D.B., James, M.R., Porter, J.R.**, 1989. Structural and Mechanical Property Changes in Toughened Magnesia-Partially Stabilized Zirconia at Low Temperatures, *J. Ame. Cer. Soc.*, Vol. 72, No. 2, pp. 218-227.
- [17] **Howard, C.J., Hill, R.J.**, 1991. The Polymorphs of Zirconia: Phase Abundance and Crystal Structure by Rietveld Analysis of Neutron and X-Ray Diffraction Data, *J. Mat. Sci.*, Vol. 26, pp. 127-134.
- [18] **Kelly, P.M., Muddle, B.C., Hannink, R.H.J.**, 2000. Transformation Toughening in Zirconia Containing Ceramics, *J. Ame. Cer. Soc.*, Vol. 83, No.3, pp. 461-487.
- [19] **Muddle, B.C., Hannink, R.H.J.**, 1986. Crystallography of the Tetragonal to Monoclinic Transformation in MgO-Partially Stabilized Zirconia, *J. Ame. Cer. Soc.*, Vol. 69, No. 7, pp. 547-555.
- [20] **Porter, D.L., Heuer, A.H.**, 1977. Mechanism of Toughening Partially Stabilized Zirconia (PSZ), *J. Ame. Cer. Soc.*, Vol. 60, No. 3-4, pp. 183-184.
- [21] **Butler, E.P.**, 1985. Transformation Toughened Zirconia Ceramics, *Mat. Sci.&Tech.*
- [22] **Ruf, H., Evans, A.G.**, 1983. Toughening by Monoclinic Zirconia, *J. Ame. Cer. Soc.*, Vol. 66, No. 5, pp. 328-332.
- [23] **Shannon, R.D.**, 1976. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Crystallog. A* 32, pp. 71-85.
- [24] **Grain, C.F.**, 1967. Phase Relations in the ZrO_2 -MgO System, *J. Ame. Cer. Soc.*, Vol. 50, pp. 288-293.
- [25] **Duran, P., Rodriquez, J.M., Recio, P.**, 1991. The ZrO_2 Rich Region of the ZrO_2 -MgO System, *J. Mat. Sci.*, Vol. 26, No. 2, pp. 467-472.
- [26] **Stubican, V.S.**, 1988. Phase Equilibria and Metastabilities in the Systems ZrO_2 -MgO, ZrO_2 -CaO and ZrO_2 - Y_2O_3 , *Advances in Ceramics*, Vol. 24 A, Science and Technology of Zirconia III, The Ame. Cer. Soc., Vol. 66, No. 4, pp. 260-264.
- [27] **Dickerson, R.M., Swain, M.V., Heuer, A.H.**, 1987. Microstructural Evolution in Ca-PSZ and the Room Temperature Instability of Tetragonal ZrO_2 , *J. Ame. Cer. Soc.*, Vol. 70, No. 4, pp. 214-220.
- [28] **Helman, J.R., Stubican, V.S.**, 1983. Stable and Metastable Phase Relations in the System ZrO_2 -CaO, *J. Ame. Cer. Soc.*, Vol. 66, No. 4, pp. 260-264.

- [29] **Garvie, R.C., Nicholson, P.S.,** 1972. Phase Analysis in zirconia Systems, J. Ame. Cer. Soc., Vol. 55, No. 6, pp. 303-305.
- [30] **Baumard, J.F., Abelard, P.,** 1983. Defect Structure and Transport Properties of Zirconia Based Solid Electrolytes, Advances in Ceramics, The Ame. Cer. Soc. Vol. 12, pp. 555-571.
- [31] **Mostaghaci, H.,** 1996. Advanced Ceramic Materials, Trans Tech Publications, Ltd., Switzerland.
- [32] **Rossell, H.J.,** 1983. Ordering in Anion Deficient Fluorite Related Oxides, Advances in Ceramics, The Ame. Cer. Soc., Vol. 3, pp. 47-63.
- [33] **Janke, D.,** 1983. Zirconia, Hafnia and Thoria Based Electrolytes for Oxygen Control Devices in Metallurgical Processes, The Ame. Cer. Soc., Vol. 3, pp. 419-436.
- [34] **Nenov, T.G., Yordanov, S.P.,** 1996. "Ceramic Sensors: Technology and Applications", Tecnomonic publishers Co., Lancaster.
- [35] **Liu, M., Joshi, A.V.,** 1991. "Oxygen Sensors", Engineered Materials Handbook, Vol. 4, Ceramics and Glasses, ASM Int., pp.1132-1139.
- [36] **Subbarao, E.C.,** 1990. "Oxygen Sensors", Ferroelectrics, Vol. 102, Gordon and Breach Science Publishers, London, pp. 267-280.
- [37] **Zeren, A.,** 1997. "Elektrokimya", Birsen Yayınevi, İstanbul.
- [38] **Goto, K.S., Pluschkell, W.,** 1972. "Oxygen Concentration Cells", Physics of Electrolytes, Vol 2., HLADIK, J., (Editor), Academic Press, London, pp. 540-623.
- [39] **Chandra, S.,** 1981. "Superionic Solids: Principles and Applications", North-Holland, Amsterdam.
- [40] **Hladik, J.,** 1972. "The solid Electrolyte", Physics of Electrolytes, Vol. 1, Hladik, J., (Editor), Academic Press, London, pp. 1-76.
- [41] **Steele, B.C.H.,** 1968. "Electromotive Force Measurements in High Temperature Systems", Alcock, C.B., (Editor), Inst. Of Mining and Metallurgy, London, pp. 45-70.
- [42] **Dell, R.M., Hooper, A.,** 1978. "Oxygen Ion Conductors", Solid Electrolytes: General Principles, Characterization, Materials, Applications, Hagemuller, P., Van Gool, W., (Editor), Academic Press, New York, pp. 291-311.
- [43] **Badwal, S.P.S.,** 1992. "Zirconia-Based Solid Electrolytes: Microstructure, Stability, and Ionic Conductivity", Solid State Ionics, Vol. 52, pp. 23-32.

- [44] **Badwal, S.P.S.**, 1994. "Ceramic Superionic Conductors", Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment, Vol. 11, Structure and Properties of Ceramics, VCH, Weinheim, pp. 568-627.
- [45] **Mari, C.M., Barbi, G.B.**, 1992. "Solid Electrolyte Potentiometric Oxygen Gas Sensor", Chemical Sensor Technology, Vol. 4, Kodansha Ltd&Elsevier, Tokyo, pp. 99-109.
- [46] **Kawakami, M., Goto, K.S, Matsuoka, M.**, 1980. "A Solid Electrolyte Oxygen Sensor for Steelmaking Slags of the Basic Oxygen Converter", Metall. Trans., Vol. 11 B, No. 9, pp. 463-469.
- [47] **Janke, D.**, 1983. "Oxygen Sensing in Iron- and Steelmaking", Advances in Ceramics, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II, Claussen, N., Heuer, A.H., (Editors), The Ame. Cer. Soc., Ohio, pp. 636-645.
- [48] **Goto, K.S, Susa, M.**, 1988. "Use of Zirconia Sensor in the Metallurgical Industry in Japan", Chemical Sensor Technology, Vol. 1, SEIYAMA, T., (Editor), Kodansha Ltd.&Elsevier, Tokyo, pp. 109-121.
- [49] **Nagata, K., Goto, K.S.**, 1991. "Recent Development and Future of Chemical Sensor for High Temperature Use", Mat. Sci.&Eng., A146, pp. 63-79.
- [50] **Chang, Y.M., Birnie, D.P., Kingery, W.D.**, 1997. "Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering", John Wiley&Sons Inc., New York.
- [51] **Clauss, H.G.**, 1988. "Oxygen Sensor", US Patent, 4.417.462.
- [52] **Scgliotti, M., Parmigiani, F., Samoggia, G., Lanzi, G., Richon, P.**, 1988. "Structural Properties of Plasma-Sprayet Zirconia-based Electrolytes", J. Mat. Sci., Vol. 23, pp. 3764-3770.
- [53] **Magels, J.A., Trela, W.**, 1984. "Ceramic Components by Injection Molding", Advances in Ceramics, Vol. 9, Forming of Ceramics, The Ame. Cer. Soc., Ohio, pp. 220-233.
- [54] **Steele, B.C.H., Maciver, B.A.**, 1976. Appl. Phys. Letters, Vol. 28, pp. 687-688.
- [55] **Logothesis, E.M.**, 1983. "ZrO₂ Oxygen Sensors in Automotive Applications", Advances in Ceramics, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia, HEUER, A.H., HOBBS, L.W., (Editors), The Ame. Cer Soc., Ohio, pp. 388-406.

- [56] **Fischer, W.A., Janke, D.**, 1975. "Metallurgische Electrochemie", Springer, Dusseldorf.
- [57] **Goto, K.S.**, 1988. "Solid State Electrochemistry and its Applications to Sensors and Electronic Devices", Materials Science Monographs, 45, Elsevier, Amsterdam.
- [58] **Boom, R., Zonneveld, P., Parker, J.**, 1989. "The Benefits of a Sublance System in Oxygen Steelmaking", Steel Times Int., No. 9, pp. 36-37.
- [59] **Iida, Y., Enomoto, K., Nanba, A., Kuroda, K., Hino, H.**, 1977. Tetsu-to-Hagane, Vol. 63, pp.538-545.
- [60] **Lenel, F.V.**, 1980. Powder Metallurgy Principles And Applications, pp. 549-559, MPIF Princeton, New Jersey.
- [61] **Arcasoy, A.**, 1996. Seramik Teknolojisi, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- [62] **Uzun, H.**, 1995. Fabrication Of Sic/Al-2124 FGM By Hot Extrusion Method And Evalution Of Mechanical Properties, Areport Submitted For Transfer From M. Phil. To Ph. D., England.
- [63] **Geçkinli, E.**, 1992. Zirkonya, İleri Teknoloji Malzemeleri, İTÜ Kimya-Metalurji Malzemeleri, İTÜ Kimya-Metalurji.
- [64] **Akkurt, S., Demircan, M.**, 1999. Plastik Enjeksiyon Kalıplarının İncelenmesi, Makine Ve Metal Teknolojisi, 88, S. 74-102, İstanbul.
- [65] **German, R.M., Hens, K.F.**, 1991. Am. Cer. Soc. Bull. 70(8), pp. 1294.
- [66] **Soykan, H.Ş.**, 1999. Seramik Enjeksiyon Kalıplama Yöntemiyle Üretilen ZrO_2 Esaslı Oksijen Sensörleriyle Sıvı Çelikte Oksijen Analizi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [67] **Lange, F.F.**, 1984. Sinterability Of Agglomerated Powders, J. Ame. Cer. Soc., Vol.67, No.2, pp.83-89.
- [68] **Richerson, D.W.**, 1990. Introduction To Modern Ceramics, ASM Mat. Eng. Inst. Course 56, Lesson 11, P.11, ASM Int, England.
- [69] **Richerson, D.W.**, 1992. Shape Forming Processes, pp. 488-513, Modern Ceramic Engineering, Properties, Processing And Use In Design, Marcel Dekker, Inc., New York.
- [70] **Alkaya, A.R.**, 1998. Plastik Enjeksiyon Kalıplarının Tasarımı ve Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [71] **German, R.M.**, 1990. Powder Injection Molding, Metal Industries Federation.
- [72] **Palacı, Y.**, 1994. Kapileri Emme Mekanizması ile Enjeksiyonda Kalıplanmış Parçadan Bağlayıcının Alınması, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [73] **Bucaklıgil, C.**, 1999. Plastik Kalıp Tasarımı Esasları Ve Uygulamalı Kalıp Tasarım Örneği, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [74] **Devlet İstatistik Enstitüsü (DİE) verileri**, 1993. VI. Beş Yıllık Kalkınma Planı ÖİK Raporu, Refrakter Sanayii Hammaddeleri.
- [75] www.globalmakina.com.tr
- [76] **Yin, Y., Argent, B.B.**, 1993. The Phase Diagrams And Thermodynamics Of The ZrO_2 -CaO-MgO And MgO-CaO Systems, Journal Of Phase Equilibria, Vol. 14, No. 5, pp. 588-600.
- [77] **Yin, Y., Argent, B.B.**, 1993. Phase Diagrams And Thermodynamics Of The Syatems ZrO_2 -CaO and ZrO_2 -MgO, Journal Of Phase Equilibria, Vol. 14, No. 4, pp. 439-450.
- [78] **Sze, S., M.**, 1994. Semiconductor Sensors, John Wiley & Sons ltd., New York.

EKLER

EK A. Farklı Bileşimli Sensörlerin X-Işınları Difraksiyon Paternlerinde Tespit Edilen Fazların ASTM Kartları

EK A1. t-ZrO₂ (ASTM No: 14-534)

2θ	Düzlemler Arası Mesafe	Relatif Şiddet
30,31	2,949	100
34,72	2,584	20
35,31	2,542	60
50,60	1,804	100
59,61	1,551	40
60,29	1,535	80
63,07	1,474	40
73,33	1,291	40
74,75	1,270	60

EK A2. k-ZrO₂ (ASTM No: 7-337)

2θ	Düzlemler Arası Mesafe	Relatif Şiddet
30,59	2,920	100
35,45	2,530	60
50,67	1,800	100
60,46	1,530	100
63,49	1,464	30
74,88	1,267	30
82,87	1,164	30
85,67	1,133	30
96,19	1,035	30
104,27	0,976	30
118,39	0,897	20
127,87	0,858	30
131,45	0,845	20
147,57	0,802	20

EK A3. m-ZrO₂ (ASTM No: 13-307)

2θ	Düzlemler Arası Mesafe	Relatif Şiddet
17,61	5,036	6
24,12	3,690	18
24,52	3,630	14
28,27	3,157	100
31,57	2,834	65
34,26	2,617	20
34,52	2,598	12
35,37	2,538	14
36,10	2,488	4
38,68	2,328	6
39,43	2,285	2
40,04	2,252	4
40,77	2,213	14
41,38	2,182	6
44,99	2,015	8
45,61	1,989	8
49,40	1,845	18
50,18	1,818	12
50,69	1,801	12
51,33	1,780	6
54,24	1,691	14
55,49	1,656	14
56,08	1,640	8
57,29	1,608	8
57,96	1,591	4
58,37	1,581	4
60,03	1,541	10
61,49	1,508	6
62,08	1,495	10
62,97	1,476	6
64,38	1,447	4
65,76	1,420	6
69,18	1,358	2
69,76	1,348	2
71,41	1,321	6
72,16	1,309	2
72,87	1,298	2
74,82	1,269	2
75,37	1,261	2

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında İstanbul'da doğdu. Lise öğrenimini Büyükçekmece Lisesinde tamamladı. 1993 yılında Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümünü kazandı. 1998 yılında Metalurji Mühendisliği Bölümünden iyi derece ile mezun oldu. Aynı yıl İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Seramik Programında yüksek lisans öğrenimine başladı.

