

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIK ZİRKONYA TOZLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

İzzet Bülent NİLÜFER

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

EYLÜL 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIK ZİRKONYA TOZLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

**İzzet Bülent NİLÜFER
(506982011)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU

EYLÜL 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506982011 numaralı Doktora Öğrencisi **İzzet Bülent NİLÜFER** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**ATIK ZİRKONYA TOZLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. E.Sabri KAYALI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Sakin ZEYTİN
Sakarya Üniversitesi

Prof. Dr. Suat YILMAZ
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **11 Temmuz 2014**
Savunma Tarihi : **05 Eylül 2014**

Babam Metalurji Yük. Müh. Levent NİLÜFER'e

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının fikrinin oluşturan ve çalışmanın her aşamasında sabırla bana destek veren sayın Hocam Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU'na öncelikle teşekkür etmek isterim. Tez çalışmamda kullandığım atık tozların tedariki ve diş hekimliği konularında yardımlarından dolayı Dişhekimisi Dr. Seçkin SÜSAL'a, atık tozlarımı sağlayan ve bilgi birikimini paylaşan New Dent Diş laboratuvarına teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmam sırasında laboratuvarlarını ve tüm imkanlarını çalışmamıza açan Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU'na ve tez çalışmam süresince hem dostlukları hem de sağladıkları teknik destek sebebi ile Dr. Hasan GÖKÇE ve Dr. Onur MEYDANOĞLU'na şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışmasının değişik aşamalarında laboratuvarlarında çeşitli cihazları kullandığım, Prof. Dr. Süheyla Aydın, Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK, Prof. Dr. Kelami ŞEŞEN, Yrd. Doç. Dr. Fahri ARISOY, Doç. Dr. Bora DERİN, Prof. Dr. Onuralp YÜCEL, Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN'a teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca beni bu mesleğe çok küçük yaşlarda sokarak makine imalatı ve metalürji konularında beni yetiştiren, içindeki mesleğe karşı sevgiyi ateşleyen metalürji yüksek mühendisi babam Levent NİLÜFER'i ve annem Şirin NİLÜFER'i sevgi ve özlemle anmayı borç bilirim.

Hayatım boyunca bana örnek olan, iyi bir mühendis ve bilim adamı olarak yetişmem için elinden geleni yapan, bu doktora çalışması süresince bıkmadan beni destekleyen, Hocam ve Eniştem Prof. Dr. E.Sabri KAYALI'ya teşekkürü borç bilirim.

Son olarak, bu tez bitinceye kadarki zaman içerisinde büyük bir sabır göstererek beni destekleyen ve motive eden sevgili eşim Hülya NİLÜFER ve kızım Defne NİLÜFER'e çok teşekkür ederim.

Temmuz 2014

İzzet Bülent NİLÜFER
(Metalurji Yük. Müh.)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
2. ZİRKONYA’NIN ÖZELLİKLERİ VE KULLANIM ALANLARI	5
2.1 Giriş.....	5
2.2 Zirkonya’nın Kristal Yapıları.....	6
2.2.1 Monoklinik ZrO ₂	7
2.2.2 Tetragonal ZrO ₂	8
2.2.3 Kübik ZrO ₂	8
2.3 Faz Dönüşümleri	8
2.4 ZrO ₂ Esaslı Alaşım Sistemleri.....	10
2.4.1 MgO katkılı alaşımlar	11
2.4.2 CaO katkılı alaşımlar	12
2.4.3 Y ₂ O ₃ katkılı alaşımlar.....	12
2.4.4 CeO ₂ katkılı alaşımlar	14
2.5 ZrO ₂ ’in Uygulamaları	14
2.6 ZrO ₂ ’in Geri Kazanımı.....	16
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	19
3.1 Giriş.....	19
3.2 Deney Numunelerinin Üretilmesi	21
3.2.1 Baskı işlemleri.....	21
3.2.2 Ön sinter ve sinter işlemleri	22
3.3 Karakterizasyon Çalışmaları	23
3.3.1 Ağırlık ve boyut ölçümleri.....	23
3.3.2 Yoğunluk ölçümleri	24
3.3.3 Sertlik ölçümleri.....	25
3.3.4 Kırılma tokluğu ölçümleri.....	26
3.3.5 Faz analizleri	26
3.3.6 XRF ile kimyasal analiz	27
3.3.7 Toz tane boyut ölçümleri	27
3.3.8 Sinterlenmiş numunelerde mikro yapı incelemeleri	28
3.4 Yöntem	30
3.4.1 Diş protez imalatında kullanılan bloklar, atık tozlar ve blokların imalatında kullanılan ticari tozların karakterizasyonu.....	30
3.4.2 Atık ve ticari tozlardan blokların üretimi için tane boyutu –bağlayıcı ve ön sinter şartlarının belirlenmesi.....	31

3.4.2.1 Bağlayıcı ve ön sinter sıcaklığının incelenmesi.....	31
Orjinal atık tozlar ile yapılan bağlayıcı ve ön sinter denemeleri	31
Öğütülmüş atık tozlar ile yapılan bağlayıcı ve ön sinter denemeleri	32
3.4.2.2 Tane boyutu ve nemin etkisinin incelenmesi.....	33
Orijinal atık tozun toz tane boyutu ve nemin etkisi	33
Ticari toz baskı denemeleri	34
Öğütmenin etkisinin incelenmesi.....	34
3.4.3 Sinter şartlarının özellikler üzerine etkisinin ve optimum sinter şartlarının belirlenmesi.....	35
3.4.4 Ticari toz –öğütülmüş atık toz karışım denemeleri.....	36
3.4.5 Nadir toprak elementlerinin oksitlerinin ticari ve atık tozlara ilavesinin üretilen sinterlenmiş numunelerin fiziksel ve mekanik özelliklerine etkisinin belirlenmesi	36
3.4.5.1 Lantan trioksit ilavesinin fiziksel ve mekanik özelliklerine etkisinin belirlenmesi	36
3.4.5.2 Seryum dioksit ilavesinin fiziksel ve mekanik özelliklerine etkisinin belirlenmesi	37
4. SONUÇLAR VE İRDELEME.....	39
4.1 Dış Protez İmalatında Kullanılan Bloklar, Atık Tozlar ve Blokların İmalatında Kullanılan Ticari Tozların Karakterizasyonu.....	39
4.1.1 Blokların ve fire blok parçalarının ağırlık ve boyutsal ölçümleri.....	39
4.1.2 Blokların ve fire blok parçalarının yoğunluk ölçüm sonuçları	39
4.1.3 Blokların ve fire blok parçalarının sertlik ölçümleri.....	39
4.1.4 Atık işleme tozu ve ticari toz tane boyutu ölçüm sonuçları.....	40
4.1.5 Atık işleme tozları XRF analizleri	42
4.1.6 Atık işleme tozları ve ticari tozların XRD analizleri	43
4.2 Atık ve Ticari Tozlardan Blokların Üretimi İçin Tane Boyutu –Bağlayıcı ve Ön Sinter Şartlarının Belirlenmesi	44
4.2.1. Bağlayıcı ve ön sinter sıcaklığının belirlenmesi	44
4.2.1.1 Orjinal atık tozlar ile yapılan bağlayıcı ve ön sinter denemeleri sonuçları.....	44
4.2.1.2 Öğütülmüş atık tozlar ile yapılan bağlayıcı ve ön sinter denemeleri	46
4.2.2 Tane boyutu ve nemin etkisinin incelenmesi sonuçları	49
4.2.2.1 Orijinal atık tozun toz tane boyutu ve nemin etki sonuçları	49
4.2.2.2 Ticari toz baskı denemeleri	50
4.2.2.3 Öğütmenin etkisinin incelenmesi.....	51
4.3. Ticari ve Öğütülmüş Atık Tozlardan Üretilmiş Numuneler İçin Optimum Sinter Şartlarının Belirlenmesi	54
4.4 Ticari Toz –Öğütülmüş Atık Toz Karışım Denemeleri	76
4.5 Nadir Toprak Element Oksitlerinin Zirkonya Seramiklerinin Fiziksel ve Mekanik Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi	88
4.5.1 Lantan trioksit ilavesinin fiziksel ve mekanik özelliklere etkisinin incelenmesi.....	88
4.5.2 Seryum dioksit ilavesinin fiziksel ve mekanik özelliklerine etkisinin incelenmesi.....	98
5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	105
KAYNAKLAR	109
EKLER.....	115
ÖZGEÇMİŞ.....	135

KISALTMALAR

CNC	: Bilgisayarlı Sayısal Kontrol
KSZ	: Kısmi Stabilize Zirkonya
YSZ	: İtiryum Stabilize Zirkonya
TSZ	: Tamamen Stabilize Zirkonya
3-YSZ	: 3 Mol İtiryum İle Stabilize Edilmiş Zirkonya
PVA	: Polivinil Alkol
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SEM-EDS	: Enerji Dağıtıcılı X-Işını Spektroskopisi
WDS	: Dalga Boyu Dağıtıcılı X-Işını Spektroskopisi
EPMA	: Elektron Prob Mikro Analiz Cihazı
ICP-AES	: Endüktif Çiftlenmiş Plasma Atomik Emisyon Spektroskopisi
TZP	: Total Zirkonya Çok Kristali

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: ZrO ₂ kristal yapılarının latis parametre ve yoğunluk değerleri...	7
Çizelge 2.2: Farklı kristal yapıdaki ZrO ₂ 'lerin mukavemet ve tokluk değerleri.....	9
Çizelge 4.1: Tane boyut ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması.....	41
Çizelge 4.2: Tane boyutuna göre baskı sağlam numune oranları.....	50
Çizelge 4.3: Öğütme işlemi sonucunda toz özellikleri.....	52
Çizelge 4.4: Şekil 4.2'deki XRD paternlerine göre sinterlenmiş numunelerin sinter sonrası kristal yapıları.....	60
Çizelge A.1: Fire bloklardan çıkarılan numunelerden ölçülen yoğunluklar...	117
Çizelge A.2: Sertlik ölçüm sonuçları.....	117
Çizelge A.3: Atık toz elek analizi sonuçları.....	117
Çizelge A.4: Atık toz tane boyut dağılımı.....	118
Çizelge A.5: Ticari toz tane boyut dağılımı.....	119
Çizelge A.6: Ön sinter sıcaklığı belirleme çalışması 400°C-600°C-1000°C ön sinter denemesi sonuçları.....	120
Çizelge A.7: Atık toz ile yapılan ön sinter sıcaklığı belirleme çalışması değişik bağlayıcıların etkisinin incelenmesi- 1.000°C, 1.100°C, 1.200°C ön sinter denemesi sonuçları.....	120
Çizelge A.8: Orijinal atık tozun toz tane boyutu ve nemin etkisinin incelenmesi çalışması sonuçları.....	121
Çizelge A.9: 38 µm altı boyutta orijinal atık toz ile yapılan baskılarda baskı basıncı-yoğunluk tablosu.....	121
Çizelge A.10: Ticari toz baskı denemeleri sonuçları.....	122
Çizelge A.11: Öğütülmüş atık toz tane boyutu.....	122
Çizelge A.12: 100 µm altı elenmiş atık toz ve öğütülmüş atık toz baskı ve ön sinter denemeleri sonuçları.....	123
Çizelge A.13: Öğütülmüş atık tozdan üretilen numuneleri sinter sonrası kristal yapıları.....	124
Çizelge A.14: Ticari tozdan üretilen numunelerin sinter denemeleri sonrası oluşan fazlar ve kristal yapıları.....	125
Çizelge A.15: Sinter denemeleri sonrası ticari toz ve öğütülmüş atık tozlar ile üretilen numunelerin matriks tane boyutları.....	126
Çizelge A.16: Atık tozlar ile üretilen numunelerin mikroyapısındaki anormal tanelerin yapıya oranı.....	126
Çizelge A.17: Öğütülmüş atık tozdan üretilen ve 1450°C'de sinterlenen numunelerin elektron prop mikro analiz cihazı ile yapılan incelemelerinde alınan WDS sonuçları.....	126
Çizelge A.18: Sinter sıcaklığının özellikler üzerindeki etkisinin ve optimum sinter şartlarının belirlenmesi çalışması sonuçları.....	127

Çizelge A.19:	Ticari toz-öğütölmüş atık toz karışım ön sinter denemeleri sonuçları.....	128
Çizelge A.20:	Karışım denemelerinde sinter sonrası numunelerin mikroyapısındaki matriksi oluşturan tanelerin tane boyutları..	128
Çizelge A.21:	Karışım denemelerinde sinter sonrası numunelerin mikro yapısındaki anormal büyümüş tanelerin mikro yapıya oranı.....	129
Çizelge A.22:	Ticari toz-öğütölmüş atık toz karışım sinter denemeleri sonuçları.....	130
Çizelge A.23:	Karışım denemeleri sonrası numunelerde oluşan fazlar ve kristal yapıları.....	132
Çizelge A.24:	Lantan oksit karışımlarının etkisinin incelenmesi çalışması sonuçları.....	133
Çizelge A.25:	Lantan oksit karışımlarının etkisinin incelenmesi ticari toz-Lantan oksit karışımları matriks tane boyut ölçümleri.....	134
Çizelge A.26:	Lantan oksit karışımlarının etkisinin incelenmesi ticari toz-Lantan oksit karışımları EDS analiz sonuçları.....	134
Çizelge A.27:	Seryum oksit karışımlarının etkisinin incelenmesi çalışması sonuçları.....	134

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1:	Saf ZrO ₂ 'in basınç-sıcaklık faz diyagramı..... 6
Şekil 2.2:	Üç farklı ZrO ₂ polimorfunun şematik gösterimi (a) kübik, (b) tetragonal ve (c) monoklinik..... 7
Şekil 2.3:	ZrO ₂ 'de görülen dönüşüm toklaşması ile çatlak ilerlemesinin durmasına ait SEM görüntüsü..... 10
Şekil 2.4:	ZrO ₂ -MgO ikili faz diyagramı..... 12
Şekil 2.5:	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ ikili faz diyagramı..... 13
Şekil 2.6:	ZrO ₂ esaslı seramiklerin kullanım alanları (a) küçük ve (b) büyük endüstriyel parçalar..... 15
Şekil 2.7:	1450-1550°C sıcaklık aralığında sinterlenmiş 3Y-TZP parçaların hidrotermal öncesi ve sonrası görünüşleri..... 17
Şekil 3.1:	Diş protez imalatında kullanılan blok..... 20
Şekil 3.2:	(a) protez imalatı sonrası kalan fire blok ve (b) işleme tozu..... 20
Şekil 3.3:	Blok imalatında kullanılan ticari toz..... 20
Şekil 3.4:	Hidrolik el presleri..... 21
Şekil 3.5:	Hidromode TM 25 ton otomatik hidrolik sıcak pres..... 22
Şekil 3.6:	Nabertherm ısıtma işlem fırını..... 22
Şekil 3.7:	Protherm TM MOS 180-8 sinter fırını..... 23
Şekil 3.8:	Presica TM arşimet terazisi..... 24
Şekil 3.9:	Shimadzu TM mikrosertlik cihazı..... 25
Şekil 3.10:	Zwick TM ZHU 2,5 test cihazı..... 25
Şekil 3.11:	(a)Bruker TM D8 Advanced Series Powder Diffractometer cihazı ve (b) GBC TM marka difraktometre cihazı..... 27
Şekil 3.12:	Ölçümlerin yapıldığı XRF cihazı..... 27
Şekil 3.13:	Malvern TM lazer tane boyut ölçüm cihazı..... 28
Şekil 3.14:	Retsch TM eleme cihazı ve elek seti..... 28
Şekil 3.15:	NIKON TM optik mikroskop..... 29
Şekil 3.16:	Mikro yapı incelemelerinde kullanılan elektron mikroskobu ve EPMA cihazları, (a) HITACHI TM -1000 masa tipi elektron mikroskobu ve (b) CAMECA SX-100 (3 WDS ünitesi) EPMA cihazı..... 29
Şekil 3.17:	Kuru karıştırıcı..... 32
Şekil 3.18:	Retsch TM mekanik alaşımlama cihazı..... 33
Şekil 3.19:	Gezegen tipi bilyalı değirmen..... 34
Şekil 4.1:	Atık toz tane boyut dağılımı..... 40
Şekil 4.2:	Atık toz ve ticari toz tane boyutu karşılaştırması..... 41
Şekil 4.3:	Lantan oksit tane boyut dağılımı..... 42
Şekil 4.4:	XRF analiz sonuçları..... 42
Şekil 4.5:	Atık toz ve ticari toza ait XRD sonuçları (a) atık toz ve (b) ticari toz..... 43
Şekil 4.6:	Ön sinter sonrası numuneler..... 45

Şekil 4.7:	Bağlayıcı denemelerinde bağlayıcı oranının ağırlık kaybına etkisi.....	45
Şekil 4.8:	Ön sinter denemeleri 1000°C sinter bağlayıcı oranı ve cinsine göre ağırlık kaybının değişimi.....	46
Şekil 4.9:	Ön sinter denemeleri - bağlayıcı oranı ve cinsine göre yoğunluğun değişimi (a) 1000°C sinter ve (b) 1100°C sinter...	47
Şekil 4.10:	Bağlayıcı denemelerinde ön sinter sıcaklığının yoğunluğa etkisi.....	48
Şekil 4.11:	Ön sinter denemeleri numune kesitleri.....	48
Şekil 4.12:	38 µm altı elenmiş tozdan üretilen ön sinterlenmiş numuneler.	49
Şekil 4.13:	38 mikrometre altı elenmiş orijinal atık tozla basılan numunelerde baskı basıncının yoğunluğa etkisi.....	50
Şekil 4.14:	Ticari toz kullanılarak basılan numuneler.....	51
Şekil 4.15:	Ticari toz kullanılarak basılan numunelerde baskı basıncının ön sinter sonrası yoğunluğa etkisi.....	51
Şekil 4.16:	Atık toz -ticari toz ve öğütülmüş atık toz tane boyut dağılımının karşılaştırılması.....	52
Şekil 4.17:	Ön sinter sonuçlarının karşılaştırılması.....	53
Şekil 4.18:	1540°-1500°-1450°C sinter sonrasında numune fotoğrafları....	54
Şekil 4.19:	% çap azalmasına sinter sıcaklığının etkisi grafiği.....	55
Şekil 4.20:	% hacim azalmasına sinter sıcaklığının etkisi grafiği.....	56
Şekil 4.21:	Sinter sonrası teorik yoğunluğa sinter sıcaklığının etkisi grafiği.....	57
Şekil 4.22:	Ticari toz ve öğütülmüş atık toz ile üretilen numunelerin sinter sonrası XRD sonuçları (a) ticari toz ve (b) öğütülmüş atık toz..	58
Şekil 4.23:	Değişik sinter sıcaklıklarında sinterlenen ticari ve öğütülmüş atık tozlarla üretilmiş ve termal dağlanmış numunelerin mikro yapıları. Büyütme X 10.000.....	62
Şekil 4.24:	Atık ve ticari tozlarla üretilen numunelerde matriks tane boyutunun sinter sıcaklığına göre değişimi.....	63
Şekil 4.25:	Literatürde bulunan değişik çalışmalarda İtiryum oksit stabilize Zirkonya mikroyapıları ve anormal büyümüş taneler (a-b) D. Casellas ve Arkadaşlarının çalışması (a). 1650 °C'de 2 saat ısıtma işlem görmüş numuneye ait mikroyapı.(b) Isıtma işlem öncesi mikroyapı, (c) Masahiro Kamiya ve arkadaşlarının çalışması. Geri kazanılan toz 1450°C'de 2 saat sinter, (d) M.J. Kim ve arkadaşlarının çalışması 3Y-TZP/12Ce-TZP karışımından slip döküm ile üretilen numuneler. İnce taneler 12Ce-TZP, kaba taneler, 3Y-TZP ve (e-f) W. Burger ve arkadaşlarının çalışması. Ağırlıkça %5,2 İtiryum oksit ile stabilize edilmiş ticari kalite Zirkonya (e. 1450°C f. 1500 °C).....	66
Şekil 4.26:	Öğütülmüş atık tozdan üretilen ve 1450°C'de sinterlenen numunelerin elektron prop mikro analiz cihazı ile çıkartılan elementer dağılım haritaları (a) genel görünüm, (b) Zirkonyum dağılım haritası, (c) Oksijen dağılım haritası ve (d) İtiryum dağılım haritası.....	67
Şekil 4.27:	Sinter sonrası sertliğe sinter sıcaklığının etkisi grafiği.....	68
Şekil 4.28:	Sinter sonrası kırılma tokluğuna sinter sıcaklığının etkisi grafiği.....	69

Şekil 4.29:	1450°C’de sinterlenen parçaların kırılma tokluk ölçümlerinde x200 büyütmede çekilen indentasyon iz resimleri (a) ticari toz, (b) öğütülmüş atık toz ve (c) ticari blok.....	72
Şekil 4.30:	Atık tozlar ile üretilen ve 1450°C’de sinterlenen numunelerde mikroyapının çatlak ilerlemesine etkisi. (b) anormal büyümüş taneleri kesen çatlak. x 10.000 (a,c) Anormal büyümüş tanelerin ve matriksin tane sınırlarından ilerleyen çatlak. x 10.000.....	73
Şekil 4.31:	İtriyum oksit ile stabilize edilmiş Zirkonya seramiklerde İtriyum oranına göre kırılma tokluğunun değişimi.....	74
Şekil 4.32:	Ticari toz –öğütülmüş atık toz karışım denemeleri-karışım oranına göre ön sinter sonrası ağırlık kaybının değişimi grafiği	77
Şekil 4.33:	Ön sinter ve sinter işlemi görmüş karışım numunelerin ve bloklar toplu fotoğrafı.....	78
Şekil 4.34:	Ticari ve öğütülmüş atık toz karışım denemeleri 1450°C’de sinter sonrası XRD sonuçları.....	79
Şekil 4.35:	Ticari toz, öğütülmüş atık toz ve iki tozun karışımları ile üretilen numunelerin 1450°C’de yapılan sinter ve termal dağlama sonrası x10.000 büyütmedeki mikroyapıları (a) %100 ticari toz ile üretilen numuneler, (b) %100 öğütülmüş atık toz ile üretilen numuneler, (c) %33 öğütülmüş atık toz ile üretilen numuneler ve (d) %50 öğütülmüş atık toz ile üretilen numuneler.....	80
Şekil 4.36:	Atık toz karışım oranına göre matriks tane boyutunun değişimi.....	81
Şekil 4.37:	Ticari toz –öğütülmüş atık toz karışım denemeleri-karışım oranına göre sinter sonrası % çap azalması ve % hacim azalması değişimi grafiği (a) karışım oranına göre sinter sonrası % çap azalması değişimi grafiği ve (b) karışım oranına göre sinter sonrası % hacim azalması değişimi grafiği.....	82
Şekil 4.38:	Ticari toz –öğütülmüş atık toz karışım denemeleri-karışım oranına göre sinter sonrası yoğunluğun değişimi grafiği.....	83
Şekil 4.39:	Ticari toz –öğütülmüş atık toz karışım denemeleri-karışım oranına göre sinter sonrası teorik yoğunluğun değişimi grafiği.	83
Şekil 4.40:	Ticari toz –öğütülmüş atık toz karışım denemeleri-karışım oranına göre sinter sonrası sertliğin değişimi grafiği.....	84
Şekil 4.41:	Ticari toz –öğütülmüş atık toz karışım denemeleri-sertliğin % teorik yoğunluğa göre değişimi.....	84
Şekil 4.42:	Ticari toz –öğütülmüş atık toz karışım denemeleri-karışım oranına göre sinter sonrası tokluğun değişimi grafiği.....	85
Şekil 4.43:	Ticari toz –öğütülmüş atık toz karışım denemeleri-sinter sonrası kırılma tokluğunun sertliğe göre değişimi grafiği.....	85
Şekil 4.44:	Ticari toz –öğütülmüş atık toz karışım denemeleri-sinter sonrası kırılma tokluğunun yoğunluğa göre değişimi grafiği...	86

Şekil 4.45:	Karışımlar indentasyon kırılma tokluğu ölçümleri indentasyon izleri. (Büyütme x200 ve sinter sıcaklığı 1450 °C) (a) %100 ticari toz ile üretilen numuneler, (b) %50 öğütülmüş atık toz ile üretilen numuneler, (c) %33 öğütülmüş atık toz ile üretilen numuneler ve (d) %100 öğütülmüş atık toz ile üretilen numuneler.....	87
Şekil 4.46:	Ticari ve öğütülmüş atık toz lantan trioksit karışımları sinter sonrası XRD ölçüm sonuçları (a) ticari toz, (b) öğütülmüş atık toz.....	89
Şekil 4.47:	Ticari toz Lantan trioksit karışımlarından üretilen numunelerin sinter işlemi ve termal dağlama sonrası mikro yapıları (a)ticari toz ile üretilen numune x7000, (b) %0,5 Lantan trioksit-ticari toz karışımı x7000, (c) %2 Lantan trioksit-ticari toz karışımı x7000, (d) % 5 Lantan trioksit-ticari toz karışımı x500, (e) % 5 Lantan trioksit-ticari toz karışımı x1.000 ve (f) % 5 Lantan trioksit-ticari toz karışımı x10.000.....	92
Şekil 4.48:	Lantan trioksit karışım denemeleri-Lantan trioksit ilavesinin sinter sonrası boyutsal değişimlere etkisi, (a) Lantan trioksit oranına göre sinter sonrası % çap azalmasının grafiği ve (b) Lantan trioksit oranına göre sinter sonrası % hacim azalmasının grafiği.....	93
Şekil 4.49:	Lantan oksit karışım denemeleri-Lantan trioksit oranına göre sinter sonrası yoğunluğun değişimi grafiği.....	94
Şekil 4.50:	Lantan trioksit karışım denemeleri-Lantan trioksit oranına göre sinter sonrası sertliğin değişimi grafiği.....	94
Şekil 4.51:	Lantan trioksit karışım denemeleri-Lantan trioksit oranına göre sinter sonrası kırılma tokluğunun değişimi grafiği.....	95
Şekil 4.52:	Ticari toz Lantan trioksit karışımlarından üretilmiş numuneleri indentasyon kırılma tokluğu iz fotoğrafları (a) %0,5 Lantan trioksit-ticari toz karışımı x200, (b) %1 Lantan trioksit-ticari toz karışımı x200, (c) % 2 Lantan trioksit-ticari toz karışımı x200 ve (d) % 5 Lantan trioksit-ticari toz karışımı x200.....	96
Şekil 4.53:	Ticari toz lantan trioksit karışımlarından üretilmiş numuneleri indentasyon kırılma tokluğu iz fotoğrafları (a) %0,5 Lantan trioksit- öğütülmüş atık toz karışımı x200, (b) %1 Lantan trioksit- öğütülmüş atık toz karışımı x200, (c) % 2 Lantan trioksit- öğütülmüş atık toz karışımı x200 ve (d) % 5 Lantan trioksit- öğütülmüş atık toz karışımı x200.....	97
Şekil 4.54:	Seryum oksit-ticari toz karışımlarının sinter sonrası XRD paternleri.....	99
Şekil 4.55:	Ticari toz Seryum oksit karışımları sinter sonrası x10.000 büyütmedeki termal dağlanmış mikro yapı görüntüleri (a) %0,25 CeO ₂ ticari toz karışımı, (b) %0,5 CeO ₂ ticari toz karışımı, (c) %1 CeO ₂ ticari toz karışımı, (d) %2 CeO ₂ ticari toz karışımı, (e) %5 CeO ₂ ticari toz karışımı ve (f) %10 CeO ₂	

	ticari toz karışımı.....	100
Şekil 4.56:	Seryum oksit karışım denemeleri-Seryum oksit oranına göre sinter sonrası boyutsal değişimler.....	101
Şekil 4.57:	Seryum oksit karışım denemeleri-Seryum oksit oranına göre sinter sonrası yoğunluk değişimi grafiği.....	101
Şekil 4.58:	Seryum oksit karışım denemeleri-Seryum oksit oranına göre sinter sonrası sertlik değişimi grafiği.....	102
Şekil 4.59:	Seryum oksit karışım denemeleri-Seryum oksit oranına göre sinter sonrası kırılma tokluğu değişimi grafiği.....	102
Şekil 4.60:	Seryum oksit ticari toz karışımları indentasyon kırılma tokluğu ölçümleri indentasyon izleri X200 (a) ticari toz, (b) %0, 25 CeO ₂ ticari toz karışımı, (c) %0,5 CeO ₂ ticari toz karışımı, (d) %1 CeO ₂ ticari toz karışımı, (e) %2 CeO ₂ ticari toz karışımı ve (f) %5 CeO ₂ ticari toz karışımı.....	103

ATIK ZİRKONYA TOZLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

ÖZET

Zirkonya tabanlı malzemeler ilgi çekici özellikleri sebebi ile ileri teknoloji mühendislik uygulamalarında her geçen gün daha fazla kullanım alanı bulmaktadır. Bu malzemeler körelmeyen bıçaklar, kırılmayan tabaklardan, otomobillerde yakıt tasarrufu sağlayan oksijen sensörlerine, yakıt hücrelerinden, nükleer santrallere, rulmanlardan, vanalara, vücut implantlarından, dış köprülerine ve mücevher üretimine kadar çok değişik uygulama alanlarında kullanım alanı bulmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda çalışabilme, korozyon ve aşınmaya dayanç, yüksek mukavemet ve kırılma tokluğu, yarı iletkenlik özelliği, ısı ve difüzyon bariyer özelliği, biyouyumluluğu, bu malzemeleri diğer mühendislik seramiklerinden öne çıkaran önemli özelliklerdir.

Zirkonya malzemeler monoklinik-tetragonel dönüşüm sıcaklığının altında sinterlendiklerinde kolay ve hassas bir şekilde talaşlı imalat ile şekillendirilebilmektedir. İşlenen parçalar daha sonra yüksek sıcaklıkta sinterlenerek yüksek sertlik ve mukavemet kazanmaktadır. Bu özellikleri sebebi ile bu malzemelere işlenebilir seramik sınıfında değerlendirilmektedir.

Zirkonya dış köprü ve kronlarının üretiminde işlenebilir bloklar kullanılmaktadır. Köprü ve kronlar CNC işleme tezgahlarında bu bloklardan oyularak üretilmektedir. İmalat sırasında blokların üçte biri ürüne dönüşmekte, üçte biri toz haline gelerek filtrelerde toplanmakta ve üçte biri de fire bloklarda kalmaktadır. Fire blok parçaları ve tozların bir kullanım alanı bulunmadığından ve çevre açısından inert atık sınıfına girdiğinden, evsel atıklarla çöpe atılmaktadır. İşlenebilir blokların ve bu blokların üretildiği yüksek kalitedeki tozların pahalı ürünler olduğu düşünüldüğünde, pahalı ve hammadde değeri olabilecek bir atık, çöpe gitmekte ve değerlendirilememektedir.

Bu tez çalışmasında dış laboratuvarlarından çıkan Zirkonya esaslı atık tozların toz metalürjisi yöntemleri kullanılarak işlenebilir seramik üretilmesi ve sonuç ürünün mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla yöntemler geliştirilmiştir.

Çalışmalar birbirini takip eden 5 ana aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada tozların ve blokların karakterizasyonu yapılmış, işlenebilir blokların atık tozlardan üretimi için bağlayıcıların, tane boyutunun, baskı parametrelerinin ve ön sinter reçetelerinin özellikler üzerine etkileri incelenerek, optimum üretim parametreleri belirlenmiştir. Bu çalışmaya paralel olarak atık tozlarla üretilen numunelerle karşılaştırmak amacıyla ticari tozlardan da işlenebilir bloklar üretimi için yöntem geliştirilmiştir. Ticari ve atık tozlarla, değişik tane boyutlarında, bağlayıcı oranlarında ve cinslerinde numuneler üretilmiş ve 400°-1200°C aralığında değişik ısıtma rejimlerinde ön sinter denemeleri yapılmıştır. Ticari tozlarla üretilen numunelerde 250-300 MPa baskı basıncında ve 1000°C’de yapılan ön sinter işleminde bloklarda istenilen yoğunluk ve sertlik değerleri yakalanmıştır. Yapılan incelemelerde atık tozların ana fazlar olarak ticari tozlar ile aynı olduğu görülmüştür. Atık tozlarla yapılan baskı denemelerinde basılan numunelerin baskı sonrasında

büyük oranda kırıldığı, ticari tozlarda ise baskı başarısının %100 olduğu görülmüştür. Atık tozların yüksek enerji ile uzun süre öğütüldüğünde baskı başarısı artmış ve ticari tozlarla aynı işlem şartlarında hedeflenen ön sinter yoğunluk değeri sağlanmış fakat sertlik değeri hedef değerinin altında kalmıştır. Yapılan denemelerde üretilen numunelerin kolayca işlenebildiği görülmüştür.

Çalışmanın ikinci aşamasında ilk aşamada başarılı olan ticari toz ve öğütülmüş atık tozlarla üretilen numunelerle, optimum sinter şartlarının belirlenmesi amacıyla 1450°-1540°C aralığında sinterleme denemeleri yapılmıştır. Denemeler sonunda sinter sıcaklığının, oluşan fazlara, mikroyapıya, tane boyutuna, yoğunluk,sertlik ve kırılma tokluğuna etkileri incelenerek, ticari tozlar ve öğütülmüş atık tozlar için optimum sinter şartları belirlenmiştir. Ticari tozlarda ve öğütülmüş atık tozlarda mevcut tetragonal ve monoklinik kristal yapısındaki fazların 1450°C ve 1500°C’de yapılan sinterleme işlemlerinde her iki tozda da tetragonal ve kübik yapıya dönüştüğü gözlemlenmiştir. 1540°C’de yapılan sinterde ticari tozlarda kristal yapısı aynı kalmasına rağmen, öğütülmüş atık tozlarla üretilen numunelerde diğer fazların yanında monoklinik kristal yapısı da görülmüştür. Ticari tozlarda düzenli ve çok ince tanelerden oluşmuş bir mikro yapı görülmüşken, öğütülmüş atık tozlarda matriks tanelerine göre 10 kat daha büyük, anormal büyümüş taneler belirlenmiştir. Bu tanelerin matriks tanelere göre İtiryum açısından daha zengin olduğu belirlenmiştir. Matriks tane boyutlarının ticari ve öğütülmüş atık tozlarda birbirine çok yakın olduğu ve sinter sıcaklığına bağlı olarak arttığı belirlenmiştir.

Ticari tozlarda tüm sıcaklıklarda %99 üzerinde bağıl yoğunluk ölçülmüş, atık tozlarda ise 1450°-1500°C aralığında %94,1540°C aralığında ise %91 bağıl yoğunluk ölçülmüştür.Öğütülmüş atık tozlarla üretilen numunelerin sinter sırasında hacimsel büzülmenin daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Öğütülmüş atık tozlarla üretilmiş numunelerin sertliklerinin 1300 HV seviyesinde olup tüm sinter sıcaklıklarında aynı mertebededir. Ticari tozların sertlikleri ise 1400-1500 HV arasında değişmektedir. Ticari tozlarda kırılma tokluğu incelenen sinter sıcaklık aralığında 4-5 MPa√m aralığında değişmekte olup sinter sıcaklığına bağlı olarak artmaktadır. Öğütülmüş atık tozlarla üretilen numunelerde 1450°-1500° sinter sıcaklıklarında 6-7 MPa√m aralığında olup, 1540°C’de yapılan sinterde 3 MPa√m seviyelerine düşmektedir. Düşük sıcaklıklarda elde edilen yüksek kırılma tokluğu mikro yapıdaki anormal büyümüş tanelere, 1540°C’deki kırılma tokluğundaki düşüş ise bu sinter sıcaklığında yapıda görülen monoklinik faza bağlanmaktadır. Ticari tozlar için 1540°C’ sintere en uygun sinter sıcaklığı iken öğütülmüş atık tozlarda 1450°C sinterinde en yüksek mekanik değerlere ulaşılmıştır. Ticari tozlarda tüm sinter sıcaklıklarında daha yüksek sertlik ve yoğunluk elde edilmiş bunun yanında öğütülmüş atık tozlarda ise 1450°-1500°C sinterlendiğinde, ticari tozlara göre daha yüksek kırılma toklukları elde edilmiştir. Öğütülmüş atık tozlarla üretilen işlenebilir bloklar, sinter sonrası mekanik özellikler açısından,teknik seramik olarak yeterli değerleri sağlamaktadır. Ticari tozlarla üretilen işlenebilir seramiklere göre ise yoğunluk ve sertlik olarak daha düşük özellikler göstermesine rağmen kırılma toklukları daha yüksektir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında öğütülmüş atık tozlar kullanılarak daha iyi özelliklere sahip, işlenebilir teknik seramikler üretmek amacıyla ticari tozlar ve öğütülmüş atık tozlar karıştırılarak, baskı önsinter ve sinter işlemleri yapılmıştır. Çalışmada ticari tozların basılabilme, yoğunluk,sertlik ve ön sinter özellikleri ile öğütülmüş atık tozun sinter sonrası kırılma tokluk özelliklerinin birleştirilmesi amaçlanmıştır. Ticari tozlara %33 ve %50 oranında öğütülmüş atık toz eklenerek

karışımlar yapılmıştır. Karışımlardan basılan numunelerde %100 baskı başarısı sağlanmış, ön sinter sonrasında hedeflenen yoğunluk ve sertlik değerlerine ulaşılmıştır. Karışım numunelerine 1450°C’de sinter yapılmıştır. Sinter sonrası yapıdaki fazların daha önceki fazlar ile aynı olduğu ve karışımlarda da öğütülmüş atık tozlarda olduğu gibi anormal büyümüş tanelerin bulunduğu belirlenmiştir. Matriks yapısı karışım oranına bağlı olarak ticari toz yapısından atık tozla üretilen numunelerde daha önce görülen düzensiz tane yapısına geçmektedir. Yoğunluk, sertlik ve kırılma tokluğu karışım oranına bağlı olarak ticari tozlarla elde edilen değerle, öğütülmüş atık toz ile elde edilen değerler arasında değiştiği belirlenmiştir. Ticari tozlara %33 öğütülmüş atık toz eklenmesi kırılma tokluğunda %39, %50 öğütülmüş atık toz eklenmesi ise %49 artış sağlamaktadır. %50 atık toz ilavesi sertlikte %5 düşüş meydana getirmiştir. %50 ticari toz %50 öğütülmüş atık toz karışımı iyi baskı özelliklerinin yanında, yüksek tokluk ve sertlik özelliklerinin her ikisini de sağlamaktadır. Böylece atık tozlar için hem kullanım alanı bulunmuş, hemde ticari tozlara göre kırılma tokluğu %50 daha yüksek, ve maliyeti daha düşük yeni bir işlenebilir seramik malzeme geliştirilmiştir.

Çalışmanın 4. aşamasında ticari tozlar ve öğütülmüş atık tozlara %0,5-10 oranlarında Lantan trioksit karıştırılarak 1500°C’de sinter yapılmış ve Lantan trioksidin sinter sonrası fazlar, mikroyapı, yoğunluk, sertlik ve kırılma tokluğuna etkileri incelenmiştir. Lantan trioksit ilavesinin sertlik ve yoğunlukta önemli değişimler oluşturmadığı gözlemlenmiştir. Bunu yanında ticari tozlara %0,5-2 aralığında Lantan trioksit ilavesi kırılma tokluğunu %25 arttırdığı saptanmıştır. %5 Lantan trioksit ilavesinde ise kırılma tokluğunda artış %100 olmaktadır. Öğütülmüş atık tozlarda ise %0,5-2 aralığında kırılma tokluğundaki artış %19 seviyesinde olmuştur. Ticari tozlara ve atık tozlara %0,5 oranında Lantan trioksit ilavesinin toklukta artışlar sağlayacağı sonucuna varılmıştır.

Çalışmanın 5. aşamasında 4. aşamadakine benzer çalışma sadece ticari tozlar ve Seryum dioksit tozu ile yapılmıştır. Seryum ilavesinin yoğunlukta önemli değişiklikler yaratmazken, %0,25-%0,5 oranlarında sertlikte artış görülmüştür. Seryum dioksit oranında artış ise sertliği düşürmüştür. %0,5 Seryum dioksit oranında sertlik 1667 HV₁ değerine kadar artmıştır. %0,25-0,5 aralığında toklukta %25 mertebesinde artış görülmüş, daha yüksek oranlarda ise tokluk normal değerlere inmiştir.

Sonuç olarak diş köprüleri ve kronlarının imalatında kullanılan Zirkonya atık tozları, ticari tozlar ile %50 oranında karıştırılarak işlenebilir seramik üretiminde kullanılabileceği ve sonuç ürünün kırılma tokluğunun ticari tozlarla üretilen ürünlere göre daha yüksek olacağı sonucuna varılmıştır. Ticari tozlara ve öğütülmüş atık tozlara %0,5-1 oranında Lantan trioksit ilavesi diğer özellikleri değiştirmeden kırılma tokluğunda artış sağlamaktadır. Ticari tozlara %0,25-0,5 oranında Seryum dioksit ilavesi ise hem sertlikte hem de kırılma tokluğunda artış sağlamaktadır.

Ticari tozlara %0,5 oranında Lantan trioksit ve %0,5 oranında Seryum oksit ve %50 oranında öğütülmüş atık toz ilavesi ile tokluk ve sertlik özellikleri iyileştirilmiş, böylece düşük maliyetli işlenebilir seramikler üretilmesinin mümkün olduğu sonucuna varılmıştır.

REUSE OF WASTE ZIRCONIA POWDERS

SUMMARY

Zirconium oxide based materials have received increasing attention in advanced technology engineering applications due to their attractive properties. These materials are used in production of blades, shatter proof plates, oxygen sensors in automotive industry, fuel cells, nuclear plants, bearings, valves, body implants, dental bridge and jewelry. Among the superior properties, corrosion and wear resistance, high strength and fracture toughness, semi conducting, thermal and diffusion barrier as well as biocompatibility are the characteristic properties of zirconium that put it one step ahead when compared with the other engineering ceramics.

Zirconium dioxide materials can be machined easily and precisely when they are sintered at temperature below than monoclinic tetragonal transformation temperature. Machined samples are then sintered at higher temperature and gain improved hardness and strength. Due to these characteristics, these materials are called machinable ceramics. Owing to superior properties, stabilized Zirconium oxides are widely used for producing dental bridge. Transparency, biocompatibility and coherence with porcelain paints of sintered bodies make Zirconium oxide unique for these applications.

In the production of dental bridge and crowns, machinable blocks are used. Dental bridges and crowns are produced by carving the blocks utilizing a CNC machine. During machining, one third of the block turns into product, one third of the block is gathered in the filters in the form of powder and the rest remains in the block as a wastage. Since there is no usage of wastage block and powders, they are thrown to environment as a normal waste. However, these wastes are environmentally inert. When the expensive prices of high quality initial powders and block are considered, it can be concluded that wastage that is expensive and has a potential reuse, is thrown away.

In this thesis, new methods are developed to produce machinable ceramics utilizing Zirconium dioxide based wastes via powder metallurgy techniques and to enhance the mechanical properties of the final product.

Studies consist of five consecutive main sections. In the first step, characterization of powders and blocks are performed and the optimum parameters are determined for production of blocks from waste powders based on effects of binders, powder size, pressing parameters and pre-sintering parameters on the properties of the sample. Parallel to these studies, in order to compare with blocks that are produced through recycling, methods were developed for block production from commercially available powders. Pre-sinterings were performed at different regimes between 400°-1200°C with commercially available and waste Zirconium oxide powders having different powder sizes as well as containing different binder contents and types. For the samples produced with commercially available powders, required density and

hardness were achieved on the samples pressed under a pressure of 250-300 MPa and pre-sintered at 1000°C. It was observed that main phases of waste powders are the same as those of commercially available powders. Samples produced with waste powders fractured after pressing where commercially available powders were pressed with a 100% success. Long time high energy ball milling of waste powders led to improved compressibility. Samples produced from ball milled waste powders exhibited the required pre-sinter density but lower hardness than expected. Experiments have shown that these samples can easily be machined.

In the second section of the study, in order to determine the optimum sintering parameters, sinterings were carried out within a temperature range of 1450°C-1540°C on machinable samples that were produced using commercially available powder and ball milled waste powders. The optimum parameters were determined separately for the commercially available powders and ball milled waste powders according to the phases, microstructure, grain size, density, hardness and fracture toughness. The transformation of tetragonal and monoclinic phases to tetragonal and cubic crystal structures after sintering at between 1450°C and 1500°C was observed in both powders. Although crystal structure remained the same for the samples produced from commercially available powders after sintering at 1540°C, for the samples produced with ball milled waste powders beside the other structures, monoclinic structure were also observed. Well arranged and very fine grained microstructure were obtained for the samples produced with commercially available powders where abnormal grain growth were observed in the microstructure of samples produced with ball milled powders. When compared to those of matrix, ten times larger grains were observed in the microstructure of samples produced with ball milled waste powders. It was determined that these grains were Yttrium rich when compared to those of matrix. However, matrix grain sizes of the samples produced with different sources are very close to each other and tend to increase depending on sintering temperature.

99% theoretical density was achieved for the samples produced with commercially available powders where 94% and 91% theoretical density were achieved for the samples produced with ball milled waste powders sintered at 1450°-1500°C and 1540°, respectively. Lower sintering shrinkage for samples produced with ball milled waste powder was observed. Hardness of the sample produced with ball milled waste powders is about 1300 HV for all sintering parameters where the hardness of samples produced with commercially available powders ranges between 1400-1500 HV. Fracture toughness of the samples produced with commercially available powders is in the range of 4-5 MPa√m and tends to increase with sintering temperature. Fracture toughness of samples produced with ball milled waste powders is in between 6-7 MPa√m for sintering at 1450°C-1500°C and drops to 3 MPa√m after sintering at 1540°C. Higher fracture toughness obtained after sintering lower temperature can be attributed to the presence of abnormal growth grains where drop in fracture toughness after sintering at higher temperature can explained by the presence of monoclinic structure. The optimum sintering temperatures are 1540°C and 1450°C for the commercially available and ball milled waste powders, respectively. For all sintering temperatures samples produced with commercially available powders exhibited higher hardnesses and densities when compared to those of samples produced with ball milled waste powders. However, samples produced with ball milled waste powders and sintered at 1450°-1500°C showed higher fracture toughness as compared to those of samples produced with commercially available

powders. Machinable blocks produced with ball milled waste powders provide sufficient values to be technical ceramics after sintering in terms of mechanical properties. Although these blocks exhibit lower hardness and density but higher fracture toughness as compared with those of produced with commercially available powders.

In the third section of the study, commercially available powders were mixed with ball milled waste powders in order to obtain better machinable technical ceramics. The aim of this section is to combine better compressibility, density and pre-sinter properties of commercially available powder and better fracture toughness of ball milled waste powders after sintering. The mixtures were prepared at ratios of ball milled waste powders of 33 % and 50 %. 100 % success was achieved during pressing and the required density and hardness were obtained after pre-sintering.

Sintering was carried out at 1450°C. The phases in the sintered body were the same as those of initial powder mixture. In addition, like in samples produced with ball milled powders, abnormal grain growth was observed in the samples produced with powder mixtures. Matrix structure turns into more irregular structure depending on ball milled waste powder content. Density, hardness and fracture toughness of the samples produced with powder mixtures were found to be ranging between those of samples produced with commercially available powders and ball milled waste powders. Addition of ball milled waste powders into commercially available powders at ratios of 33 % and 50 % resulted in increase in fracture toughness by 39 % and 49 %, respectively. On the other hand, 50 % addition of ball milled waste powders into commercially available led to decrease in hardness by 5 %. However, in addition to better compressibility, the mixture containing 50 % of ball milled waste powders provides both high fracture toughness and hardness. Therefore, a cheaper machinable ceramics were developed with better fracture toughness using the waste powders.

In the fourth section of the study, commercially available and ball milled waste powders were mixed with Lanthanum trioxide powders at a ratio range of 0.5-10 %. The mixtures were sintered at 1500°C. The characterization of the sintered samples was made by means of phase formation, microstructural evolution, density, hardness and fracture toughness measurements. It was observed that the addition of Lanthanum trioxide does not result in significant change in hardness and density. On the other hand, addition of Lanthanum trioxide into commercially available powders at a ratio range of 0.5-2 % led to increase the fracture toughness by 25 % and this increase reached 100 % with the addition at a ratio of 5 %. However, for the ball milled waste powders, there is a limited increase (19 %) in fracture toughness with the addition of Lanthanum trioxide. When the fracture toughness was of concern, the optimum amount of Lanthanum trioxide was determined as 0.5 % for both commercially available and ball milled waste powders.

In the fifth section of the study, a similar study was carried for only commercially available and Cerium dioxide powders. Although the addition of Cerium dioxide does not result in significant change in density, an increase in hardness was observed with the addition of Cerium dioxide at a ratio of 0.25-0.5 %. However, addition of more Cerium dioxide powders decreased the hardness. While a hardness of 1667 HV₁ was achieved. Improved fracture toughness (25 %) was obtained with the addition of Cerium dioxide at a ratio of 0.25-0.5 %. However, presence of more cerium dioxide powders led to drop in fracture toughness to normal values.

As a result, it can be concluded that the waste Zirconium dioxide powders can be used in the production machinable ceramics when they are mixed with commercially available at a ratio of 50 %. The final product exhibits better fracture toughness when compared to the product produced using 100 % commercially available powders. Addition of Lanthanum trioxide into commercially available and ball milled powders with a ratio of 0.5-1 % results in increase in fracture toughness without changing the other mechanical properties. On the other hand, addition of Cerium dioxide powders into commercially available powders with a ratio of 0.25-0.5 % provided improved hardness and fracture toughness.

Additions of 0.5 % of Lanthanum trioxide, 0.5 % of Cerium oxide and 50 % of ball milled waste powders into commercially available powders lead to improved hardness and fracture toughness and show the possibility of production of machinable ceramics with less cost.

1. GİRİŞ

Zirkonya doğada en fazla baddeleyit minerali halinde bulunur. Zirkonya 1170°C’de monoklik kristal yapısından tetragonel kristal yapısını geçmektedir. Bu geçiş sırasında %7-8 hacim değişimi, zirkonyanın saf olarak kullanımını sınırlamaktadır. Zirkonya çeşitli oksitlerle stabilize edildiğinde üstün özellikleri sebebi ile bir çok değişik uygulamada kullanım alanı bulan, bir çok uygulamada ise rakipsiz bir ileri teknoloji malzemesi olarak karşımıza çıkmaktadır[1-3].

Zirkonyun oksit tabanlı malzemeler 2750°C ergime sıcaklıkları olduklarından, ısıya dayanım özellikleri ve ısısal şoklara dirençleri sebebi ile çok yüksek sıcaklıklarda çalışacak parçalarda kullanım alanı bulmaktadır. Zirkonya tabanlı malzemeler 2000°C çalışma sıcaklıklarında özelliklerini kaybetmeden çalışabilmektedir. Bu sebeple demir çelik ve cam sanayinde en kritik noktalarda yüksek kalite refrakter malzeme olarak kullanım alanı bulmaktadır.

Zirkonya malzemeler yüksek sertlikleri, aşınma dirençleri ve korozyon dirençleri sebebi ile kimya, tekstil, makine, demirçelik gibi sanayilerde zorlu çalışma şartlarının olduğu uygulamalarda başarı ile kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıkta korozif sıvıların geçtiği vanalarda, özel bıçaklarda, kesici takımlar, burçlarda, rulmanlarda, aşındırıcı bilyelerde ve öğütme kaplarında, aşındırıcı taşlarda, zımparalarda Zirkonya tabanlı malzemeler kullanılmaktadır[1-3].

Zirkonya malzemeler yalıtkanlık özellikleri ile de ilgi çekici uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadır. Düşük ısı iletim katsayıları sebebi ile ısısal bariyer kaplama malzemesi olarak jet ve buhar türbinlerinde türbin bıçaklarını korumak amacıyla kullanılmaktadır. Oda sıcaklığında elektriksel olarak yalıtkan olduğundan yalıtkanlık gerektiren uygulamalarda porselenin başarısız olduğu uygulamalarda, kullanılmaktadır. Zirkonya kaplamalar difizyon önleyici kaplama olarak da değişik uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadır[1-3].

Zirkonya tabanlı malzemeler oda sıcaklığında yalıtkan belirli bir sıcaklığın üzerinde yarı iletken özellik göstermektedir. Bu özelliğinden dolayı oksijen sensörlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı özelliğinden dolayı yüksek sıcaklık rezistansı

olarak, kullanım alanı bulmaktadır. Yakıt hücrelerinde aynı özellik sebebi ile kullanım alanı bulmaktadır.

Zirkonya tabanlı malzemelere değişik oksitler eklendiğinden çok yüksek mukavemet göstermekte ve bu mukavemet değerlerini çok yüksek sıcaklıklara kadar korumaktadır. Mukavemetin yanında Zirkonya malzemelerde görülen dönüşüm toklaşması sebebi ile diğer teknik seramiklere göre daha yüksek kırılma tokluğu elde edilmektedir. Bu sebeple Zirkonya tabanlı malzemeler yüksek, sertlik, mukavemet ve kırılma tokluğunu birlikte barındırdıklarından çelik seramik olarak adlandırılmaktadır. Bu özellikler sebebi ile teknik seramik uygulamalarında en zor şartlarda kullanım alanı bulmaktadır. Zirkon oksit bıçaklar, tel çekme kalıpları, kesici takımlar, motor parçaları, bu uygulamalara örneklerdir[2-3].

Zirkonya , 1000°C sıcaklıkta ön sinterlenerek işlenebilir seramikler üretilmektedir. Bu malzemeler CNC tezgahlarda kesici takımlar ile hassas olarak işlenebilmekte ve daha sonra sinterlendiğinde yüksek sertlik ve mukavemete kavuşmaktadır. Bu özellikler, aşınma ve korozyon dayanımları ve yüksek derecede biyouyumluluk özelliği sebebi ile bu malzemeler dişçilik ve implant üretiminde büyük oranda kullanılmaktadır. Hastadan alınan ölçülere göre işlenebilir Zirkonya bloklardan gerekli üretim yapılmakta ve sinter sonrası hastaya takılmaktadır. Bu işlemler sırasında büyük miktarda Zirkonya toz haline gelerek atık oluşturmaktadır[3,11,16].

Sinterlenmiş Zirkonya tabanlı malzemeler yüksek kimyasal dayanım, sertlik ve mukavemetleri sebebi ile geri dönüşümü çok zor malzemelerdir. Geri dönüşüm için parçaların yeniden toz haline getirilmesi gerekmektedir. Bu işlem için çok fazla enerji gerekmektedir ve çok miktarda aşındırıcı medya sarfı söz konusudur.

Zirkon oksit tabanlı malzemeler oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda kimyasal olarak çok kararlı olmalarına rağmen, 200-300 °C’de su buharına maruz kaldığında, yapı parçalara ayrılmaktadır. Sinterlenmiş Zirkonya tabanlı malzemelerin hidrotermal işlemler ile geri kazanılabileceği literatürde yapılan çalışmalarda belirtilmektedir[35-36].

Dental amaçlı üretilmiş işlenebilir bloklardan diş protezi üretimi sonrasında toz halinde büyük miktarda yüksek kalite Zirkonya tozu atık oluşmaktadır. Bu tozların bir kullanım alanı bulunmadığından evsel atık olarak çöpe atılmaktadır. Bu tozların tane boyutu çok düşük olduğundan geri dönüşümde en büyük sorun olan kırma ve

öğütme sorunu ortadan kalkmaktadır. Bu tozlar ön işlemlerden geçirilerek, toz metalürjisi yöntemleri ile yeniden ürün haline getirilme potansiyelleri mevcuttur. Bu tez çalışmasında, atık, Zirkonya işlenebilir seramik tozlarının toz metalürjisi yöntemleri kullanılarak geri kazanılmasına ve sinter sonrası mekanik özelliklerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır.

2. ZİRKONYA’NIN ÖZELLİKLERİ VE KULLANIM ALANLARI

2.1 Giriş

Zirkonya (ZrO_2), 1789 yılında Alman kimyacı M. H. Klaproth tarafından keşfedilmiştir. ZrO_2 ’in zirkon ($ZrSiO_4$) ve baddeleyit (ZrO_2) olmak üzere başlıca iki kaynağı vardır ve yer kabuğunda % 0.02 – 0.03 oranında bulunur [1]. Ancak ZrO_2 bazı üstün özelliklerinden ötürü ve özellikle 1975 yılında dönüşüm toklaşmasının keşfedilmesinden sonra bilim ve teknolojiye yoğun olarak kullanılmaya başlanmıştır [1,2]. ZrO_2 ’in üstün özellikleri aşağıda belirtilmiştir [1].

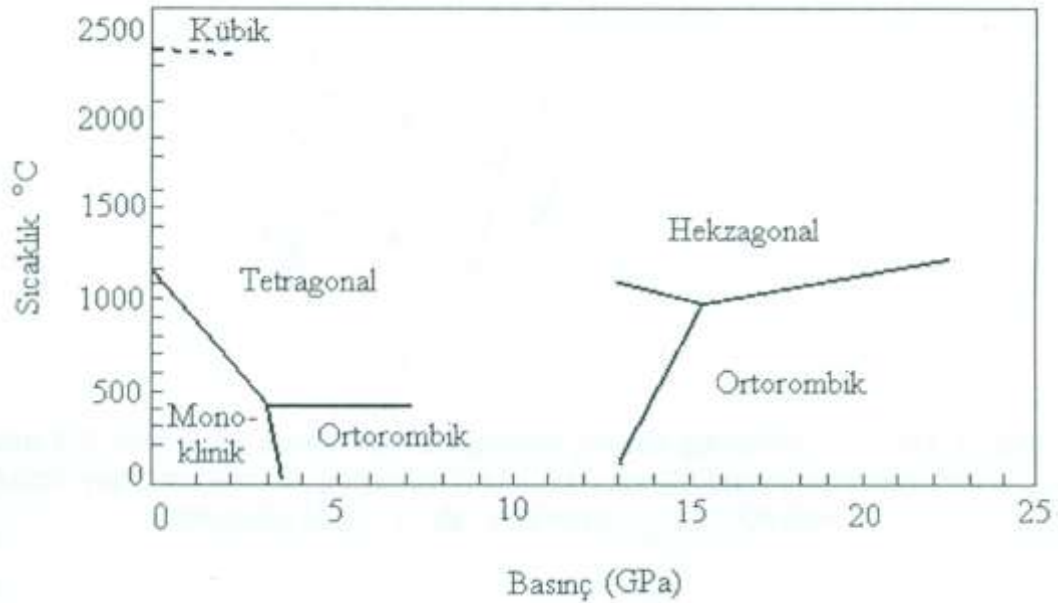
- Yüksek ergime sıcaklığı,
- Düşük termal genleşme katsayısı,
- Yüksek termal şok direnci,
- Asidik kimyasallara karşı yüksek direnci,
- Yüksek korozyon, erozyon ve aşınma direnci,
- Yüksek kırılma tokluğu,
- Yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenlik,

ZrO_2 yukarıda belirtilen üstün özelliklerinden dolayı günümüzde [1],

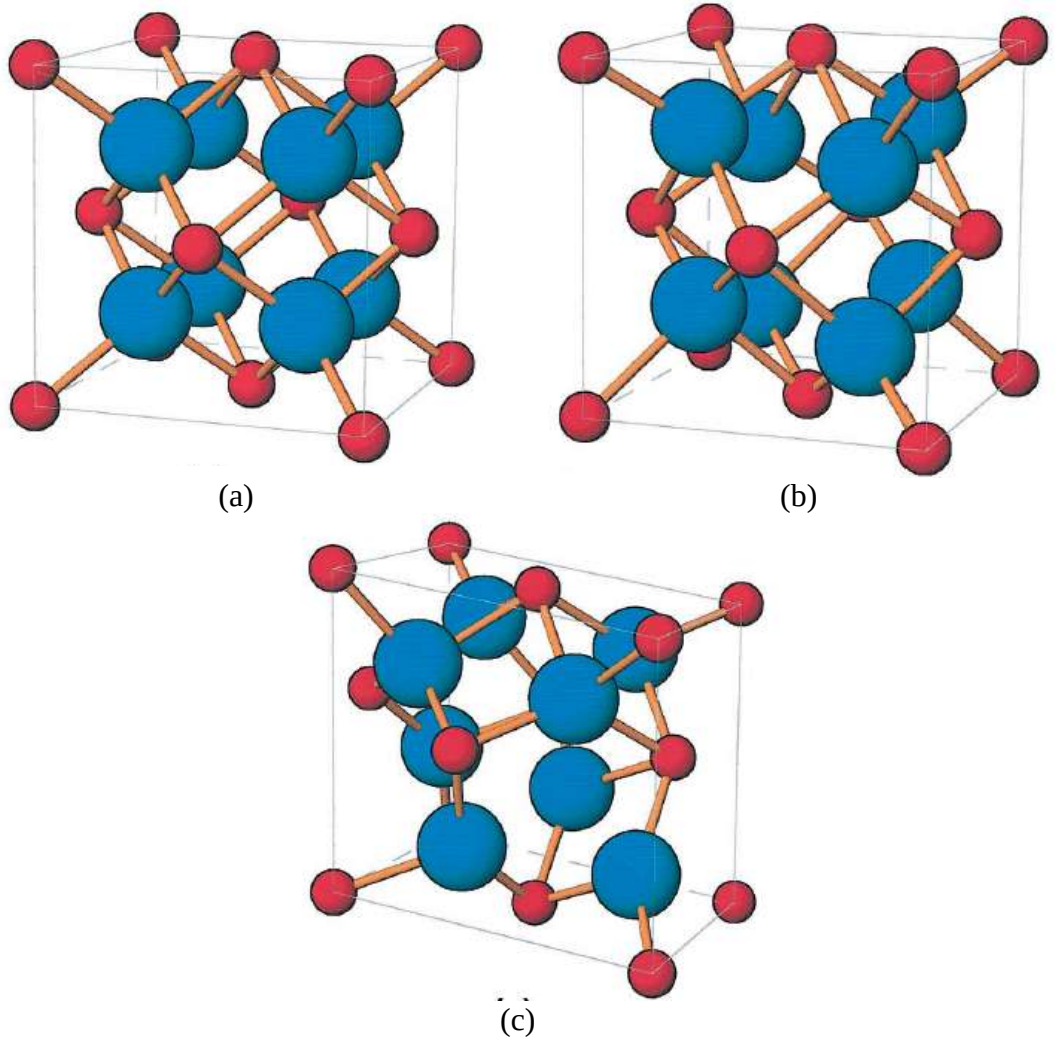
- Refrakter malzemesi olarak
- Isıtıcı eleman olarak
- İzolasyon malzemesi olarak
- Abrasiv olarak ve kesici aletlerin üretiminde
- Ekstrüzyon kalıplarında ve aşınmaya dayanıklı makine parçaları üretiminde
- Oksitlenmeye karşı ve termal bariyer amacıyla yapılan seramik kaplama malzemesi olarak
- Seramik filtre üretiminde
- Yakıt hücrelerinde
- Piezoelektrik ve elektrooptik devrelerde, kapasitörlerde
- Katı elektrolit olarak, oksijen sensör imalinde
- Dizel ve ısı motorlarında, türbin kanatlarında kullanılmaktadır. [1]

2.2 Zirkonya'nın Kristal Yapıları

Birçok metal gibi ZrO_2 'de poliformik dönüşümler göstermektedir. ZrO_2 , monoklinik, tetragonal ve kübik olmak üç farklı kristal yapıda bulunur [1,3-6]. Şekil 2.1'de saf ZrO_2 'in basınç (P) – sıcaklık (T) faz diyagramı verilmiştir. Şekil 2.1'den görüldüğü gibi normal atmosferik basınç altında ZrO_2 'ün üç tane polimorfu vardır. ZrO_2 normal atmosferik basınç altında oda sıcaklığında monoklinik yapıya sahip olup kristal yapısı önce $1170^\circ C$ 'de tetragonale ve $2370^\circ C$ 'de kübiğe dönüşür [1,7]. Bu fazlara ait sembolik kristal yapı görünimleri Şekil 2.2'de ve latis parametreleri ile yoğunluk değerleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1 : Saf ZrO_2 'in basınç-sıcaklık faz diyagramı [7].



Şekil 2.2 : Üç farklı ZrO_2 polimorfunun şematik gösterimi (a) kübik, (b) tetragonal ve (c) monoklinik [8].

Çizelge 2.1 : ZrO_2 kristal yapılarının latisparametre ve yoğunluk değerleri [7].

Kristal Yapı	a(Å)	b(Å)	c (Å)	Kenar Açısı (°)	Yoğunluk (g/cm ³)
Monoklinik	5,1507	5,2028	5,3156	99,194	5,830
Tetragonal	5,074	5,074	5,188	90	6,100
Kübik	5,117	5,117	5,117	90	6,090

2.2.1 Monoklinik ZrO_2

Termodinamiksel olarak normal atmosferik basınç altında oda sıcaklığından 1170°C'ye kadar kararlı olan ZrO_2 polimorfudur. Basit anlamda, distosyona uğramış florit birim hücresi yapısındadır. Soğuma sırasında tetragonal ZrO_2 'in martensitik dönüşümü ile olur. Bu dönüşüm 9° kesme ve % 4.5 genişlemeye neden olur. Zr

atomunun 8'li oksijen koordinasyonu yok olur ve yerini 7'li oksijen koordinasyonu alır.

2.2.2 Tetragonal ZrO₂

Tetragonal ZrO₂ termodinamiksel olarak normal atmosferik basınç altında 1170°C-2370°C sıcaklık aralığında kararlıdır. Temel anlamda yüzey merkezli tetragonal simetriye sahip distorsiyona uğramış CaF₂ yapısındadır[7].

2.2.3 Kübik ZrO₂

Kübik ZrO₂ yüksek sıcaklık kararlı olan ZrO₂ polimorfudur [7]. Kübik ZrO₂, ısıtma sırasında tetragonal ZrO₂ yapısındaki oksijen atomlarının küçük bir oranda yer değiştirmesiyle oluşur. Oksijen atomlarındaki yer değişikliği c eksensindeki (<001> yönü) latis parametresinde bir atom mesafesinden daha az düşüşüne neden olur ve kübik ZrO₂ polimorfunu oluşturur. Kübik ZrO₂, termodinamiksel olarak normal atmosferik basınç altında 2370°C'den ergime noktası olan 2710°C'ye kadar kararlı olan ZrO₂ polimorfudur. Temel olarak CaF₂ kristal yapısına benzemektedir [7].

2.3 Faz Dönüşümleri

Soğutma sırasında oluşan kübik-tetragonal ve tetragonal-monoklinik faz dönüşümleri difüzyonsuz ve martenzitik dönüşümler olarak tanımlanır. En çok çalışılan faz değişikliği tetragonal-monoklinik dönüşümüdür. Ancak tetragonal-monoklinik dönüşümü büyük kesme gerilimlerinin oluşmasına ve bu fazların yoğunluklarının farklı olmasından dolayı % 8 mertebelerinde hacim artışına neden olmaktadır [1,2,4,6,9] olmaktadır. Bu durum ZrO₂'in teknolojik uygulamalarda problem yaratmaktadır [1,10]. Bu problemi yenmek için kısmen veya tamamen stabilize edilmiş mikroyapıya ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla tetragonal ZrO₂ yapısını oda sıcaklığında kararlı kılmak amacıyla CaO, MgO, Y₂O₃ ve CeO gibi oksitler katılır [1,2,4,6,11-13]. Stabilize edilmiş ZrO₂'de tetragonal-monoklinik dönüşümü 850-1000°C aralığında gerçekleşir ve çeliklerde görülen martenzitik dönüşüm karakteristiklerini sergiler [12]. Martenzitik dönüşüm sayesinde oda sıcaklığında %100 kübik yapıya sahip ZrO₂ yerine, kübik matris içersinde çökelti şeklinde dağılmış tetragonal ve monoklinik ZrO₂ fazları elde edilir. Bu yapıya kısmen stabilize edilmiş ZrO₂ adı verilmektedir ve mühendislik uygulamalarında tercih

edilmektedir [1]. Çizelge 2.2’de kübik ZrO_2 ile kısmen stabilize edilmiş ZrO_2 ’in mukavemet ve tokluk değerleri görülmektedir.

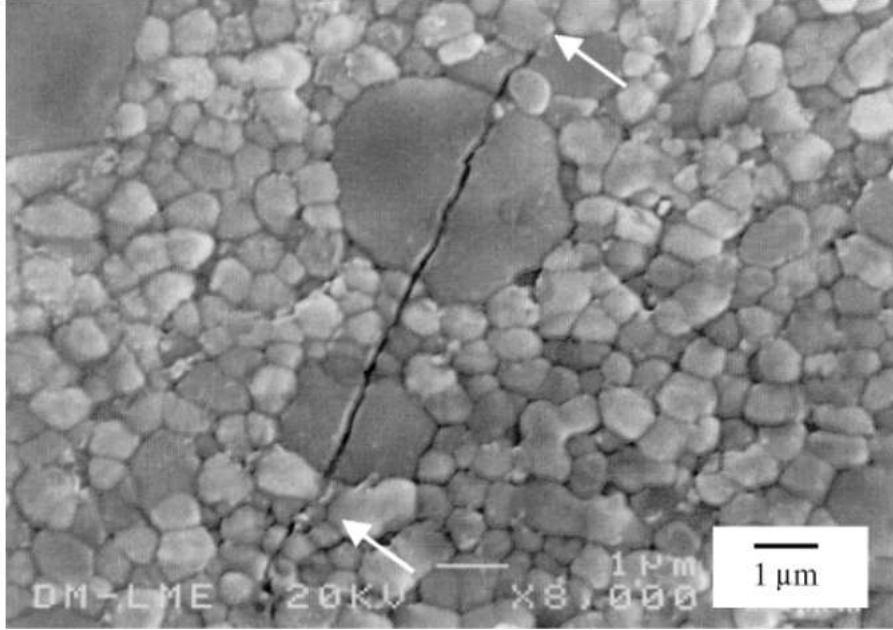
Çizelge 2.2 : Farklı kristal yapıdaki ZrO_2 ’lerin mukavemet ve tokluk değerleri [1].

Kristal Yapı	Kırılma Mukavemeti, MPa	Kırılma Tokluğu, MPa√m
% 100 kübik ZrO_2	245	2-8
Monoklinik ZrO_2 + kübik ZrO_2	320	3-9
Tetragonal ZrO_2 + kübik ZrO_2	650	10

Çizelge 2.2’de görüldüğü gibi, kübik ZrO_2 içersinde tetragonal ZrO_2 bulunması mukavette ve tokluk ciddi ölçüde gelişme sağlamaktadır [11]. Bu nedenle kübik ZrO_2 yapısı içersine dağılmış tetragonal ZrO_2 çökeltilerinin olduğu kısmi stabilize edilmiş ZrO_2 tercih edilmektedir. Tetragonal ZrO_2 ve kübik ZrO_2 ’den oluşan kısmi stabilize ZrO_2 ’in daha yüksek tokluk sergilemiş seramiklerde görülen dönüşüm toklaşmasından kaynaklanmaktadır. ZrO_2 ’de tetragonal-monoklinik faz dönüşümünün malzemenin mukavemetini ve tokluğu arttırdığı ilk kez Garvie ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir. Kısmi stabilize edilmiş ZrO_2 yapısındaki tetragonal kristalleri kararsız yapılardır ve yük altında martenzitik dönüşüm ile kararlı olan monoklinik yapıya dönüşür [3,5]. Tetragonal-monoklinik faz dönüşümü sonucunda hacim artışı olmaktadır ve partikülde yer alan genleşme çatlak ilerlemesini durdurur [13-16]. Bu durum Bernal ve Torre [6] tarafından aşağıdaki şekilde açıklanmıştır.

Normal olarak tetragonal kristal yapısı soğuma sırasında monoklinik yapıya geçerken hacimsel olarak genişler. Ancak mikroyapı içersindeki yüksek mukavemete sahip ve tetragonal taneleri çevreleyen kübik yapı hacimsel genişlemeyi engelleyerek yapıda oda sıcaklığına kadar tetragonal yapının mevcudiyetini sağlar. Sonuç olarak tüm tetragonal çökeltileri gerilme altındadır ve yüksek enerjiye sahiptir. Yapı bu kararlı olabileceği düşük enerjili yapıya dönüşmek istemektedir. Bu da tetragonal kristallerin monoklinik kristallere dönüşmesi ile mümkündür. Eğer bir çatlak oluşursa ve gerilme altındaki tetragonal tanelerin etrafındaki mukavemetli kübik yapıyı uzaklaştırırsa tetragonal tanelerin monoklinik yapıya dönüşmeleri için yeterli hacim sağlanır ve tetragonal monoklinik faz dönüşümü gerçekleşir. Faz dönüşümünde çatlağın ucunda basma gerilmeleri oluşturarak çatlağın ilerlemesini zorlaştırıp oluşan

çatlağın kapanmasını sağlar. Bu durumda kırılma tokluğunda artışa sebep olur [17]. Bu olay dönüşüm toklaşması olarak adlandırılır. Şekil 2.3’de Casellas ve arkadaşları [18] tarafından çekilen dönüşüm toklaşması ile çatlak ilerlemesinin durmasına ait SEM görüntüsü verilmiştir. Şekilde oklar çatlağın dönüşüm toklaşması sebebi ile çatlağın kapandığı bölgeleri göstermektedir.



Şekil 2.3 : ZrO_2 ’de görülen dönüşüm toklaşması ile çatlak ilerlemesinin durmasına ait SEM görüntüsü [18].

2.4 ZrO_2 Esaslı Alaşım Sistemleri

Bölüm 2.3’de belirtildiği gibi dönüşüm toklaşmasının olması için tetragonal ZrO_2 ’in gerilme altında monoklinik dönüşmesi gerekmektedir. Dönüşüm toklaşmasının gerçekleşebilmesi için oda sıcaklığında termodinamiksel olarak kararlı olan monoklinik kristal yapısı yerine tetragonal kristal yapısının kararlı kılınması gerekmektedir. Tetragonal kristal yapısının kararlılığı bir çok araştırmacı tarafından çalışılmış ve değişik oksitlerin ZrO_2 yapısına ilavesi ile termodinamik kurallarına göre ortaya konulmuştur. Bu amaçla ZrO_2 içersine değişik oranlarda CeO_2 , Y_2O_3 , MgO ve CaO ilaveleri ile kısmi stabilize (KSZ) ve tamamen stabilize (TSZ) ZrO_2 alaşımları geliştirilmiştir. KSZ seramikler kübik taneleri içerisinde gömülmüş tetragonal çökeltilerden oluşmaktadır. Diğer taraftan TSZ seramikler ise %100 tetragonal kristal yapısındadır. Genel olarak ZrO_2 içersinde düşük çözünürlüğe sahip oksitler (MgO ve CaO gibi) kısmi stabilize ZrO_2 üretiminde ve oda sıcaklığında

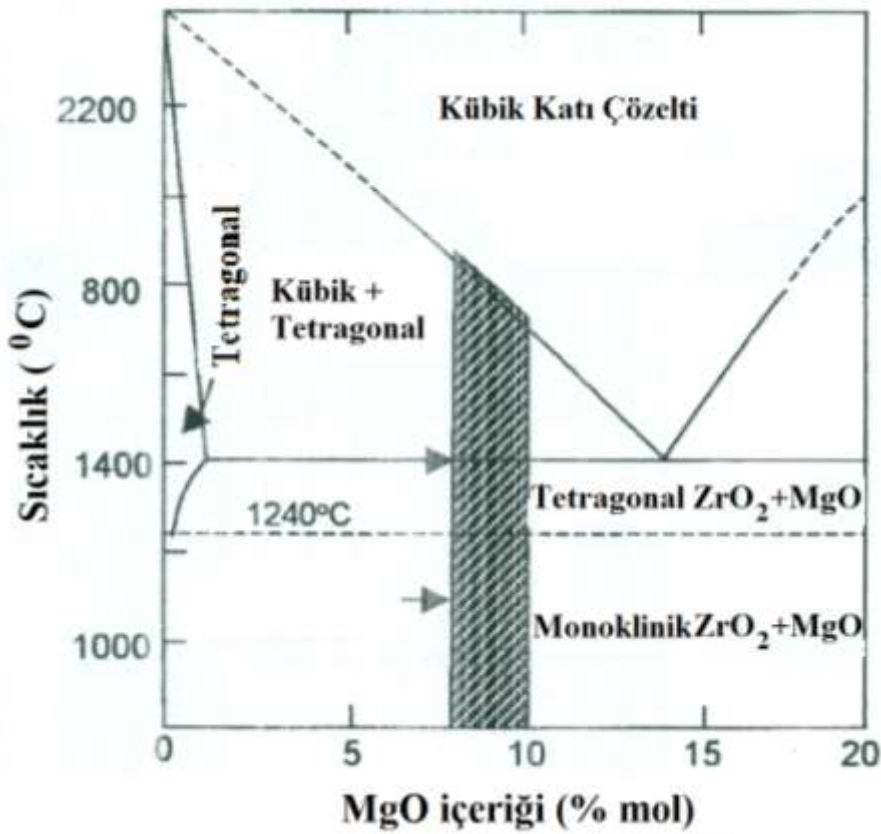
yüksek çözünürlüğe sahip (CeO_2 ve Y_2O_3 gibi) oksitler ise tamamen stabilize edilmiş ZrO_2 üretiminde kullanılmaktadır. MgO katkılı kısmi stabilize edilmiş ZrO_2 ile Y_2O_3 katkılı tamamen stabilize edilmiş ZrO_2 en çok kullanım alanına sahip ZrO_2 alaşımlarıdır [8,11,18].

Bunları kendi aralarında kıyaslayacak olursak MgO-KSZ seramikler daha düşük kırılma mukavemetine (500 MPa) ve daha yüksek tokluğa ($>10 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) sahipken, Y_2O_3 -TSZ seramikler tam tersi davranış sergilemektedir ($4\text{-}5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, $>1 \text{ GPa}$) [18].

2.4.1 MgO katkılı alaşımlar

Şekil 2.4’de ZrO_2 -MgO faz diyagramı görülmektedir. Molce % 8’in altındaki kompozisyonlarda yüksek katı çözelti oluşma sıcaklığı ve kontrol edilmesi güç olan çökelti davranışı gözlenmektedir. Diğer taraftan molce % 10’un üstündeki MgO kompozisyonlarda ise sistemin dönüşüm toklaşmasını optimize edecek hacim oranında çökeltme gerçekleşmediği görülmektedir. Bu nedenle ticari ürünlerde MgO oranı molce % 8-10 olacak şekilde seçilmektedir.

Sinterle ve katı çözeltiye alma işlemleri için, yaş kompakt tek fazlı kübik yapının olduğu bölgeye kadar ısıtılır ve parça değişik yöntemler yardımıyla soğutma hızı saatte 500°C ile 1000°C olacak şekilde kontrollu soğutulur. Böylelikle kübik ZrO_2 içersinde homojen dağılmış tetragonal 30-60 nm boyuta sahip ZrO_2 çökeltileri elde edilir. Ancak yüksek sıcaklıkta çözeltiye almadan dolayı kübik matrisin tane boyutu 30-60 μm aralığındadır. Çökelti boyutlarının çok küçük olmasından dolayı, düşük sıcaklıklarda ötektoid parçalanmasından korunmak için ötektoid sıcaklığının (1400°C) biraz üstünde yaşlandırma ısı işlemi yapılır [8,18].



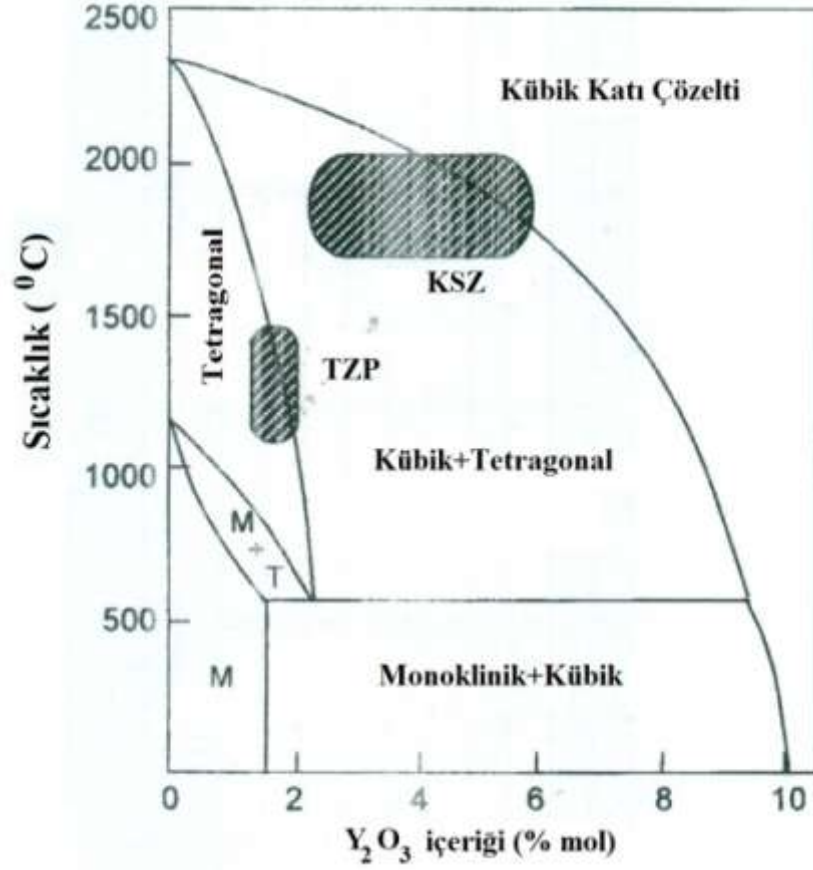
Şekil 2.4 : ZrO₂-MgO ikili faz diyagramı [8].

2.4.2 CaO katkılı alaşımlar

ZrO₂ içersine ağırlıkça % 3-4.5 oranında CaO ilavesi ile KSZ elde edilmektedir. Ağırlıkça %3.8 CaO içeren KSZ 1800°C’de sinterlenme işlemi ile üretilmektedir. Ancak sinterleme işlemini hızlı soğutma ve 1300°C yaşlandırma takip etmektedir. Ca-KSZ dönüşüm toklaşması için ilk geliştirilen sistem olmasına rağmen çok az sayıda ticari uygulaması vardır[8].

2.4.3 Y₂O₃ katkılı alaşımlar

Şekil 2.5’de ZrO₂-Y₂O₃ faz diyagramı görülmektedir. ZrO₂-Y₂O₃ faz diyagramı incelendiğinde tetragonal ZrO₂ katı çözelti alanının geniş olduğu ve dolayısıyla tetragonal ZrO₂ polikristallerinin üretilebilir olduğu ile yüksek mol oranlarında kısmen stabilize ZrO₂’in üretilebilir olduğu görülmektedir[8].



Şekil 2.5 : ZrO₂-Y₂O₃ ikili faz diyagramı [8].

Tetragonal ZrO₂ polikristalleri üretiminde 10-200 nm partikül boyutuna sahip ZrO₂ ve Y₂O₃ tozları kullanılmaktadır. Toz boyutlarının küçük olması ve tozların reaktif olmasından ötürü sinterleme işlemi 1300°C-1500°C arasında yapılmaktadır. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak son üründe tane boyutu 0.5-2 µm arasında değişmektedir. Tetragonal ZrO₂ polikristallerinin üretiminin ilk aşamalarında düşük sinterleme sıcaklığından ötürü yüksek yoğunluklu parça üretilmesi çok zordur. Bu problem sıcak izostatik presleme tekniği ile yenilmiştir. Sıcak izostatik presleme, 1600°C sıcaklıkta 15 dakika gibi kısa sürede yapıldığı için yoğunluk artışı sağlarken tane büyümesinin önüne geçmektedir. Toz üretimindeki gelişmelere bağlı olarak yüksek kalitede tozların üretilmesiyle % 98 teorik yoğunlukta ve 0.5 µm'den daha küçük tane boyutuna sahip parçalar 1400°C sıcaklıkta sinterleme ile üretilmiştir[8].

Şekil 2.5'den görüldüğü gibi molce % 3-6 aralığında Y₂O₃ ilavesi ile kısmen stabilize edilmiş ZrO₂ üretimi mümkündür. Ancak Y₂O₃ kısmen stabilize edilmiş ZrO₂ yüksek çözünme sıcaklığı ve ağır işleyen çökelti oluşturma prosesi nedeniyle

mühendislik seramik malzemelerinde tercih edilmemektedir. 1700°C-2000°C arasında gerçekleştiren sinterleme işlemi 50-70 µm tane boyutunun oluşmasına neden olmaktadır. Sinterleme işlemini ani soğutma ve 1300°C-1400°C arasında yaşlandırma işlemi takip etmektedir. Mg kısmen stabilize ZrO₂ ile Y₂O₃ tetragonal polikristalin ZrO₂ ile daha iyi özellikler elde edildiği için Y₂O₃ kısmen stabilize ZrO₂'ya pratik anlamda ilgi duyulmamaktadır[8].

2.4.4 CeO₂ katkılı alaşımlar

CeO₂-TSZ çok geniş CeO₂ kompozisyonlarında elde edilebilmesine rağmen CeO₂-TSZ üretiminde molce %12 CeO₂ içeriği tercih edilmektedir. CeO₂-TSZ üretimi 1500°C bir saat süreyle sinterleme ile gerçekleştirilir. CeO₂-TZK'lerinin sıcak izostatik presleme ile daha ileri yoğunlaşmasından CeO₂'in Ce₂O₃'e redüklenmesinden ötürü kaçınılmaktadır. Son ürün Y₂O₃-TSZ'ya benzer eş eksenli 2-3 µm tane boyutuna sahip tanelerden oluşur[8].

2.5 ZrO₂'in Uygulamaları

ZrO₂'in endüstride kullanılımasının önündeki en büyük engel düşük tokluğuyla. Ancak 1975 yılında dönüşüm toklaşmasının bulunmasıyla ZrO₂'in endüstride kullanılması hız kazanmıştır[8].

ZrO₂ esaslı seramikler Şekil 2.6'de görüldüğü gibi, mutfak bıçağı, ofis makası, petrol kuyusu valfleri, kelebek valfleri, yapışkan transfer eden haddeler, valf astarı, mekanik valf, metal şekillendirme konserve kapatıcı merdane ve tel çekme kılavuz parçaları gibi küçük endüstriyel parçalardan; valf yatağı, gıda endüstrisinde homojenizasyon karıştırma dalgıç, kesme bıçakları, üç vidalı taşıyıcı askı rulmanları ve hidro siklon tıkaç vorteks bulucu gibi büyük endüstriyel parçalara kadar geniş bir alanına sahiptir. 2000'li yıllara kadar bildirilen en büyük ZrO₂ esaslı malzeme 50 cm çapında vana bilyaları ve valf astarlayıcı silindirler olmuştur [8,19-21].



(a)



(b)

Şekil 2.6 : ZrO_2 esaslı seramiklerin kullanım alanları (a) küçük ve (b) büyük endüstriyel parçalar [8].

Günümüzde ise ZrO_2 esaslı seramik parçalar, yüksek kırılma toklukları nedeniyle Al_2O_3 'e alternatif olarak ortopedik uygulamalarda kullanılmaktadır. Günümüze kadar 600.000 civarında ZrO_2 femur kemiği takılmıştır. Bu tarz uygulamalar için öncelikle Ca- ve Mg- stabilize ZrO_2 'ler kullanılmış olsada oda sıcaklığındaki yüksek mukavemeti nedeniyle 3 m/o Y_2O_3 (3Y-TSZ) stabilize ZrO_2 klinik uygulamalarda tercih edilmektedir. 2000 yılından önce bildirilen klinik raporlarında özellikle femur kemiğinde kullanılan ZrO_2 için düşük hasar oranları belirtilerek, ZrO_2 esaslı seramiklerin klinik uygulamalar için uygun olduğu tespit edilmiştir. Ancak daha

sonra yapılan incelemeler ZrO_2 esaslı parçalarda kırılmaların oluştuğunu göstermiştir. Bu durum klinik uygulamalarda ZrO_2 kullanımını olumsuz etkilemiş ve YSZ yerine $Al_2O_3-ZrO_2$ kompozitlerinin kullanılmasına geçilmiştir [2].

1990'lı yılların sonunda ZrO_2 esaslı seramiklerin ortopedik uygulamalarındaki başarısı, diş uygulamalarında kaplama ve köprü gibi restorasyon malzemesi olarak kullanılmasını teşvik etmiştir. Ancak ortopedik uygulamalarda $Al_2O_3-ZrO_2$ tercih edilmesine rağmen günümüzde diş uygulamalarında 3Y-TZP tercih edilmektedir [2,11,15,22-24].

ZrO_2 esaslı seramiklerin diğer önemli kullanım alanı ise katı oksit yakıt hücrelerinde ve oksijen sensörleridir. Bu uygulamalarda iyonik elektrolit olarak YSZ tercih edilmektedir. Bu tarz çoğu uygulamalarda ZrO_2 kübik kristal yapıda tercih edilir ve iyonik iletkenliği en üst seviyeye çıkarmak için kullanılır [2,10,15,19,23,25-29].

ZrO_2 yüksek ergime sıcaklığı, düşük termal iletkenliği ve karmaşık şekillere plazma ile püskürtülebilmesi nedeniyle ZrO_2 esaslı seramikler ısı bariyer kaplama uygulamalarında önemli bir yere sahiptir [10,15,23,29-34]. Bu tarz kaplamaların amacı yüksek sıcaklık gaz içeren sistemlerde metal motor bileşenlerini ısınması önlemektir. ZrO_2 termal bariyer kaplaması ilk gaz türbin jet motorlarında kullanılmıştır. Değişik kimyasal kompozisyonda Mg- ve Ca- stabilize ZrO_2 'ler çalışılmış olsada, Stecura tarafından NASA Glenn'de yapılan çalışma 8 YSZ'in uzun termal çevrim sayısına ulaştığını göstermiştir [2].

Diğer taraftan, yüksek aşınma direnci ile erime noktası ve limitli olsada ağır nötronları absorbe etme kabiliyeti nedeniyle ZrO_2 , nükleer reaktör dizaynlarında aranan bir malzemedir. Fırın astarlarında, laboratuvar kaplarında, yağlı boyalarda, X-ışınlarında, soğutma reaktörlerinde, tuğla ve cam fırını bloklarında, emaye, boya, aşındırıcılar içinde, eczacılıkta ve yapı malzemelerinde kullanılır. Ayrıca ZrO_2 , sentetik kıymetli taş yapımında, fotoğraf makinesi flaş lambalarında ve koruyucu titan kaplama olarak kullanılır[1-2].

2.6 ZrO_2 'in Geri Kazanımı

Sürdürülebilir bir çevre için inorganik katı atıkların geri dönüşümü için sistem geliştirilmesi son derece önemlidir. Bazı inorganik katı atıkların özellikle inşaat mühendisliği alanındaki geri dönüşümüne yönelik çalışmalar yapılmış olsa da

seramik malzemelerin geri kazanımı mükemmel kimyasal ile termal kararlılığı ve mekanik özellikleri nedeniyle oldukça zor gözükmemektedir. Aynı zamanda seramik parçaların geri kazanımı metal ve polimer geri kazanımına kıyasla daha fazla enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Bu bağlamda seramik geri kazanımı içerisinde kıymetli nadir metal bulunduran ince seramik parçalar ve mineralden üretimi çok enerji gerektiren seramikler üzerine yoğunlaşmıştır. Ancak sinterlenmiş seramik parçaların tekrar kullanımı tek başına kullanımı düşük kırılma tokluğundan ötürü güvenilir bulunmamaktadır. Bu noktada sinterlenmiş parçanın bileşenlerine (toz parçalara) ayrılması önem kazanmaktadır [35].

Kamiya ve arkadaşları [36] 1450-1550°C sıcaklık aralığında sinterlenen % 3 mol Y_2O_3 stabilize TZP'lerin hidrotermal şartlar altında düşük sıcaklıkta ayrışmasını çalışmışlardır. 200-240°C sıcaklık aralığında yapılan hidrotermal işlemler 3Y-TZP parçaların kendiliğinden toz parçacıklarına ayrışmasına neden olduğu görülmüştür (Şekil 2.7). Hidrotermal işlemle parçalar yüksek basınç altında buharla parçalanmaktadır.

	1450°C	1500°C	1550°C
Sinterlenmiş			
Hidrotermal sonrası			

Şekil 2.7 : 1450-1550°C sıcaklık aralığında sinterlenmiş 3Y-TZP parçaların hidrotermal öncesi ve sonrası görünüşleri [36].

Yapılan ICP-AES analizleri Y_2O_3 çözünmesinin %0.5'den az ve ZrO_2 çözünmesinin sıfır olduğunu göstermiştir. Bu sonuç hidro termal yöntemle ayrıştırılan tozların başlangıç tozları ile hemen hemen aynı bileşime sahip olduğunu belirtmektedir. Aynı zamanda yapılan XRD çalışmaları ile ticari 3Y-TZP tozları ile hidrotermal işlem ile geri kazanılan 3Y-TZP tozlarından $1450^{\circ}C$ 'de sinterleme yoluyla elde edilen parçaların tamamen tetragonal yapıdan oluştuğu ve monoklinik faz içermediği anlaşılmıştır. Diğer taraftan $200^{\circ}C$ 'de hidrotermal yöntemle geri kazanılan tozların tetragonal ile monoklinik kristal yapılarını bir arada bulundurduğu ve monoklinik hacim oranının % 86 olduğu belirlenmiştir[36].

Sonuç olarak geri kazanılmış 3Y-TSZ tozları ile üretilmiş parçalar, ticari 3Y-TSZ tozları kullanarak aynı şartlar (sinterleme sıcaklığı ve süresi) altında üretilmiş parçalara göre daha yüksek tane boyutuna, kırılma tokluğuna ve daha düşük sertliğe sahip oldukları görülmüştür[36].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Giriş

Yüksek sıcaklık dayancı, ısı bariyer ve yarı iletkenlik özellikleri sebebi ile oksijen sensörleri, roket parçaları, gaz türbini parçaları gibi ileri teknoloji gerektiren uygulamalarda kullanım alanı bulmuş olan Zirkonya (ZrO_2), üstün mekanik özellikleri, insan vücuduna uyumu ve ön pişirildiğinde talaşlı imalat usulleri ile şekillendirilebilmesi sebebi ile medikal uygulamalar ve diş protez imalatında da tercih edilmektedir. Sinterlendiğinde ışık geçirgen hale gelmesi, diş kron ve köprü üretiminde bu malzemeleri rakipsiz kılmaktadır [16,24].

Diş protez üretimi için ön sinterlenmiş durumda temin edilen bloklardan (Şekil 3.1) en az 0,2 mm et kalınlığında kronlar ve 2-3 ve 4'lü diş köprüleri CNC tezgahlarında işlendikten sonra sinterlenmektedir [16]. Diş protez imalatı sırasında Zirkonya bloklardan atık olarak işleme tozu oluşmaktadır. Zirkonya bloktan imalat sonrasında geri kalan fire blok ve işleme tozları, sırası ile Şekil 3.2a ve 3.2b'de örnek olarak gösterilmiştir. Bu fire blok parçaları ve işleme tozları ticari bir değere sahip değildir ve inert özellikleri nedeni ile zararsız atık sınıfına girdiğinden evsel atıklarla birlikte çöpe atılmaktadır. İşleme tozları bundan sonraki bölümlerde atık toz olarak anılacaktır.

Bu doktora çalışmasında diş protez imalatı sırasında oluşan ve ticari değeri olmayan Zirkonya atıkların toz metalürjisi yöntemleri kullanılarak ekonomiye geri kazandıracak yeni prosesler geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Deneyisel çalışmalarda bir diş protez atölyesi ile işbirliği yapılarak, değişik zamanlarda atık Zirkonya işleme tozlarından ve imalat sonrasında bloklardan geri kalan firelerden (Şekil 3.2) örnekler alınmıştır. Deneyisel çalışmalarda bu malzemeler kullanılmıştır. Atık tozlarla karşılaştırma yapılması amacıyla Şekil 3.1'deki blokların üretildiği ticari tozlar tedarik edilmiş (Şekil 3.3) ve deneylerde kullanılmıştır. Bu tez kapsamında, işleme tozlarının ve ticari tozların içerisinde farklı oranlarda nadir toprak elementlerinin oksitleri ilave edilerek sinterleme sonrası mekanik özelliklerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar da yapılmıştır.



Şekil 3.1 : Diş protez imalatında kullanılan blok.

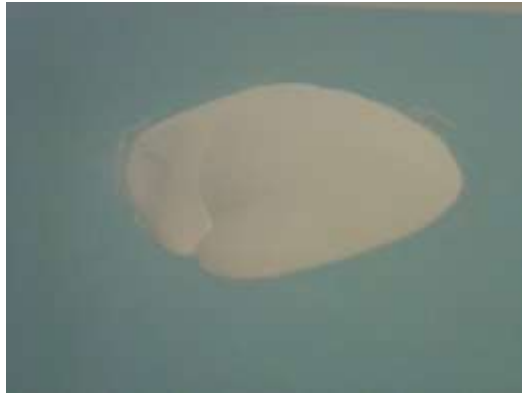


(a)



(b)

Şekil 3.2 : (a) Protez imalatı sonrası kalan fire blok ve (b) işleme tozu.



Şekil 3.3 : Blok imalatında kullanılan ticari toz.

3.2 Deney Numunelerinin Üretilmesi

Bu çalışmada kullanılan tozlar, toz hazırlama aşaması sonrasında silindirik formlarda basılmış, önsinter ve sinter işlemlerine tabi tutulmuştur. Deney numunelerinin üretim detayları aşağıda özetlenmiştir.

3.2.1 Baskı işlemleri

Deneylerde kullanılan numunelerin baskısında 2 değişik pres kullanılmıştır. Atık ve ticari tozların üretimi için tane boyutu bağlayıcı ve ön sinter şartlarının belirlenmesi çalışmalarında Şekil 3.4 görülen el presleri kullanılmıştır. Şekil 3.4a'daki preste 12 mm çapında dairesel kalıpta numuneler 200-350MPa basınç aralığında basılmıştır. Şekil 3.4b'deki preste 12,7 mm çapında kalıpta numuneler 300-500MPa baskı aralığında basılmıştır.



(a)



(b)

Şekil 3.4 : Hidrolik el presleri.

Ticari toz ve öğütülmüş atık toz karışım denemeleri için silindirik şekilli numuneler Şekil 3.5'da görülen Hidromode™ 25 ton hidrolik preste basılmıştır. Preste 20 mm çapında kalıp bulunmaktadır. Numune baskısında 415-490 MPa basınçlar kullanılmıştır.



Şekil 3.5 : Hidromode™ 25 ton otomatik hidroklık sıcak pres.

Nadir toprak elementlerinin oksitlerinin sinter sonrası özelliklere etkisinin incelenmesi çalışmasında, Şekil 3.4b'deki pres kullanılmıştır. 400 MPa basınçta baskılar yapılmıştır.

3.2.2 Ön sinter ve sinter işlemleri

Ön sinter ve sinter denemelerinde 2 değişik fırın kullanılmıştır. Ön sinter denemelerinde kullanılan fırın Şekil 3.6'da görülmektedir. Bu fırın Nabertherm™ marka LT 15/13 model olup 1300°C'ye kadar işlem yapabilmektedir.



Şekil 3.6 : Nabertherm ısıtım fırını.

Şekil 3.6’da görülen fırın PID kontrollü olup ısıtım işlem adımları programlanabilmektedir. Kademeli ön sinter işlemleri bu fırında yapılmıştır.

Sinter işlemleri ProthermTMMOS 180-8 model yüksek sıcaklık fırınında yapılmıştır. Bu fırın programlanan hızda PID kontrol ile 1700°C’ye kadar açık atmosferde sinter yapabilmektedir. Fırın Şekil 3.7’de görülmektedir. Sinter işlemleri 1450°C -1500°C ve 1540°C’de yapılmıştır.



Şekil 3.7 : ProthermTMMOS 180-8 sinter fırını.

3.3 Karakterizasyon Çalışmaları

Bu çalışmada kullanılan tozlar ile ön sinterlenmiş ve sinterlenmiş numuneler üzerinde yapılan test ve ölçümler aşağıda açıklanmıştır.

3.3.1 Ağırlık ve boyut ölçümleri

Toz karışımlarının oluşturulmasında, numunelerin basımından önce toz miktarlarının belirlenmesinde ağırlık ölçümleri yapılmıştır. Ön sinter ve sinter işlemlerinde numunelerdeki ağırlık kaybının hesaplanması amacıyla baskı, ön sinter ve sinter işlemlerinden sonra numunelerde ağırlık ölçümleri yapılmıştır. Ağırlık ölçümleri MettlerToledo–AB54-S marka hassas terazi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İşlem

öncesi ve sonrası yapılan ölçümlerde, işlem sırasındaki % ağırlık kaybı hesaplanmıştır.

Ön sinter ve sinter işlemleri uygulanan numunelerdeki boyutsal değişimlerin belirlenmesi amacıyla baskı, ön sinter ve sinter işlemlerinden sonra numune çapı ve yükseklikleri ölçülmüştür. Ölçümlerde 0'dan sonra 2 hane hassasiyette dijital kumpas kullanılmıştır. Her numuneden en az 3 ölçüm alınarak ortalaması alınmıştır. İşlem öncesi ve sonrası çap değişimi, yükseklik değişimi ve hacim değişimi % olarak hesaplanmıştır.

3.3.2 Yoğunluk ölçümleri

Ön sinter ve sinter işlemlerinden sonra her gruptan seçilen numunelere yoğunluk ölçümü Arşimed prensibine göre piknometre yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler Presica™ marka yoğunluk ölçüm kiti olan hassas terazi kullanılarak yapılmıştır. Ölçümlerin yapıldığı cihaz Şekil 3.8'de görülmektedir.



Şekil 3.8 : Presica™ arşimet terazisi.

Ön sinterlenmiş numunelerde yoğunluk ölçümü Arşimed yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Yoğunluk (ρ) numunelerin kuru (m_{kuru}) ve saf sudaki (m_{su}) ağırlıkları ölçülerek hesaplanmıştır. Sinterlenmiş numuneler, kuru ağırlıkları (m_{kuru}) ölçüldükten sonra 1 saat saf suda kaynatılmış kurularak havadaki ve saf sudaki ağırlıkları ölçülmüştür. Ön sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ölçümlerinde aşağıdaki formül kullanılmıştır [37].

Sinterlenmiş numunelerde yoğunluk aşağıdaki formüller ile hesaplanmıştır.

$$\rho_{sinter} = \frac{m_{kuru}}{m_{kaynatma\ sonras\ kuru} - m_{su}} \quad (3.1)$$

3.3.3 Sertlik ölçümleri

Ön sinter ve sinter işlemlerinden sonra her gruptan seçilen numunelere sertlik ölçümleri yapılmıştır. Ölçümlerde Vickers sertlik ölçüm yöntemi kullanılmıştır. Sertlik ölçümleri Shimadzu™ mikro sertlik cihazında ve Zwick™ ZHU 2,5 sertlik cihazlarında yapılmıştır. Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da sertlik ölçümlerinin yapıldığı cihazlar görülmektedir.



Şekil 3.9 : Shimadzu™ mikrosertlik cihazı.



Şekil 3.10 : Zwick™ ZHU 2,5 test cihazı.

Her numuneden en az 5 ölçüm alınmış, ortalama, standart sapma, en küçük ve en büyük değerler hesaplanmıştır. Ön sinterlenmiş numunelerde 500 gr yükte ölçümler yapılmıştır. Sinterlenmiş numunelerde 1 kg (HV₁) ve 2 kg (HV₂) yüklerde ölçümler alınmıştır. Nadir toprak elementleri oksit karışımları dışındaki sinter sonrası ölçümlerde 1 kg, nadir toprak elementleri oksitleri karışımlarında ise 2 kg yükte ölçümler yapılmıştır.

3.3.4 Kırılma tokluğu ölçümleri

Her gruptan seçilen sinterlenmiş numunelerdekırılma tokluk ölçümleri indentasyon kırılma tokluğu yöntemi kullanılarak Şekil 3.10'daki ZwickTM ZHU 2,5 cihazında yapılmıştır. Cihazda Vickers ucu kullanılmıştır. 10 kg yük, 10 saniye uygulanarak numuneler çatlatılmış ve çatlakların ve diagonollerin boyları ölçülmüştür. Tüm ölçümlerde çatlakların resimleri çekilmiştir. Indentasyon kırılma tokluğunun hesabı için Antsis ve arkadaşlarının geliştirdiği bağıntı ile hesaplanmıştır [38,39].

$$K_{IC} = 0,016 * \frac{\sqrt{E/H}}{C^{3/2} * 10^6} * P \quad (3.2)$$

Burada, **E**: Elastik Modül (GPa), **H**: Sertlik HV₁₀ (GPa), **C**: diagonal merkezinden itibaren çatlak boylarının ortalaması ((C_{yatay}+C_{dikey})/4) (mm), **K_{IC}**=Kırılma Tokluğu (MPa √m) olarak alınmıştır. Denklem 3.3 'de elastik modül literatürde bu malzemeler için belirtilen 190-220 GPa aralığındaki değerlerin en küçüğü olan 190 GPa alınmıştır [28,40,41].

3.3.5 Faz analizleri

Bloklara, atık tozlara, ticari toza karakterizasyon, değişik sinter sıcaklıklarında sinterlenmiş numunelere de sinterde oluşan fazların belirlenmesi amacıyla faz analizleri gerçekleştirilmiştir. Faz analizleri X-ışını difraksiyon analizleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler BrukerTM D8 Advanced Series Powder Diffractometer ve GBCTM MMA serisi cihazlarda gerçekleştirilmiştir. Cihazların resimleri Şekil 3.11 'de görülmektedir.

BrukerTM marka cihazda ölçümlerde Cu Kα radyasyonu kullanılmıştır. 2θ, 8-80° aralığında 0,02° adımlarla 2°/dakika hızda ölçümler gerçekleştirilmiştir.

GBCTM marka cihazda ölçümlerde Cu Kα radyasyonu kullanılmıştır. 2θ, 20-120° aralığında 0,02° adımlarla 2°/dakika hızında ölçümler gerçekleştirilmiştir.

3.3.6 XRF ile kimyasal analiz

Atık tozlar FisherTM marka XRF Cihazında incelenmiştir. Ölçümler 0,03 keV enerjide saniyede 18424 ölçüm hızında yapılmıştır. Ölçüm yapılan cihaz Şekil 3.12’de görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 3.11 : (a)BrukerTM D8 Advanced Series Powder Diffractometer cihazı ve (b) GBCTM marka difraktometre cihazı.



Şekil 3.12 : Ölçümlerin yapıldığı XRF cihazı.

3.3.7 Toz tane boyutu ölçümleri

Atık tozların ve ticari tozların tane boyut dağılımının belirlenmesi amacıyla tane boyut ölçümleri ve elek analizleri yapılmıştır. Tane boyut ölçümleri

MalvernTMMastersizer 2000 laserparticle size analyzer cihazı ile yapılmıştır. Ölçümler suda yapılmıştır. Ölçümlerin yapıldığı cihaz Şekil 3.13’de görülmektedir.



Şekil 3.13 : MalvernTM lazer tane boyut ölçüm cihazı.

Atık tozların elek azalizi 500µm, 212µm, 90µm, 63µm, 38µm eleklerden oluşan elek seti ile 1 saat eleme yapılarak belirlenmiştir. Eleme sonunda elek üstü tartılarak dağılım belirlenmiştir. Deneylerde kullanılan elek Şekil 3.14’de verilmiştir.



Şekil 3.14 : RetschTM eleme cihazı ve elek seti.

3.3.8 Sinterlenmiş numunelerde mikro yapı incelemeleri

Sinterlenmiş numunelerin mikroyapıları termal dağlama yapılarak incelenmiştir. Termal dağlama işlemi sinter sıcaklığının 75°C altındaki sıcaklıklarda 45 dakika bekleme süresinde yapılmıştır. Termal dağlama işlemi Şekil 3.7’de görülen fırında yapılmıştır. Termal dağlama sonrasında mikroyapı incelemeleri, Şekil 3.15’da

görülen Nikon™ optik mikroskop ve Şekil 3.16'da görülen Hitachi™ TM1000 tipi masa üstü tipi geri sıçratmalı tip elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Optik mikroskopta 50-1000 arası büyütme kullanılmıştır. Elektron mikroskopunda ise 500-10.000 büyütme arasında incelemeler yapılmıştır. Gerekli görülen noktalardan EDS alınarak kimyasal analizler yapılmıştır.



Şekil 3.15 : NIKON™ optik mikroskop.



(a)



(b)

Şekil 3.16 : Mikro yapı incelemelerinde kullanılan elektron mikroskobu ve EPMA cihazları, (a) HITACHI™ TM-1000 masa tipi elektron mikroskobu ve (b) CAMECA SX-100 (3 WDS üniteli) EPMA cihazı.

Mikroyapıda matriks tanelerinin boyutları 10 µm lik çizgi boyunca taneler sayılarak ve 10 ölçümün ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Mikroyapılardaki anormal

büyümüş tanelerin oranı anormal büyümüş tanelerin yüzey alanının incelenen fotoğraf yüzey alanına oranı bulunarak hesaplanmıştır.

Seçilen bir numunede mikro yapıda elementlerin dağılımının belirlenmesi amacıyla elektron probe mikro analiz cihazı (EPMA),CAMECA™ SX-100 cihazı kullanılarak WDS ((Wavelength dispersive spectroscopy) yöntemi ile mikroyapının Oksijen, İtiryum ve Zirkonyum element haritaları çıkarılmıştır. İncelemelerde 20 kW ve 10 nA görüntü parametreleri kullanılmıştır. İncelemelerin yapıldığı cihaz Şekil 3.16b’de görülmektedir.

3.4 Yöntem

Diş protez imalatında oluşan atık tozların değerlendirilmesi ve nihai ürün özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik deneysel çalışmalar birbirini takip eden 5 aşamada gerçekleştirilmiştir. İzlenen yöntemin detayları aşağıda açıklanmıştır.

3.4.1 Diş protezimalatında kullanılan bloklar, atık tozlar ve blokların imalatında kullanılan ticari tozların karakterizasyonu

Karakterizasyon çalışmalarında atık tozlar (Şekil 3.1), atık blok parçaları (Şekil 3.2), ve ticari zirkon tozları (Şekil 3.3) incelenmiştir.

Bu çalışmalarda aşağıdaki hedeflere ulaşılması amaçlanmıştır:

- Atık tozların ve blok parçalarının safiyetinin ve kimyasal bileşiminin belirlenmesi,
- Blokların sertlik, yoğunluk, faz yapısının belirlenerek, atıkların geri dönüştürülmesinde ulaşılması gereken hedef değerlerin belirlenmesi,
- Uygun imalat prosesinin seçimi için atık tozların ve ticari tozların tane boyut dağılımının belirlenmesi,

Bu amaçla aşağıdaki testler gerçekleştirilmiştir:

- Ticari bloklara ağırlık ölçümü ve boyutsal ölçümler yapılmıştır. Atık bloklarda ağırlık ölçümü yapılmış ve diş protez üretim işleminde fire miktarı hesaplanmıştır. Atık blok parçalarından dikdörtgenler prizması numuneler çıkarılmıştır. Atık tozlardan ve ticari tozlarda 20’şer gram numune alınmıştır.
- Atık blokların, atık tozların ve ticari tozların bileşiminin ve safiyetinin incelenmesi amacıyla XRF ile kimyasal bileşenler belirlenmiştir. Atık blok parçaları, atık toz, ve ticaritozdan XRD analizleri yapılmıştır.

- Atık tozların ve ticari tozların tane boyut dağılımının belirlenmesi amacıyla tane boyut ölçümleri ve elek analizleri yapılmıştır.
- Atık blok parçasından yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Ölçümlerde kuru ve su içerisindeki ağırlıklar ölçülerek hesaplamalar yapılmıştır.

3.4.2 Atık ve ticari tozlardan blokların üretimi için tane boyutu –bağlayıcı ve ön sinter şartlarının belirlenmesi

Atık tozlar ve ticari tozlardan kullanılarak baskı ve ön sinter parametrelerinin belirlenmesi amacıyla denemeler yapılmıştır. Bu amaçla orijinal ve öğütülmüş atık toz, bağlayıcı olarak Polivinilalkol (PVA) ve Stearik Asit ile değişik oranda karıştırılarak, değişik ön sinter sıcaklıklarında sinterlenmiştir. Deneylerde Merck™ marka stearik asit ve PVA kullanılmıştır. Tane boyutunun baskı, ön sinter ve sinter özelliklerine etkisinin belirlenmesi amacıyla değişik tane boyut aralıklarında elenmiş, elenmiş-öğütülmüş atık tozlardan ve ticari tozdan baskı ve ön sinter denemeleri yapılmıştır.

3.4.2.1 Bağlayıcı ve ön sinter sıcaklığının incelenmesi

Denemelerde bağlayıcı ve ön sinter sıcaklığının ön sinterlenmiş numuneler üzerindeki etkilerinin incelenmesi amacıyla orijinal ve öğütülmüş atık tozlar değişik oranlarda PVA ve Stearik asit ile karıştırılarak baskı ve ön sinter denemeleri yapılmıştır.

Orjinal atık tozlar ile yapılan bağlayıcı ve ön sinter denemeleri

Atık tozların preslenme özelliklerinin ve ön sinter sıcaklığının belirlenmesi amacıyla atık toz 10'ar gram atık toz ağırlıkça %1 -%2 ve %4 oranlarında PVA ile eksantrik karıştırıcıda 1 saat karıştırılmıştır. Karıştırıcının fotoğrafı Şekil 3.17'de verilmiştir. Karıştırma sonrasında 2 şer gram toz tartılarak el presi (Şekil 3.4) ile 300 MPa baskı basıncında basılmıştır. Her toz karışımından 3'er numune basılmıştır.



Şekil 3.17 : Kuru karıştırıcı.

Baskı sonrasında ön sinterdeki ağırlık kaybının ve boyutsal çekmenin hesaplanması amacıyla işlem öncesi ve sonrası numunelerin ağırlıkları ve boyutları ölçülmüştür. Her bağlayıcı grubundan 1'er numuneye 400 °C ve 600°C'de 3 saat ve 1000 °C'de 5 saat ön sinter yapılmıştır. Isıl işlemler Şekil 3.6'da görülen fırınlarda yapılmıştır.

Öğütülmüş atık tozlar ile yapılan bağlayıcı ve ön sinter deneyleri

Atık tozlar Şekil 3.18'da görülen mekanik alaşımlama cihazında 90 dakika boyunca Zirkonya bilya ile 15 Hz frekansta öğütülmüştür. Daha sonra %0,25-%0,5 ve %1 oranlarında PVA ve Stearik asit ile kuru karıştırıcıda 1 saat karıştırılmıştır. Tüm karışımlardan ve öğütülmüş atık tozdan hidrolik el presi ile 12 mm çapında 2 şer adet numune basılmıştır. Baskı basıncı 230 MPa'dır. Numunelere 1000°C -1100°C ve 1200°C 'de önsinter yapılmıştır. Ön sinterler Nabertherm fırınında yapılmıştır. Fırın atmosfere açık olup ısıtma hızı programlanabilmektedir. Fırın Şekil 3.6'da görülmektedir.



Şekil 3.18 : Retsch™ mekanik alaşımlama cihazı.

Ön sinter işleminde nemin ve değişik bağlayıcıların uçurulması için çok kademeli ısıtma yapılmıştır. Ön sinter sıcaklığına 4 basamakta çıkılmıştır. Basamaklar 200°C - 400°C - 600°C ve sinter sıcaklığı olup, ilk iki basamakta bağlayıcı gidermek amacıyla 4'er saat, son basamakta 1 saat, ön sinter sıcaklığında ise 3 saat beklenilmiştir. Önsinter sıcaklıkları 1000 °C, 1100°C ve 1200 °C'dir.

Numunelerin sinter öncesi ve sonrası ağırlıkları ve yoğunlukları ve sertlikleri ölçülmüştür. Numuneler merkezlerine kadar taşlanarak kesitte porozite incelemesi yapılmıştır.

3.4.2.2 Tane boyutu ve nemin etkisinin incelenmesi

Tane boyutunun özellikler üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla değişik tane boyutlarında elenmiş ve öğütülmüş atık tozlar ile numuneler basılmış ve ön sinter işlemi yapılmıştır. Atık tozlar ile karşılaştırılması amacıyla ticari tozarlarda numuneler üretilmiştir.

Orijinal atık tozun toz tane boyutu ve nemin etkisi

Atık tozun tane boyutunun ve nemin porozite, yoğunluk ve baskı özelliklerine etkisinin incelenmesi için değişik tane boyut aralıklarında baskılar yapılmıştır. Bu amaçla atık toz 38-120-500 µm eleklerden oluşan bir seride elenmiştir. 38 µm altı , 38-500 µm arası, 38-120 µm arası elenmiş atık tozlardan değişik baskı basınçlarında numuneler basılmıştır. Nemin etkisinin görülmesi amacıyla 38-120 µm arası tozlar 1 saat 150°C'de fırında kurutulmuştur. Baskılar el presi ile 12 mm çapında kalıpta yapılmıştır.

Ticari toz baskı denemeleri

Atık tozlarla karşılaştırmak amacıyla ticari tozlardan, 116-322 MPa aralığındaki farklı baskı basınçlarında baskı denemeleri yapılmıştır. Baskı sonrası numunelerin ağırlıkları çapları ve yükseklikleri ölçülmüştür. Baskı sonrası numuneler Şekil 3.6'da görülen fırında , 1000 °C'de 3 saat ön sinter işlemine tabi tutulmuşlardır. Isıtma işlemi 3 kademede yapılmıştır. 200 °C ve 400 °C'de 4 saat beklenerek ön sinter sıcaklığına çıkılmıştır.

Öğütmenin etkisinin incelenmesi

Öğütmenin etkisinin incelenmesi amacıyla atık tozlar 500µm ve 100 µm eleklerle 1 saat elenmiştir. 100 µm altı tozlar Şekil 3.19'da görülen planet öğütücüde Zirkonya çanak ve 10 mm çaplı Zirkonya bilyalar ile 8 saat öğütülmüştür. Öğütme işleminde ortamda alkol kullanılmıştır. Bilye toz oranı 3/1'dir. Öğütme devri 200 rpm'dir. Öğütme sonrasında öğütülmüş çamur alkol ile bilyalardan ve çanaktan ayrılmış ve etüvde 24 saat süre ile kurutularak alkol uçurulmuştur. Oluşan kek bilyalar ile öğütülmüştür.

Öğütülen tozlardan öğütme sonrası ve kurutma sonrası tane boyut analizi yapılmıştır.

100 µm üzeri tozlar ve öğütülmüş tozlarla Şekil 3,4'teki el presi ile 12,7 mm çapta kalıpta 315 MPa basınçta 4'er numune basılmıştır. Numuneler Şekil 3.6'da görülen fırında, 1000°C'de 5 saat ön sinter işlemi görmüştür. Ön sinter sıcaklığına 3 kademede ulaşılmıştır. 200°C'de ve 400°C'de 4 saat, 600°C'de 2 saat beklenmiştir. Sinter sonrası numunelere ağırlık yoğunluk, sertlik ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 3.19 Gezegen tipi bilyalı değirmen.

3.4.3 Sinter şartlarının özellikler üzerine etkisinin ve optimum sinter şartlarının belirlenmesi

Sinter sıcaklığı, süresi ve ısıtma kademelerinin ve tane boyutu, baskı basıncı gibi üretim parametrelerinin ürün özelliklerine etkilerinin incelenmesi amacıyla değişik ticari ve öğütülmüş atık tozlardan basılmış numunelere sinter işlemi uygulanmıştır. Bu gruptaki numunelerin ön sinter sıcaklığı 1000°C olup, 3 ve 5 saat olmak üzere iki farklı ön sinter süresi uygulanmıştır.

Sinter sıcaklığının etkisinin incelenmesi amacıyla 1540°C -1500°C ve 1450°C sıcaklıklarda sinter işlemleri yapılmıştır. 1540°C sinter sıcaklığı literatürde teragonel-kubik kristal yapılarında faz dönüşümleri olmadan kullanılabilecek en yüksek sıcaklık olduğundan seçilmiştir. 1500°C protezlerin sinterlemesinde kullanılan sıcaklıktır. 1450°C sinter sıcaklığının düşürülerek sürenin uzatıldığında oluşacak durumun gözlenmesi amacıyla kullanılmıştır. 1540°C ve 1500°C’de 2 saat, 1450 °C’de 4 saat sinter yapılmıştır. Sinter işleminde 900°C’ye 2°C/dak hızda çıkılmış, 900°C-1300°C arası 1°C/dak hızda geçilmiş ve sinter sıcaklığına 2°C/dak hızla ulaşılmıştır. Sinter sıcaklığından 900°C’ye 2°C/dak hızda kontrollü soğutma yapılmıştır.

Numunelerde boyutsal ölçümler, yoğunluk sertlik ve tokluk ölçümleri yapılmıştır. Bu numunelerden seçilen numunelerde sinter sonrası oluşan fazların belirlenmesi amacıyla XRD ile faz analizleri yapılmıştır. Bu numunelere sinter sıcaklığının 75°C altında 45 dakika termal dağlama yapılarak numunelerin mikroyapısı elektron mikroskobu ile incelenmiştir.

3.4.4 Ticari toz –öğütülmüş atık toz karışım denemeleri

Ticari tozlara ağırlıkça %33 ve %50 oranlarında 100 µm elekte elenip 8 saat öğütülmüş atık toz eklenerek, kuru karıştırıcıda 1 saat karıştırılmıştır. Şekil 3.17’deki kuru karıştırıcı kullanılmıştır. Her gruptan 50 şer gram hazırlanmıştır. Şekil 3.5b’deki hidrolik preste 415 - 490 MPa baskı basıncında basılmıştır. Bu bölümde incelenen numuneler 1000°C’de 5 saat ön sinter işlemi görmüştür. Ön sinter sıcaklığına 3 kademedeki ulaşılmıştır. 200°C’de ve 400°C’de 4 saat, 600°C’de 2 saat beklenmiştir. Sinterleme işlemi 1450°C’de 4 saat yapılmıştır. Sinter işleminde 900°C’ye 2°C/dak hızda çıkılmış, 900°C-1300°C arası 1°C/dak hızda geçilmiş ve sinter sıcaklığına

2°C/dak hızla ulaşılmıştır. Sinter sıcaklığından 900°C'ye 2°C/dak hızda kontrollü soğutma yapılmıştır.

Ön sinterlenmiş olarak temin edilen bloklarının aynı koşullarında sinterlenmesi halinde elde edilecek özellikleri referans almak amacıyla, fire bloklardan çıkarılan parçalar aynı sinter parametrelerinde (1450°C - 4 saat) sinterlenmiştir.

Sinter sonrasında tüm numunelere ağırlık ölçümleri boyutsal ölçümler ve yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Gruplardan seçilen numunelere sertlik ve indentasyon tokluk ölçümleri yapılmıştır. İndentasyon tokluk ölçümlerinde oluşan izlerin fotoğrafları çekilmiştir.

Sinter sonrasında seçilen numunelerden XRD tekniği ile faz analizleri yapılmıştır. Bu numunelere 1375 °C'de 45 dakika termal dağlama yapılmış ve oluşan mikroyapı SEM-EDS ile incelenerek tane boyutu ve mikroyapı incelemeleri yapılmıştır. Matriks tane boyutları ve anormal büyümüş tanelerin tüm yapıdaki oranları hesaplanmıştır.

3.4.5 Nadir toprak elementlerinin oksitlerinin ticari ve atık tozlara ilavesinin üretilen sinterlenmiş numunelerin fiziksel ve mekanik özelliklerine etkisinin belirlenmesi

Nadir toprak elementleri olan Lantan ve Seryum'um oksitlerinin atık ve ticari tozlarla üretilmiş ürünlerin sinter sonrası fiziksel ve mekanik özelliklerine etkisinin araştırılması amacıyla çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalarda değişik oranlarda Lantan oksit ve Seryum oksit ticari tozlara ve atık tozlara eklenerek kuru karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karıştırma sonrasında tozlardan numuneler basılmış, ön sinter ve sinter işlemleri yapılmıştır. Numunelerin, fiziksel, mekanik özellikleri, faz yapıları, ve mikro yapıları incelenmiştir.

3.4.5.1 Lantan trioksit ilavesinin fiziksel ve mekanik özelliklerine etkisinin belirlenmesi

Bu çalışmada Lantan trioksit katkısının, ticari ve geri dönüştürülmüş tozlardan üretilen numunelerin fiziksel ve mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla ticari toz ve öğütülmüş atık tozla %0,5 %1, %2 %5 ve %10 oranlarında Lantan trioksit kuru karıştırıcıda 1 saat karıştırılmıştır. Her grup için 100'er gr karışım hazırlanmıştır. Lantan trioksidin tane boyut dağılımı Şekil 3.13'de görülen cihazda ölçülmüştür. Silindir şeklindeki numuneler Şekil 3.5b'deki el presinde, 400 MPa baskı basıncında basılmıştır. Bu gruptaki numuneler ön sinterleme

uygulanmamıştır. Sinterleme işlemi 1500°C'de 2 saat süreyle uygulanmıştır. Sinter işleminde 900°C'ye 2°C/dak hızda çıkılmış, 900°C-1300°C arası 1°C/dak hızda geçilmiş ve sinter sıcaklığına 2°C/dak hızla ulaşılmıştır. Sinter sıcaklığından 900°C'ye 2°C/dak hızda kontrollü soğutma yapılmıştır.

Sinter sonrasında tüm numunelere ağırlık ölçümleri boyutsal ölçümler ve yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Gruplardan seçilen numunelere sertlik ve indentasyon tokluk ölçümleri yapılmıştır.

Oluşan fazların tayini amacıyla sinter işlemi öncesinde ve sonrasında XRD ile faz analizi yapılmıştır. Bu numunelere sinter sıcaklığının 75°C altında 45 dakika termal dağlama yapılarak numunelerin mikroyapısı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Matriks tane boyutları ölçülmüştür

3.4.5.2 Seryum dioksit ilavesinin fiziksel ve mekanik özelliklerine etkisinin belirlenmesi

Bu çalışmada Seryum dioksit katkısının, ticari tozlardan üretilen numunelerin fiziksel ve mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla ticari toz ve öğütülmüş atık tozla %0, %0,25, % 0,5, %1, %2 %5 ve %10 oranlarında Seryum dioksit kuru karıştırıcıda 1 saat karıştırılmıştır. Her grup için 100'er gr karışım hazırlanmıştır. Seryum dioksit tane boyut dağılımı Şekil 3.13'de görülen cihazda ölçülmüştür. Silindir şeklindeki numuneler Şekil 3.4b'deki el presinde, 400 MPa baskı basıncında basılmıştır. Bu gruptaki numuneler ön sinterleme uygulanmamıştır. Sinterleme işlemi 1450°C'de 2 saat süreyle uygulanmıştır. Sinter işleminde 900°C'ye 4°C/dak hızda çıkılmış, 900°C-1300°C arası 1°C/dak hızda geçilmiş ve sinter sıcaklığına 2°C/dak hızla ulaşılmıştır. Sinter sıcaklığından 900°C'ye 2°C/dak hızda kontrollü soğutma yapılmıştır.

Sinter sonrasında tüm numunelere ağırlık ölçümleri boyutsal ölçümler ve yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Gruplardan seçilen numunelere sertlik ve indentasyon tokluk ölçümleri yapılmıştır.

Oluşan fazların tayini amacıyla sinter işlemi öncesinde ve sonrasında XRD ile faz analizi yapılmıştır. Bu numunelere sinter sıcaklığının 75°C altında 45 dakika termal dağlama yapılarak numunelerin mikroyapısı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Matriks tane boyutları ölçülmüştür.

4. SONUÇLAR VE İRDELEME

4.1 Diş Protez İmalatında Kullanılan Bloklar, Atık Tozlar ve Blokların İmalatında Kullanılan Ticari Tozların Karakterizasyonu

4.1.1 Blokların ve fire blok parçalarının ağırlık ve boyutsal ölçümleri

Çalışma kapsamında ticari bloklar ve fire bloklara boyutsal ve ağırlık ölçümleri yapılmıştır. Diş atölyelerinin genellikle 98 mm çapında 14 ve 20 mm yüksekliğinde disk şeklinde bloklar kullandıkları belirlenmiştir. Bloklar Avrupa ülkeleri ve Uzak Doğudan ithal edilmektedir. 98 mm blokların ağırlığı 450 gr'dır. Yoğunlukları 3 gr/cm³ düzeyindedir. Fire blokların 20 mm yükseklikte olanları 200 gr gelmektedir. Blokların yaklaşık %44'ü fireye ayrılmaktadır. 14 mm kalınlıktaki blokların ağırlığı 315 gr olarak hesaplanmaktadır. Bu blokların fire ağırlıkları 125 gr ve 105 gr olarak ölçülmüştür. Fire oranı %33-40 mertebesinde. Blokların % 66'sının diş üretiminde kullanıldığı belirlenmiştir. Yapılan hesaplamalarda % 66'lık bölümün %16'lık kısmının diş üretiminde kullanıldığı geri kalan %50'nin ise toz haline geldiği belirlenmiştir. İş birliği yapılan laboratuvar da ayda 50-60 blok işlenmektedir. Bu bloklardan 13,5 kg toz ve 9 kg blok parçası çıktığı hesaplanmaktadır. 100 laboratuvar için hesaplama yapıldığında 1,35 ton toz ve 900 kg blok parçası toplam 2,25 ton atık oluşmaktadır. Bu atıkların üretildiği toz 60 USD/kg olduğu düşünülürse aylık 240.000 TL yıllık, 2.880.000 TL değerinde tozun çöpe atıldığı hesaplanmıştır.

4.1.2 Blokların ve fire blok parçalarının yoğunluk ölçüm sonuçları

Fire blok parçalarından yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Arşimet prensibine göre yapılan yoğunluk ölçümlerinde ön sinterlenmiş blokların yoğunluğunun 3,5 gr/cm³ olduğu görülmüştür. Yoğunluk ölçüm sonuçları Ek A Çizelge A.1'de verilmiştir.

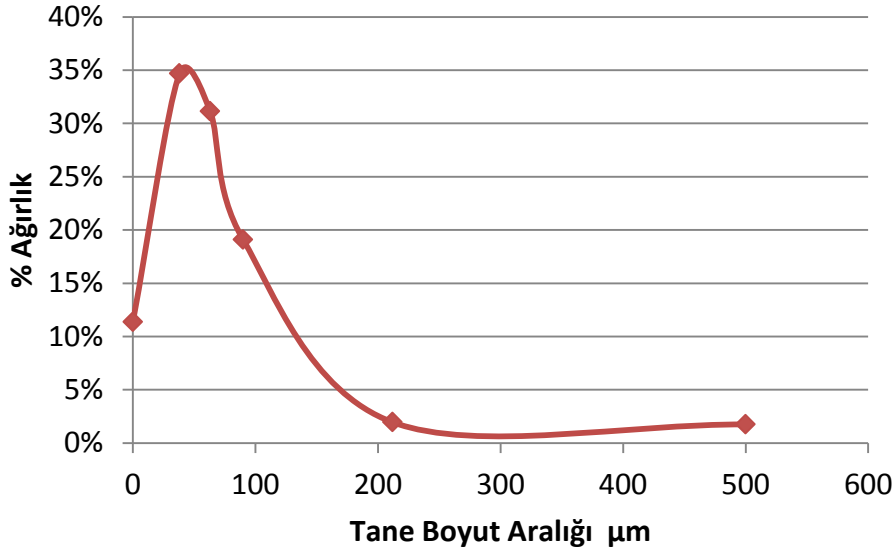
4.1.3 Blokların ve fire blok parçalarının sertlik ölçümleri

Fire blok parçalarından hazırlanan numunelerden sertlik ölçümleri yapılmıştır. Sertlik ölçüm sonuçları Ek A Çizelge A.2'de verilmiştir. Ölçümler sonucunda blokların ortalama sertliklerinin 64,24 HV_{0,5} olduğu belirlenmiştir. Sertliğin blokların

her yerinde homojen olduğu görülmüştür. Ölçümlerde numunelerin beyaz olması nedeni ile izler zor görüldüğünden ölçüm yapılacak yerlerde boya kullanılmıştır.

4.1.4 Atık işleme tozu ve ticari toz tane boyutu ölçüm sonuçları

Atık tozların tane boyut dağılımının belirlenmesi amacıyla eleme işlemi ve tane boyutu ölçümleri yapılmıştır. Eleme işlemi sonuçları Ek A Çizelge A.3’de görülmektedir. Atık tozlara uygulanan elek analizi sonuçları, toz boyut dağılımı Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1 : Atık toz tane boyut dağılımı.

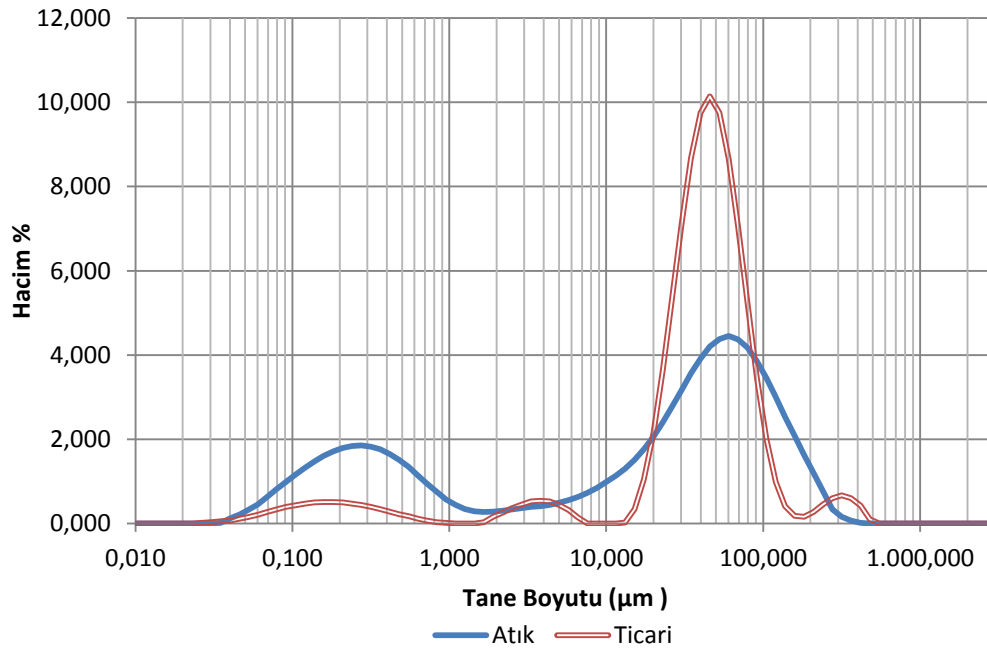
Atık tozlarda tane boyutunun 38-60 µm aralığında yoğunlaştığı görülmektedir. 200 µm üzerinde ise çok az partikül bulunmaktadır. Bu partiküller genellikle kırık parçalar olmaktadır. Eleme süresinin uzatılmasıyla 38-60 µm aralığındaki toz miktarının azaldığı ve 38 µm altına geçtiği görülmüştür. Eleme süresinin uzamasıyla tozların elekleri aşındırdığı (parlattığı) ve gözlemlenmiştir.

Tane boyut ölçüm cihazında atık tozlar ve ticari tozların tane boyut ölçümleri yapılmıştır. Ölçüm detayları Ek A Çizelge A.4 ve Ek A Çizelge A.5’de verilmiştir. Çizelge 4.1’de ise ölçüm sonuçları özetlenmiştir. Şekil 4.2’de atık tozların ve ticari tozların tane boyutu karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.1 : Tane boyut ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması.

	Atık Toz	Ticari Toz
Spesifik yüzey alanı m ² /g	8,84	3,23
Yüzey Ağırlıklı ortalama μm	0,679	1,859
Hacimsel ağırlıklı ortalama μm	49,859	57,34
D(0,1) μm	0,196	5,158
D(0,5) μm	31,984	46,425
D(0,9) μm	130,068	92,125

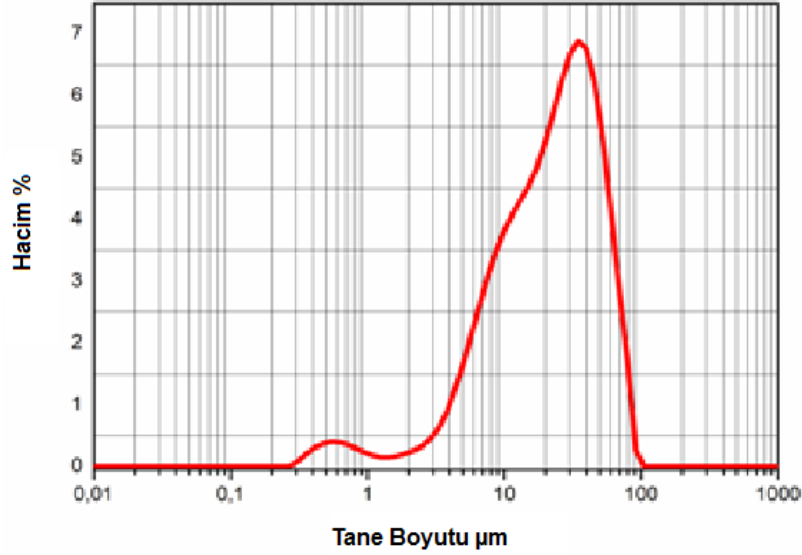
Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi atık tozların yüzey ağırlıklı ortalama tane boyutu ticari tozlara göre çok düşüktür. Hacimsel ortalama tane boyutları ise birbirine çok yakındır. Şekil 4.2’den de görüldüğü gibi ticari tozlar püskürtmeli kurutma işleminden geçtiği için 40-50 μm tane boyutunda tanelerin boyutları birbirine çok yakındır. Atık tozlarda da bu aralıkta yoğunluk olmasına rağmen, 1 μm altı tozların miktarının fazlalığı da dikkat çekmektedir. Atık tozların tane boyutu açısından teknik seramik ürün üretimi için uygun olduğu görülmüştür.



Şekil 4.2 : Atık toz ve ticari toz tane boyutu karşılaştırması.

Deneylerde kullanılan bir diğer toz olan lantan oksit tozlarının da tane boyut ölçümleri yapılmıştır. Bu tozlara ait tane boyut dağılım grafiği Şekil 4.3’de verilmiştir. Lantan oksit tozlarının tane boyutunun 40 μm olduğu ve püskürtmeli

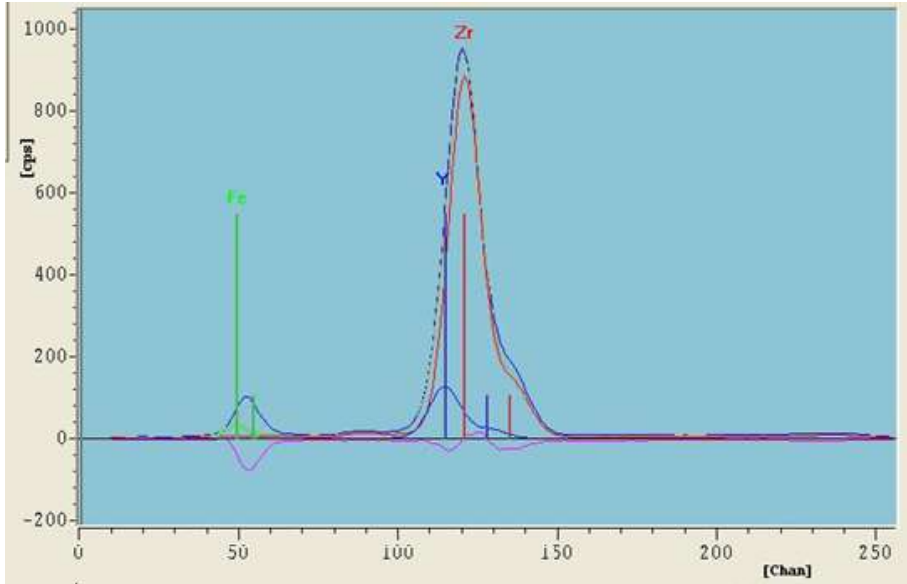
kurutma işleminden geçtiği belirlenmiştir. Bu tozların tane boyutu açısından atık tozlar ve ticari tozlarla karışımlar yapmaya uygun olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.3 : Lantan oksit tane boyut dağılımı.

4.1.5 Atık işleme tozları XRF analizleri

Atık tozların kimyasal bileşenlerinin belirlenmesi amacıyla XRF cihazı ile ölçümler yapılmıştır. XRF ölçüm sonuçları Şekil 4.4'de verilmiştir.

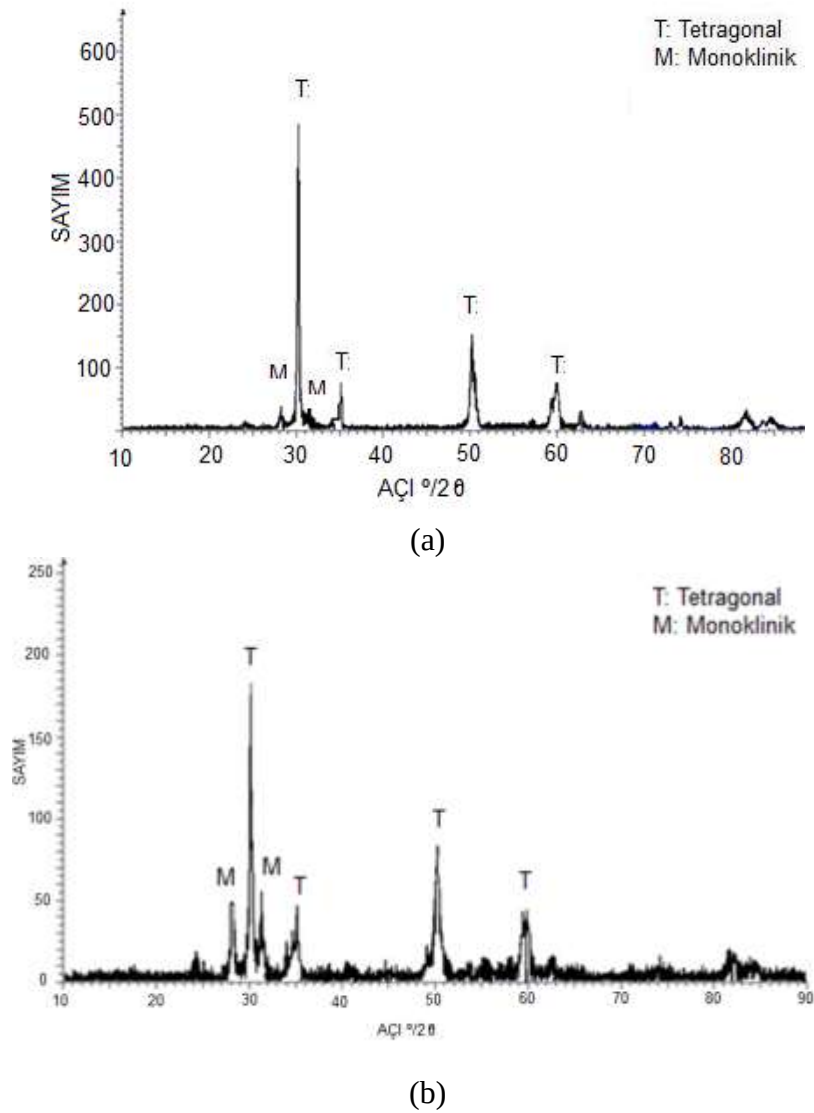


Şekil 4.4 : XRF analiz sonuçları.

Şekil 4.4'te cihazın ölçüm aralığında tozlarda sadece Zirkonyum ve İtriyum olduğu belirlenmiştir.

4.1.6 Atık işleme tozları ve ticari tozların XRD analizleri

Atık tozlarda ve ticari tozlarda XRD ile kristal yapısı incelenmiştir. İncelenen tozlara ait XRD paternleri Şekil 4.5’de verilmiştir. Atık tozlarda (Şekil 4.5-a) tetragonal yapıda 01-70-4429 kart nolu Zirkonyum İttriyum oksit ve monoklinik yapıda 01-89-9066 kart nolu Baddeleyit mevcuttur. Ticari tozlarda tetragonal yapıda 01-70-4427 Zirkonyum İttriyum oksit ve monoklinik yapıda 00-37-484 kart nolu Baddeleyit mevcuttur. Genel itibarı ile her iki tozda da tetragonal ve monoklinik yapıları zirkon dioksit mevcuttur. Aynı kristal yapılarının farklı kart numaralarına sahip olmalarının sebebi latis parametrelerindeki ufak farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Bu yapılar Zirkonyum dioksit- İttriyum oksit faz diyagramındaki (Şekil 2.5) fazlar ile uyumludur.



Şekil 4.5 : Atık toz ve ticari toza ait XRD sonuçları (a) atık toz ve (b) ticari toz.

Bu bölümde yapılan incelemelerde aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- Blokların yoğunlukları $3,5 \text{ gr/cm}^3$
- Blokların sertlikleri $65 \text{ HV}_{0,5}$ 'dir.
- Atık tozlara diş üretimi sırasında başka maddeler karışmamaktadır. Kristal ve kimyasal yapı ticari tozlar ile aynıdır.
- Atık tozun partikül boyutu ticari toza yakındır. Atık tozda 1 mikron altı tozlar daha fazladır.

4.2 Atık ve Ticari Tozlardan Blokların Üretimi İçin Tane Boyutu – Bağlayıcı ve Ön Sinter Şartlarının Belirlenmesi

Atık ve ticari tozlardan dişçilikte kullanılan blokların basılabilmesi için uygun tane boyutu, bağlayıcı ve ön sinter şartlarının belirlenmesi amacıyla yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar bu bölümde verilmiştir. Bu bölümde, Bölüm 4.1.2 ve 4.1.3'de incelemeleri yapılan blokların özelliklerinde ($3,5 \text{ gr/cm}^3$ yoğunluk ve $65 \text{ HV}_{0,5}$ sertlikte) porozitesiz bloklar üretmek için yöntemler geliştirilmeye çalışılmıştır.

4.2.1 Bağlayıcı ve ön sinter sıcaklığının belirlenmesi

4.2.1.1 Orjinal atık tozlar ile yapılan bağlayıcı ve ön sinter denemeleri sonuçları

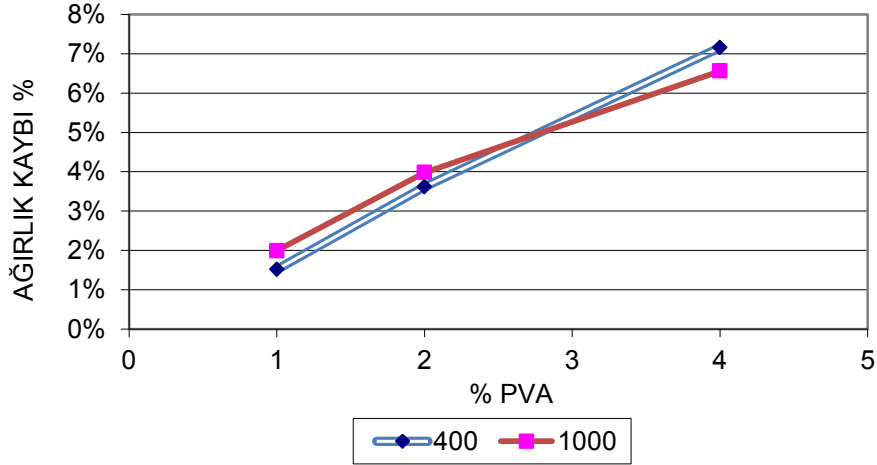
Orijinal atık toz %1-%2-%4 oranlarında PVA (bağlayıcı) ile karıştırılarak numuneler basılmış ve numunelere 400°C - 600°C - 1000°C 'de ön sinter yapılmıştır. Ön sinter sonrası numunelerin durumu Şekil 4.6'da görülmektedir. Numunelerde bağlayıcıdan dolayı oluşan poroziteler görülmüştür. PVA'nın yoğunluğunun çok düşük olması ve iyi karışmaması sebebi ile numunelerde porozite olduğu sonucuna varılmıştır.

Deneylerde sonrasında ölçülen ağırlık kaybı, %çap azalması ve yoğunluklar Ek A Çizelge A.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6 : Ön sinter sonrası numuneler.

Şekil 4.7’de bağlayıcı oranına göre 400°C ve 1000°C ön sinter denemelerinde numunelerdeki ağırlık kaybı görülmektedir. Bağlayıcı oranına bağlı olarak ağırlık kaybı doğrusal olarak artmaktadır. Grafikte bağlayıcı miktarından yüksek ağırlık kaybı olduğu görülmektedir. Bu farkın bağlayıcının ağırlığı kadar nem bağlamasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Bir diğer sonuç ise 400 °C ve 1000°C’de ağırlık kaybının aynı olması sebebi ile 400°C’de bağlayıcının tamamen giderildiğidir.



Şekil 4.7 : Bağlayıcı denemelerinde bağlayıcı oranının ağırlık kaybına etkisi.

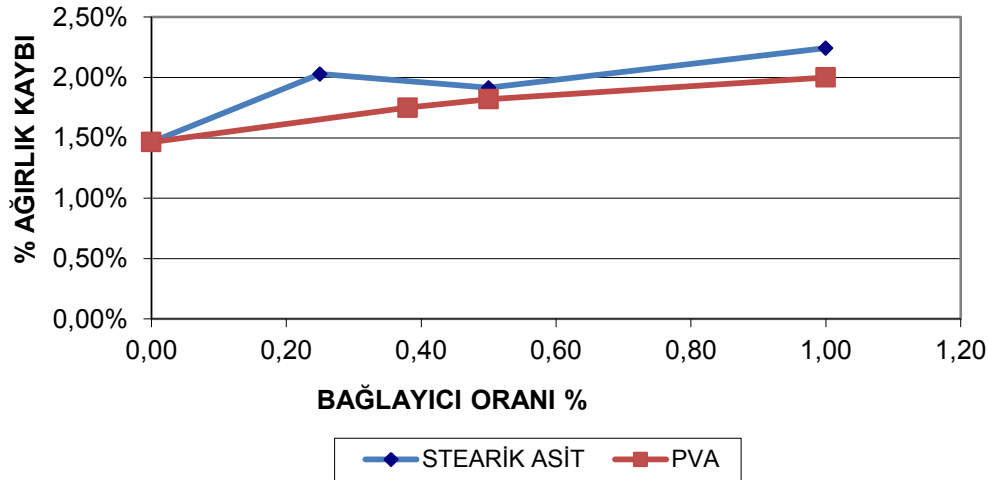
Ön sinter sıcaklıklarında çapta ölçülebilir bir değişime rastlanmamıştır. Yoğunluklar 3 gr/cm³’ün üzerinde olup, hedef olan 3,5 gr/cm³ değerine ulaşamamıştır. Kullanılan bağlayıcı olan PVA’nın oranlarının yüksek olduğu, kuru karıştırıcıda karıştırmanın

bağlayıcıyı homojen dağıtmadığı ve bağlayıcı gidermenin birkaç basamakta yapılması gerekliliği ortaya çıkmıştır.

4.2.1.2 Öğütülmüş atık tozlar ile yapılan bağlayıcı ve ön sinter denemeleri

Atık tozlar bağlayıcı ile kuru karıştırıcıda karıştırılmasında karşılaşılan porozite sorunu nedeni ile % 0,25, 0,5, 1 oranlarında PVA ve stearik asit ve bağlayıcısız atık tozlar mekanik alaşımlama cihazında öğütülmüş, 1000°C-1100°C ve 1200°C’de ön sinter işlemine tabi tutulmuştur. Ön sinter işleminde bağlayıcı giderme amacıyla kademeli ısıtma işlemi uygulanmıştır. Numuneler üzerinde yapılan ağırlık kaybı, yoğunluk, sertlik ölçüm sonuçları Ek A Çizelge A.7’de verilmiştir.

Şekil 4.8’de 1000°C ön sinter işleminde bağlayıcı oranına bağlı olarak ağırlık kaybının değişimi görülmektedir. Ön sinter denemeleri 1000°C sinter bağlayıcı oranı ve cinsine göre ağırlık kaybının değişimi aynı olmuştur. Bağlayıcısız numunelerde ağırlık kaybının nemden veya tozun içerisinde bulunan uçucu maddelerden kaynaklandığı düşünülmektedir.



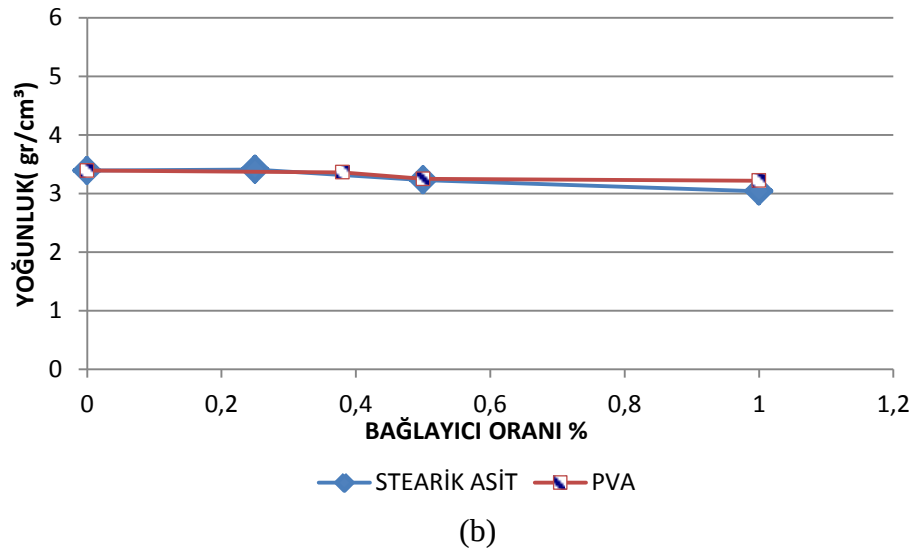
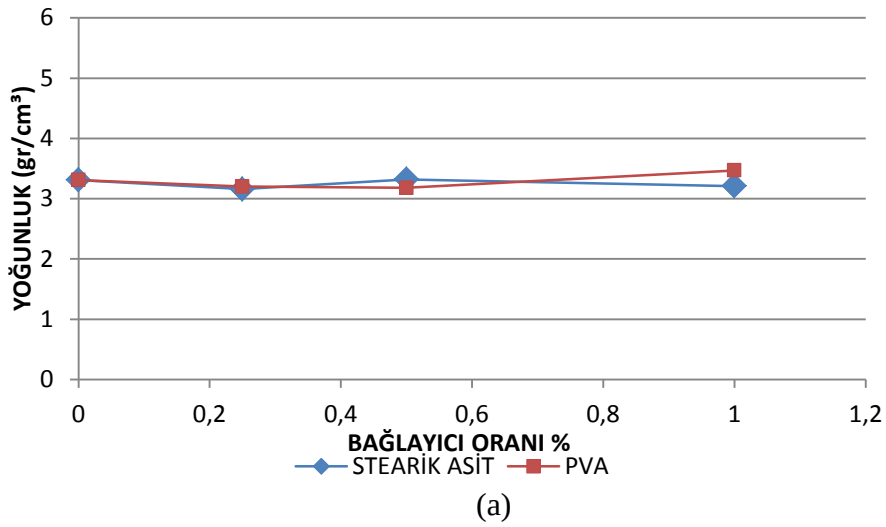
Şekil 4.8 : Ön sinter denemeleri 1000°C sinter bağlayıcı oranı ve cinsine göre ağırlık kaybının değişimi.

Şekil 4.9’da 1000°C ve 1100°C’de bağlayıcı oranına bağlı olarak ön sinter sonrası yoğunlukta belirgin bir değişim olmamıştır. Yoğunluğun baskı sırasında sağlandığı ön sinter işleminin bu sıcaklık aralığında yoğunluğu arttırmadığı görülmüştür.

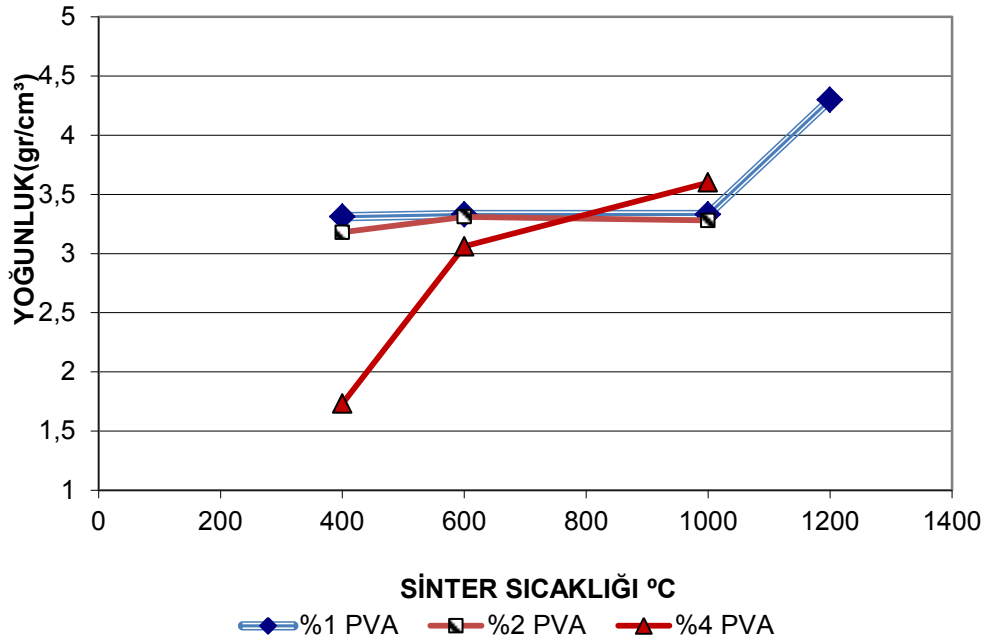
Ön sinter sıcaklığının yoğunluğa etkisi Şekil 4.10’da verilmiştir. %1 ve %2 PVA bağlayıcısı kullanılan numunelerde 1100°C’ye kadar ön sinter sıcaklığının artışı yoğunlukta bir iyileşme sağlamamaktadır. 1150°C’deki faz dönüşümüne bağlı

olarak 1200°C’de yapılan ön sinterlemede yoğunluk hızlı olarak artmaktadır.% 4 PVA bağlayıcılı numunede ise sinter sıcaklığına bağlı olarak yoğunluk artsada genelde çok düşük yoğunluk elde edilmiştir. Bunun nedenle %4 PVa bağlayıcının uygun olmadığı kanaatine varılmıştır. 1000°C’de %1 PVA ile yapılan ön sinterinde 3,47 gr/cm³ yoğunluk ölçülmüştür. Bu değer hedefe değer olan 3,5 gr/cm³ değerine çok yakındır. Bağlayıcısız öğütülmüş numunelerde ise 1000°C ön sinter de 3,31 gr/cm³, 1100°C ön sinter de 3,39 gr/cm³ yoğunluğa ulaşmıştır.

Denemelerde üretilen numunelerin yüzeylerinde ve kesitlerinde porozite incelemesi yapılmıştır. Numunelerden örnekler Şekil 4.11’de görülmektedir. Numunelerde gözle görülür porozite mevcut değildir. Kademeli ön sinter işlemi başarılı olmuştur.



Şekil 4.9 : Ön sinter denemeleri - bağlayıcı oranı ve cinsine göre yoğunluğun değişimi (a) 1000°C sinter ve (b) 1100°C sinter.



Şekil 4.10 : Bağlayıcı denemelerinde ön sinter sıcaklığının yoğunluğa etkisi.



Şekil 4.11 : Ön sinter denemeleri numune kesitleri.

Bu bölümde aşağıda sıralanan sonuçlara ulaşılmıştır.

1150°C'ye kadar ön sinter sıcaklığının yoğunluk üzerinde etkisi yoktur. Ek A Çizelge A.7'de görüldüğü gibi 1150°C'den sonra yoğunluk ve sertlik hızla artmaktadır, hedef değer olan 65 HV_{0,5} değerinin üzerine çıkmaktadır.

Bağlayıcı cinsi ve oranının yoğunluk üzerinde etkisi yoktur. %4 PVA'da sinter sıcaklığı arttıkça yoğunluk artmaktadır. Fakat burada yoğunluk zaten çok düşüktür. %4 bağlayıcı oranı üretim için uygun değildir.

Kademeli ön sinter nemin ve bağlayıcının porozite oluşturmada uzaklaştırılmasını sağlamaktadır.

%1 bağlayıcı en uygun bağlayıcı oranıdır.

4.2.2 Tane boyutu ve nemin etkisinin incelenmesi sonuçları

Ön sinterlenmiş numunelerde sertlik ve yoğunluğun arttırılması için ön sinter sinter sıcaklığı ve bağlayıcı denemelerinden sonra toz tane boyutu, baskı basıncı ve nemin etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.2.2.1 Orijinal atık tozun toz tane boyutu ve nemin etki sonuçları

Bu çalışmada atık toz orijinal hali ile değişik tane boyutlarında elenmiş ve değişik baskı basınçlarında numuneler basılmıştır. Numunelere 1000°C’de ön sinter işlemi uygulanmıştır.

Numunelere ait sonuçlar Ek A Çizelge A.8’de verilmiştir. Baskı sırasında 38 µm altı elenmiş numunelerin bazıları kırılmasına rağmen sağlam numuneler üretilebilmiştir. Değişik tane boyutlarında elenmiş tozlardan basılan numunelerin baskı başarı yüzdeleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. 38 µm-500 µm arası elenmiş numuneler ve kurutulmuş numunelerde sağlam baskı yapılamamıştır. 38 µm altı elenmiş numunelerde sertlik 24 HV₁ olarak ölçülmüştür. 38 µm altı elenmiş numunelerde ortalama ağırlık kaybı % 0,35, ortalama çap azalması % -0,39’dur. Numunelerin önsinter sonrası görünüşleri Şekil 4.14’de verilmiştir. Numunelerde porozite mevcudiyeti dikkat çekmemiştir.

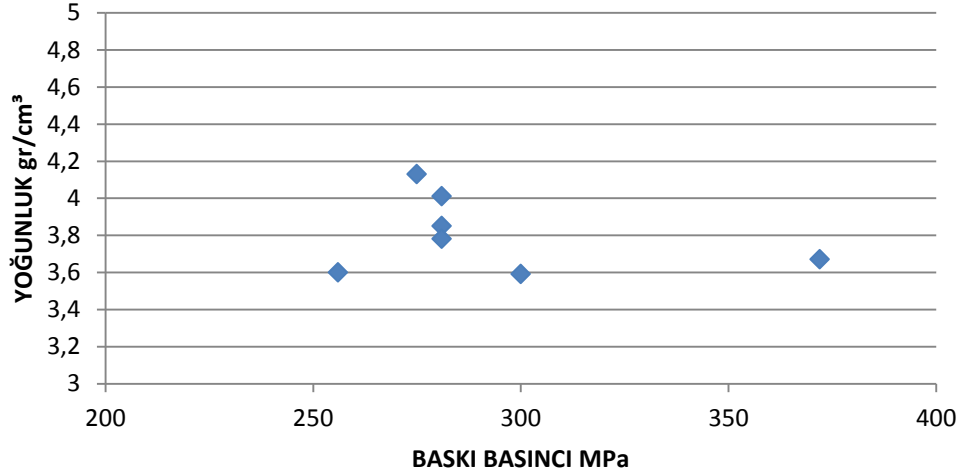


Şekil 4.12 : 38 µm altı elenmiş tozdan üretilen ön sinterlenmiş numuneler.

Baskı basıncının yoğunluğa etkisi Ek A Çizelge A.9 ve Şekil 4.13’te görülmektedir. 38 µm altı elenmiş tozdan basılan numunelerde ön sinter sonrası yoğunlukları ortalama 3,9 gr/cm³ olup, tüm numunelerde hedef değer olan 3,5 gr/cm³ değerinin üzerindedir. Baskı basıncının yoğunluk üzerinde sistematik bir etkisi olduğu net değildir.

Çizelge 4.2 : Tane boyutuna göre baskı sağlam numune oranları.

	Sağlam	Kırık
<38	8	3
38-500	0	3
38-120 kurutma	1	4



Şekil 4.13 : 38 mikrometre altı elenmiş orijinal atık tozla basılan numunelerde baskı basıncının yoğunluğa etkisi.

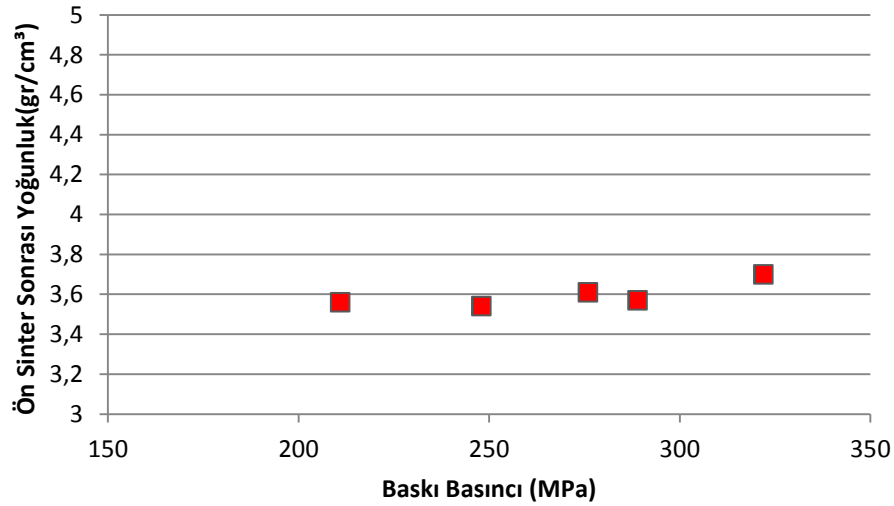
4.2.2.2 Ticari toz baskı denemeleri

Atık toz denemeleriyle karşılaştırma yapmak amacıyla değişik basınçlar uygulanarak ticari tozlar ile baskı denemeleri yapılmıştır. Bu denemelere ait sonuçlar Ek A Çizelge A.10'da verilmiştir. Ticari toz ile basılan numunelerin ön sinter sonrası görünüşleri Şekil 4.14'de görülmektedir. Ticari tozlar ile basılan numunelerde basma ve ön sinter sonrasında kırılma ve porozite olmadığı gözlenmiştir. Ticari tozlar ile basılan numunelerin ön sinter sonrası yoğunluklarına baskı basıncının etkisi Şekil 4.15'de verilmiştir. 38 µm altı elenmiş tozlarda olduğu gibi ticari tozlarda da baskı basıncının yoğunluk üzerinde etkisi olmadığı belirlenmiştir. Ön sinter sonrası ticari tozlar ile basılan numunelerin sertlikleri 66,32 HV_{0,5} olarak ölçülmüştür. Numunelerin baskı sırasındaki başarı yüzdesi %100'dür. Bu sonuç ticari tozların püskürtmeli kurutma yapılmış, baskıya hazır tozlar olmasından kaynaklanmaktadır. Ticari tozlarla basılıp ön sinterlenen numunelerde yoğunluk ortalama 3,6 gr/cm³ olarak ölçülmüştür. Bu değer hedeflenen değer olan 3,5 gr/cm³ değerinin üzerindedir. Ticari tozlar ile bloklarda ölçülen hedef değerlere ulaşılmıştır.

Ticari tozlarla yapılan baskı denemelerinde atık tozlarla yapılan denemelerden farklı olarak ön sinter sonrasında ortalama %1,29 ϕ azalması ve ortalama % 2,6 ağırlık kaybı ölçülmüştür. Ağırlık kaybının ticari tozda bulunan bağlayıcıdan kaynaklandığı düşünülmektedir. 38 μ m elenmiş tozdan basılan numunelerde ağırlık kaybı ortalama %0,35 seviyesinde olmuş, anlamlı bir ϕ azalması ölçülememiştir.



Şekil 4.14 : Ticari toz kullanılarak basılan numuneler.



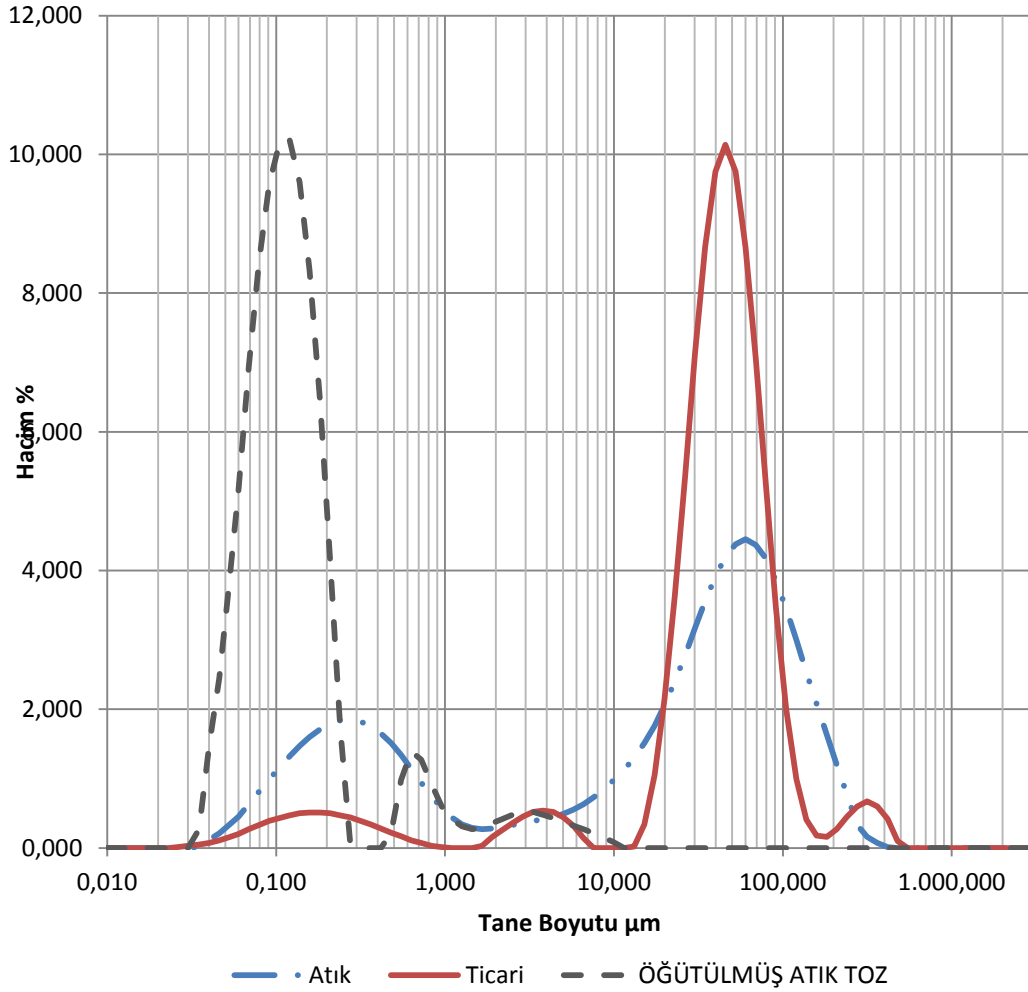
Şekil 4.15 : Ticari toz kullanılarak basılan numunelerde baskı basıncının ön sinter sonrası yoğunluğa etkisi.

4.2.2.3 Öğütmenin etkisinin incelenmesi

38 mikron altı elenmiş tozlar ile basılan numunelerde yoğunluk olarak hedef değerler tutturulmasına karşın sertlik olarak hedeflenen değerin yarısında kalmıştır. Aynı baskı basıncı ile basılan ve aynı şartlarda sinterlenen ticari tozlarda hedef değerler sağlanmıştır. Bu sebeple atık tozların tane boyutunun küçültülerek mekanik değerlerin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Atık tozlar 100 μ m elekten elenmiş ve 8 saat Zirkonya bilyalar ile öğütülmüştür. Öğütülmüş atık tozun tane boyut dağılımı Ek A Çizelge A.11’de verilmiştir. Atık toz, öğütülmüş atık toz ve ticari tozun tane boyut dağılımları Şekil 4.16’da görülmektedir. Öğütülmüş atık tozun tane boyut özellikleri özet Çizelge 4.3’te görülmektedir.

Çizelge 4.3 : Öğütme işlemi sonucunda toz özellikleri.

	Atık Toz	Öğütülmüş Atık Toz
Spesifik yüzey alanı m ² /g	8,84	54,5
Yüzey Ağırlıklı ortalama μm	0,679	0,11
Hacimsel ağırlıklı ortalama μm	49,859	0,371
D(0,1) μm	0,196	0,064
D(0,5) μm	31,984	0,123
D(0,9) μm	130,068	0,638

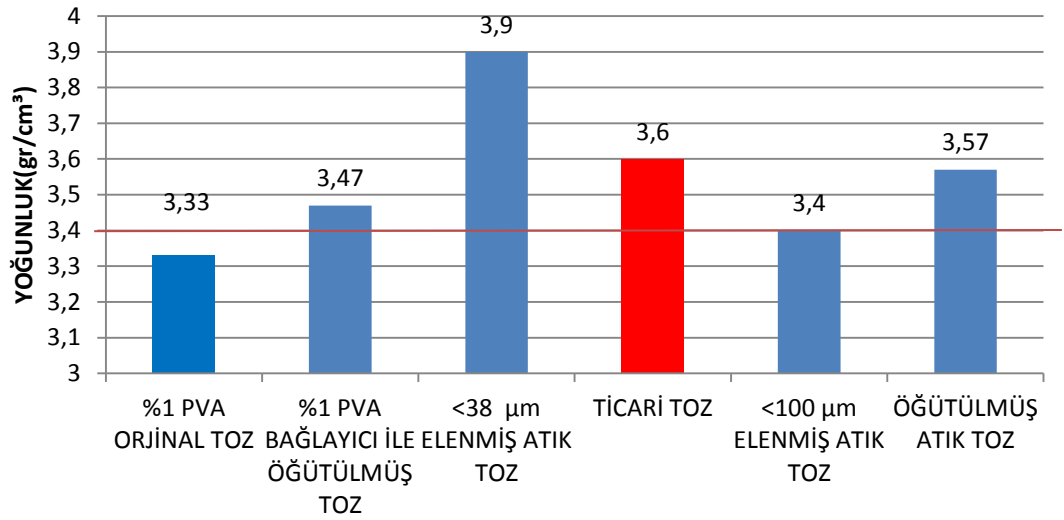


Şekil 4.16 : . Atık toz -ticari toz ve öğütülmüş atık toz tane boyut dağılımının karşılaştırılması.

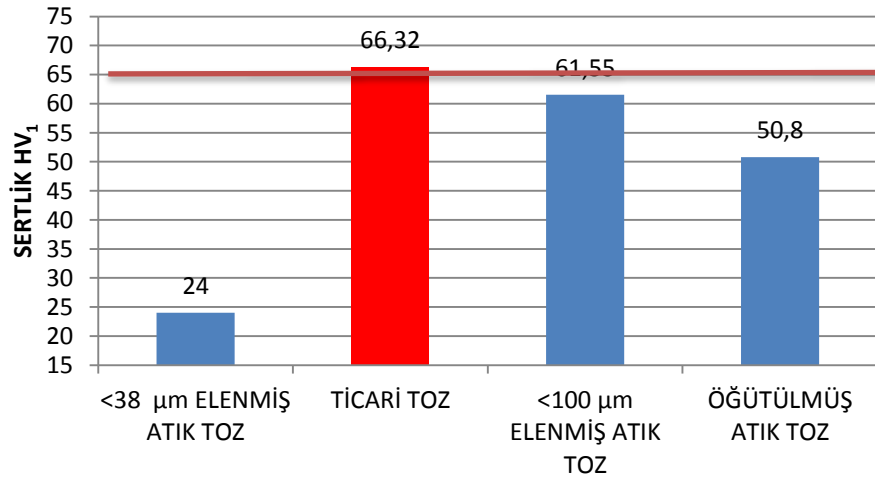
Öğütme işlem sonrasında yüzey ağırlıklı ortalama 0,67 μm 'den 0,11 μm 'ye, hacimsel ağırlıklı ortalama 49,86 μm 'den 0,371 μm 'ye düşmüştür. Öğütme işlemi ile yüzey alanı 5 kattan fazla artış göstermiştir.

Öğütülmüş tozlardan ve bu tozlarla karşılaştırmak amacıyla 100 μm altı elenmiş tozlardan basılan ve ön sinterlenen numunelere ait sonuçlar Ek A Çizelge A.12'de verilmiştir. 100 μm altı elenmiş tozlarda ön sinter sonrasında ortalama %1,46 ağırlık

kaybı ölçülmüştür. Bu öğütülmüş tozlarda %0,32 seviyesindedir. 100 μm altı elenmiş tozlarla basılan numunelerde ortalama yoğunluk 3,40 gr/cm^3 seviyesinde olup hedefin bir miktar altındadır. Öğütülmüş tozlarla basılan numunelerde ise yoğunluk ortalama 3,57 gr/cm^3 olup hedefin üzerindedir. Sertlik, öğütülmüş tozlardan üretilmiş ön sinter numunelerinde ortalama 50,8 HV_1 olup hedefin altındadır. 100 μm altı elenmiş tozlarla basılan numunelerde sertlik 61,55 HV_1 olup hedefe en yakın değer elde edilmiştir. Tüm numunelerin baskısında başarı oranı %100'dür. Bu bölümde yapılan denemelerin sonuçları Şekil 4.17'de toplanmıştır.



(a)

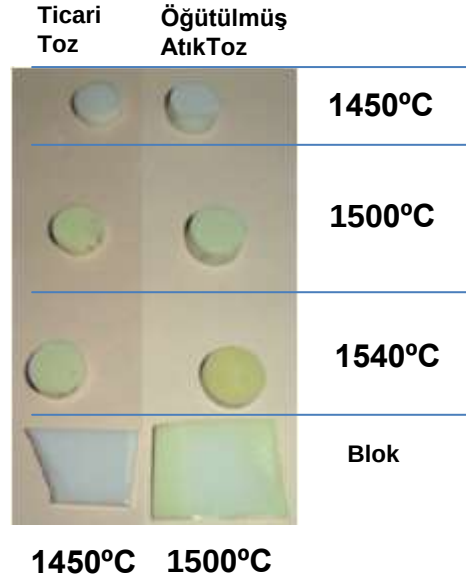


(b)

Şekil 4.17 : Ön sinter sonuçlarının karşılaştırılması.

4.3 Ticari ve Öğütülmüş Atık Tozlardan Üretilmiş Numuneler İçin Optimum Sinter Şartlarının Belirlenmesi

Sinter şartlarının özellikler üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla, ticari toz ve öğütülmüş atık tozlarla basılıp 1000°C’de ön sinterlenmiş numuneler ile blok parçaları, 1500°C ve 1540 °C’de 2 saat 1450°C’de 4 saat sinterlenmiştir. Numunelerin sinter sonrası görünüşleri Şekil 4.18’de verilmiştir.



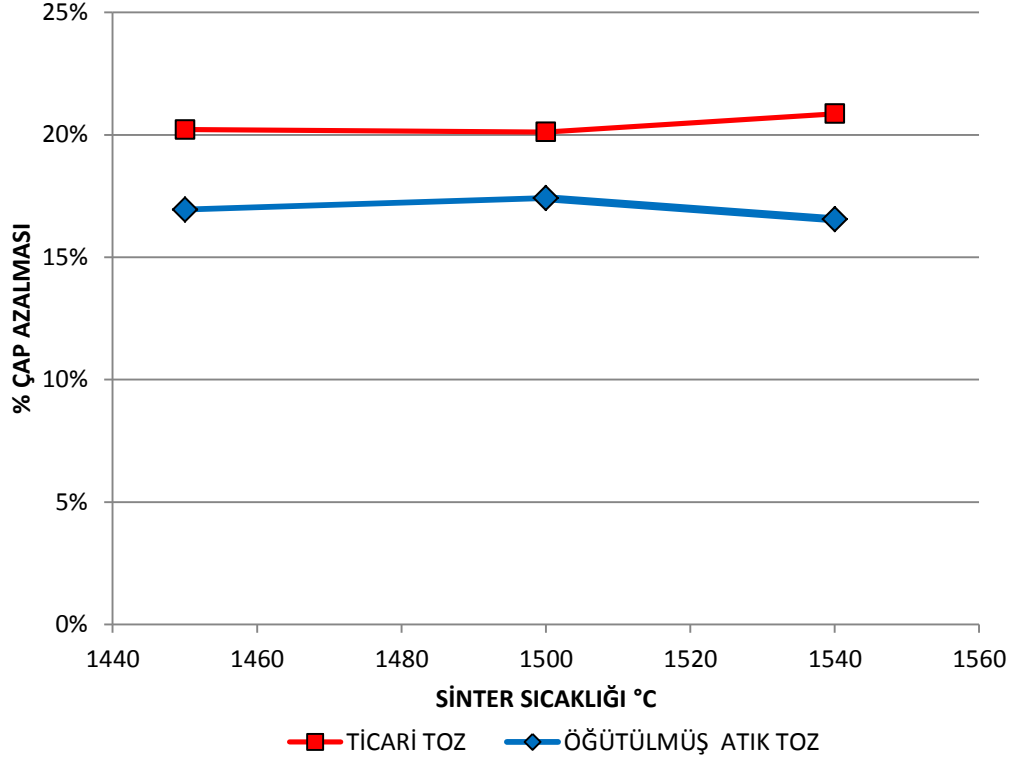
Şekil 4.18 : 1540°-1500°-1450°C sinter sonrasında numune fotoğrafları.

Şekil 4.18’de görüldüğü gibi sinter sıcaklığının artışı ile numunelerin rengi buz beyazdan sarıya dönmektedir. Sinterlenmiş tüm numunelerin ışığı geçirdiği gözlenmiştir. Öğütülmüş atık toz, ticari toz ve bloklar değişik sinter sıcaklıklarında aynı renkleri almaktadır. Öğütülmüş atık tozdan üretilen numunelerde 1540°C’de yapılan sinterde sarıya dönüş diğer numunelerden fazladır.

Sinter sonrası tüm numunelerden yapılan boyutsal ölçümlerin sonuçları Ek A Çizelge A.18’de verilmiştir. Şekil 4.19’da sinter sıcaklığına göre numunelerde sinter sonrası % çap azalması görülmektedir. Ticari tozlarla üretilen numunelerde çap azalması %20 seviyesinde iken öğütülmüş atık tozdan üretilip sinterlenen numunelerde bu oran %17 mertebesinde dir. İncelenen sıcaklık aralığında sinter sıcaklığının % çap azalmasına önemli bir etkisi görülmemiştir.

Şekil 4.20’de % hacim azalmasına sinter sıcaklığının etkisi görülmektedir. % Hacim azalması % çap azalmasına benzer bir eğilim göstermekte olup sinter sıcaklığından

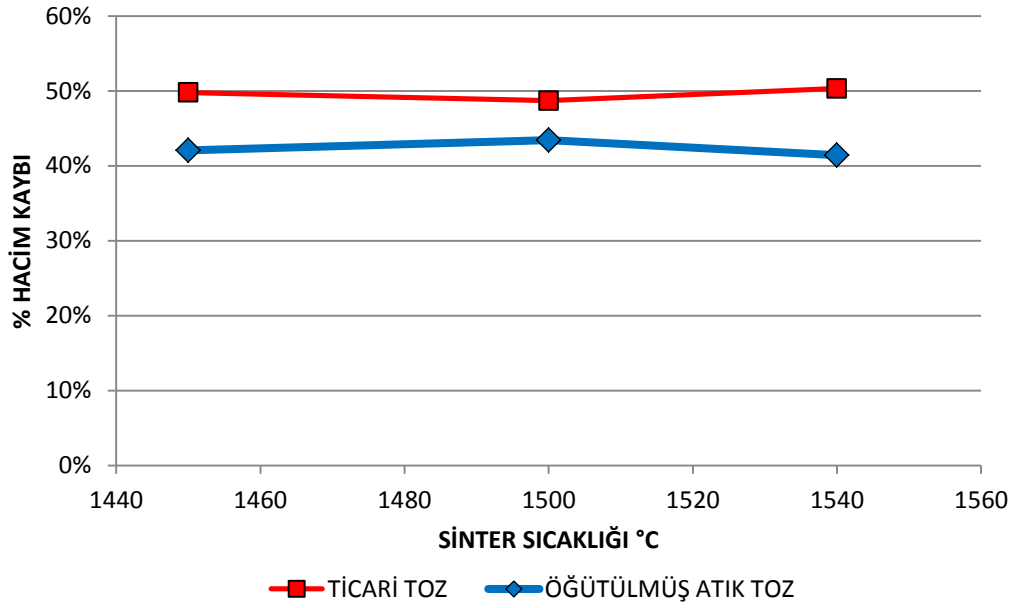
etkilenmemektedir ve öğütülmüş atık tozdan üretilen numunelerde diğerlerine göre daha düşüktür.



Şekil 4.19 : % çap azalmasına sinter sıcaklığının etkisi grafiği.

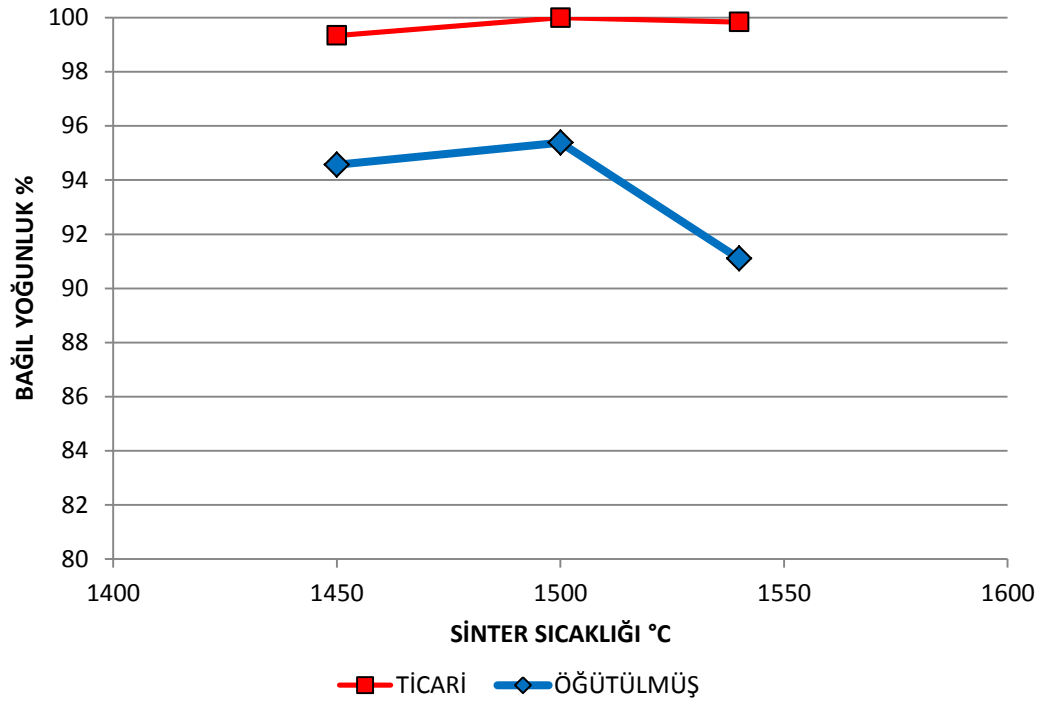
Ticari ve öğütülmüş atık tozlardan basılmış numunelerin sinter sonrası yoğunluklarına sinter sıcaklığının etkisi Şekil 4.21’de görülmektedir. 1450°C’de yapılan sinter de blok teorik yoğunluğa ulaşmıştır. 1500°C’deki sinter de yoğunluğu hızla düşmüştür.

Ticari toz teorik yoğunluğa yaklaşmış fakat ulaşamamıştır. 1500°C ve 1540°C sinterlerinde teorik yoğunluğa ulaşmaktadır.



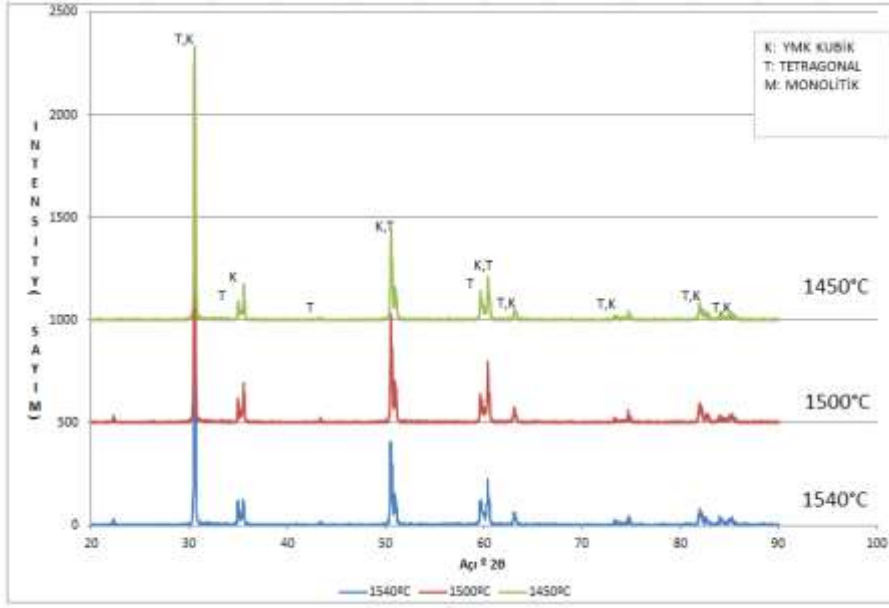
Şekil 4.20 : % hacim azalmasına sinter sıcaklığının etkisi grafiği.

Atık tozlarla üretilen numunelerin yoğunlukları tüm sıcaklıklarda ticari tozun altında kalmaktadır. Bu durum Masahiro Kamiya ve arkadaşlarının [36] İtriyum oksit ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonyayı hidrotermal işlemle geri kazanılması isimli çalışmalarında da gözlemlenmiştir. 1450°C, 1500°C ve 1540°C’de sinterlendikten sonra geri kazanılan ve 1450°C, 1500°C ve 1540°C’de yeniden sinterlenen numunelerde yoğunlukların ticari tozlardan aynı şartlarda üretilen numunelerden düşük olduğu bildirilmektedir. Masahiro Kamiya ve arkadaşlarının [36] çalışmasında ticari tozlar ile elde edilen sonuçlar bu çalışmada elde edilen sonuçlarla uyumludur. Bu çalışmada kullanılan öğütülmüş atık tozlar ile üretilen numunelerin yoğunlukları, Masahiro Kamiya ve arkadaşlarının [36] çalışmasında hidrotermal yöntemle geri dönüştürülmüş tozlarla üretilen numunelerle elde edilen yoğunluklarla benzer aralıktadır. Masahiro Kamiya ve arkadaşlarının [36] çalışmasında yoğunluk sinter sıcaklığının artması ile artmakta, bu tez çalışmasında ise önemli bir artış olmamakta, 1540°C’deki sinterde ise düşmektedir.

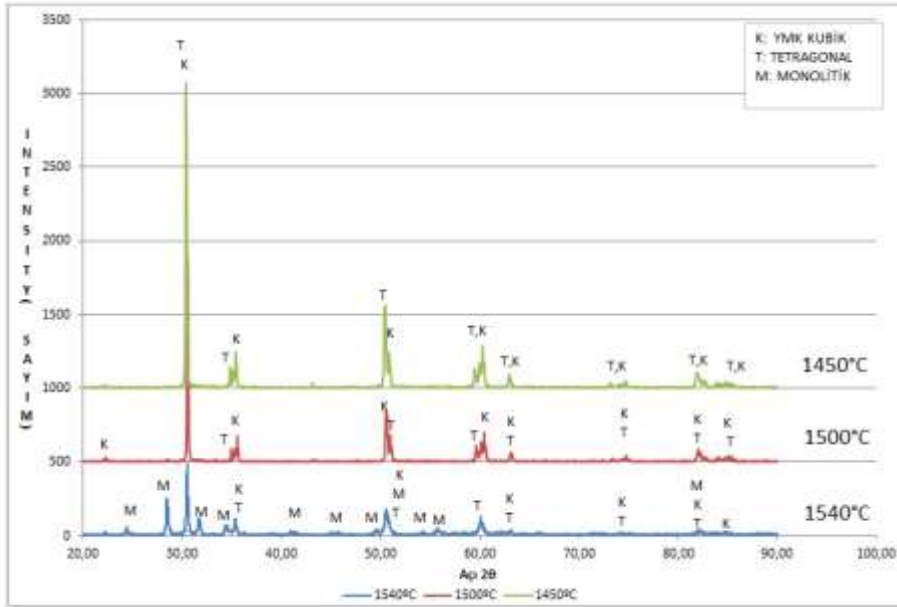


Şekil 4.21 : Sinter sonrası teorik yoğunluğa sinter sıcaklığının etkisi grafiği.

Ticari toz ve öğütülmüş atık toz ile üretilen, 1450°C-1500°C ve 1540°C’de sinterlenen numunelerde sinter sonrası oluşan fazlar Ek A Çizelge A.13 ve Ek A Çizelge A.14’de görülmektedir. Bu numunelere XRD sonuçları Şekil 4.22’de verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.22 : Ticari toz ve öğütülmüş atık toz ile üretilen numunelerin sinter sonrası XRD sonuçları (a) ticari toz ve (b) öğütülmüş atık toz.

Şekil 4.5’de görüldüğü gibi ticari toz ve öğütülmüş atık tozla üretilen numunelerin sinter işlemi öncesinde tetragonal Zirkonyum İtriyum oksit $((\text{ZrO}_2)_{0.96}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.04})_{0.962}$ fazı ve monoklinik kristal yapıda Baldeleyit fazları içermekte iken Şekil 4.22a’da görüldüğü gibi sinter sonrasında monoklinik kristal yapıdaki Baldeleyit fazı tamamen dönüşmüştür. Tetragonal Zirkonyum İtriyum oksit iki değişik stekiometride tetragonal Zirkonyum İtriyum oksit fazına dönüşmüştür. Ticari tozlar ile üretilen numunelerden 1450°C’de sinterlenenlerde yüzey merkezli kübik kristal yapısında ZrO_2 , tetragonal ZrO_2 ve 2 değişik stekiometride tetragonal Zirkonyum

İtriyum oksit fazı bulunmaktadır. Bu Zirkonyum İtriyum oksit fazları $((\text{ZrO}_2)_{0.94}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.06})_{0.943}$ ve $((\text{ZrO}_2)_{0.95}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.05})_{0.952}$ 'dir. Bu fazlar birbirine benzer fazlar olup latis parametrelerinde ufak farklılıklar mevcuttur. (Ek A Çizelge A.14). 1450°C'de görülen fazların tamamı ticari tozlarla üretilen numunelerin 1500°C'de ve 1540°C'de yapılan sinterlerinde de mevcuttur.

Öğütülmüş atık tozlar ile üretilen numunelerin sinter işlemi öncesinde tetragonal Zirkonyum İtriyum oksit $((\text{ZrO}_2)_{0.94}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.06})_{0.943}$ fazı ve monoklinik kristal yapıda Baldeleyit fazları içermekte iken Ek A Çizelge A.13'te görüldüğü gibi sinter sonrasında Baldeleyit fazı tamamen dönüşmüştür. Tetragonal Zirkonyum İtriyum oksit iki değişik stekiometride tetragonal Zirkonyum İtriyum oksit fazına dönüşmüştür.

Öğütülmüş atık toz ile üretilen numunelerden 1450°C'de ve 1500°C'de sinterlenenler de yüzey merkezli kübik kristal yapısında ZrO_2 , tetragonal ZrO_2 ve 2 değişik stekiometride tetragonal Zirkonyum İtriyum oksit fazı bulunmaktadır. Bu Zirkonyum İtriyum oksit fazları $((\text{ZrO}_2)_{0.94}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.06})_{0.943}$ ve $((\text{ZrO}_2)_{0.95}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.05})_{0.952}$ 'dir. Bu fazlar birbirine benzer fazlar olup latis parametrelerinde ufak farklılıklar mevcuttur. 1450°C ve 1500°C'de sinterlenen numunelerin faz yapıları hemen hemen aynı olup 1450°C'de sinterlenen numunelerde fazlardan yüzey merkezli kübik yapıda ZrO fazı da bulunmaktadır.

1540°C'de sinterlenen öğütülmüş atık toz ile üretilen numunelerin faz yapısı diğerlerinden oldukça farklıdır. Her üç sinter sıcaklığında sinterlenen numunelerde tetragonal yapıda ZrO_2 ortak faz olarak bulunmaktadır. 1450°C sinterinde görülen yüzey merkezli kübik yapıda ZrO fazı 1540°C'de yapılan sinterleme işleminde de görülmektedir. Bu fazların dışında yapıda monoklinik ZrO_2 ve diğer sinterleme işlemlerinde görünmeyen tetragonal Zirkonya, $\text{Zr}_{0.958}\text{O}_2$ ve tetragonal İtriyum Zirkonyum oksit belirlenmiştir. Bu faz yapısı 1540°C'de sinterlenen ticari tozlardan üretilmiş numunelerin faz yapısından da farklıdır.

1450°C'de sinterlenen numunelerden öğütülmüş atık tozlar ve ticari tozlar ile üretilenlerin faz yapıları aynıdır. 1500°C'de sinterlenen her iki grubun faz yapıları aynıdır. Ticari tozlarda 1540°C'de sinterlenen numunelerin faz yapısı 1500°C'de sinterlenenlerle aynı olup, atık tozlardan üretilip 1540°C'de sinterlenen numunelerin faz yapısı diğer tüm numunelerden farklılık göstermektedir.

Hem ticari hemde öğütülmüş atık tozlardan üretilen numunelerde hem ZrO_2 hemde değişik stekiometrilere Zirkonyum İtrium oksit fazlarının görülmesi her iki numunede de İtrium stabilizasyonun kısmen oluştuğunu göstermektedir. Hem stabilize olmuş ve hem de olmamış Zirkonya aynı kristal yapılarını içermektedir. Çizelge 4.4’de değişik sinter sıcaklıklarında elde edilen kristal yapıları özetlenmiştir.

Çizelge 4.4 : Şekil 4.2’deki XRD paternlerine göre sinterlenmiş numunelerin sinter sonrası kristal yapıları.

Sinter Sıcaklığı	Ticari Toz İle Üretilen Numunelerin Kristal Yapıları	Öğütülmüş Atık Toz İle Üretilen Numunelerin Kristal Yapıları
Baskı Öncesi	Tetragonal	Tetragonal
	Monoklinik	Monoklinik
1450 °C	Tetragonal	Tetragonal
	Kübik	Kübik
1500 °C	Tetragonal	Tetragonal
	Kübik	Kübik
1540 °C	Tetragonal	Tetragonal
	Kübik	Kübik
		Monoklinik

Literatürde İtriyum stabilize Zirkonya üzerine yapılan çalışmalarda kübik ve tetragonal kristal yapılarının latis parametrelerinin birbirine çok yakın olması ve Zirkonyum oksitin piklerinin üst üst binmesi sebebi ile bu fazların birbirinden ayrılmasının çok zor olduğu belirtilmektedir [36]. Masahiro Kamiya ve arkadaşlarının [36] çalışmasında 74°’de kübik yapıdaki (400) düzleminden gelecek piklerin kübik yapının kanıtı olacağı belirtilmiş ve çalışmada bu pikin 1540°C’de yapılan sinterde belirginleştiği belirtilmiştir. Bu tez çalışmasında, tüm numunelerde ve tüm sinter sıcaklıklarında, söz konusu pikin bulunduğu belirlenmiştir.

Ticari ve öğütülmüş atık toz ile üretilen numuneler sinter sonrası termal dağlanmış ve elektron mikroskobu ile metalografik incelemeler yapılmıştır. Şekil 4.23’de 1450°, 1500°C ve 1540°C’de yapılan sinter işleminde ticari tozlar ve öğütülmüş atık tozlar ile üretilen numunelerde oluşan mikroyapılar görülmektedir. Mikroyapı tanelerin çok ince olması sebebi ile optik mikroskopta görülebilmiştir. Elektron mikroskobu ile X10.000 büyütme üzerinde tane yapısı belirlenebilmiştir.

Tüm numunelerde ana matriksi oluşturan tanelerin 1 μm ’in altında olduğu belirlenmiştir. Sinter sıcaklığının artması ile ana matriksteki tane boyutu

büyümektedir. Öğütülmüş atık tozlarda tane şekilleri numunelerin mikroyapısı incelendiğinde atık tozlardan üretilen numunelerin tanelerinin şekilleri karmaşık olup, kumsaldaki çakıl taşları görüntüsü vermektedir. Ticari tozlardan üretilen numunelerin tane yapısı ise dizilmiş parke taşı görüntüsü vermektedir. Yoğunluk ölçümlerinde de (Şekil 4.21) öğütülmüş atık tozlarla üretilen numunelerin, ticari tozlarla üretilenlere nazaran daha düşük yoğunluk gösterdiği bulunmuştur.

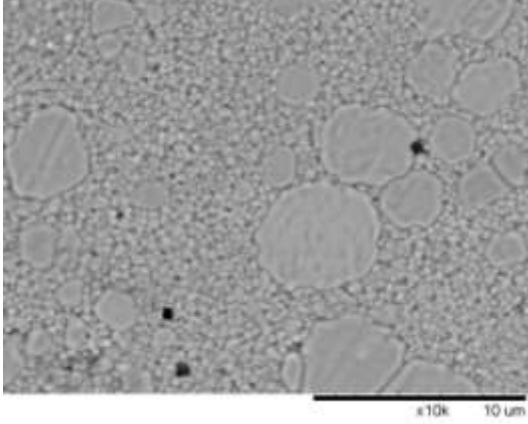
Atık tozlarla üretilen numunelerin hepsinde ince matriksin içerisinde anormal büyümüş taneler görülmüştür. Bu tanelerin boyutları artan sinter sıcaklığı ile artmaktadır. Bu taneler 2-5 μm arasında boyutlardadır. Tanelerin, küçük tanelerin birleşerek oluştuğu yapılan incelemelerde anlaşılmıştır. Elektron mikroskobu incelemelerinde tüm sinter sıcaklıklarında aşırı büyümüş tanelerin, yapının % 30-40'ını oluşturduğu hesaplanmıştır. Atık tozlarla üretilen numunelerde artan sinter sıcaklığı ile matriksi oluşturan tanelerin boyutlarında artış gözlenmiştir.

1450°C ve 1500°C'de sinterlenen numunelerde matriks tane yapısı ticari tozlar ve atık tozlarla üretilen numunelerde birbirine yakinken 1540°C'de sinterlenen, atık tozlarla üretilen numunelerin matriks tane yapısının ticari tozlara göre oldukça büyüdüğü gözlemlenmiştir. Matriks tane yapısının sinter sıcaklığına göre değişimi Şekil 4.24'de görülmektedir. Şekil 4.24'de görüldüğü gibi öğütülmüş atık tozlar ile üretilen numunelerde matriks tane boyutu sinter sıcaklığındaki artışa bağlı olarak artmaktadır. Ticari tozlarda ise 1500°C a kadar artmakta 1500°C'dan sonra artış durmaktadır. Ticari tozlar ve atık tozlar ile üretilen numunelerden ölçülen matriks tane boyutları bu tez çalışması ile benzer bir çalışma olan Masahiro Kamiya ve arkadaşlarının [36] çalışmasındaki değerlerle karşılaştırıldığında bu çalışmada elde edilen tane boyutlarından daha büyük olduğu görülmüştür. Masahiro Kamiya ve arkadaşlarının [36] çalışmasında hidrotermal yöntem ile geri kazanılan tozların sinter sonrası tane boyutu ticari tozlardan daha büyüktür. Bu tez çalışmasında ise uzun süreli ve yüksek enerjili öğütme nedeni ile atık tozların sinter sonrası tane boyutu ticarilere göre daha düşüktür.

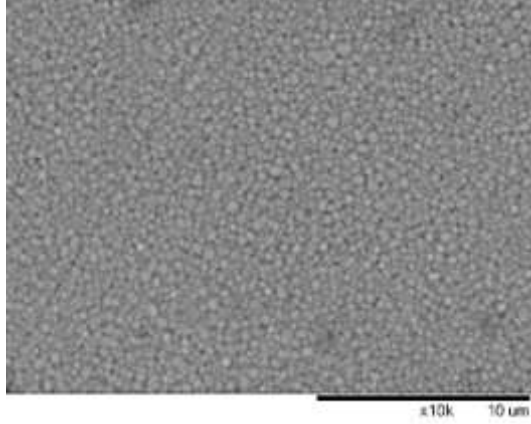
Şekil 4.23'de görüldüğü gibi ticari tozlardan üretilip 1540°C'de sinterlenen numunede de anormal tane büyümesinin başladığı görülmektedir. Bu numunede büyümüş tanelerin boyutu öğütülmüş atık tozlardan üretilmiş numunelerdeki aşırı büyümüş tanelerin boyutundan çok daha küçüktür. 1540°C'de öğütülmüş atık

tozlardan üretilen numunelerin matriks tane boyutunun diğer tüm numuneler göre daha büyük olduğu belirlenmiştir.

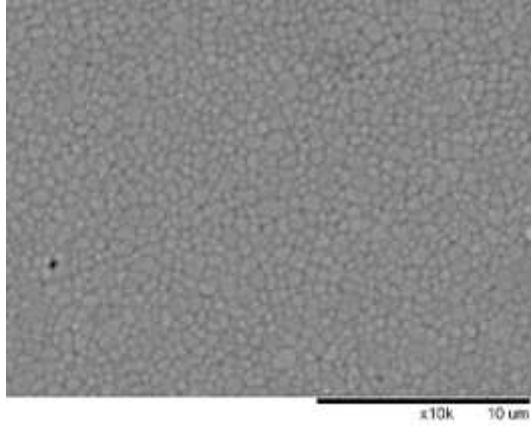
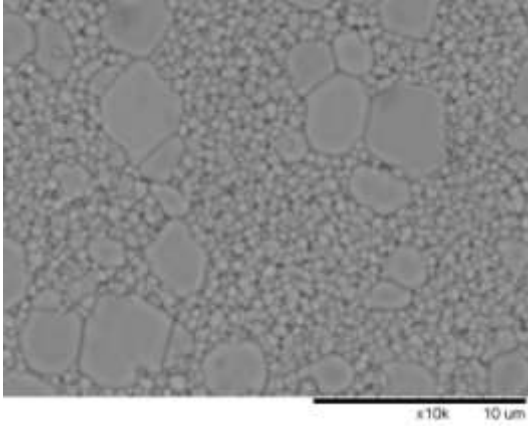
Öğütülmüş Atık Toz ile Üretilen Numuneler



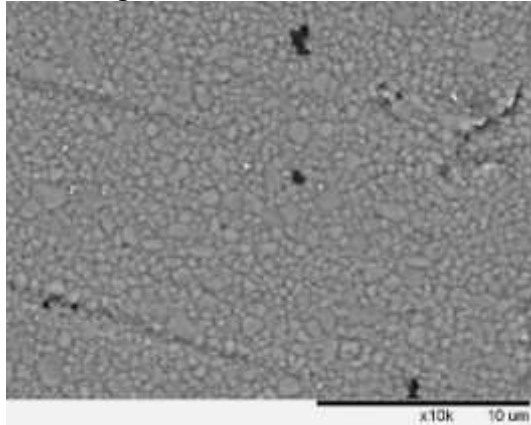
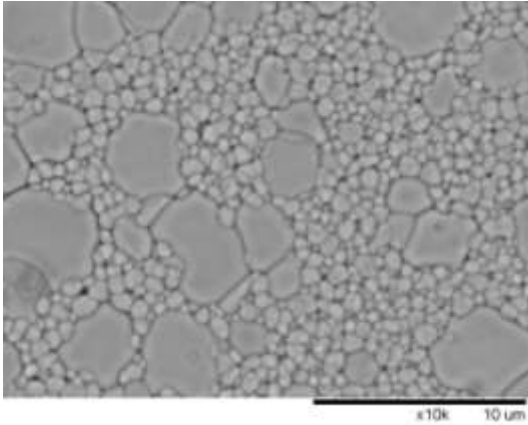
Ticari Toz ile Üretilen Numuneler



1450°C Sinter Sıcaklığı

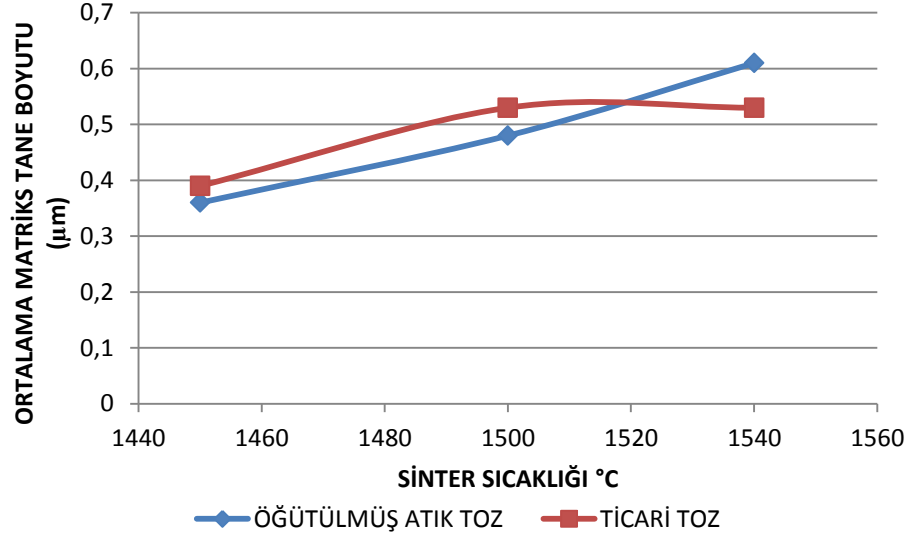


1500°C Sinter Sıcaklığı



1540°C Sinter Sıcaklığı

Şekil 4.23 : Değişik sinter sıcaklıklarında sinterlenen ticari ve öğütülmüş atık tozlarla üretilmiş ve termal dağlanmış numunelerin mikro yapıları. Büyütme X 10.000



Şekil 4.24 : Atık ve ticari tozlarla üretilen numunelerde matriks tane boyutunun sinter sıcaklığına göre değişimi.

Literatürde İtriyum stabilize Zirkonya tozları ile yapılan çalışmalarda değişik sinter sıcaklıklarında yapıda aşırı büyümüş tanelere rastlandığı rapor edilmiştir [18,42,43]. Bu yapılara örnekler Şekil 4.25’de verilmiştir.

D. Cassellas ve arkadaşlarının [18] ‘Karışık Y-TZP/PSZ Mikroyapılarına Sahip İtriyum Stabilize Zirkonyada Dönüşüm Toklaşması’ başlıklı çalışmasında sinter sonrası mikroyapıda Şekil 4.25a’daki anormal büyümüş tanelere rastlanmıştır. Şekil 4.25a’da görülen numune %2,5 mol İtriyum oksit ve %1 mol Hafniyum oksit ile stabilize edilmiş Zirkonyadan üretilmiş ve sinter sonrasında 1650°C’de 2 saat ısıtılmıştır. Isıl işlem öncesinde yapının Şekil 4.25b’deki gibi homojen olduğu ve tane boyutunun 0,3 μm olduğu belirtilmektedir [18]. Çalışmada Şekil 4.25b’deki ısıtılmış işlem önceki yapının tetragonal olduğu, Şekil 4.25a’da ise küçük tanelerin tetragonal büyük tanelerin ise kübik olduğu, kübik yapı içerisinde ise tetragonal çökeltilerin olduğu belirtilmektedir. Çalışmada ısıtılmış işlem süresinin 10 saate çıkarılması sonucu mikroyapının homojen olarak büyük tanelerden oluştuğu ve yapıda hem kübik, hem tetragonal ve hem de kübik içerisinde çökelmiş tetragonal fazların bulunduğu anlatılmaktadır [18].

D. Cassellas ve arkadaşlarının [18] çalışmasında aşırı büyümüş tanelere kübik fazın kararlı olduğu sıcaklık bölgesinde (1650°C) yapılan ısıtma işlemi ile ulaşılmasına rağmen bu tez konusu çalışmada tetragonal ve kübik fazın kararlı olduğu 1450-1540°C sinter sıcaklık aralığında aşırı büyümüş tanelerin görülmesi literatürdeki çalışma ile farklılık oluşturmaktadır. D. Cassellas ve arkadaşlarının [18] çalışmasında anormal büyümüş tanelerin bu tez çalışmasında atık tozlarla elde edilen anormal tanelerin boyutları ile benzerlik göstermektedir. Her iki çalışmada da anormal büyümüş tanelerin boyutları 3-5 µm aralığındadır. D. Cassellas ve arkadaşlarının [18] çalışmasında bu tez çalışmasından farklı olarak matriksi oluşturan taneler 1 µm civarında olup, bu tez çalışmasında tüm numunelerde matriks tane boyutları 0,3-0,6 µm arasındadır. D. Cassellas ve arkadaşlarının [18] çalışmasında matriks tane boyutunun büyük olması daha yüksek sıcaklıkta uygulanan ısıtma işlemi sebebi ile olduğu düşünülmektedir.

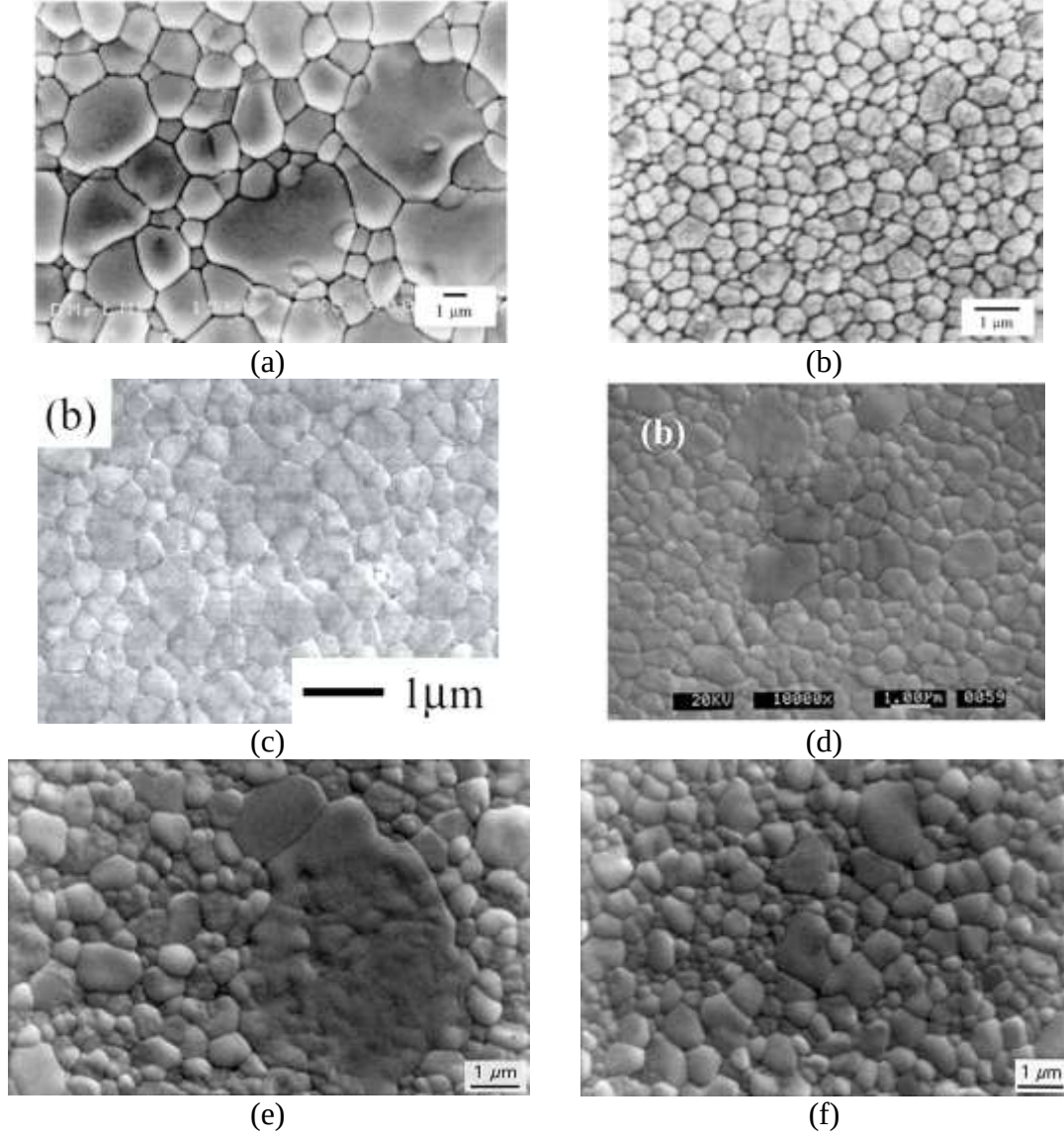
J.M. Kim ve arkadaşları [42] çalışmalarında İttriyum ve Seryum oksit ile stabilize edilmiş Zirkonya tozları kullanılarak slip döküm yöntemi ile numuneler üretmişlerdir. 3Y-YZP/12CE-TZP karışım numunelerinde 1500°C’de sinterlenen numunelerde 3Y-YZP tanelerde anormal tane büyümesi gözlemlenmiştir. Elde edilen mikroyapı Şekil 4.25d’de görülmektedir. Anormal büyümüş tanelerin tane boyutuna bakıldığında 1-1,5 mikrometre civarında oldukları görülmektedir [42]. Buradaki durum bu tez çalışmasında atık tozlardaki anormal tane büyümesine göre daha az olup, ticari tozlarda ve atık tozlardan üretilen numunelerin matrikslerinde bu boyutlarda anormal tane büyümesi görülmektedir (Şekil 4.23).

Masahiro Kamiya ve arkadaşları [36] hidrotermal işlem kullanarak İttriyum oksit ile stabilize tetragonal Zirkonyanın geri dönüşümü için bir yöntem üzerine çalışmışlardır. Hidrotermal yöntem ile geri dönüştürdükleri tozları 1450°C’de 2 saat sinterlediklerinde elde ettikleri mikro yapı Şekil 4.25c’de görülmektedir. Yapının tetragonal ve kübik kristal yapıdaki tanelerden oluştuğu rapor edilmektedir. Şekil 4.25c’deki tane yapısı bu tez çalışmasındaki ticari tozlar ile elde edilen tane yapısı ile aynıdır. Bu tez çalışmasında geri dönüştürülmüş tozlarda görülen anormal tane büyümesi Masahiro Kamiya ve arkadaşlarının [36] çalışmasında görülmemiştir.

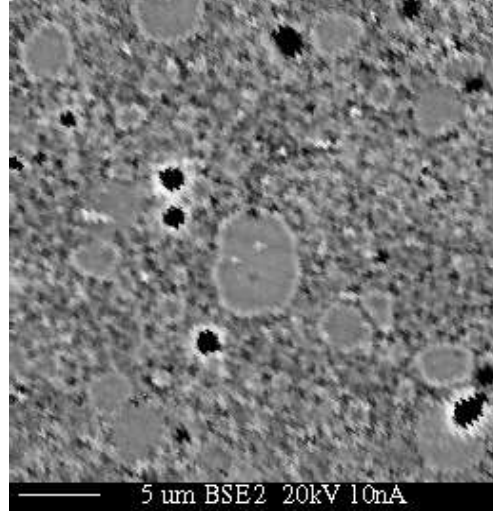
W. Burger ve arkadaşlarının [43] ‘Medikal Kalite Zirkonya İçin Yeni İttriyum Dioksit Stabilize Tetragonal Zirkonia Çok Kristal Tozlar’ isimli makalesinde 2 çeşit ağırlıkça %5,2 İttriyum oksit içeren birlikte çökeltilmiş medikal kalite ticari toz Zirkonya tozu ve ağırlıkça %4,8 İttriyum oksit ile toz taneleri kaplanmış bir Zirkonya tozu değişik sıcaklıklarda sinterlenerek mikroyapısı oluşan fazları ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Çalışmada 3 numaralı ticari tozun 1500°C’de sinterlenen numunelerinin mikro yapısı Şekil 4.25f’de görülmektedir [43]. Çalışmada bu tip tozlarla üretilen ve 1450°C üzerindeki sıcaklıklarda sinterlenen numunelerde aşırı tane büyümesinin görüldüğü belirtilmektedir [43]. Çalışmada matriks tane boyutunun 1 µm altında olduğu fakat aşırı büyümüş tanelerin 5 µm boyuta kadar ulaştığı belirtilmektedir. Söz konusu makale aynı toz ile 1450°C’de yapılan sinter işleminde elde edilen mikroyapı Şekil 4.25e’de verilmiştir. 1450°C’de yapılan sinter işleminde matriks tane boyutunun 0,5-1 µm arasında değiştiği fakat aşırı büyümüş tanelerin oluşmadığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmada ise denemelerin yapıldığı tüm sinter sıcaklıklarında (1450°-1540°C) aşırı büyümüş tanelere rastlanmıştır.

J.A.Allemand ve arkadaşlarının [44] değişik oksitlerin zirkon oksit tane büyümesi üzerine etkilerini inceledikleri çalışmalarında 1/1 oranında SiO₂+Al₂O₃ karışımın ağırlıkça %0,48 oranında İttriyum stabilize zirkonya ile karıştırıldığında matriks tanelerine göre 10 kat büyük anormal taneler oluştuğunu bildirmektedir. Bu tez çalışmasında öğütülmüş atık tozlar ile üretilen numunelerde matriks tane boyutu 0,35-0,60 µm ve anormal büyümüş tanelerin boyutları 2-5 µm olarak ölçülmüştür. Bu değerler J.A.Allemand ve arkadaşlarının çalışmalarında verdikleri değerler ile uyusmaktadır.

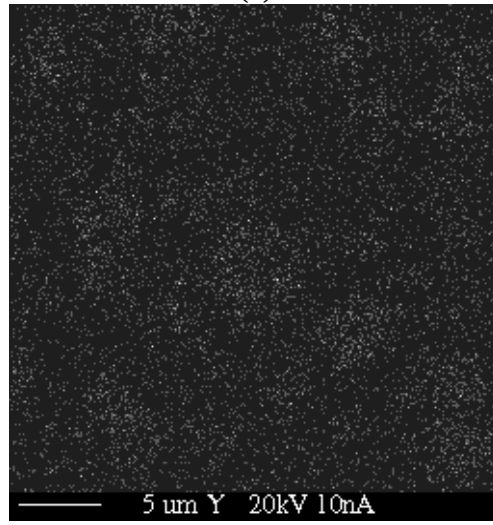
Şekil 4.26’da öğütülmüş atık tozdan üretilen ve 1450°C’de sinterlenen numune üzerinde yapılan elektron prop mikro analiz incelemeleri görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.26a’da büyük taneler, küçük taneler ve boşluklar görülmektedir. Şekil 4.26b’de ise büyük partiküllerin bulunduğu bölgelerin İttriyum açısından zengin olduğu göstermektedir. Ancak büyük tanelerin çevresi İttriyum açısından fakirdir. Difüzyon yolu ile İttriyum açısından zenginleşen tanelerin , büyük tanelerin etrafında İttriyum’ca fakir bölgeler bıraktığı düşünülmektedir. Büyük tanelerden ve küçük tanelerden alınan WDS analizleri sonuçları Ek A Çizelge A.17’de verilmiştir. Bu analizlerde büyük tanelerde % 5,4-%7,20, küçük tanelerde %1,6-%2,2 İttriyum bulunduğu belirlenmiştir.



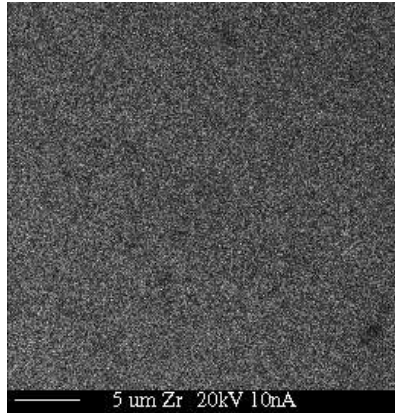
Şekil 4.25 : Literatürde bulunan değişik çalışmalardaki İtriyum oksit stabilize Zirkonya mikroyapıları ve anormal büyümüş taneler (a-b) D. Casellas ve Arkadaşlarının çalışması [18] (a). 1650 °C’de 2 saat ısıt işlem görmüş numuneye ait mikroyapı.(b) Isıl işlem öncesi mikroyapı, (c) Masahiro Kamiya ve arkadaşlarının çalışması [36]. Geri kazanılan toz 1450°C’de 2 saat sinter, (d) M.J. Kim ve arkadaşlarının çalışması [42] 3Y-TZP/12Ce-TZP karışımından slip döküm ile üretilen numuneler. İnce taneler 12Ce-TZP, kaba taneler, 3Y-TZP ve (e-f) W. Burger ve arkadaşlarının çalışması [43]. Ağırlıkça %5,2 İtriyum oksit ile stabilize edilmiş ticari kalite Zirkonya (e. 1450°C f. 1500 °C).



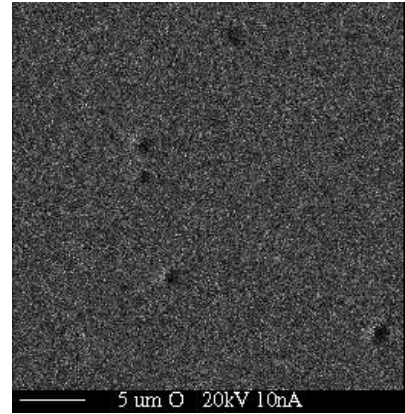
(a)



(b)



(c)

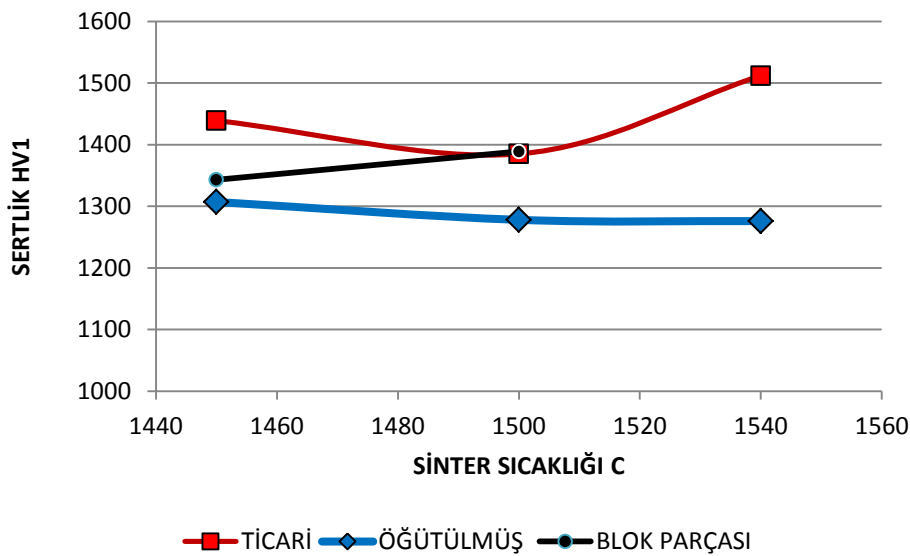


(d)

Şekil 4.26 : Öğütülmüş atık tozdan üretilen ve 1450°C’de sinterlenen numunelerin elektron prop mikro analiz cihazı ile çıkartılan elementer dağılım haritaları (a) genel görünüm, (b) Itrium dağılım haritası, (c) Zirkonyum dağılım haritası ve (d) Oksijen dağılım haritası.

Sinter sıcaklığına göre numune sertliklerindeki değişim Şekil 4.27’de görülmektedir. 1450°C’de yapılan sinter de numune sertlikleri 1300-1450 HV₁ arasında değişmektedir. Öğütülmüş atık tozlardan üretilen numuneler 1300 HV₁, blok ve ticari toz 1400 HV₁’in üzerindedir. En yüksek sertliği ticari tozdan basılan numuneler göstermektedir. Blokların sinter sonrası sertlikleri referans alındığında öğütülmüş atık toz ile üretilen numunelerin sertliği bloklara en yakın sertliktir. 1500°C’de yapılan sinterde sertlikler 1300-1440 HV₁ aralığında değişmektedir. 1450°C ısıtılmasında olduğu gibi atık tozlarla üretilen numunelerin sertlikleri 1300 HV₁’in altında kalmakta blok ve ticari toz 1300 HV₁’in üzerindedir. En yüksek sertliği ticari tozdan basılan numuneler ve blok göstermektedir. 1540°C’de yapılan ısıtılmasında sertlikler 1250-1500 HV₁ aralığında değişmektedir. Öğütülmüş atık toz ile üretilen numunelerde sinter sonrası sertlik incelenen aralıkta sinter sıcaklığının değişmesi ile değişmemiştir. Bloğun sertliği 1500°C’de 1450°C’deki ısıtılma nazaran artmıştır ve ticari toz ile aynı değere ulaşmıştır.

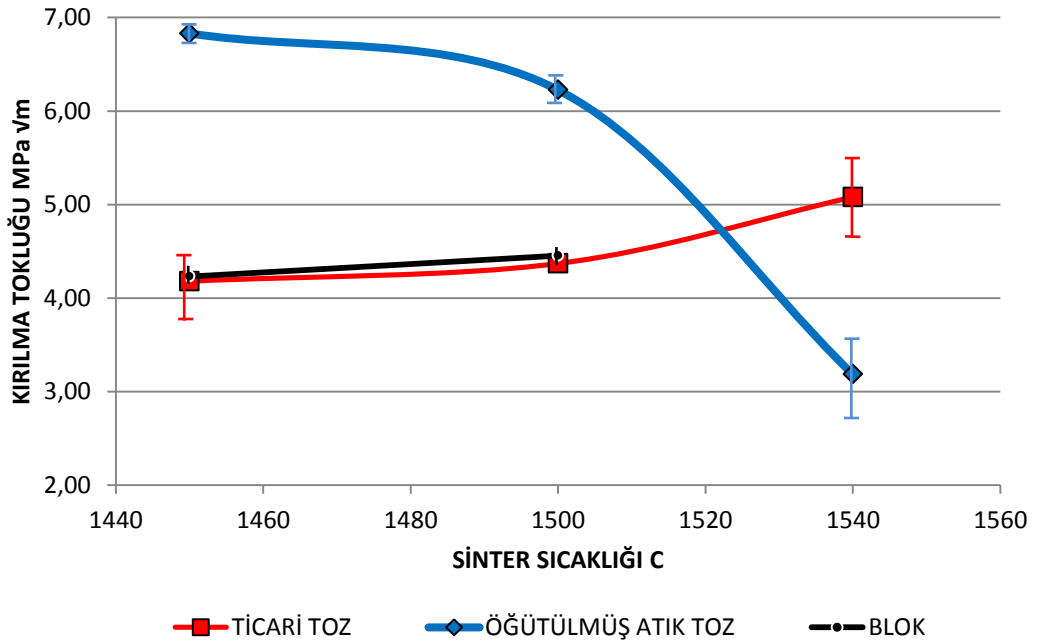
Literatürde benzer tozların geri dönüşümü ile ilgili Masahiro Kamiya ve arkadaşlarının [36] çalışmasında da atık tozlar üretilen numunelerde ticari tozlara göre daha düşük sertlik değerleri elde edildiği ve 1450°C-1540°C sinter sıcaklığı aralığında sertliklerde önemli değişim olmadığı belirtilmektedir. Masahiro Kamiya ve arkadaşlarının [36] çalışmasında elde edilen sonuçlar bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlarla uyumlu olup, bu tez çalışmasında genel olarak 100 HV kadar daha yüksek sertlik elde edilmiştir.



Şekil 4.27 : Sinter sonrası sertliğe sinter sıcaklığının etkisi grafiği.

Sinter sıcaklığının numunelerin kırılma tokluğuna etkisi Şekil 4.28’de ve Çizelge A.18’de görülmektedir. Grafikten görüldüğü gibi ticari toz ve bloklar aynı kırılma tokluğu özellikleri göstermektedir. Her iki numune grubunun da kırılma tokluğu sinter sıcaklığının artışı ile az da olsa artmaktadır. Bu değer literatürdeki YSZ için verilen kırılma tokluğu değerleri olan 4-5 MPa $\sqrt{m}$ ile aynıdır. Atık tozlar ile üretilen numuneler 1450°C’de en yüksek kırılma tokluğu değerlerini vermektedir. Atık tozlar ile üretilmiş numunelerin kırılma toklukları 6,83-MPa $\sqrt{m}$ ’dır. Bu değer literatürde belirtilen ve ticari tozlar ve bloklarda ölçülen 4-5 MPa $\sqrt{m}$ değerine göre %60 daha yüksektir.

Öğütülmüş atık toz tozlardan üretilen numunelerde 1500°C ve 1540°C ısıt işlemlerinde kırılma tokluğunda azalma gözlenmiştir. 1540°C’de yapılan ısıt işleminde numunelerin kırılma tokluğundaki azalma monoklinik kristal yapısının oluşması ile açıklanabilir (Çizelge 4.4). Monoklinik yapının dönüşüm toklaşması sergilemediği literatürde belirtilmektedir [8].



Şekil 4.28 : Sinter sonrası kırılma tokluğuna sinter sıcaklığının etkisi grafiği.

Şekil 4.28’de görülen kırılma tokluğunun sinter sıcaklığı ile değişimi Masahiro Kamiya ve arkadaşlarının [36] çalışmasında elde edilen sonuçlarla büyük oranda benzerlikler göstermektedir. Masahiro Kamiya ve arkadaşlarının [36] çalışmasında da Şekil 4.28’de olduğu gibi geri dönüştürülmüş tozlardan üretilen numunelerin

kırılma toklukları 1450°C ve 1500°C’de ticari tozlara göre daha yüksek olup 4-4,25 MPa√m aralığında değişmektedir. Ticari tozlarla üretilen numunelerde 3,75 MPa√m civarındadır. Ticari tozlarda 1550°C’de yapılan sinter sonrasında kırılma tokluğu 4,25 MPa√m değerine çıkmaktadır. Bu tez çalışmasında da ticari tozlarla üretilip 1540°C’de sinterlenen numunelerin kırılma tokluk değerlerinde 1450°C ve 1500°C’de yapılan sinterlemelere göre artış görülmüştür. Bu tezde öğütülmüş atık tozlardan üretilen numunelerde 1540°C’de yapılan sinter sonrasında kırılma tokluğunda ani bir düşüş görülmüştür. Masahiro Kamiya ve arkadaşlarının [36] çalışmasında ise geri dönüştürülmüş tozlarla üretilen ve 1550°C’de sinterlenen numunelerin kırılma toklukları 1450°C ve 1500°C’de sinterlenenler ile aynıdır.

Şekil 4.29’da intendasyon yöntemi ile kırılma tokluk ölçümlerinde oluşan izlerin fotoğrafları verilmiştir. Sertlik izi etrafında oluşan çatlaklar, genel itibarı ile düzgün çizgiler şeklinde ilerlemiştir. Yapıda bulunan az miktardaki porozite çatlakların yönlerini değiştirmiştir. Bu durum Şekil 4.29a’da ok ile gösterilmiştir. Öğütülmüş atık toz ile üretilen numunelerde sertlik izi etrafında oluşan çatlaklar Şekil 4.29a’daki gibi cetvel ile çizilmiş gibi düz değildir. İzin etrafındaki çatlakların ilerlemesi dalgalı bir yol takip etmektedir. Bu durum Şekil 4.29b’de oklarla gösterilmiştir. Ticari bloklardan üretilen numunelerde çatlak Şekil 4.29a’daki gibi düz karakterde ilerlemiştir (Şekil 4.29c).

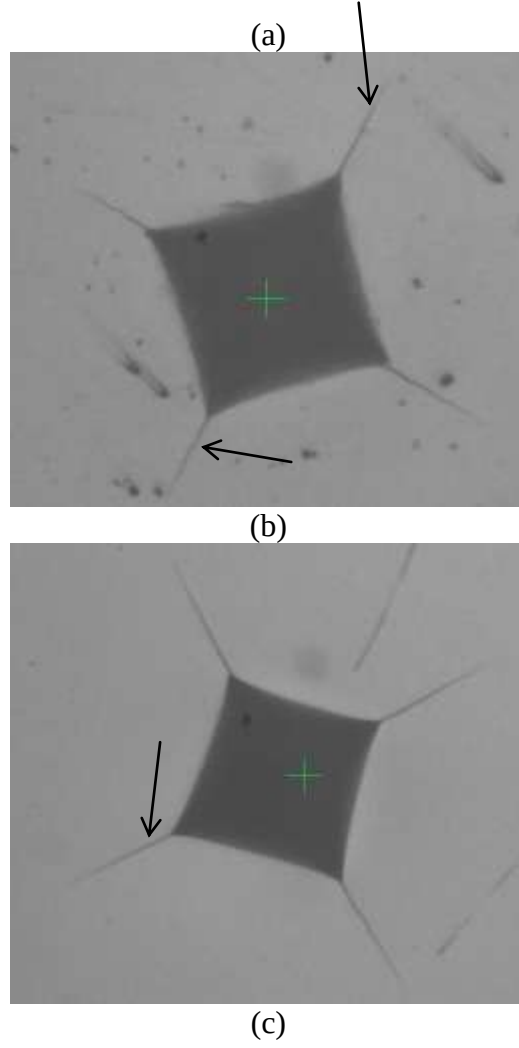
Öğütülmüş atık tozlarla üretilmiş numunelerin mikro yapısındaki aşırı büyümüş tanelerin indentasyon kırılma tokluk ölçümleri sırasında oluşan çatlağın ilerlemesine etkilerinin incelenmesi amacıyla termal dağlanmış numunelere indentasyon izi oluşturulmuş ve elektron mikroskopunda indentasyon çatlakları incelenmiştir. Oluşan çatlaklardan çekilen fotoğraflar Şekil 4.30’da görülmektedir. Şekil 4.30’da çatlakların ağırlıklı olarak ince taneli matriks yapısının tane sınırlarından ilerlediği görülmektedir. Çok nadirde olsa ince matriks tanelerinin çatlak tarafından kesildiği de görülmüştür. Çatlak anormal büyümüş tanelerin sınırlarını takip edebildiği gibi (Şekil 4.30b), taneleri keserek de ilerleyebilmektedir. Aşırı büyümüş tanelerin yoğun olduğu bölgelerde çatlak taneleri keserek ilerlemektedir. Çatlak matriks içerisinde tek bir aşırı büyümüş taneye geldiğinde ise bu tanenin tane sınırından devam etmektedir.

Şekil 4.30b’de çatlağın bazı bölgelerde kapandığı görülmüştür. Bunun sebebi çatlağın yanındaki tetragonel tanenin çatlağın yanından geçişi sırasında genişleyecek

yer bulması ve monoklinik faza dönüşerek çatlağa doğru hacmini genişletmesi olduğu düşünülmektedir. Aynı durum Şekil 4.30b’de anormal büyümüş tanede çatlağın sonlanmasına sebep olmuştur.

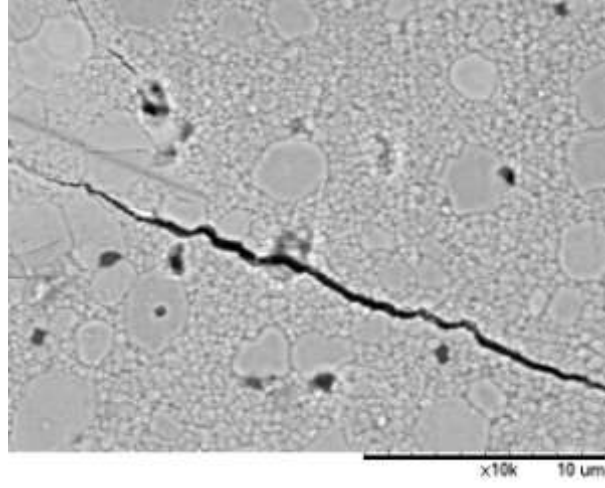
Benzer durumlar Casellas ve arkadaşlarının [18] çalışmasında da gözlemlenmiştir (Şekil 2.3). Bu çalışmada da çatlağın anormal büyümüş, tetragonel çökelti içeren kübik kristal yapıdaki taneleri keserek, matriks tanelerini ise hem keserek hemde etrafını dolaşarak geçtiği belirtilmektedir. Casellas ve arkadaşlarının [18] çalışmasında da tetragonel tanelerin monolitik kristal yapısına dönüşerek çatlakları kapattığı ve durdurduğu belirtilmektedir. Bu tez çalışmasında Casellas ve arkadaşlarının [18] çalışmasından farklı olarak çatlakların anormal büyümüş tanelerinde etrafını da dolaştığı ve anormal büyümüş tanelerin çatlak tarafından daha çizgisel kesildiği belirlenmiştir.

Şekil 4.29’daki ticari tozla üretilen numunelerin indentasyon izlerine bakıldığında çatlakların düz bir çizgi şeklinde ilerlediği görülmüştür. Bunun sebebi ticari tozun çok ince taneli ve boşluksuz, düzenli bir mikro yapı içermesidir. Çatlak çok küçük ve homojen boyutlu tanelerin sınırlarında düz bir çizgi şeklinde kolaylıkla ilerleyebilmektedir. Atık tozla üretilen numunelerde ise çatlak düz bir çizgi şeklinde değil mikro boyutta virajlar alarak ilerlemektedir. Bunun sebebi çatlağı ilerlemesi sırasında değişik boyutlarda tanelerin etraflarını dolaşması, bu aşamada enerjisini harcamasıdır. Bir diğer husus ise çatlağın aşırı büyümüş tanelerin etrafını dolaşması bazen de bu taneleri keserek ilerlemesidir. Bu aşamalarda çatlağın ilerleme rotasında eğrilip bükülmeler gerçekleşmektedir. Sonuç olarak tokluk artmaktadır.

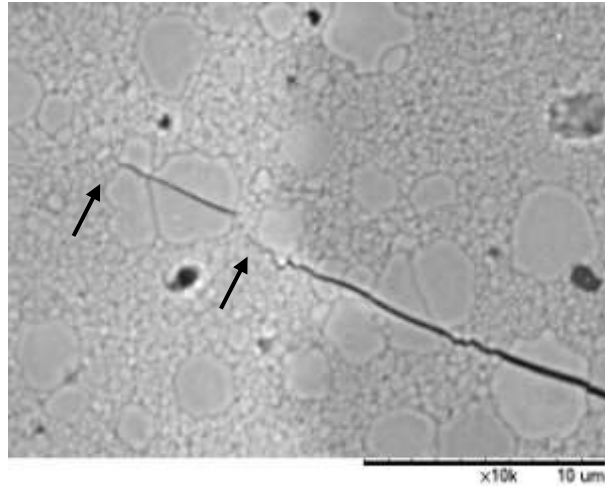


Şekil 4.29 : 1450°C’de sinterlenen parçaların kırılma tokluk ölçümlerinde x200 büyütmede çekilen indentasyon iz resimleri (a) ticari toz, (b) öğütülmüş atık toz ve (c) ticari blok.

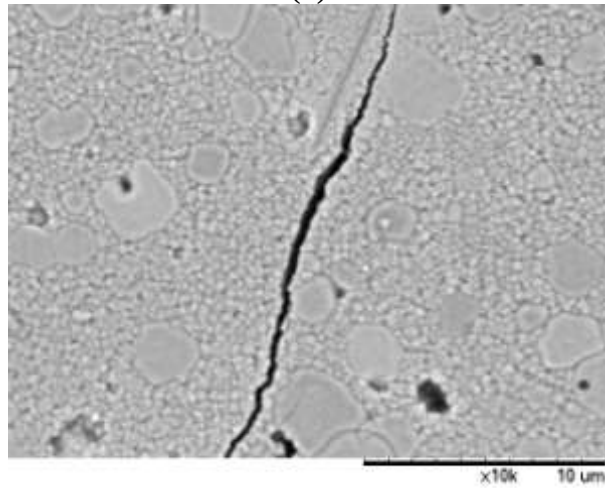
Öğütülmüş Atık tozlardan üretilen numunelerde ,aşırı büyümüş tanelerde, İtriyum oranları Çizelge A.17’de verilmiştir. Aşırı büyümüş tanelerde İtriyum oranı %5-7(% mol (6,5-9)), aşırı büyümüş tanelerin etrafında ise %1-2 (% mol (1,91-2,47)) arasında değişmektedir. Şekil 2.5’teki İtria-Zirkonia iki faz diyagramına bakıldığında %5-7 oranında İtriyum içeren aşırı büyümüş tanelerin daha çok kübik yapıda, bunların etrafındaki İtria açısından fakir (%1-2) tanelerin ise tetragonel kristal yapısında oldukları sonucuna varılmaktadır. Casselas ve arkadaşlarının [18] çalışmasında da anormal büyümüş tanelerin kübik kristal yapısında olduğu bildirilmektedir.



(a)



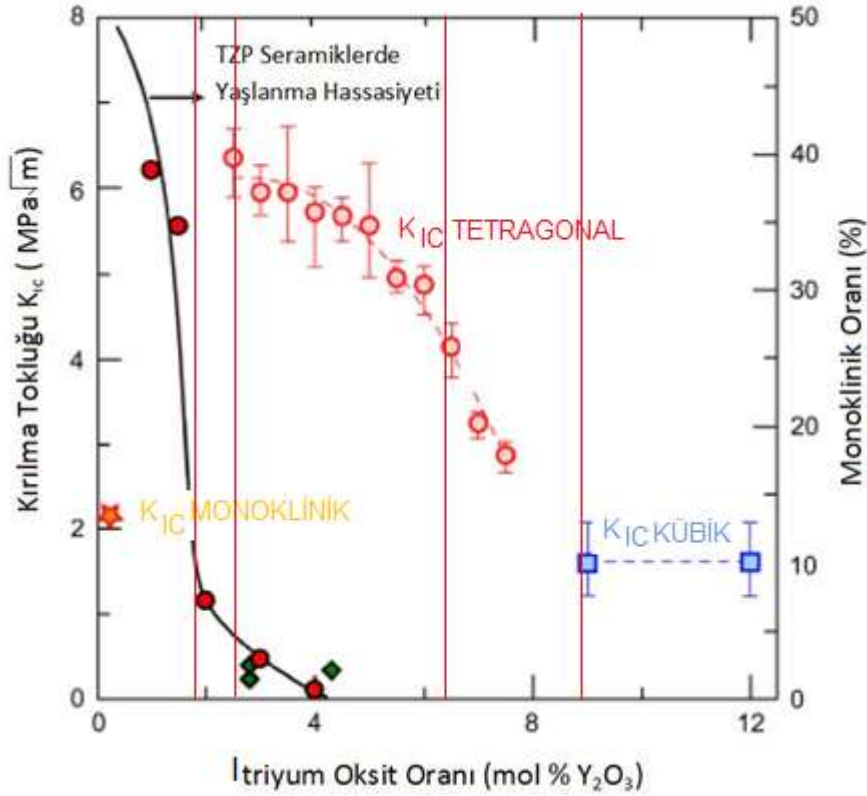
(b)



(c)

Şekil 4.30 : Atık tozlar ile üretilen ve 1450°C’de sinterlenen numunelerde mikroyapının çatlak ilerlemesine etkisi. (b) anormal büyümüş taneleri kesen çatlak. x 10.000 (a,c) Anormal büyümüş tanelerin ve matriksin tane sınırlarından ilerleyen çatlak. x 10.000

Şekil 4.31’de İtiryum oksit oranına bağlı olarak YSZ seramiklerinin kırılma tokluğunun değişim grafiği verilmiştir.



Şekil 4.31 : İtiryum oksit ile stabilize edilmiş Zirkonya seramiklerde İtiryum oranına göre kırılma tokluğunun değişimi [2].

Şekil 4.31’de görüldüğü gibi kübik kristal yapısındaki YSZ’nin kırılma tokluğu 2 MPa√m seviyesinde olup tetragonal kristal yapısındaki YSZ’ye göre oldukça düşüktür. Tetragonal yapıdaki TZP’nin kırılma tokluğu İtiryum oranının artması ile kübik kristal yapısındaki değere kadar düşmektedir. Öğütülmüş atık tozlarla üretilen numunelerin mikro yapısında görülen İtiryum’ca zengin aşırı büyümüş tanelerin kübik kristal yapısında oldukları ve bu tanelerde çatlak ilerlemesinin kolay olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.30b’de aşırı büyümüş tanelerin çatlak tarafından cetvelle çizilmiş gibi doğrusal olarak kesildiği görülmektedir. Büyük tanelerde düşük kırılma tokluğuna sahip kübik kristal yapısının çatlak ilerlemesine önemli bir direnç sağlayamadığı düşünülmektedir. Anormal büyümüş taneler büyürken etraflarındaki bölgelerden İtiryum difüzyonu olduğu ve bu bölgelerin İtiryum’ca fakirleştiği Şekil 4.26b’de görülmektedir. Şekil 4.31’e göre İtiryum oranı düştükçe tetragonal kristal yapısındaki Zirkonyanın kırılma tokluğu artmaktadır. Kübik taneler yapıda kırılma tokluğu düşük bölgeler yaratmasına rağmen bu bölgelerin etrafında kırılma tokluğu

yüksek tetragonel kristal yapıdaki bölgelerle çevrilmişlerdir. Bu bölgelerde yanlarındaki kübik taneler tarafından baskı altında tutulan tetragonel taneler, çatlakları, büyük taneleri kesmesi öncesi ve sonrasında dönüşüm toklaşması ile durdurmaktadır. Şekil 4.30'daki durum Şekil 2.3'de verilen Casselas ve arkadaşlarının [18] çalışması ile uyumludur. Çatlakların büyük tanelerin etrafını dolaştığı durumda ise çatlak yüksek tokluğa sahip tetragonel bölgede yüksek enerji harcayarak ilerlemektedir. Her iki durumda da kırılma tokluğu yükselmektedir. Şekil 4.29b'de sertlik izi etrafındaki çatlakların dalgalı bir yol izlemesinin sebebi de yüksek tokluktaki ve düşük tokluktaki bölgelerden geçerken çatlağın sürekli yön değiştirmesi olduğu düşünülmektedir.

Bu bölümde elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

- Öğütülmüş atık tozdan üretilen numuneler 1540°C'de sinterlendiğinde ticari tozlardan daha düşük tokluk, sertlik ve yoğunluğa sahiptir. Bunun nedeni öğütülmüş atık tozlarla üretilen ve 1540°C'de sinterlenen numunelerde monoklinik yapıda zirkonyum oksitin oluşmasıdır.
- Ticari tozlardan üretilen numunelerde sinter sıcaklığı arttıkça sertlik artış eğilimindedir. Bu artışın yoğunluk artışına bağlı olarak gerçekleştiği düşünülmektedir.
- Öğütülmüş atık tozlarla üretilen numuneler 1450°C-1500°C sinter sıcaklık aralığında, ticari tozlarla üretilen numunelere göre daha düşük sertlik ve yoğunluk fakat daha yüksek kırılma tokluğu göstermektedir. Öğütülmüş atık tozlarla üretilmiş numunelerde daha yüksek kırılma tokluğu görülmesinin sebebi bu numunelerin mikroyapısında İtriyum'ca zengin (%5-7) aşırı büyümüş tanelerin ve bu tanelerin etrafında İtriyum'ca fakir (%1-2) bölgelerin bulunmasıdır. Çatlak iri tanelerin etrafındaki İtriyumca fakir bölgelerde kapanma eğilimidir. Bu durumun tokuluğu arttırdığı düşünülmektedir.
- Atık tozlarla üretilen numunelerin sertlik ve yoğunluklarının ticari tozlarla üretilen numunelere göre daha düşüktür. Yapılan çalışmada atık tozların tekrar kullanılabilmesi için en yüksek mekanik özellikler 1450°C'deki sinter şartlarında öğütülmüş atık tozlarla elde edilmiştir. Ancak bu üstün özelliklere rağmen atık tozlardan presleme ile şekillendirmede yöntemi ile üretimde

zorluklarla karşılaşmıştır. Ticari tozlarla üretilmiş numunelere göre düşük yoğunluk ve sertlik öğütülmüş atık tozların ticari ürün üretiminde kullanımını kısıtlamaktadır.

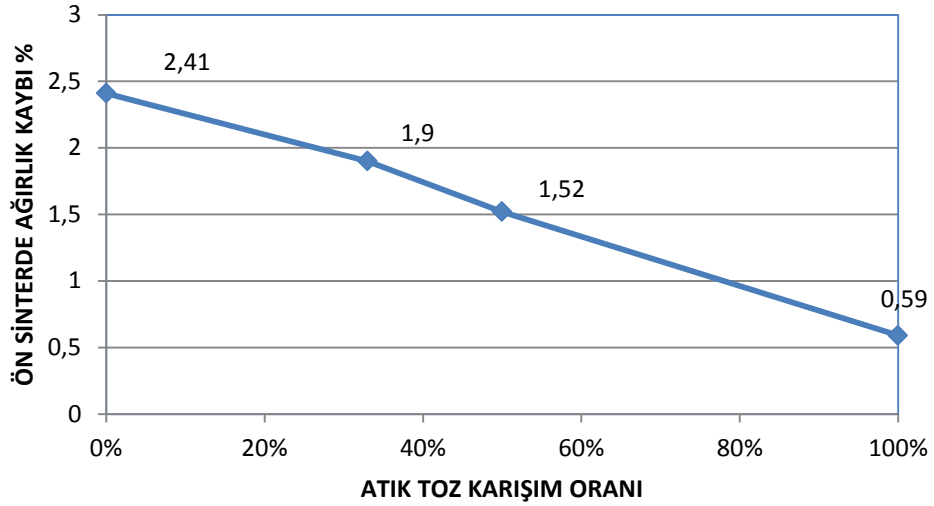
4.4 Ticari Toz –Öğütülmüş Atık Toz Karışım Denemeleri

Sinter şartlarının özellikler üzerine etkisinin belirlenmesi çalışmasında ticari tozların 1450°C’de yapılan sinterlemede, mekanik ve fiziksel özellikler açısından örnek bloklarla aynı, bazı durumlarda daha iyi özellik gösterdikleri görülmüştür. Çalışmalar sonucunda ticari tozlarla tek eksen baskı ve 1000°C ön sinter ve 1450°C sinter işlemi ile bloklardan elde edilen hedef mekanik değerlerin sağlanacağı anlaşılmıştır.

Atıklardan tozlardan üretilen numunelerde ise yoğunluk ve sertlik olarak bloklara yakın değerler elde edilmesine karşın hedef değerlerin altında kalmıştır. Atık tozların baskısında yaşanan zorluklar, atıkların üretimde kullanımı önündeki en büyük engeli oluşturmaktadır. Bu zorlukların yanında atık tozlarla üretilen numunelerde sinter sırasındaki boyutsal azalmaların daha az olması, ticari tozlara ve bloklara göre elde edilen %60 daha yüksek kırılma tokluğu ve maliyet avantajı sebebi ile atık tozlar teknik seramik üretimi için potansiyel oluşturmaktadır.

Ticari tozlar ve öğütülmüş atık tozların üstün özelliklerinin birleştirilmesi amacıyla ticari tozlar ve öğütülmüş atık tozlar %33 ve %50 oranlarında birbiri ile karıştırılarak baskı, ön sinter ve sinter denemeleri yapılmıştır.

1000°C’ yapılan ön sinter denemelerinin sonuçları Ek A Çizelge A.19’da verilmiştir. Ön sinter sırasındaki ticari toza ilave edilen öğütülmüş atık toz karışım oranlarına göre numunelerdeki ağırlık kaybı Şekil 4.32’de görülmektedir. Şekil 4.32’den de görüldüğü gibi ticari tozlarda ağırlık kaybı, öğütülmüş tozlara göre daha yüksektir. Karışımlarda ise ağırlık kaybı karışım oranına göre düşmektedir.



Şekil 4.32 : Ticari toz –öğütülmüş atık toz karışım denemeleri-karışım oranına göre ön sinter sonrası ağırlık kaybının değişimi grafiği.

Ticari tozlar ile daha önce yapılan çalışmada ortalama % 2,6 olan ağırlık kaybı ile yakın bir ağırlık kaybı değeri ölçülmüştür. Öğütülmüş atık tozlarla basılan numunelerde ise ağırlık kaybı %0,32 iken bu denemede %0,59’a çıkmıştır. Oranın yüksek olmasına rağmen değer küçüktür. Sonuçlar daha önce yapılan çalışmalar ile uyumludur.

Ticari tozlar ile basılan numunelerin sertlikleri 62,3 HV₁, öğütülmüş atık toz 60,5 HV₁, %50 karışım ise 68,6 HV₁ olarak ölçülmüştür. Karışım hedef değer olan 65 HV₁ değerini sağlamaktadır. Daha önce yapılan çalışmalarda ticari tozlar ile basılan numunelerde sertlik 66,32 HV₁, öğütülmüş atık toz ile yapılan çalışmalarda 50,8 HV₁ olarak ölçülmüştür. Ölçümler ticari tozlarda yakın çıkmış, öğütülmüş atık tozda ve %50 karışımında ise ön sinterde elde edilmiş en yüksek değerler yakalanmıştır.

Sinter sonrası numunelerden ölçülen değerler Ek A Çizelge A.22’de görülmektedir. Ön sinter ve sinter işlemi görmüş numuneler Şekil 4.33’de görülmektedir.



(a)

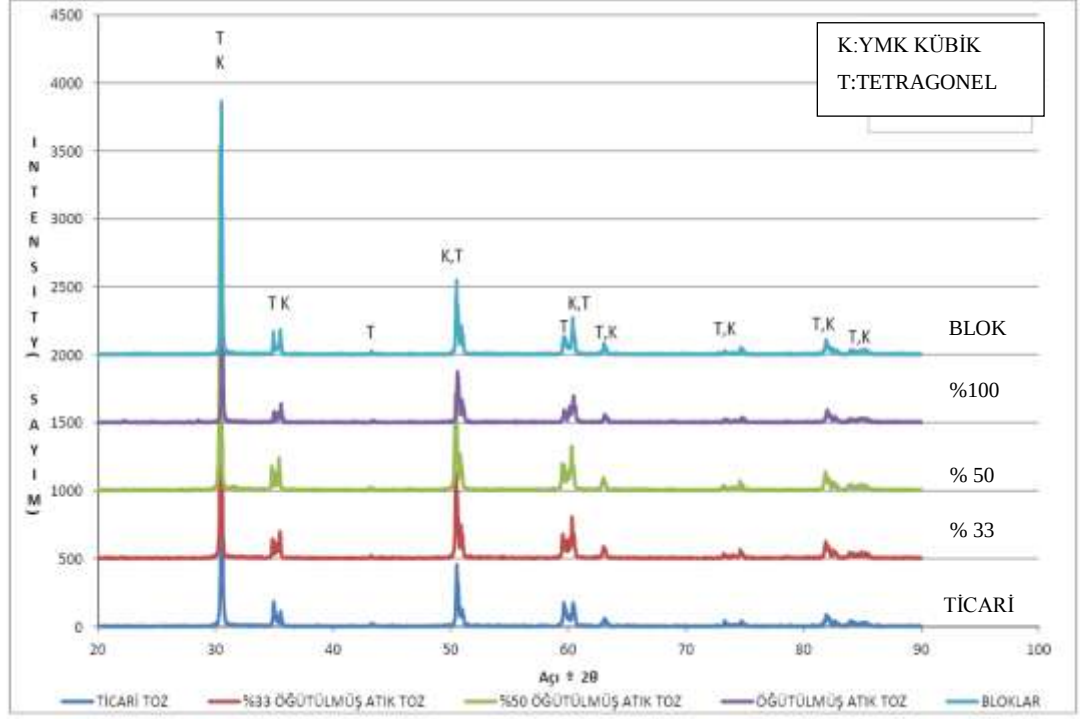


(b)

Şekil 4.33 : Ön sinter ve sinter işlemi görmüş karışım numunelerin ve bloklar toplu fotoğrafı.

Şekil 4.33’de sinterlenen numunelerin renklerinin daha önce 1450°C’de yapılan sinter işleminde öğütülmüş atık toz ve ticari toz ile aynı olduğu görülmektedir. Karışım numunelerinde elenmiş atık tozlarla üretilen numunelerdeki lekelerin olmadığı numunelerin homojen olduğu görülmektedir. Renk olarak bloklar, ticari toz, öğütülmüş atık toz ve karışımlar arasında bir fark olmadığı görülmektedir. Şekil 4.33’de beyaz numuneler ön sinterlenmiş numunelerdir.

Ticari toz ve öğütülmüş atık toz ve %33-%50 karışım oranlarında tozların karıştırılması ile üretilen ve 1450°C sinterlenen numunelerde sinter sonrası oluşan fazlar EK A Çizelge A.23’de görülmektedir. Bu numunelere ait XRD sonuçları Şekil 4.34’de verilmiştir.



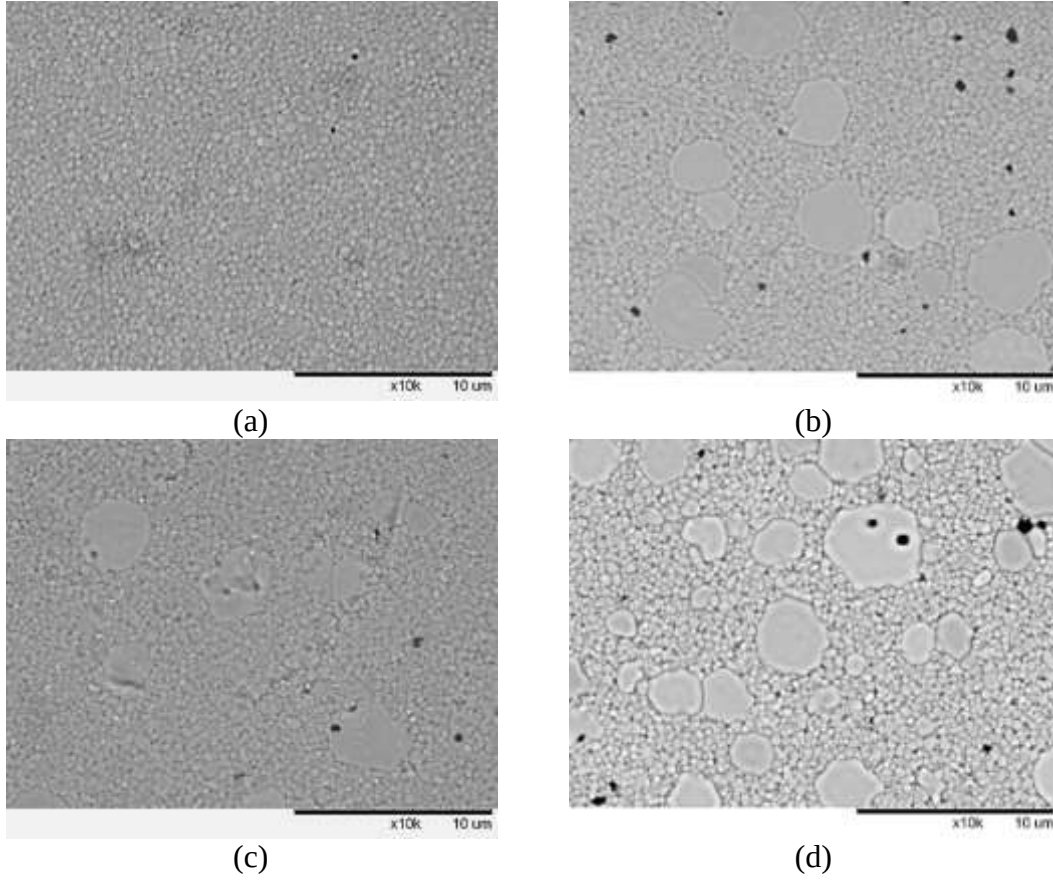
Şekil 4.34 : Ticari ve öğütülmüş atık toz karışım denemeleri 1450°C sinter sonrası XRD sonuçları.

EK A Çizelge A.23 ve Şekil 4.34’de görüldüğü gibi karışımlarda kullanılan ticari ve öğütülmüş atık tozdan üretilen ve 1450°C’de sinterlenen numunelerin daha önce aynı şartlarda üretilen numuneler ile faz yapılarının aynı olduğu belirlenmiştir. Tüm karışım numunelerinin faz yapıları ticari tozun faz yapısı ile aynıdır.

Şekil 4.35’de sinter sonrası termal dağlanmış numunelerin mikroyapıları görülmektedir. Tüm karışım numunelerinde atık tozlarla üretilen numunelerde görülen anormal büyümüş taneler görülmüştür. İnce tanelerin düzeni ise atık toz oranındaki artışa bağlı olarak ticari toz yapısından (düzenli yapıdan) atık toz yapısına (düzensiz toz yapısına) dönmektedir. Diğer bir deyişle, toz karışımında bulunan atık miktarındaki artışla birlikte, mikroyapıda anormal büyümüş tane sayısı da artmaktadır.

Ticari tozlar ile elde edilen yapılan literatürde daha önce elde edilmiş yapılara benzemektedir.

Şekil 4.35’de görüldüğü gibi ticari tozlarda görülen matriksteki düzenli ve çok ince tane yapısının tüm karışımlarda da görülmektedir. Karışım numunelerinin mikroyapısı ticari tozlardaki düzenli ve ince matriks yapısının yanında atık tozlardan üretilen numunelerde görülen anormal büyümüş taneleri de içermektedir.



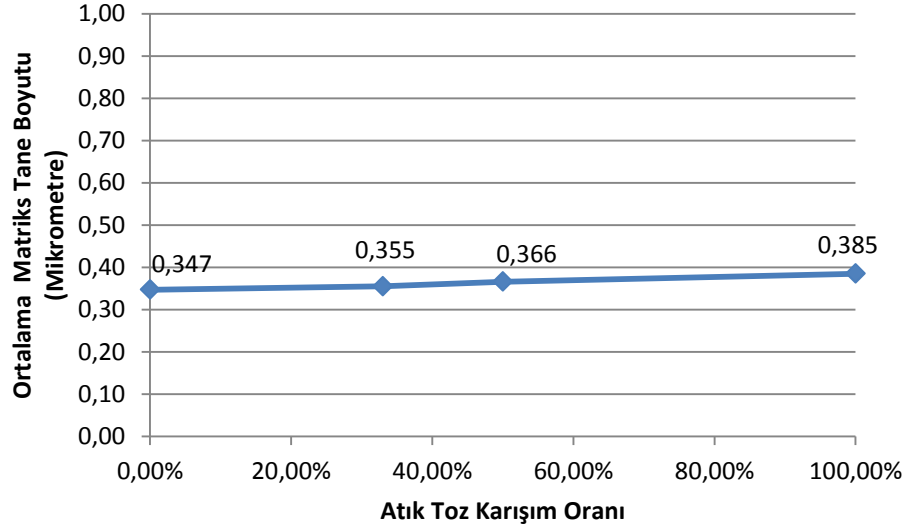
Şekil 4.35 : Ticari toz, öğütülmüş atık toz ve iki tozun karışımları ile üretilen numunelerin 1450°C’de yapılan sinter ve termal dağlama sonrası x10.000 büyütmedeki mikroyapıları (a) %100 ticari toz ile üretilen numuneler, (b) %100 öğütülmüş atık toz ile üretilen numuneler, (c) %33 öğütülmüş atık toz ile üretilen numuneler ve (d) %50 öğütülmüş atık toz ile üretilen numuneler.

Şekil 4.35’de görülen mikroyapılardan ölçülen tane boyutları Ek A Çizelge A.20’de, anormal büyümüş tanelerin yapıdaki oranı ise Ek A Çizelge A.21’de verilmiştir.

Atık toz karışım oranına göre mikro yapıdaki matriks tane boyutu ise 0,347 μm ’den 0,385 μm ’ye artma eğilimindedir (Şekil 4.36). Atık tozlarla üretilen ve ticari tozlarla üretilen numunelerin matriks tane boyutları birbirine çok yakın ve daha önce yapılan denemelerde elde edilen değerlerle aynıdır. Bunu yanında atık tozlarla üretilen numunelerin tane boyutu ticari tozlardan üretilen numunelerden 0,03 μm büyük olup, karışımlarda tane boyutu atık toz karışım oranına bağlı olarak artmaktadır.

Ek A Çizelge A.21’de görüldüğü gibi atık tozlardan üretilen numunelerde ölçümlerin yapıldığı mikroyapı fotoğraflarında anormal büyümüş tanelerin miktoyapıdaki oranı daha önce 1450°C’de yapılan numunelere göre daha düşüktür. Karışım

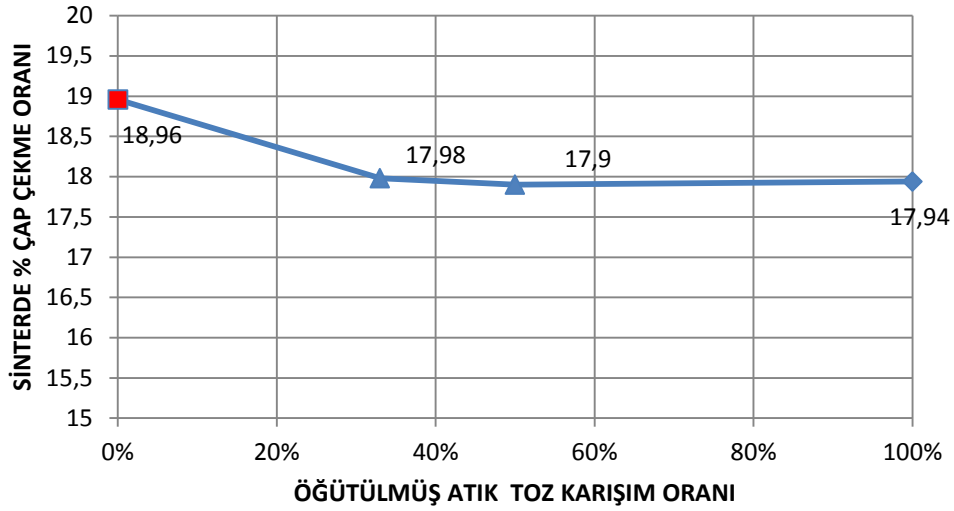
denemelerinde ticari toza atık toz eklenmesi ile anormal büyümüş görülmeye başlanmakta ve atık toz oranına bağlı olarak yapıdaki oranları artmaktadır. % 50 karışım oranında ise anormal büyümüş tanelerin oranı atık tozla üretilen numunelerdeki oranı geçmektedir.



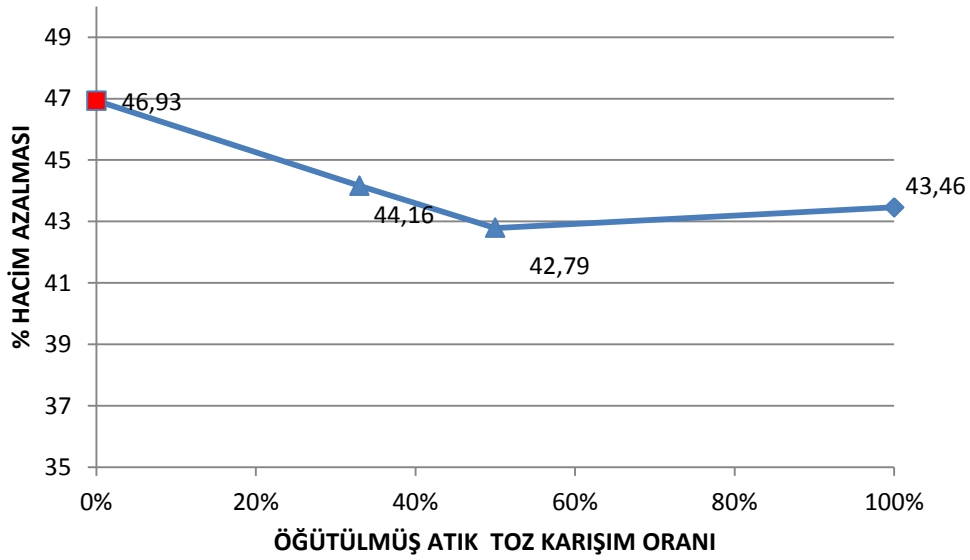
Şekil 4.36 : Atık toz karışım oranına göre matris tane boyutunun değişimi.

Şekil 4.37a’da karışım oranına göre sinter sonrası % çap azalması değişimi grafiği görülmektedir. Ticari tozlardan üretilen numunelerde çap azalması daha önce yapılan denemelerde %20,21 olup bu denemede daha düşük çıkmıştır. Öğütülmüş atık toz ile üretilen numunelerde ise daha önceki denemelerde %16,94 olan %çap azalması bu çalışmada %17,94 olarak ölçülmüştür. Karışımlarda ise öğütülmüş atık toz ile üretilen numunelere yakın sonuçlar elde edilmiştir.

Ticari toz –öğütülmüş atık toz karışım denemeleri-karışım oranına göre sinter sonrası hacim azalması Şekil 4.37b’de görülmektedir. Ticari toz ile üretilen numunelerde daha önceki denemelerde % 49,81 olarak ölçülen hacim azalması daha düşük çıkmıştır. Öğütülmüş atık toz ile üretilen numunelerde ise daha önce % 42,07 olarak ölçülen değer daha yüksek çıkmıştır. Karışımlarda ise atık toz karışım oranına göre hacim azalmasının azaldığı gözlemlenmiştir.



(a)

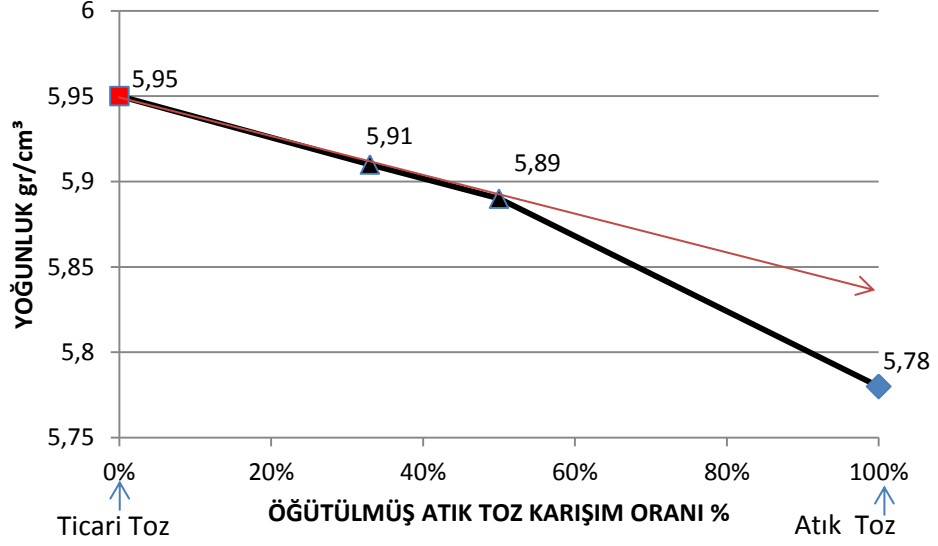


(b)

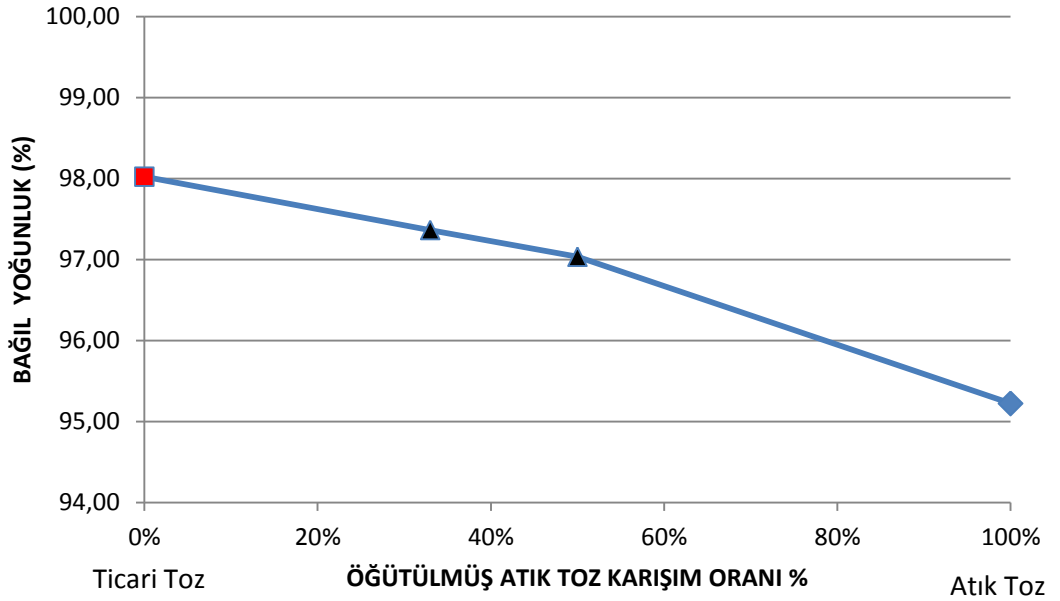
Şekil 4.37 : Ticari toz –öğütülmüş atık toz karışım denemeleri-karışım oranına göre sinter sonrası % çap azalması ve % hacim azalması değişimi grafiği (a) karışım oranına göre sinter sonrası % çap azalması değişimi grafiği ve (b) karışım oranına göre sinter sonrası % hacim azalması değişimi grafiği.

Şekil 4.38’de karışım denemelerinde karışım oranına göre sinter sonrası yoğunluğun değişimi görülmektedir. Ticari toz ile üretilen numunelerin yoğunlukları daha önce aynı şartlarda üretilen numunelerde elde edilen 6,03 gr/cm³ değerine göre daha düşüktür. Öğütülmüş atık toz ile üretilen numunelerin yoğunluğu daha önceki denemelerde elde edilen değerler ile aynı çıkmıştır. Karışımlarda yoğunluktaki azalma aradaki farkın karışım oranı ile çarpılmasında bulunan değerden daha azdır.

Öğütülmüş atık tozların ticari toza eklenmesi beklenenden daha az yoğunlukta düşüş sağlamıştır. Karışımların yoğunluğu hedef yoğunluk değerinden % 2,5 -3 daha düşüktür. Şekil 4.39’da ticari tozlarda bağıl yoğunluk %98 olup atık toz oranının artışı ile %97’ye düşmektedir. Öğütülmüş atık tozlarla üretilen numunelerde ise %95 mertebesindedir.



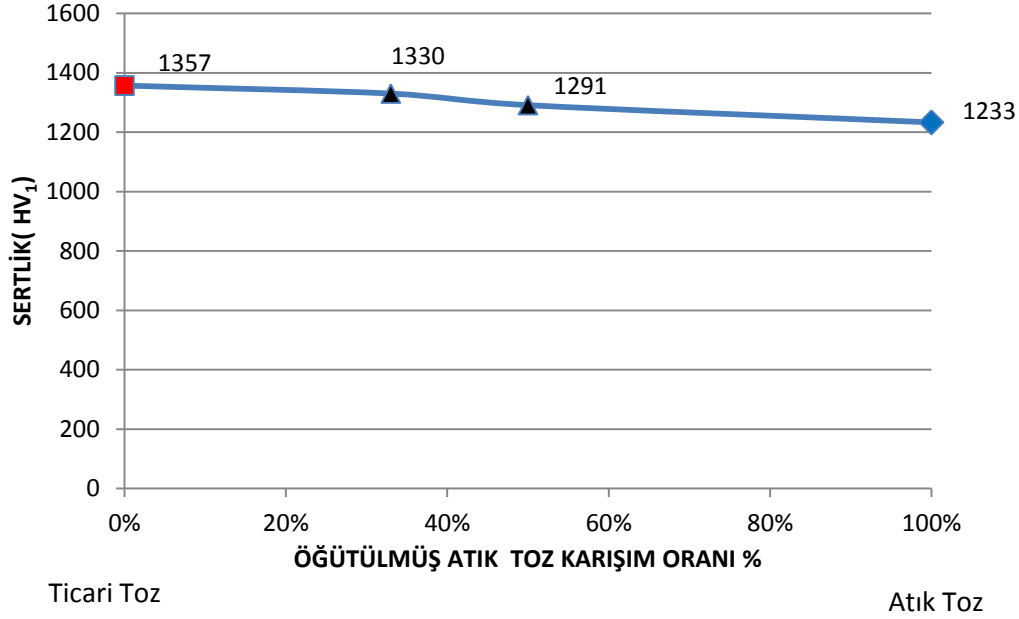
Şekil 4.38 : Ticari toz – öğütülmüş atık toz karışım denemeleri-karışım oranına göre sinter sonrası yoğunluğun değişimi grafiği.



Şekil 4.39 : Ticari toz – öğütülmüş atık toz karışım denemeleri-karışım oranına göre sinter sonrası teorik yoğunluğun değişimi grafiği.

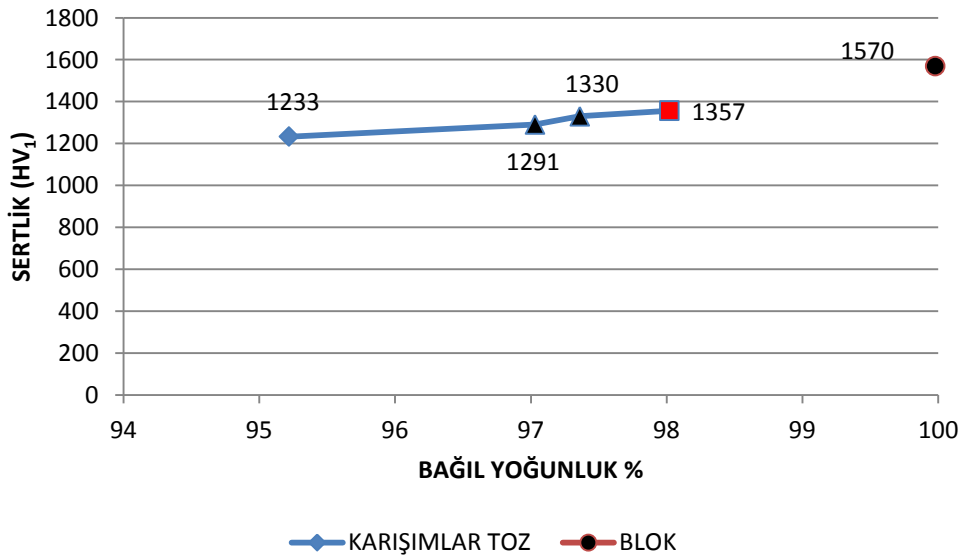
Karışım oranına göre sertlikteki değişim Şekil 4.40’da görülmektedir. Ticari tozlarla ve öğütülmüş atık tozlarla üretilen numunelerde daha önce elde edilenlerden daha

düşük değerler elde edilmiştir. Karışımlarda karışım oranına göre sertlik değişmektedir. Tüm numunelerde sertlik değeri bloklara göre daha düşüktür.



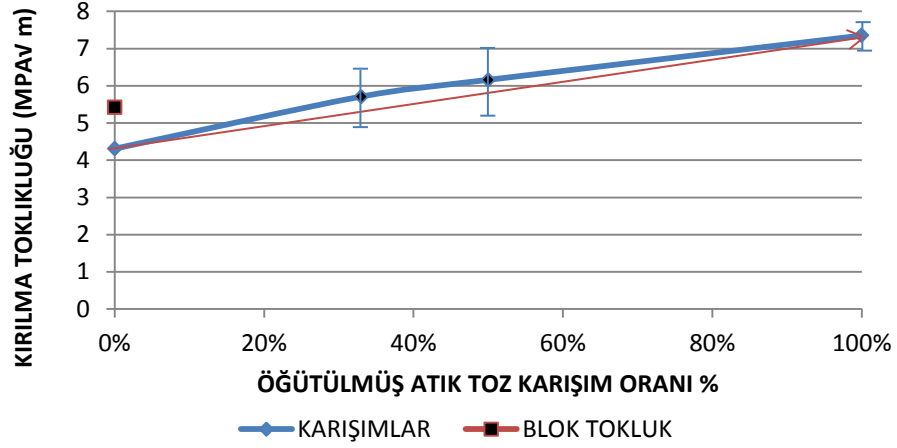
Şekil 4.40 : Ticari toz –öğütülmüş atık toz karışım denemeleri-karışım oranına göre sinter sonrası sertliğin değişimi grafiği.

Şekil 4.41’de yoğunluğa göre sertliğin değişimi görülmektedir. Ticari toza % 50 atık toz karıştırılması yoğunlukta %1 ve sertliği de %5 düşürmüştür. Genel olarak bakıldığında yoğunlukta %3 artış sertlikte %10’luk bir artış sağlamaktadır.



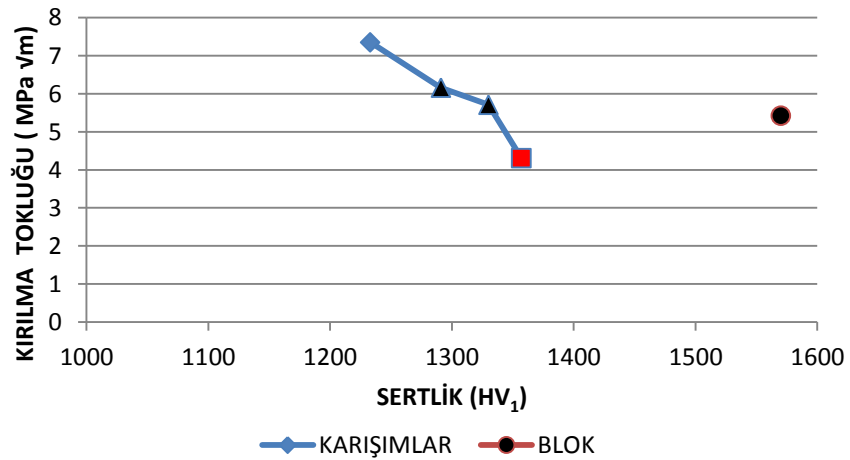
Şekil 4.41 : Ticari toz –öğütülmüş atık toz karışım denemeleri-sertliğin % teorik yoğunluğa göre değişimi.

Şekil 4.42’de kırılma tokluğunun karışım oranına göre değişimi görülmektedir. Karışımlarda %33 atık toz ilavesi kırılma tokluğunu %32, %50 ilave ise %49 kırılma tokluğunu arttırmaktadır. Blokların kırılma tokluğu her iki karışımda da sağlanmaktadır.



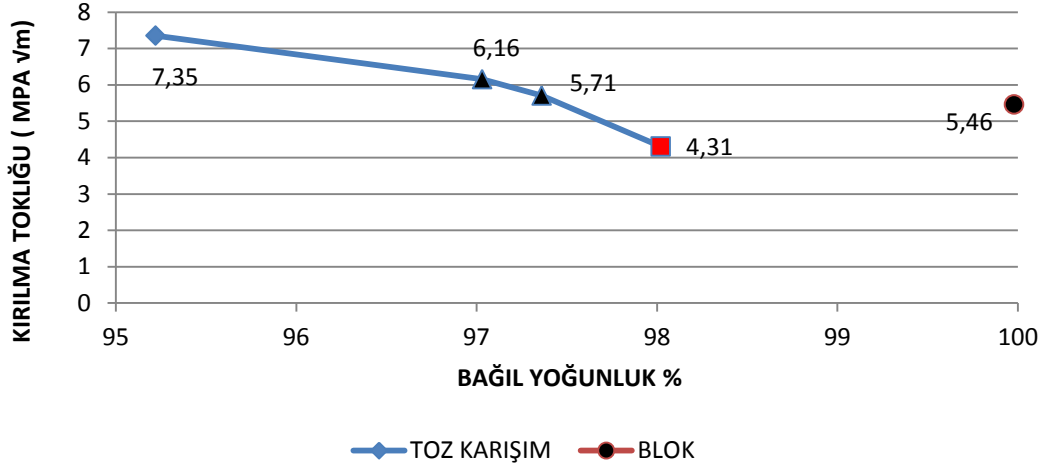
Şekil 4.42 : Ticari toz – öğütülmüş atık toz karışım denemeleri-karışım oranına göre sinter sonrası tokluğun değişimi grafiği.

Şekil 4.43’de kırılma tokluğunun sertliğe göre değişimi Şekil 4.44’de ise kırılma tokluğunun bağıl yoğunluğa göre değişimi görülmektedir. Bu grafiklerden yoğunluk ve sertlik düştükçe kırılma tokluğunun arttığı görülmektedir. Aynı tokluk değerinde bloğun daha yüksek sertlik sergilemesi bloğun üretim yöntemi ile ilgilidir. Bu çalışmada karışım tozlar tek eksenli basma ile, bloklar ise izostatik yöntem ile şekillendirilmiş.



Şekil 4.43 : Ticari toz – öğütülmüş atık toz karışım denemeleri-sinter sonrası kırılma tokluğunun sertliğe göre değişimi grafiği.

Şekil 4.44'den görüldüğü gibi %50 atık toz-ticari toz karışımı ile ticari toza göre %1 daha az yoğunluk, %5 daha az sertlik ve %49 daha yüksek kırılma tokluğu sağlanmaktadır. %50 oranında karışım bloklara göre %3 daha az yoğunluk, %18 daha az sertlik, %13 daha fazla kırılma tokluğu sağlamaktadır. Düşen yoğunluk ile kırılma tokluğunun artması yapıda bulunan porozitenin çatlak durdurma etkisi ile açıklanabilir.



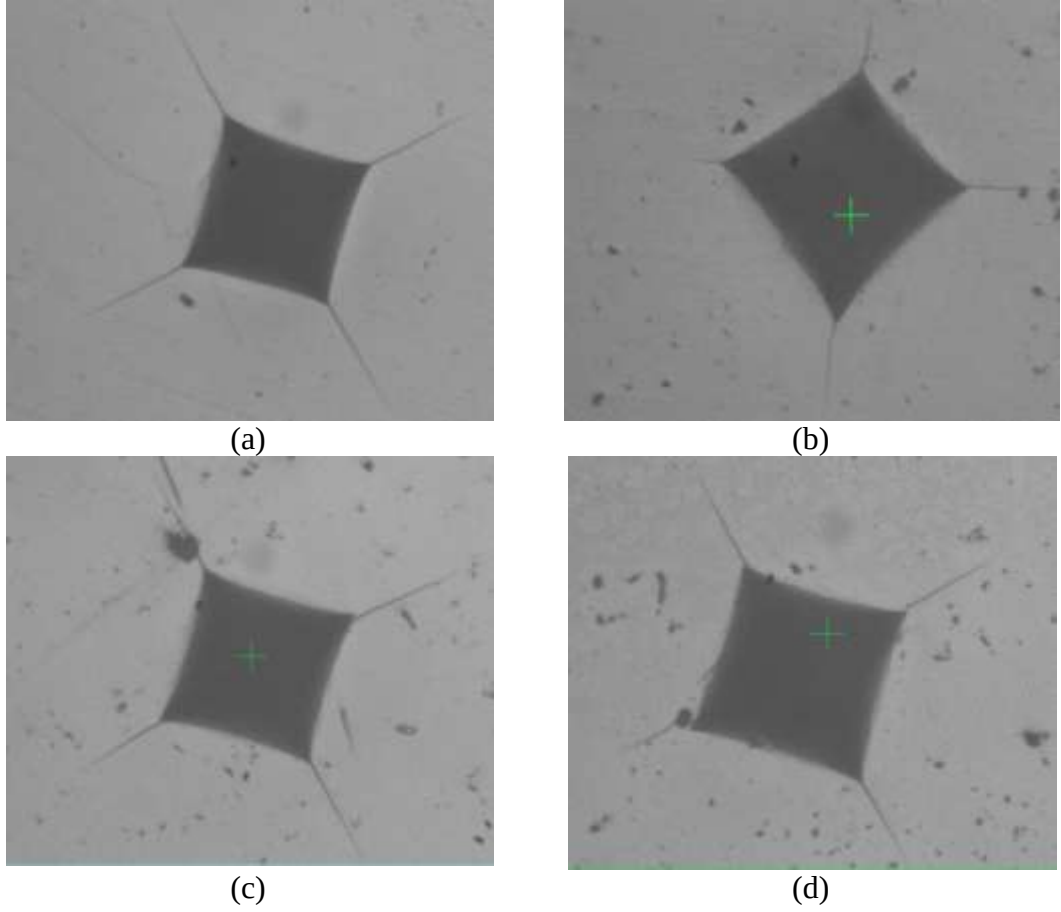
Şekil 4.44 : Ticari toz –öğütülmüş atık toz karışım denemeleri-sinter sonrası kırılma tokluğunun yoğunluğa göre değişimi grafiği.

Şekil 4.45'de indentasyon kırılma tokluğu denemeleri sırasında oluşan izlerin fotoğrafları görülmektedir. Şekil 4.45a'da daha önce ticari tozlarla üretilmiş numunelere benzer olarak çatlak düzgün bir çizgi şeklinde ilerlemiştir. Karışımda öğütülmüş atık toz oranının artışı ile çatlakların doğrusallığında bozulma görülmektedir. Karışımlarda öğütülmüş atık toz oranının artışı ile birlikte mikroyapıdaki aşırı büyümüş tanelerin sayısı artmakta bu da çatlakları rotasından saptırmaktadır.

Aynı şekilde ticari tozların düzenli matris mikroyapısı ve atık tozların anormal büyümüş tanelerini birlikte içermesi sebebi ile karışım numunelerinin tokluğu beklenen değerlerin üzerinde çıkmıştır.

% 50 Ticari toz %50 öğütülmüş atık toz karışımı %97 teorik yoğunluk, 1300 HV₁ sertlik ve 6.16 MPa√m kırılma tokluğu başarılı baskı uygulamaları ile sanayide uygulama alanı bulabilecek bir toz karışımı olarak değerlendirilmektedir. Bu karışımla elde edilen mekanik değerler literatürde ticari Zirkonya esaslı kesici takımlar için belirtilen mekanik değerleri sağlamaktadır. Kesici takım ve işlenebilir

seramik imalatının atık tozların değerlendirilmesi için uygun bir kullanım alanı olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.45 : Karışımlar indentasyon kırılma tokluğu ölçümleri indentasyon izleri. (Büyütme x200 ve sinter sıcaklığı 1450 °C) (a) %100 ticari toz ile üretilen numuneler, (b) %50 öğütülmüş atık toz ile üretilen numuneler, (c) %33 öğütülmüş atık toz ile üretilen numuneler ve (d) %100 öğütülmüş atık toz ile üretilen numuneler.

Bu bölümde elde edilen genel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Farklı oranda karışım içeren numuneler, orijinal tozdan üretilenlere göre farklı yoğunluk sertlik ve kırılma tokluğu sergilemiştir. Genel eğilim olarak, karışımdaki öğütülmüş atık toz miktarının artması yoğunluğu ve sertliği düşürürken, tokluğu arttırmaktadır.
- Presleme başarısı açısından karışım tozlar, öğütülmüş atık tozlardan daha yüksek presleme başarısı göstermiştir. %33 öğütülmüş atık toz içeren karışımların, presleme başarısı ticari tozlar gibidir. Karışımdan üretilen numuneler, ticari tozlar ile üretilen numunelere göre hemen hemen aynı sertliğe fakat daha yüksek kırılma tokluğuna sahiptir. Bu karışımdan üretilen

numune aynı sıcaklıkta sinterlenen atık blok ile karşılaştırıldığında, daha düşük sertlik, daha yüksek kırılma tokluğu sergilemiştir. Bunun nedeni olarak blokların soğuk izostatik presleme yöntemi ile üretilmesidir.

4.5 Nadir Toprak Element Oksitlerinin Zirkonya Seramiklerinin Fiziksel ve Mekanik Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi

Literatürde nadir toprak elementlerinin Zirkonyum dioksidin fiziksel ve mekanik özelliklerine olumlu katkıları hakkında çalışmalar mevcuttur [30,32,45-47]. Nadir toprak elementlerinin oksitleri olan Lantan trioksit ve Seryum dioksidin fiziksel ve mekanik özelliklere etkilerinin incelenmesi amacıyla değişik oranlarda Lantan trioksit ve Seryum dioksit ticari ve öğütülmüş atık toz ile karıştırılarak numuneler üretilmiş ve 1500 °C’de sinterlenmiştir. Numunelere sertlik, yoğunluk, kırılma tokluğu ölçümleri, XRD analizleri ve metalografik incelemeler yapılmıştır.

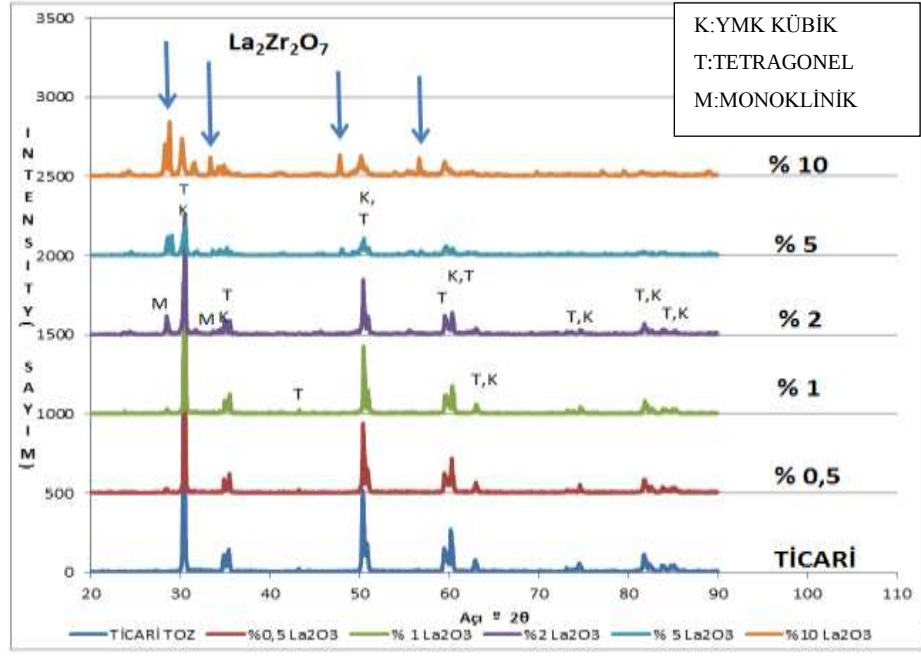
4.5.1 Lantan trioksit ilavesinin fiziksel ve mekanik özelliklere etkisinin incelenmesi

Ticari ve öğütülmüş atık tozlarla üretilen numunelerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla tozlar kuru karıştırıcıda Lantan trioksit (La_2O_3) ile karıştırılmış, baskı ve sinter denemeleri yapılmıştır. Sinter sonrası numunelerden elde edilen sonuçlar Ek A Çizelge A.24’de verilmiştir. Numunelere ön sinter işlemi uygulanmadan 1500°C’de sinter yapılmıştır.

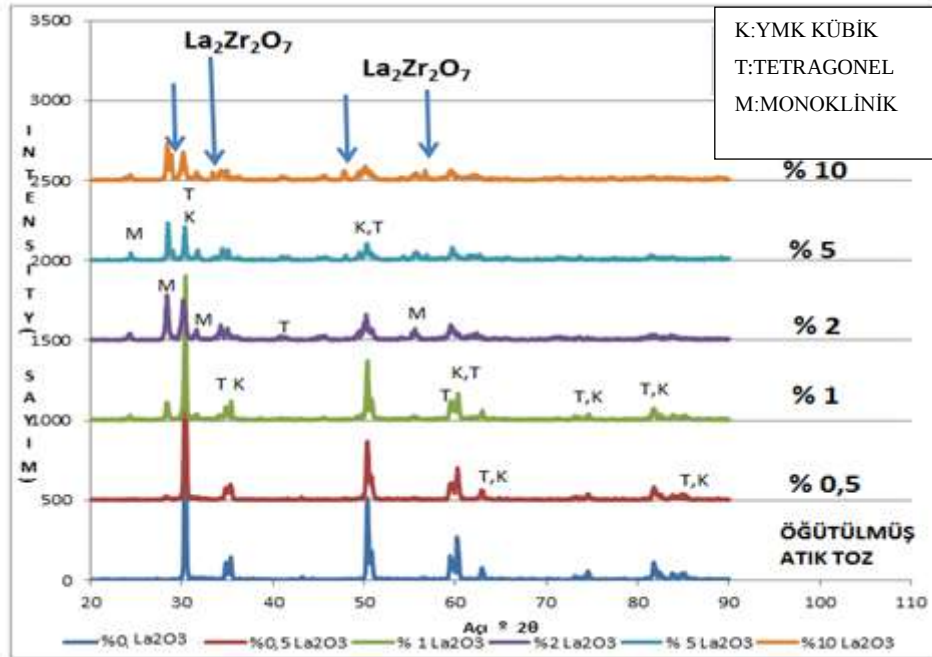
Şekil 4.46a’da sinter işlemi sonrasında ticari toz Lantan trioksit karışımlarında oluşan fazlar, Şekil 4.46b’de ise öğütülmüş atık toz Lantan trioksit karışımlarında oluşan fazlar görülmektedir. Ticari toz ve öğütülmüş atık tozların Lantan trioksit ile yapılan karışımlarında 1500°C sinter işlemi sonrasında yapıda tetragonal Zirkonyum İttriyum oksit, monoklinik kristal yapıda Zirkonyum dioksit, Lantan trioksit ve Lantan Zirkon oksit fazları olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.46’da ticari toz ve öğütülmüş atık toz ile yapılan Lantan trioksit karışımlarında Lantan zirkon oksitlerin %5 Lantan trioksit oranından sonra oluşmaya başladıkları görülmektedir. Şekil 4.46a’da görülen ticari tozdan üretilmiş numunelerin XRD paterni, Şekil 4.22a’daki sıcaklık denemelerinde 1500°C’de elde edilen patern ile benzerdir. Şekil 4.46a’da Şekil 4.22a’dan farklı olarak %1 Lantan trioksit oranından itibaren monoklinik yapıda ZrO_2 fazı görülmeye başlamaktadır.

Lantan trioksit oranındaki artışa bağlı olarak bu faza ait piklerin şiddetleri artmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 4.46 : Ticari ve öğütülmüş atık toz lantan trioksit karışımları sinter sonrası XRD ölçüm sonuçları (a) ticari toz, (b) öğütülmüş atık toz.

Şekil 4.46b'de öğütülmüş atık tozun daha önce elde edilen paternler ile Şekil 4.46a'da ticari tozlarla üretilen numunelerin piklerinin benzer olduğu görülmektedir.

Atık tozlarda da ticari tozlarda olduğu gibi Lantan Zirkonyum oksitler %5 Lantan trioksit oranından sonra oluşmaya başlamaktadır.

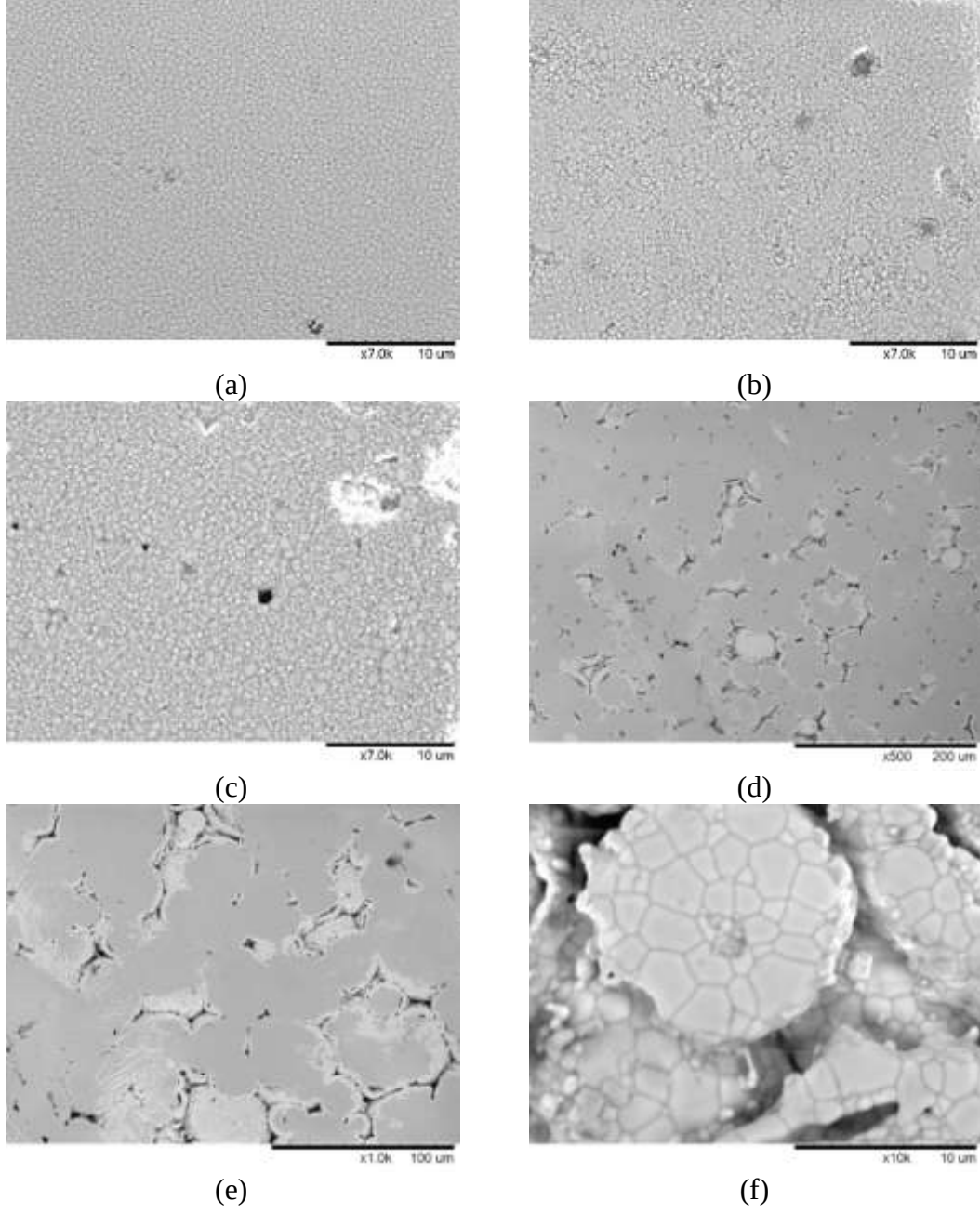
Öğütülmüş atık tozlardan alınan paternlerde, ticari tozlardan farklı olarak monoklinik yapıdaki ZrO_2 'nin %1 Lantan Trioksit oranından itibaren güçlü pikler vermektedir.

Lantan trioksit-ticari toz karışımlarından üretilen numunelerin mikroyapıları Şekil 4.47'da tane boyut ölçümlerine ait sonuçlar ise Ek A.25'de görülmektedir. Şekil 4.47a'da görüldüğü gibi ticari tozda daha önce belirlenen ince taneli ve düzenli yapı mevcuttur. Yapının matriks tane boyutu 0,41 μm olarak ölçülmüştür. Bu değer daha önce 1500°C'de ticari tozlar ile yapılan denemelerde elde edilen 0,53 μm ortalama tane boyutlarından daha düşüktür. 1450°C'de yapılan sinterde elde edilen 0,39 μm ortalama tane boyutlarına yakındır. Lantan trioksit ilavesi ile matriks tane boyutunda %5 Lantan trioksit oranına kadar bir değişme olmadığı, % 5 Lantan trioksit ilavesinde ise ortalama tane boyutunun 0,41'den 0,49'a yükseldiği görülmüştür.

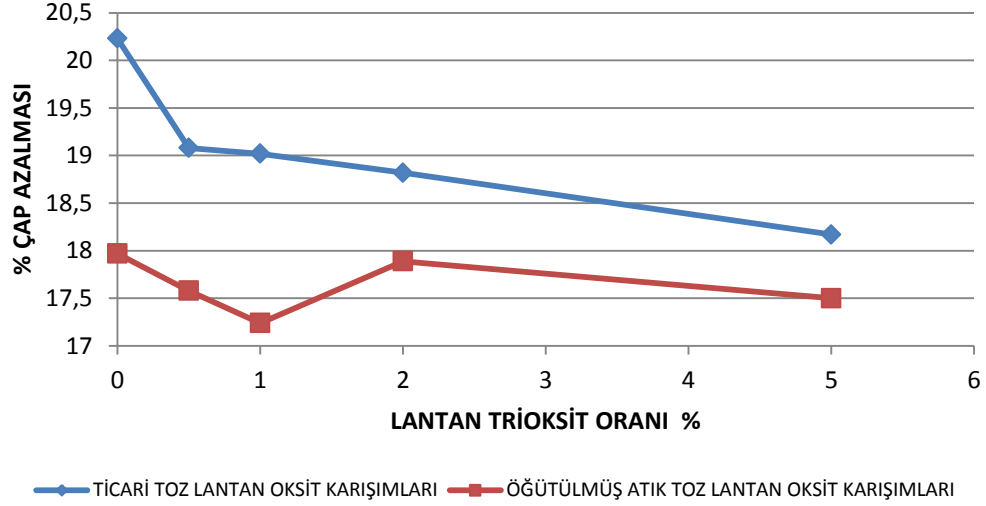
Şekil 4.46b'de %0,5 Lantan trioksit ilavesi ile boşluksuz yapıda bölgesel olarak bozulmalar belirlenmiştir. Boşluksuz yapıda bazı bölgelerde düzensizlikler oluşmaktadır. Ayrıca daha önce atık tozlarda karşılaşılan büyük taneli yapıya benzer yapılara rastlanmıştır. Bu düzensizliklerin sebebi büyük taneler etrafında yoğunlaşan Lantan trioksit olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.47c'de %2 Lantan trioksit ile üretilen numunelerde Lantan trioksit oranının artışına bağlı olarak bölgesel olarak tane büyümesi gözlenmiştir. Bu bölgelerde lantan trioksit oranının yüksek olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.47d-f'de %5 Lantan trioksit içeren ticari tozlarla üretilen numunelerde büyük taneler arasında boşluklar gözlemlenmiştir. Bu boşluklara büyük büyütmede bakıldığında ince taneli yapının kabuk şeklinde büyük taneli bir yapı tarafından sarıldığı görülmüştür. Büyük tanelerin ortalama tane boyutları 1-2 μm arasındadır. Boşlukların çevresindeki taneler bu kabuk şeklindeki yapı ile sarılmıştır. Ayrıca boşlukların içerisinde yine bu büyük taneli yapıda partiküllere rastlanmıştır. Yapılan EDS analizlerinde küçük taneli yapının Zirkonyum, büyük taneli partiküllerin ise Lantan ve Zirkonyum içerdiği belirlenmiştir. %2 Lantan trioksit içeren numunelerde Lantan bulunamamış, % 5 lantan trioksit içeren numunelerde %14 Lantan bulunmuştur (Ek A Çizelge A.26). Okunan Lantan oranı eklenenden yüksek olduğundan Lantan'ın tane sınırlarında yoğunlaştığı düşünülmektedir.

Y.Liu ve arkadaşlarının [31] çalışmasında İtiryum stabilize Zirkonyaya, Lantan trioksit ilavesinin, zirkonyum dioksidin sinterlenmesini ve tane büyümesini zorlaştırdığı belirtilmektedir. Lantan trioksit, Zirkonya tanelerini kaplayarak tane sınırlarında difüzyonu engelleyici bir tabaka oluşturmakta ve sinter sırasında tanelerin birleşmesini zorlaştırmaktadır. Benzer durum Şekil 4.47b’de de gözlemlenmiştir. Daha önce ticari ve atık tozlarla aynı sinter şartlarında yapılan sinterlemelerde tamamen boşluksuz mikro yapılarla karşılaşmışken, Lantan trioksit ilave edilmiş numunelerde Şekil 4.47b’de taneler arasında boşluklar içeren iyi sinterlenmemiş yapı görülmektedir. Tanelerin etrafındaki lantan oksit kabuklar Y.Liu ve arkadaşlarının [37] çalışmasında anlattıkları durumu göstermektedir.

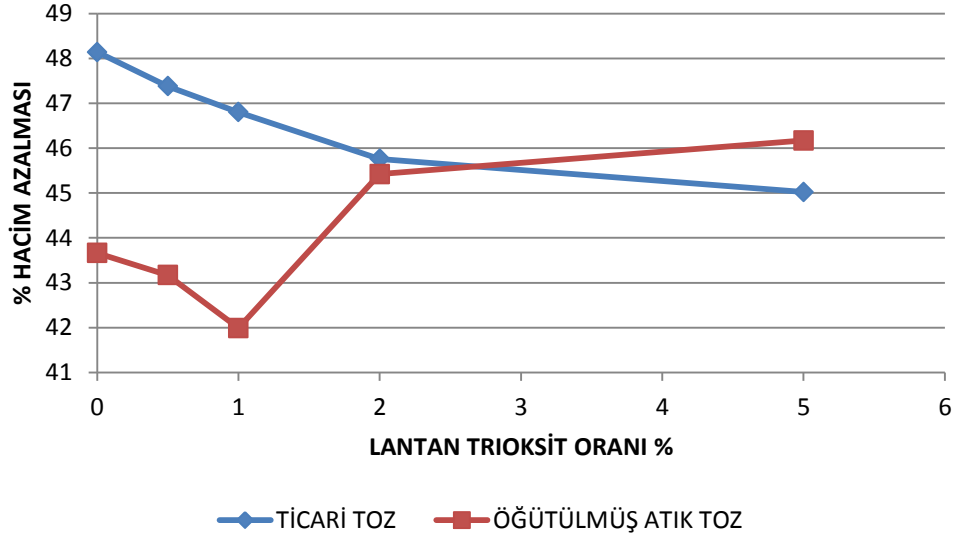
Şekil 4.48’de Lantan trioksit ilavesinin sinter sonrası boyutsal değişimlere etkileri verilmiştir. Şekil 4.48a’da ticari toz ve öğütülmüş atık toza Lantan trioksit ilavesinin % çap azalması üzerine etkileri görülmektedir. Hem ticari toz hem de öğütülmüş atık toz daha önce 1500°C’de yapılan ısıtma işlem denemelerinde elde edilen % çap azalması değerlerine çok yakın değerler elde edilmiştir. Ticari tozlarda Lantan trioksit ilavesinin artması ise % çap azalması azalmakta, % 5 oranında öğütülmüş atık tozun değerine ulaşmaktadır. Öğütülmüş atık tozda ise % çap azalması değerlerinin %17-18 aralığında değişmektedir. Şekil 4.48b’de ticari ve öğütülmüş atık tozlarla yapılan karışımlarda Lantan trioksit oranının % hacim azalmasına etkisi verilmiştir. Ticari tozlarda % çap azalmasında olduğu gibi Lantan trioksit oranı arttıkça % hacim azalması düşmektedir. Öğütülmüş atık tozda ise %1 Lantan trioksit oranına kadar Lantan ilavesi ile % hacim azalması düşmekte sonra hızla artmaktadır.



Şekil 4.47 : Ticari toz Lantan trioksit karışımlarından üretilen numunelerin sinter işlemi ve termal dağlama sonrası mikro yapıları (a)ticari toz ile üretilen numune x7000, (b) %0,5 Lantan trioksit-ticari toz karışımı x7000, (c) %2 Lantan trioksit-ticari toz karışımı x7000, (d) % 5 Lantan trioksit-ticari toz karışımı x500, (e) % 5 Lantan trioksit-ticari toz karışımı x1.000 ve (f) % 5 Lantan trioksit-ticari toz karışımı x10.000.



(a)



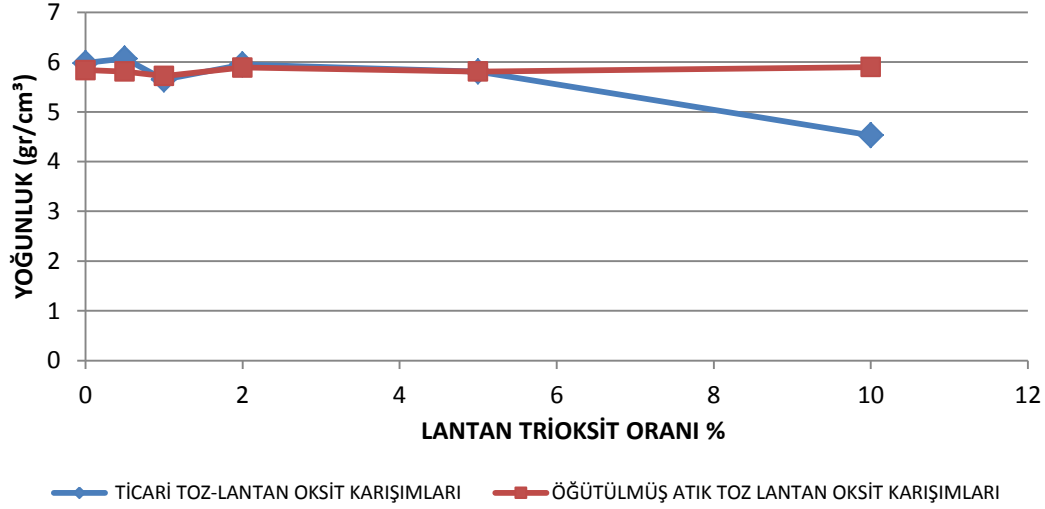
(b)

Şekil 4.48 : Lantan trioksit karışım denemeleri-Lantan trioksit ilavesinin sinter sonrası boyutsal değişimlere etkisi, (a) Lantan oksit oranına göre sinter sonrası % çap azalmasının grafiği ve (b) Lantan trioksit oranına göre sinter sonrası % hacim azalmasının grafiği.

Şekil 4.48a ve Şekil 4.48b’de ticari tozlara Lantan trioksit ilavesi ile % çap azalması ve % hacim azalmasındaki azalmalar, Lantan trioksitin ticari tozları kaplayarak difüzyonu engelleyici bir tabaka oluşturması ve sinterlenmeyi zorlaştırması sebebi ile olduğu düşünülmektedir.

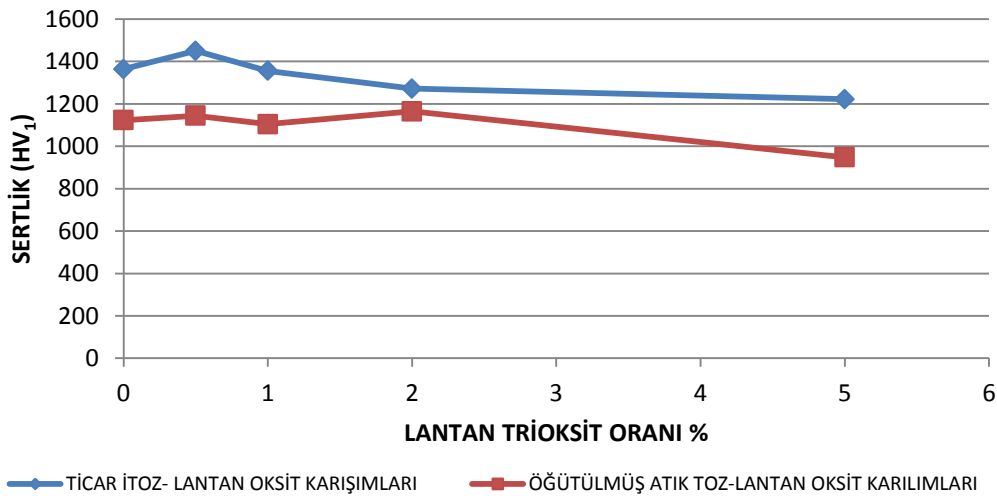
Şekil 4.49’de ticari ve öğütülmüş atık tozla üretilen numunelerde Lantan trioksit ilavesinin yoğunluğa etkisi görülmektedir. Lantan trioksit katılmamış numunelerin yoğunlukları daha önce 1500°C’de yapılan sinterde elde edilen veriler ile uyumludur.

Ticari tozlarda yoğunluk 5,8-6 gr/cm³ arasında değişmektedir. Öğütülmüş atık tozlarda ise 5,7-5,9 gr/cm³ aralığında değişmektedir. Lantan trioksit ilavesinin yoğunluk üzerinde önemli bir etkisi yoktur.



Şekil 4.49 : Lantan trioksit karışım denemeleri-Lantan trioksit oranına göre sinter sonrası yoğunluğun değişimi grafiği.

Şekil 4.50’de ticari ve öğütülmüş atık tozlara Lantan trioksit ilavesinin sertliğe etkisi görülmektedir. Lantan trioksit ilavesi yapılmamış numunelerin sertlikleri daha önce 1500°C’de yapılan denemeler ile benzerdir. Ticari tozlarda %0,5 oranına kadar sertlik artmış, daha sonra Lantan trioksit ilavesi ile sertliğin düşmüştür. Öğütülmüş atık tozda ise %5’e kadar sertlikte büyük değişim sağlamamış, %10 oranında ise sertlik 1000 HV₁’in altına düşmüştür.

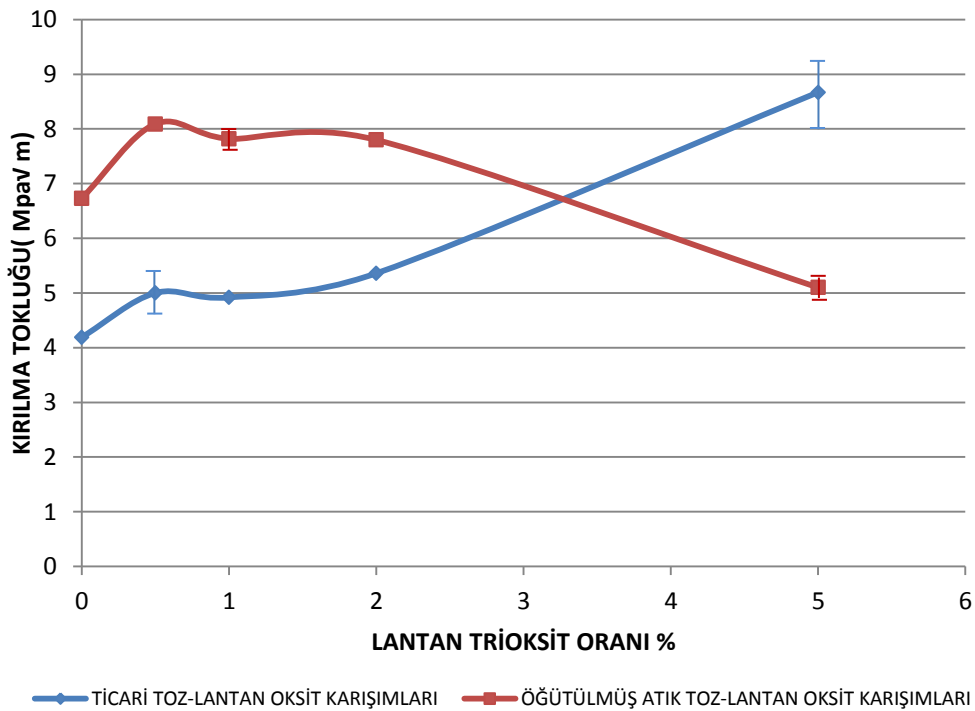


Şekil 4.50 : Lantan oksit karışım denemeleri-lantan oksit oranına göre sinter sonrası sertliğin değişimi grafiği.

Şekil 4.51’de Lantan trioksit oranına bağlı olarak ticari ve öğütülmüş atık tozlarda kırılma tokluğunun değişimi görülmektedir. Ticari tozlarda Lantan trioksit ilavesi %0,5 ve %1 oranlarında bile kırılma tokluğunda %25’lik bir artış sağlamıştır. %5 oranında ilave ise %100’ün üzerinde kırılma tokluğunda artış sağlamıştır.

Ticari tozlara %0,5-1-2 ilavesi tokluk değerini %25 arttırmaktadır. %2’den sonra tane sınırlarında Lantan trioksit zengin faz oluşması ile tokluk hızla artmaktadır. %5 Lantan trioksit içeren numunelerde 9 MPa√m değerine yaklaşmaktadır. Bu değer tüm denemelerde elde edilmiş en yüksek tokluk değeridir. %5 oranında La_2ZrO_7 fazı oluşmaktadır. Tane sınırlarında bulunan fazın bu faz olduğu düşünülmektedir.

Öğütülmüş atık tozlarda ise Lantan trioksit ilavesi %0,5-%2 arasında kırılma tokluğunda %16 artış sağlamıştır. %5’te ise öğütülmüş atık toza göre %24 daha düşük kırılma tokluğu ölçülmüştür. Literatüre bakıldığında 8-9 MPa√m değerlerinin tek eksen presleme ve tek sinter için oldukça yüksek kırılma tokluk değerleri olduğu görülmektedir. Bu değerler isostatik presleme, sıcak presleme gibi yöntemlerle, nano boyutta tozlar kullanılarak elde edilebilmektedir.



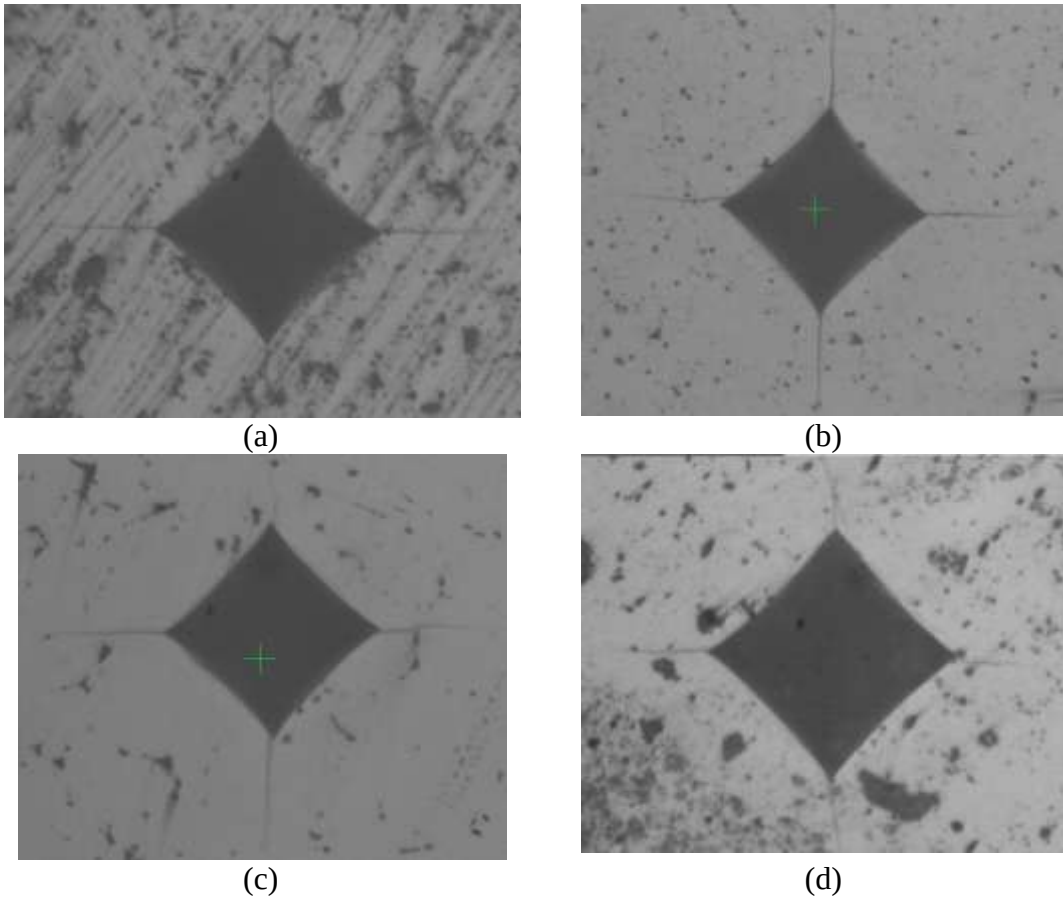
Şekil 4.51 : Lantan trioksit karışım denemeleri-Lantan trioksit oranına göre sinter sonrası kırılma tokluğunun değişimi grafiği.

%2 Lantan trioksit ilavesine kadar atık tozlarda ticari tozlara göre daha yüksek kırılma tokluğu gözlemlenmiştir. %5 Lantan trioksit ilavesinde ticari tozlarda

öğütülmüş atık tozlarla üretilmiş numunelere göre daha yüksek kırılma tokluğu elde edilmiştir.

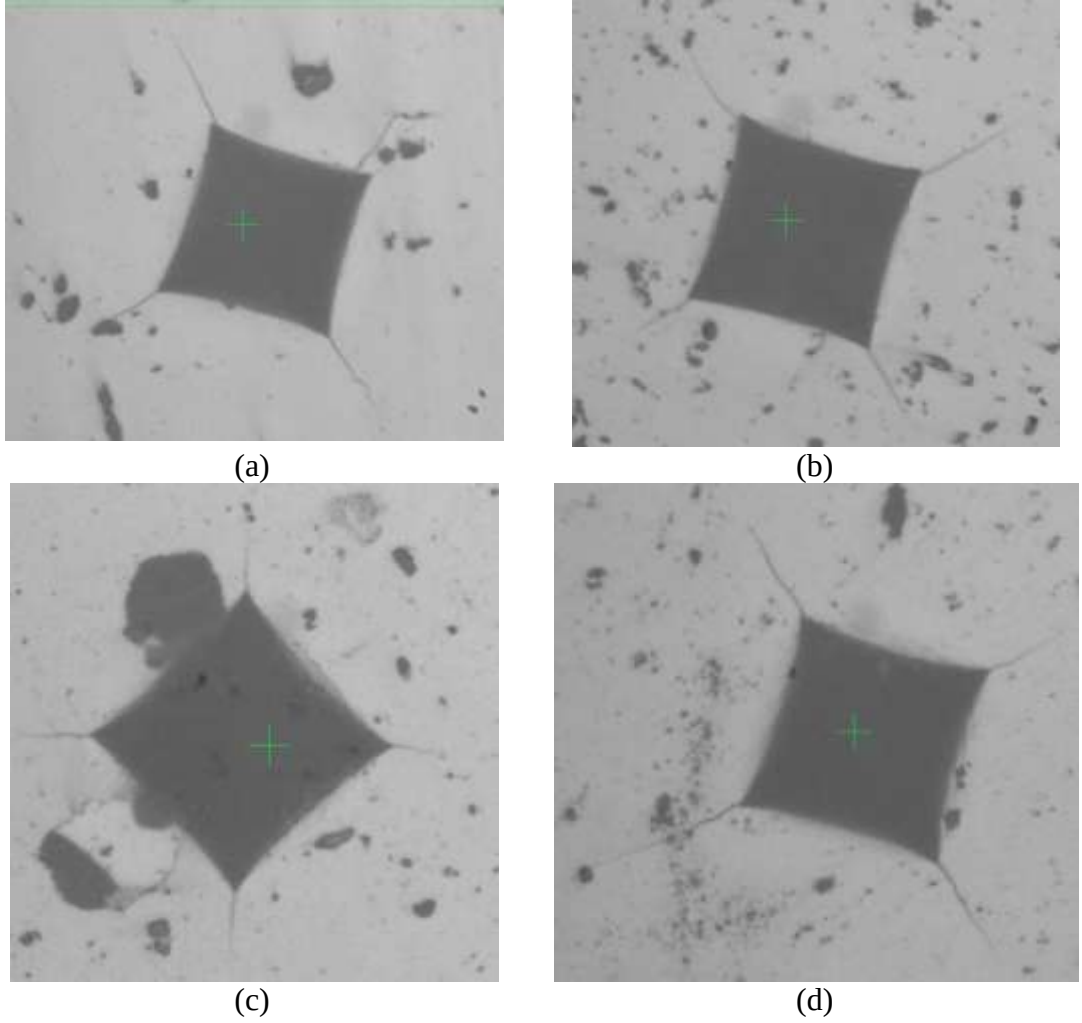
Şekil 4.52’de ticari toz lantan trioksit karışımlarının indentasyon kırılma tokluğu izlerinin görüntüleri verilmiştir. Tüm numunelerde indentasyon çatlaklarının atık tozlarda olduğu gibi düz bir çizgi izlemediği, mikro boyutta kıvrımlar içerdiği görülmüştür. Şekil 4.52d’de %5 Lantan trioksit içeren numunede bu etki diğer numunelere göre daha yüksek olup çatlaklar düz bir çizgi şeklinde değildir.

Şekil 4.53’de öğütülmüş atık toz Lantan trioksit karışımlarının indentasyon kırılma tokluğu izlerinin görüntüleri görülmektedir. Tüm numunelerde indentasyon çatlakları düz bir çizgi şeklinde olmayıp kıvrımlar içermektedir. Bu çatlakların kolay ilerleyemediğini engellerle karşılaşarak devamlı yön değiştirmek zorunda kaldığını göstermektedir.



Şekil 4.52 : Ticari toz Lantan trioksit karışımlarından üretilmiş numuneleri indentasyon kırılma tokluğu iz fotoğrafları (a) %0,5 Lantan trioksit-ticari toz karışımı x200, (b) %1 Lantan trioksit-ticari toz karışımı x200, (c) % 2 Lantan trioksit-ticari toz karışımı x200 ve (d) % 5 Lantan trioksit-ticari toz karışımı x200.

Yüksek oranlarda püskürtmeli kurutucuda kurutularak üretilmiş küre şekilli ticari tozların, Lantan trioksit ile kuru karıştırıcıda karıştırılması sırasında etraflarının Lantan trioksit ile kaplandığı, presleme ve sinter işlemi sonrasında bu partiküllerden oluşan mikroyapıda bu yapının korunduğu, büyük partiküllerin içlerinin çok ince taneli düzenli matriks yapısı olan Zirkonyum dioksitten oluştuğu, tanelerin etrafında ise Lantan trioksit ve ara yüzeyde Lantan'ca zengin lantan zirkon oksit tabakalarının olduğu düşünülmektedir. Bu tabakalar çatlak ilerlemesi sırasında çatlakı durdurmakta veya yönünü değiştirmektedir.



Şekil 4.53 : Ticari toz Lantan trioksit karışımlarından üretilmiş numuneleri indentasyon kırılma tokluğu iz fotoğrafları (a) %0,5 Lantan trioksit- öğütülmüş atık toz karışımı x200, (b) %1 Lantan trioksit- öğütülmüş atık toz karışımı x200, (c) % 2 Lantan trioksit- öğütülmüş atık toz karışımı x200 ve (d) % 5 Lantan trioksit- öğütülmüş atık toz karışımı x200.

Atık tozlarda ise partikül boyutları çok düşük olduğundan Lantan trioksit ile iyi karışma sağlanmıştır. Bu sebeple indentasyon kırılma tokluğu diğer tüm denemelerde

elde edilen değerlerden daha yüksektir. Lantan trioksit oranının %5'e ulaşması ile serbest Lantan oksit partikülleri oluşmaya başladığı için %5 oranında tokluk değeri ticari tozlarla elde edilen değere düşmüştür.

Sonuç olarak sertlik ve kırılma tokluğu değerleri göz önüne alındığında ticari tozlarda %5, öğütülmüş atık tozlarda %1-2 Lantan trioksit ilavesi mekanik özelliklerde iyileşme sağlamaktadır.

4.5.2 Seryum dioksit ilavesinin fiziksel ve mekanik özelliklerine etkisinin incelenmesi

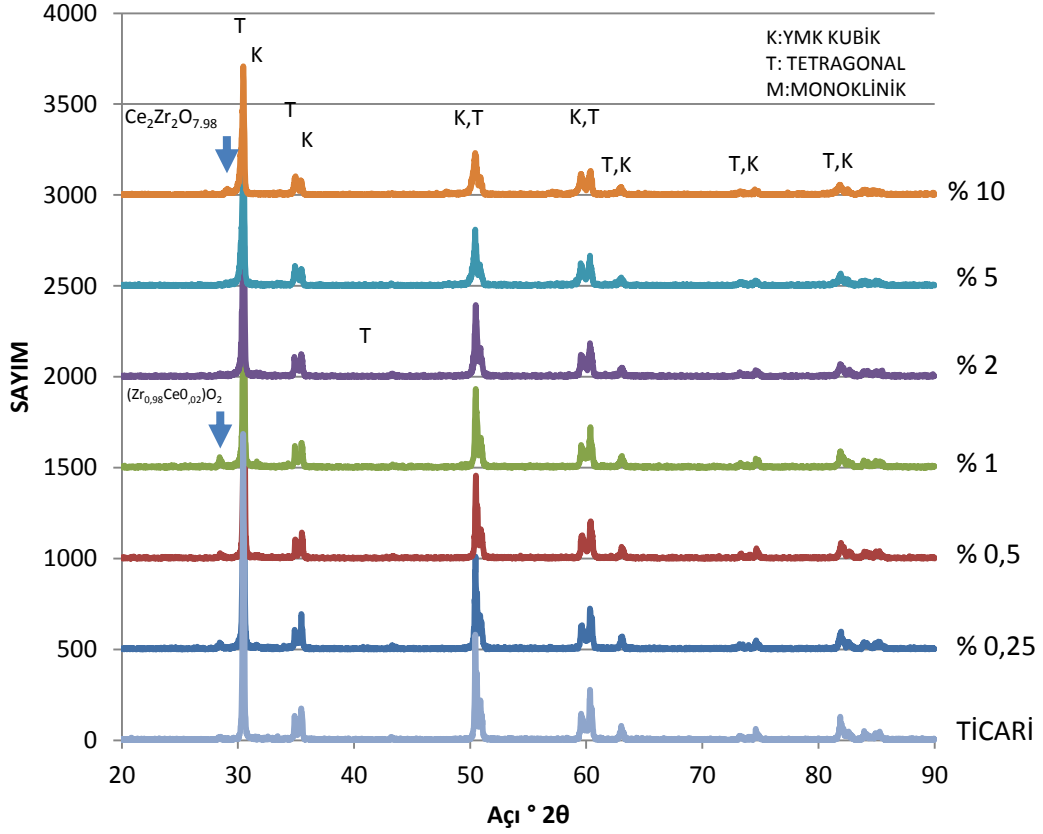
Ticari tozlarla üretilen numunelerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla tozlar kuru karıştırıcıda Seryum Dioksit (CeO_2) ile karıştırılmış, baskı ve sinter denemeleri yapılmıştır. Sinter sonrası numunelerden elde edilen sonuçlar Ek A Çizelge A.27'de verilmiştir. Numunelere ön sinter işlemi uygulanmadan 1450°C 'de sinter yapılmıştır.

Şekil 4.54'de sinter işlemi sonrasında ticari toz seryum dioksit karışımlarında oluşan fazlar, görülmektedir. Ticari tozlar ile üretilen numunelerin XRD pikleri ticari toz atık toz karışım denemelerinde elde edilen pikler ile aynıdır. Seryum oksit ilavesi ticari tozun XRD paternlerinde önemli bir farklılık yaratmamıştır. %0,25-%1 aralığındaki Seryum dioksit ilave edilen numunelerde monoklinik yapıda Zirkonyum Serium Oksit - ($\text{Zr}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}$) O_2 pikleri görülmüştür. %10 Seryum oksit karışımında ise Rombohedral kristal yapıda Seryum Zirkonyum Oksit - ($\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7.98}$) pikleri görülmüştür.

Şekil 4.55'de değişik seryum dioksit oranlarında üretilmiş numunelerin sinter sonrası termal dağlanmış mikro yapıları görülmektedir. Tüm mikro yapılar birbirine benzer olup ticari tozun mikroyapısı olan çok ince taneli, düzenli yapıya sahiptir. %2 ve üzeri Seryum dioksit içeren numunelerde bölgesel olarak büyümüş tanelere rastlanmıştır. Bu tanelerde Seryum dioksit oranının yüksek olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.56'de ticari toza seryum oksit ilavesinin sinter sonrası boyutsal değişimlere etkisi görülmektedir. Hem ticari toz hemde öğütülmüş atık toz daha önce 1450°C 'de yapılan ısıtılma işlem denemelerinde elde edilen % çap azalması değerlerine çok yakın değerler vermiştir. Ticari tozlarda Seryum dioksit ilavesinin artması ise % çap azalmasının azaldığı % 10 oranında öğütülmüş atık tozun değerine ulaşıldığı görülmektedir. Öğütülmüş atık tozda ise %17-18 aralığında değiştiği

gözlemlenmiştir. Seryum dioksit ilavesine bağlı olarak % çap azalmasının düştüğü anlaşılmıştır. Bu değişim Lantan trioksit ile yapılan denemelerle uyumludur.

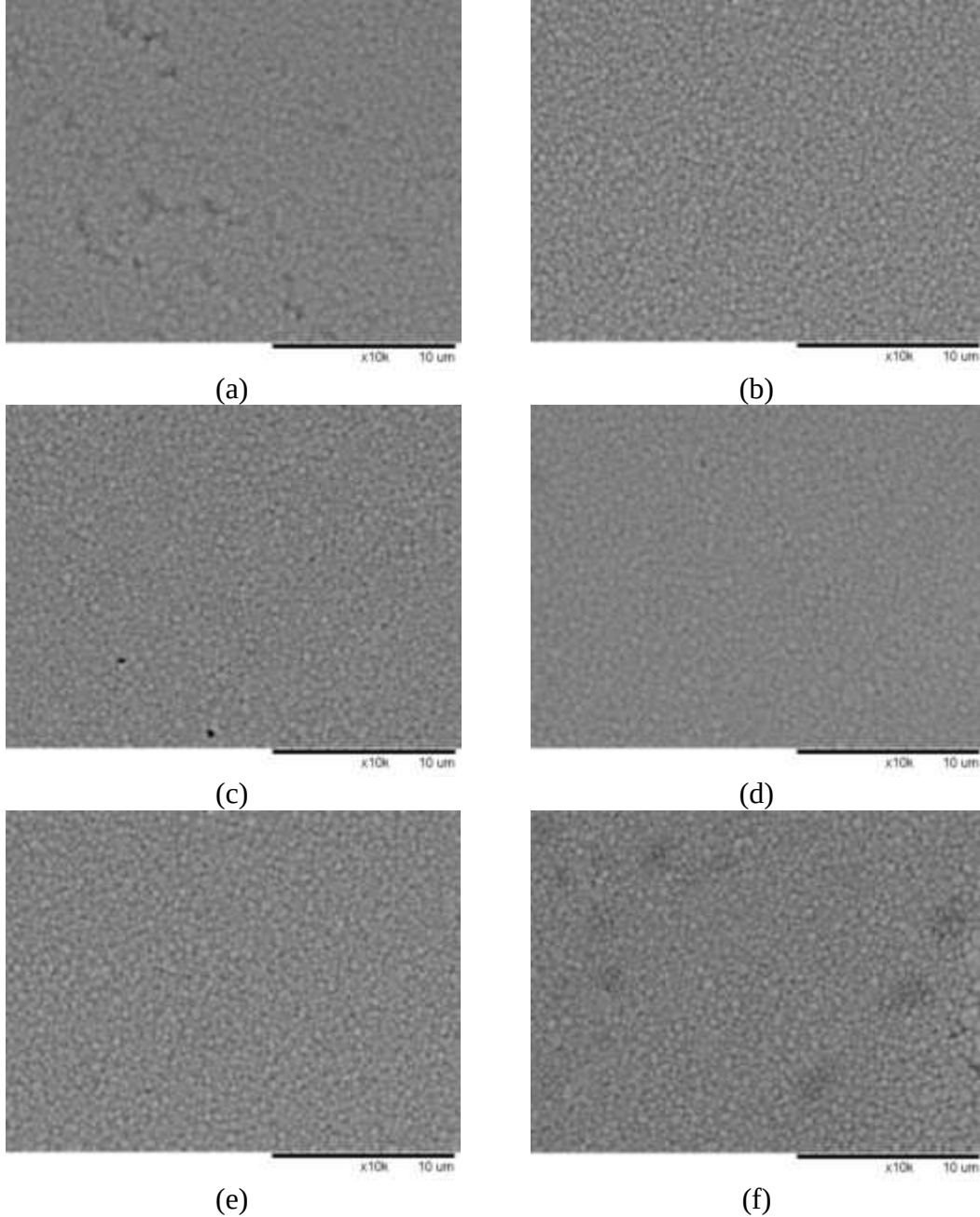


Şekil 4.54 : Seryum oksit-ticari toz karışımlarının sinter sonrası XRD paternleri.

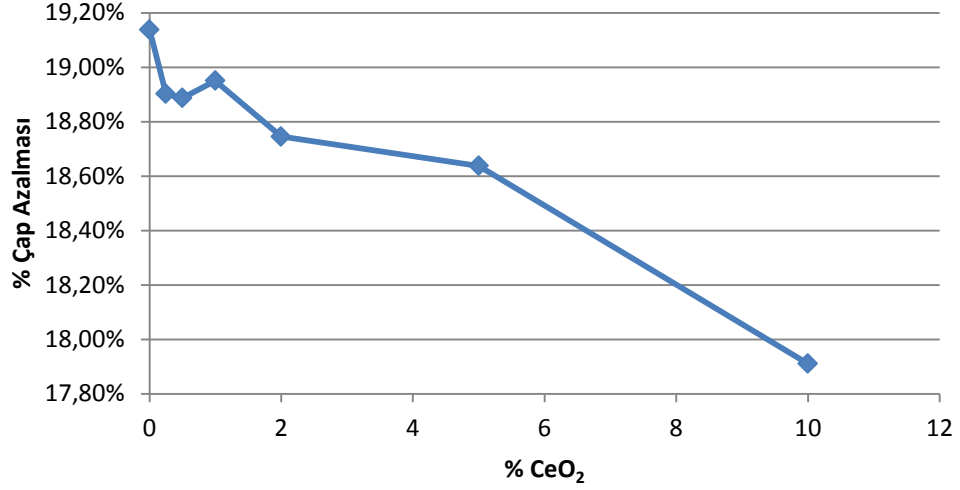
Şekil 4.56’de ticari tozla üretilen numunelerde Seryum dioksit ilavesinin yoğunluğa etkisi verilmiştir. Seryum dioksit katılmamış numunelerin yoğunlukları daha önce 1500°C’de yapılan sinterde elde edilen veriler ile uyumludur. Ticari tozlarda yoğunluk 5,6-6 arasında değişmektedir. Seryum dioksit ilavesinin yoğunluk üzerinde önemli bir etkisi yoktur. %5 Seryum dioksit oranındaki düşük yoğunluğun ölçüm hatası olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.58’de ticari tozlara Seryum dioksit ilavesinin sertliğe etkisi görülmektedir. Seryum dioksit ilavesi yapılmamış numunelerin sertlikleri daha önce ticari tozlarla 1500°C’de yapılan denemelere göre yüksektir. Daha önceki denemelerde 1500°C’de yapılan sinter işleminde 1400 HV₁ sertlik elde edilmişken, bu denemelerde 1500 HV₁ sertlik elde edilmiştir. Ticari tozlarda %0,5 oranına kadar sertlikte, Seryum

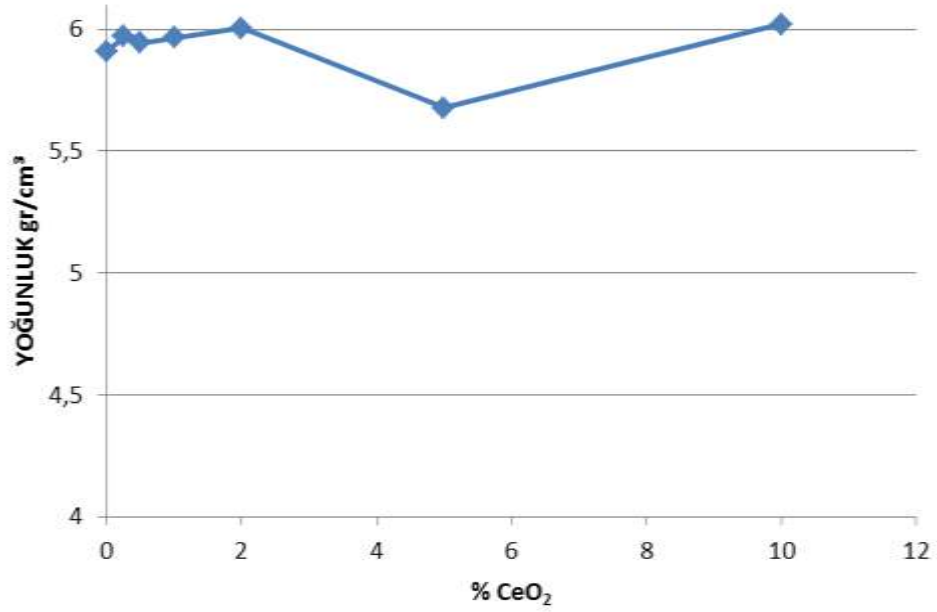
dioksit artışına bağlı olarak artış görülmüştür. %0,5 oranından sonra sertlik Seryum dioksit oranında artışa bağlı olarak düşmüştür. %5 oranından sonra %10 oranında sertlikte yeniden artış gözlemlenmiştir. Seryum dioksit katkılı tüm numunelerde daha önce ticari tozlara 1500°C’de yapılan denemelerde elde edilen sertlik değerlerinden yüksek sertlikler elde edilmiştir. % 0,5 Seryum dioksit oranında elde edilen sertlik tüm çalışmada elde edilen en yüksek sertlik değeri olmuştur.



Şekil 4.55 : Ticari toz Seryum oksit karışımları sinter sonrası x10.000 büyütmedeki termal dağlanmış mikro yapı görüntüleri (a) %0,25 CeO₂ ticari toz karışımı, (b) %0,5 CeO₂ ticari toz karışımı, (c) %1 CeO₂ ticari toz karışımı, (d) %2 CeO₂ ticari toz karışımı, (e) %5 CeO₂ ticari toz karışımı ve (f) %10 CeO₂ ticari toz karışımı.



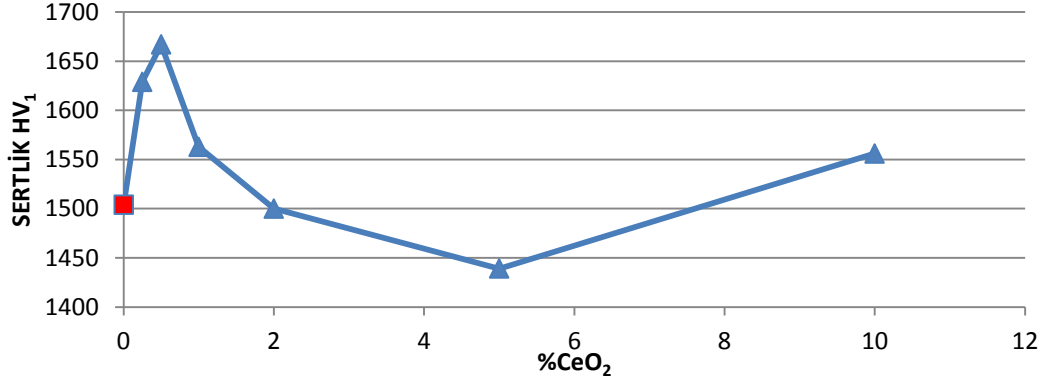
Şekil 4.56 : Seryum oksit karışım denemeleri-Seryum oksit oranına göre sinter sonrası boyutsal değişimler.



Şekil 4.57 : Seryum dioksit karışım denemeleri-Seryum dioksit oranına göre sinter sonrası yoğunluk değişimi grafiği.

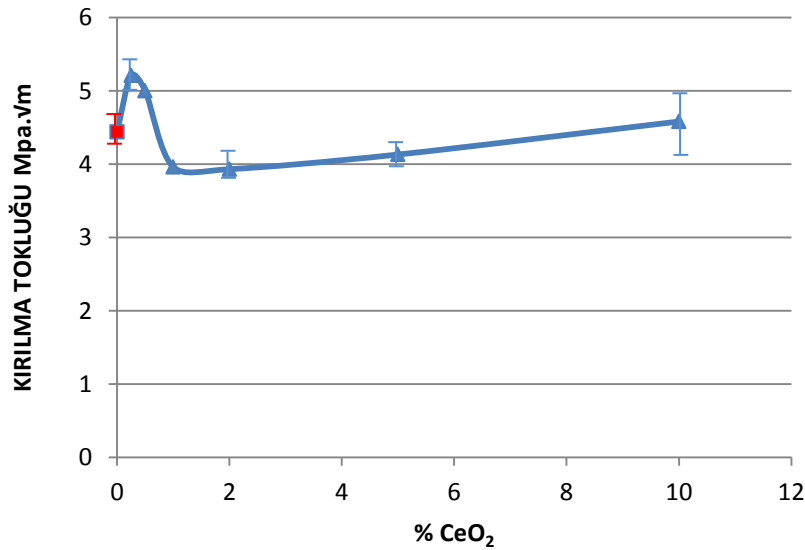
Şekil 4.59’da Seryum dioksit oranına bağlı olarak ticari tozlarla üretilmiş numunelerde sinter sonrası kırılma tokluğunun değişimi görülmektedir. Seryum dioksit ilavesi yapılmamış ticari toz daha önceki 1500°C ısıtış işlemine göre daha yüksek kırılma tokluğu göstermiştir. Ticari tozlarda seryum oksit ilavesi %0,25 ve %0,5 oranlarında kırılma tokluğunda %25’lik bir artış sağlamıştır. %0,5 oranından sonra kırılma tokluğu hızla 4 MPa√m seviyesine düşmüştür. Bu değer ticari tozun kırılma tokluğu değeridir. %1-%10 aralığında kırılma tokluğu Seryum dioksit

ilavesine bağı olarak çok az, doğrusal bir artış göstermiştir. % 0,2-0,5 aralığındaki kırılma tokluğu değeri Lantan trioksit ile yapılan denemelerde bu aralıkta elde edilen değerler ile aynıdır. Fakat Lantan oksit denemelerinde %0,5-%5 aralığında tokluk bu değerde kalırken seryumdioksit denemelerinde %1 oranında kırılma tokluğu hızla 4 MPa $\sqrt{m}$ seviyesine düşmüştür.

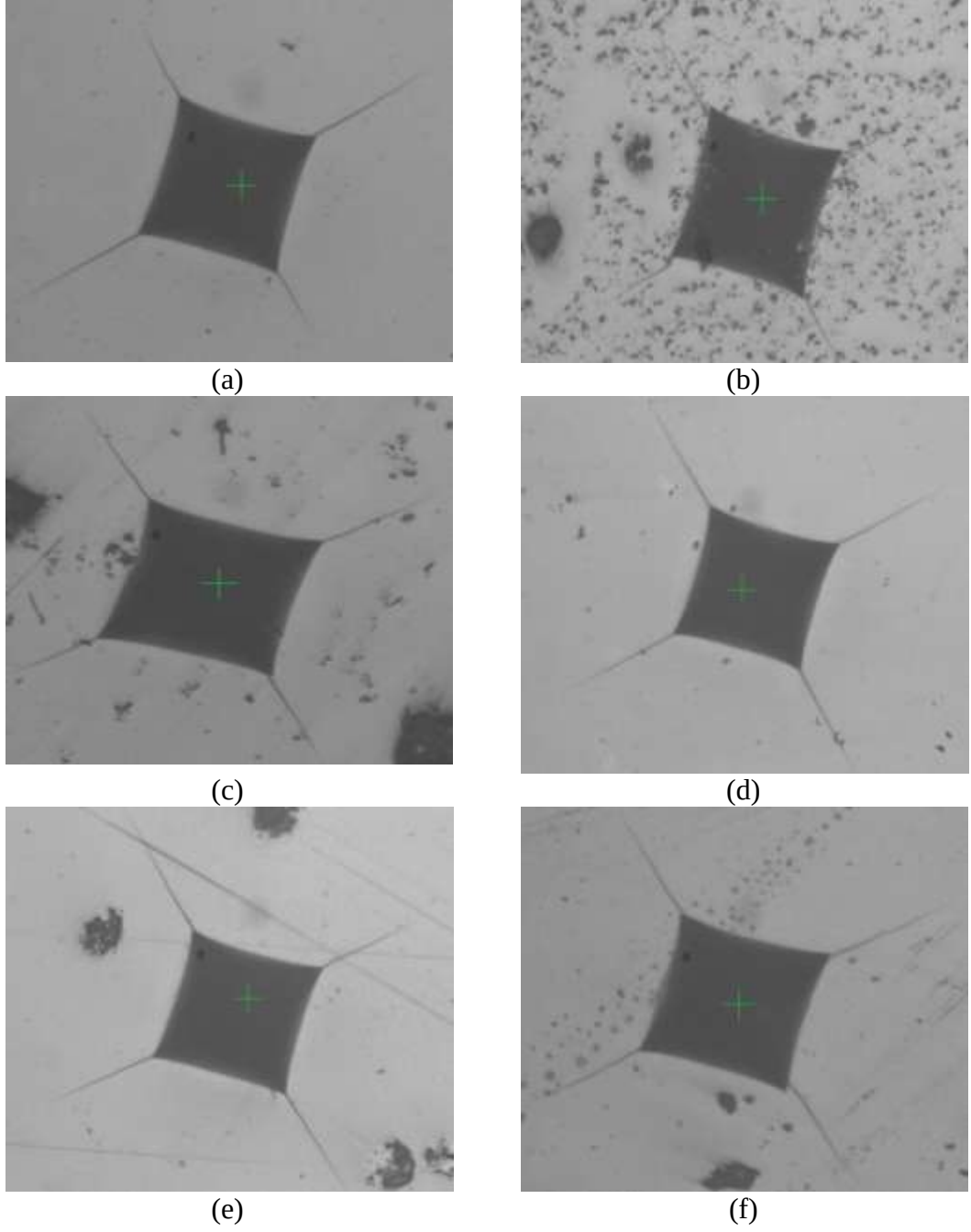


Şekil 4.58 : Seryum oksit karışım denemeleri-Seryum oksit oranına göre sinter sonrası sertlik değişimi grafiği.

Şekil 4.60’da Seryum dioksit ilaveli sinterlenmiş numunelerin kırılma tokluğu deneylerinde oluşan indentasyon izleri görülmektedir. Şekil 4.60’dan görüldüğü gibi izlerde oluşan çatlaklar ticari toz ile yapılan deneylerde elde edilen izlerin çatlaklarına benzemektedir. Çatlaklar doğrusal olarak bir çizgi gibi ilerlemektedir. Çatlakların ilerlemesini durduracak veya yön değiştirecek bir mekanizma bulunmamaktadır.



Şekil 4.59 : Seryum oksit karışım denemeleri-Seryum oksit oranına göre sinter sonrası kırılma tokluğu değişimi grafiği.



Şekil 4.60 : Seryum oksit ticari toz karışımları indentasyon kırılma tokluğu ölçümleri indentasyon izleri X200 (a) ticari toz, (b) %0, 25 CeO_2 ticari toz karışımı, (c) %0,5 CeO_2 ticari toz karışımı, (d) %1 CeO_2 ticari toz karışımı, (e) %2 CeO_2 ticari toz karışımı ve (f) %5 CeO_2 ticari toz karışımı.

Sonuç olarak % 0,25-%0,5 aralığında CeO_2 ilavesi ticari kalite Zirkonyanın sertliği ve kırılma tokluğunda artış sağlamaktadır. % 0,5 CeO_2 ilavesi ile bu tez çalışmasındaki en yüksek sertlik değeri ölçülmüştür. Kırılma tokluğu açısından CeO_2 ilavesi önemli bir kırılma tokluğu artışı sağlamamaktadır.

5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu doktora tezinde dişçilik sektöründe kullanılan ticari zirkonya bloklardan, diş köprü ve kronlarının imalatı sırasında açığa çıkan ve ticari değeri olmayan atık tozların değerlendirilmesine yönelik olarak teknik seramik üretimine uygunluğunun araştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla diş atölyelerinden temin edilen atık tozlar, ticari Zirkonya tozları ve diş yapımında kullanılan ön sinterlenmiş Zirkonya bloklarla sistematik çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1. Tek eksenli presleme tekniği ile (250-300 MPa baskı basıncı aralığında) şekillendirilen ticari İtiryum stabilize zirkonyun dioksit tozlarından, 1000°C’de ön sinterleme ile dişçilik sektöründe kullanılabilecek nitelikte işlenebilir seramik bloklar başarı ile üretilebilir. Ön sinter sonrası yapılan 1500°C’de 2 saat nihai sinterde %100 bağıl yoğunluk elde edilmiştir. Söz konusu nihai sinter sonrasında mikroyapı, tetragonel ve kübik Zirkonyum dioksitten oluşmakta olup, ortalama 1390 HV sertliğe ve ortalama 5 MPa $\sqrt{m}$ kırılma tokluğuna sahiptir.

2. Diş protez üretiminde kullanılan ön sinterlenmiş Zirkonya blokların işlenmesi sırasında açığa çıkan tozlar, çok geniş partikül boyut aralığına sahiptir. Bu tozlardan gerek mevcut partikül boyutlarında ve gerekse de farklı partikül boyutlarına eleme sonrasında tek eksenli preste düzgün ürün elde etme başarısı düşüktür. Söz konusu atık tozların planet tipi değirmende Zirkonya bilya ile 8 saat öğütülmesiyle partikül boyutunun 0,6 μm altına indirilmesi tozların tek eksenli presleme başarısını artırmıştır.

3. Tek eksenli preste şekillendirilen ve 1000°C’de ön sinterlenen öğütülmüş atık tozlardan üretilen numunelerde, en yüksek bağıl yoğunluk %95 düzeyinde 1450°C’de 4 saat ve 1500°C’de sinter sonrasında elde edilmiştir. Her iki sıcaklıkta sinterleme sonrasında numunelerde 1300 HV ortalama sertlik elde edilmiştir. Sinter sıcaklığının 1450°C’den 1500°C’ye arttırılması, kırılma tokluğunun 7 MPa $\sqrt{m}$ ’den, 6 MPa $\sqrt{m}$ mertebesine düşmesine sebep olmuştur.

4. Atık tozlardan üretilen numunelerin 1450°C’de 4 saat sinterlenmesi sonucunda mikroyapı tetragonel ve kübik Zirkonya kristaller içeren ince matriks taneleri (0,3-0,5 µm boyutunda) ve anormal büyümüş tanelerden (3-5 µm) oluşmaktadır. Anormal büyümüş tanelerin hacim oranı %30-40 düzeyinde olup %5-7 İtiryum içermektedir. Anormal büyümüş taneler İtiryum’ca fakir bir zon ile çevrelenmiş durumdadır. İnce tanelere sahip matrikste ise İtiryum oranı %1-2 mertebesindedir.

5. Atık tozlardan 1450°C’de 4 saat sinterlenerek üretilen numuneler, ticari tozdan 1500°C’de 2 saat sinterlenerek üretilen numunelerden yaklaşık % 10 oranında daha düşük sertliğe fakat yaklaşık %60 oranında daha yüksek kırılma tokluğuna sahiptir. Atık tozlardan üretilen numunelerin daha düşük sertliğe sahip olması, mikroyapıda aşırı büyümüş tanelerin bulunmasından, yüksek kırılma tokluğu ise anormal büyümüş tanelerin çevreleyen İtiryum’ca fakir zonda çatlakların kapanma eğiliminde olmasından kaynaklanmaktadır.

6. Piyasada ön sinterlenmiş durumda temin edilen ticari Zirkonya bloklar 65 HV ortalama sertliğe olup, öğütülmüş atık tozlarla ön sinterleme sonrası bu sertlik değerine ulaşamamıştır. Söz konusu 65 HV’lık sertlik değerine %50 ticari toz ve %50 öğütülmüş atık toz karışımından üretilen ön sinterlenmiş numunelerde ulaşılmıştır.

7. %50 ticari toz- %50 öğütülmüş atık toz karışımı ile üretilen numunelerin, 1450°C’de 4 saat sinterlenmesi sonrasında %97 bağıl yoğunluk, ortalama 1291 HV sertlik ve ortalama 6,2 Mpa $\sqrt{m}$ kırılma tokluğu değeri elde edilmiştir. Bu toz karışımı ile üretilen numuneler, sinterlenmiş durumda, ticari tozlardan üretilen numunelere nazaran yaklaşık %5 daha düşük sertliğe ve yaklaşık %50 daha yüksek kırılma tokluğuna sahiptir. Söz konusu toz karışımında üretilen numuneler öğütülmüş atık tozlardan üretilen numunelere kıyasla yaklaşık %5 daha yüksek sertlik ve yaklaşık %15 daha düşük kırılma tokluğu sergilemiştir.

8. Toprak alkali element oksitleri olarak Lantan trioksit ve Seryum dioksitin belirli oranlarda Zirkonya ilavesi mekanik özellikleri olumlu yönde etkilemektedir. %0,25-%0,5 Seryum dioksit ilavesi ticari tozlardan üretilen numunelerin sinter sonrası sertlik ve tokluğunda gelişme sağlamıştır. Ticari toza %5’e kadar Lantan oksit ilavesi sertliği kayda değer mertebede değişmeksizin kırılma tokluğunda önemli artış

sağlamıştır. Öğütülmüş atık tozlara ise %2'ye kadar Lantan trioksit ilavesi tokluğu artırma açısından yeterlidir.

Bu doktora çalışma kapsamında yapılan test ve analizlerden elde edilen bulgular; mekanik özellikler (sertlik ve kırılma tokluğu) açısından %50 öğütülmüş atık toz ve %50 ticari toz karışımının işlenebilir teknik seramik üretiminde kullanılabileceğini ve mekanik özelliklerinin Seryum dioksit ve Lantan trioksit gibi toprak alkali oksitleri ilavesi ile daha da geliştirilebileceğini göstermiştir. %50 öğütülmüş atık toz-%50 ticari toz karışımına %0,5'e kadar Seryum dioksitin ve %2'ye kadar Lantan trioksitin ilave edilmek suretiyle yapılacak sistematik çalışmaların ileri teknolojik uygulamalarda kullanılmak üzere atık tozun geri dönüşümünü daha cazip hale getirmesi beklendiğinden çalışmaların bu yönde genişletilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Geçkinli, A.** (1992) *İleri Teknoloji Malzemeleri*. İstanbul, Türkiye: İTÜ Matbaası.
- [2] **Chevalier, J., Gremillard, L., Virkar, A. V. ve Clarke, D. R.** (2009). The tetragonal –monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trend, *Journal of the American Ceramic Society*, 92, 1901-1920.
- [3] **Manicone, P. F., Iommetti, P. R. ve Raffaelli, L.** (2007). An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications, *Journal of Dentistry*, 35, 819-826.
- [4] **Nogiwa, A. A. ve Cortes, D. A.** (2006). Bone like apatite coating on Mg-PST/Al₂O₃ composites using bioactive systems, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 17, 1139-1144.
- [5] **Kumar, A. S., Durai, A. R. ve Sornakumar, T.** (2003). Machinability of harden steel using alumina based ceramic cutting tools, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 21, 109-117.
- [6] **Bocanegra-Bernal, M. H. ve Torre S. D.** (2002). Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics, *Journal of Materials Science*, 37, 4947-4971.
- [7] **Kisi, E. H. ve Howard, C. J.** (1998). Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation, *Key Engineering Materials*, 153-154, 1-36.
- [8] **Hannink, R. H. J., Kelly, P. M. ve Muddle, B. C.** (2000). Transformation toughening in zirconia-containing ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 83, 461-487.
- [9] **Haggag, F. M. ve Nanstad, (1989).** Estimating fracture toughness using tension or ball indentation tests and a modified critical strain model, *PVP-Innovative Approaches to Irradiation Damage and Fracture Analysis*, 170, 41-46.
- [10] **Li, W., Zhang, X., Hong, C., Han, W. ve Han, J.** (2009). Preparation, microstructure and mechanical properties of ZrB₂-ZrO₂ ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 779-786.
- [11] **Mochales, C., Maerten, A., Rack, A., Cloetens, P., Mueller, W. D., Zaslansky, P. ve Fleck, C.** (2011). Monoclinic phase transformations of zirconia-based dental prostheses, induced by clinically practised surface manipulations, *Acta Biomaterialia*, 7, 2994-3002.
- [12] **Barbashov, V. I. ve Tkachenko Y. B.** (2004). Anisotropy of mechanical properties of zirconia-based ceramics tested for bending, *Refractories and Industrial Ceramics*, 45, 52-54.

- [13] **Smuk, B., Szutkowska, M. ve Walter, J.** (2003). Alumina ceramics with partially stabilized zirconia for cutting tools, *Journal of Materials Processing Technology*, 133, 195-198.
- [14] **Hussainova, I., Antonov, M. ve Voltsihhin, N.** (2011). Assessment of zirconia doped hardmetals as tribomaterials, *Wear*, 271, 1909-1915.
- [15] **Kalyanasundaram, D., Shrotriya, P. ve Molian, P.** (2010). Fracture mechanics-based analysis for hybrid laser/waterjet (LWJ) machining of yttria-partially stabilized zirconia (Y-PSZ), *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 50, 97-105.
- [16] **Oetzel, C. ve Clasen, R.** (2006). Preparation of zirconia dental crowns via electrophoretic deposition, *Journal of Materials Science*, 41, 8130-8137.
- [17] **Zhang, X. F. ve Li, Y. C.** (2010). On the comparison of the ballistic performance of 10% zirconia toughened alumina and 95% alumina ceramic target, *Materials and Design*, 31, 1945-1952.
- [18] **Casellas, D., Cumbreira, F. L., Sanches-Bajo, F., Forsling, W., Llanes, L. ve Anglada, M.** (2001). On the transformation toughening Of Y-ZrO₂ Ceramics With Mixed Y-TZP/PSZ Microstructures, *Journal of European Ceramic Society*, 21, 765-777.
- [19] **Liu, G. W., Qiao, G. J., Wang, H. J., Yang, J. F. ve Lu, T. J.** (2008). Pressureless brazing of zirconia to stainless steel with Ag-Cu filler metal and TiH₂ powder, *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 2701-2708.
- [20] **Sanchez-Gonzalez, E., Miranda, P., Melendez-Martinez, J. J., Guiberteau, F. ve Pajares, A.** (2007). Contact properties of Ytria partially stabilized zirconia up to 1000°C, *Journal of the American Ceramic Society*, 90, 3572-3577.
- [21] **Myint, M. H., Fuh, J. Y. H., Wong, Y. S., Lu, L., Chen, Z. D. ve Choy, C. M.** (2003). Evaluation of wear mechanisms of Y-TZP and tungsten carbide punches, *Journal of Materials Processing Technology*, 140, 460-464.
- [22] **Aboushelib, M. N., Jager, N., Kleverlaan, C. J. ve Feilzer, A. J.** (2011). The influence of pigments on the slow crack growth in dental zirconia, *Dental Materials*, 28, 410-415.
- [23] **Chicot, D., Duarte, G., Tricoteaux, A., Jorgowski, B., Leriche, A. ve Lesage, J.** (2009). Vickers indentation fracture (VIF) modeling to analyze multi-cracking toughness of titania, alumina and zirconia plasma sprayed coatings, *Materials Science and Engineering A*, 527, 65-76.
- [24] **Zhou Z. R. ve Zheng, J.** (2008). Tribology of dental materials: a review, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 41, 1-22.
- [25] **Albona, M. P., Garridi, L. B., Plucknett, K. ve Genova, L. A.** (2009). Influence of starch content and sintering temperature on the microstructure of porous yttria-stabilized zirconia tapes, *Journal of Materials Science*, 44, 2581-2589.

- [26] **Song, J. G., Ji, G. C., Li, S. B., Li, Y. L., Du, D. M., Ju, Y. Y. ve Zhang L. M.** (2009). Preparation and properties of ZrB_2 -YAG- Al_2O_3 ceramics, *Journal of Ceramic Processing Research*, 10, 428-432.
- [27] **Dou, J., Li, H., Xu, L., Zhang, L. ve Wang, G.** (2009). Preparation of YSZ solid electrolyte by slip casting and its properties, *Rare Metals*, 28, 372-377.
- [28] **Kim, H. C., Shon, I. J., Jeong, I. K., Ko, I. Y. ve Munir Z. A.** (2007). Sintering of ultra-fine tetragonal yttria-stabilized zirconia ceramics, *Journal of Materials Science*, 42, 9409-9414.
- [29] **Kumari K. G. V., Sasidharan, K., Sapna, M. ve Natarajan, R.** (2005). Dispersion and rheological studies of Y-PSZ tape casting slurry, *Bulletin of Materials Science*, 28, 103-108.
- [30] **Matsumoto, M., Kato, T., Yamaguchi, N., Yokoe, D. ve Matsubara, H.** (2009). Thermal conductivity and thermal cycle life of La_2O_3 and HfO_2 doped ZrO_2 - Y_2O_3 coatings produced by EB-PVD, *Surface and Coatings Technology*, 203, 2835-2840.
- [31] **Liu, Y., Gao, Y. F., Tao, S. Y., Zhou, X. M. ve Luo, H. J.** (2009). La_2O_3 -modified YSZ coatings: high temperature stability and improved thermal barrier properties, *Surface and Coatings Technology*, 203, 1014-1019.
- [32] **Hong, S. J., Kim, S. J., Han, W. K. ve Kang, S. G.** (2009). Thermal properties of La_2O_3 -YSZ powder fabricated by heterogeneous precipitation, *Journal of Alloys and Compounds*, 486, 543-548.
- [33] **Tao, S., Liang, B., Ding, C., Liao, H. ve Coddet, C.** (2005). Wear characteristics of plasma-sprayed nanostructured yttria partially stabilized zirconia coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 14, 518-523.
- [34] **Stover, D., Pracht, G., Lehmann, H., Dietrich, M., Doring, J. E. ve Vaben, R.** (2004). New material concepts for the next generation of plasma-sprayed thermal barrier coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 13, 76-83.
- [35] **Kojima, T., Mori, Y., Kamiya, M., Sasai, R. ve Itoh, H.** (2007). Disintegration process of yttria-stabilized zirconia ceramics using hydrothermal conditions, *Journal of Materials Science*, 42, 6056-6061.
- [36] **Kamiya, M., Mori, Y., Kojima, T., Sasai, R. ve Itoh, H.** (2007). Recycling process for yttria-stabilized tetragonal zirconia ceramics using a hydrothermal treatment, *Journal of Material Cycles Waste Management*, 9, 27-33.
- [37] **TS 4633** 1985. Pişmiş Şekilli Refrakter Mamuller- Görünür Porozite, Su Emme, Görünür Katı Yoğunluk, Hacim Ağırlığı Tayini- Suda Kaynatma Metodu, *Türk Standard Enstitüsü*, İstanbul, Türkiye.
- [38] **Bakshi, D. S., Basu, B. ve Mishra, K.** (2006). Microstructure and mechanical properties of sinter-HIPed ZrO_2 - ZrB_2 Composites, *Composites Part A* 3, 2128-2135.

- [39] **Anstis, G. R., Chantukul, P., Lawn, B. R. ve Marshall, D. B.** (1981). A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness, *Journal of the American Ceramic Society*; 64, 553–557.
- [40] **Gototsi, G. A. ve Galenko, V. I.** (1997). Comparative analysis of fracture toughness test methods for ceramics and crystals at room and lower temperatures, *Strength of Materials*, 29, 3.
- [41] **Quinn, G. D. ve Bradt, R. C.** (2007). On vickers indentation fracture toughness test, *Journal of the American Ceramic Society*, 90, 673-680.
- [42] **Kim, M. J., Yang, T. Y., Lee, Y.B. ve Park, H.C.** (2002). Dispersion stability of YZP/Ce-TZP powder system and slip casting, *Journal of Materials Science*, 37, 1661-1665.
- [43] **Burger, W., Richter, H. G., Piconi, C., Vatteroni, R., Cittadini, A. ve Boccalari, M.** (1997). New Y-TZP for medical grade zirconia, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 8, 113-118.
- [44] **Alleman, J. A., Michel, B., Marki, H. B., Gauckler, L. J. ve Moser, E.M.** (1995). Grain growth of differently doped zirconia, *Journal of the European Ceramic Society*, 15, 951-985.
- [45] **Theunissen, G. S. A. M., Bouma, J. S. ve Winnubst, A.J.A.** (1992). Mechanical properties of ultra-fine grained zirconia ceramics, *Journal of Materials Science*, 27, 4429-4438.
- [46] **Theunissen, G. S. A. M., Winnubst, A. J. A. ve Burggraaf, A. J.** (1992). Effect of dopants on the sintering behaviour and stability of tetragonal zirconia ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 9, 251-263.
- [47] **Maschio, S., Pezzotti, G. ve Sbaizero, O.** (1998). Effect of LaNbO₄ addition on the mechanical properties of ceria-tetragonal zirconia polycrystal matrices, *Journal of the European Ceramic Society*, 18, 1779-1785.

EKLER

EK A: Numunelerin Yapısal ve Fiziksel Özellikleri

EK A: Numunelerin Yapısal ve Fiziksel Özellikleri

Çizelge A.1 : Fire bloklardan çıkarılan numunelerden ölçülen yoğunluklar.

Numune No:	Yoğunluk, gr/cm ³
1	3,43
2	3,34
3	3,45
4	4,00
5	3,43
6	3,34
7	3,42
Ortalama	3,49

Çizelge A.2 : Sertlik ölçüm sonuçları.

Numune No:	Sertlik HV0,5					Ortalama Sertlik HV _{0,5}
1	65	64	65	63,5	64	64,3
2	66	64	65	65	65	65
3	63	62	65	63	65	63,6
4	67	65	66	64	66	65,6
5	63	64	66	63	64	64
6	65	63	64	60	62	62,8
7	64	65	66	63	64	64,4
			ORTALAMA			64,24

Çizelge A.3 : Atık toz elek analizi sonuçları.

Elek Sıra No	Elek Altı µm	Elek Üstü µm	Miktar gr	%
1	500		6,9	1,75%
2	212	500	7,7	1,95%
3	90	212	75,3	19,09%
4	63	90	122,9	31,15%
5	38	63	136,8	34,68%
6	0	38	44,9	11,38%
		TOPLAM	394,5	100,00%

Çizelge A.4 : Atık toz tane boyut dağılımı.

Boyut μm	Hacim %	Boyut μm	Hacim %	Boyut μm	Hacim %	Boyut μm	Hacim %	Boyut μm	Hacim %	Boyut μm	Hacim %
0.010	0.00	0.105	1.16	1.096	0.44	11.482	1.13	120.226	3.00	1258.92	0.00
0.011	0.00	0.120	1.32	1.259	0.34	13.183	1.30	138.038	2.53	1445.44	0.00
0.013	0.00	0.138	1.47	1.445	0.29	15.136	1.51	158.489	2.08	1659.58	0.00
0.015	0.00	0.158	1.60	1.660	0.27	17.378	1.76	181.970	1.63	1905.46	0.00
0.017	0.00	0.182	1.71	1.905	0.28	19.953	2.06	208.930	1.20	2187.76	0.00
0.020	0.00	0.209	1.79	2.188	0.30	22.909	2.40	239.883	0.77	2511.88	0.00
0.023	0.00	0.240	1.84	2.512	0.33	26.303	2.77	275.423	0.33	2884.03	0.00
0.026	0.00	0.275	1.85	2.884	0.36	30.200	3.17	316.228	0.16	3311.31	0.00
0.030	0.00	0.316	1.82	3.311	0.39	34.674	3.56	363.078	0.07	3801.89	0.00
0.035	0.01	0.363	1.76	3.802	0.41	39.811	3.91	416.869	0.01	4365.15	0.00
0.040	0.12	0.417	1.65	4.365	0.44	45.709	4.20	478.630	0.00	5011.87	0.00
0.046	0.21	0.479	1.51	5.012	0.49	52.481	4.38	549.541	0.00	5754.39	0.00
0.052	0.32	0.550	1.34	5.754	0.55	60.256	4.45	630.957	0.00	6606.93	0.00
0.060	0.45	0.631	1.14	6.607	0.63	69.183	4.37	724.436	0.00	7585.77	0.00
0.069	0.63	0.724	0.94	7.586	0.73	79.433	4.17	831.764	0.00	8709.63	0.00
0.079	0.81	0.832	0.75	8.710	0.84	91.201	3.85	954.993	0.00	10000.00	
0.091	0.99	0.955	0.57	10.000		104.713	3.45	1096.478	0.00		
0.105		1096		11.482		120.226		1258.925			

Çizelge A.5 : Ticari toz tane boyut dağılımı.

Boyut μm	Hacim %	Boyut μm	Hacim %	Boyut μm	Hacim %	Boyut μm	Hacim %	Boyut μm	Hacim %	Boyut μm	Hacim %
0.010	0.00	0.105	0.43	1.096	0.00	11.482	0.00	120.226	0.99	1258.92	0.00
0.011	0.00	0.120	0.47	1.259	0.00	13.183	0.02	138.038	0.41	1445.44	0.00
0.013	0.00	0.138	0.50	1.445	-0.00	15.136	0.34	158.489	0.18	1659.58	0.00
0.015	0.00	0.158	0.51	1.660	0.03	17.378	1.05	181.970	0.16	1905.46	0.00
0.017	0.00	0.182	0.51	1.905	0.16	19.953	2.15	208.930	0.27	2187.76	0.00
0.020	0.00	0.209	0.50	2.188	0.26	22.909	3.63	239.883	0.45	2511.88	0.00
0.023	0.00	0.240	0.47	2.512	0.36	26.303	5.34	275.423	0.60	2884.03	0.00
0.026	0.01	0.275	0.44	2.884	0.45	30.200	7.12	316.228	0.67	3311.31	0.00
0.030	0.03	0.316	0.39	3.311	0.52	34.674	8.67	363.078	0.60	3801.89	0.00
0.035	0.05	0.363	0.34	3.802	0.54	39.811	9.75	416.869	0.42	4365.15	0.00
0.040	0.07	0.417	0.28	4.365	0.52	45.709	10.14	478.630	0.10	5011.87	0.00
0.046	0.11	0.479	0.22	5.012	0.44	52.481	9.75	549.541	0.00	5754.39	0.00
0.052	0.15	0.550	0.17	5.754	0.32	60.256	8.66	630.957	0.00	6606.93	0.00
0.060	0.20	0.631	0.11	6.607	0.14	69.183	7.06	724.436	0.00	7585.77	0.00
0.069	0.27	0.724	0.07	7.586	0.00	79.433	5.22	831.764	0.00	8709.63	0.00
0.079	0.33	0.832	0.03	8.710	0.00	91.201	3.46	954.993	0.00	10000.00	
0.091	0.39	0.955	0.01	10.000	0.00	104.713	2.00	1096.478	0.00		
0.105		1096		11.482		120.226		1258.925			

Çizelge A.6 : Ön sinter sıcaklığı belirleme çalışması 400°C-600°C-1000°C ön sinter denemesi sonuçları.

400°C SİTER SICAKLIĞI			
Bağlayıcı (PVA) %	1	2	4
Ağırlık Kaybı %	1,51	3,62	7,16
% Çap Azalma	0	0	0
Yoğunluk gr/cm ³	3,31	3,18	1,73
600°C SİTER SICAKLIĞI			
Bağlayıcı (PVA) %	1	2	4
% Çap Azalma	0	0	0
Yoğunluk gr/cm ³	3,33	3,31	3,06
1000°C SİTER SICAKLIĞI			
Bağlayıcı (PVA) %	1	2	4
Ağırlık Kaybı %	1,99	3,98	6,56
Yoğunluk gr/cm ³	3,33	3,28	3,4

Çizelge A.7 : Atık toz ile yapılan ön sinter sıcaklığı belirleme çalışması değişik bağlayıcıların etkisinin incelenmesi- 1.000°C, 1.100°C, 1.200°C ön sinter denemesi sonuçları.

Numune No	BAĞLAYICI	AĞIRLIK KAYBI %	YOĞUNLUK gr/cm ³	SERTLİK HV _{0,5}
1.000°C Önsinter				
1	%0,25 STEARİK ASİT	2,03%	3,16	
2	%0,5 STEARİK ASİT	1,91%	3,32	
3	%1 STEARİK ASİT	2,24%	3,21	
4	BAĞLAYICISIZ	1,47%	3,31	
5	%0,38 PVA	1,82%	3,2	
6	%0,5 PVA	2,00%	3,18	
7	%1 PVA	1,75%	3,47	
1.100°C Önsinter				
1	%0,25 STEARİK ASİT	2,94%	3,41	
2	%0,5 STEARİK ASİT	0,96%	3,23	
3	%1 STEARİK ASİT	2,54%	3,04	
4	%0,38 PVA	3,01%	3,36	28
5	%0,5 PVA	3,27%	3,25	
6	%1 PVA	2,26%	3,22	
7	BAĞLAYICISIZ	2,45%	3,39	27
1.200°C Önsinter				
1	%1 PVA	2,56 %	4,3	120

Çizelge A.8 : Orijinal atık tozun toz tane boyutu ve nemin etkisinin incelenmesi çalışması sonuçları.

Tane Boyutu	Kurutma	Baskı Basıncı MPa	Numune No:	Baskı Sonrası Durum	Ağırlık Kaybı %	Çap Azalma %	Yoğunluk gr/cm ³
<38 µm	YOK	281	1	İYİ	0,34%	-0,05%	3,85
		305	2	KIRIK			
		322	3	İYİ	0,35%	0,19%	4,88
		275	4	İYİ	0,29%	-0,90%	4,13
		300	5	İYİ	0,52%	-0,98%	3,59
		256	6	İYİ	0,27%	-0,41%	3,6
		282	7	KIRIK			
		281	8	İYİ	0,45%	-0,16%	4,01
		261	9	KIRIK			
		372	10	İYİ	0,26%	-0,11%	3,67
		281	11	İYİ	2,90%	-0,70%	3,78
38 µm – 500 µm	YOK	364	1	KIRIK			
		248	2	KIRIK			
		280	3	KIRIK			
38 µm – 120 µm	VAR	339	1	KIRIK			
		364	2	KIRIK			
		273	3	KIRIK			
		256	4	İYİ	0,19%	-0,27%	
		248	5	KIRIK			
38 µm – 120 µm	YOK	289	1	İYİ	0,81%	-0,65%	3,85

Çizelge A.9 : 38 µm altı boyutta orijinal atık toz ile yapılan baskılarda baskı basıncı-yoğunluk tablosu.

Baskı Basıncı MPa	Yoğunluk gr/cm ³
281	3,85
322	4,88
275	4,13
300	3,59
256	3,6
281	4,01
372	3,67
281	3,78

Çizelge A.10 : Ticari toz baskı denemeleri sonuçları.

Baskı Basıncı MPa	Numune No :	Baskı Sonrası Durum	Ağırlık Kaybı %	Çap Azalma %	Yoğunluk gr/cm ³
322	1	İYİ	2,58%	1,38%	3,7
248	2	İYİ	2,67%	1,14%	3,54
289	3	İYİ	2,54%	1,14%	3,57
116	4	İYİ	2,57%	1,46%	3,65
276	5	İYİ	2,52%	1,46%	3,61
211	6	İYİ	2,74%	1,14%	3,56
	ORTALAMA		2,6 %	1,29	3,60

Çizelge A.11 : Öğütülmüş atık toz tane boyutu.

Boyut µm	Hacim %	Boyut µm	Hacim %	Boyut µm	Hacim %	Boyut µm	Hacim %
0,01	0	0,363	0	13,183	0	478,63	0
0,011	0	0,417	0	15,136	0	549,541	0
0,013	0	0,479	0,22	17,378	0	630,957	0
0,015	0	0,55	0,98	19,953	0	724,436	0
0,017	0	0,631	1,39	22,909	0	831,764	0
0,02	0	0,724	1,27	26,303	0	954,993	0
0,023	0	0,832	0,92	30,2	0	1096,478	0
0,026	0	0,955	0,6	34,674	0	1258,925	0
0,03	0	1,096	0,42	39,811	0	1445,44	0
0,035	0,27	1,259	0,31	45,709	0	1659,587	0
0,04	1,46	1,445	0,27	52,481	0	1905,461	0
0,046	2,45	1,66	0,29	60,256	0	2187,762	0
0,052	3,68	1,905	0,36	69,183	0	2511,886	0
0,06	5,16	2,188	0,42	79,433	0	2884,032	0
0,069	6,93	2,512	0,48	91,201	0	3311,311	0
0,079	8,45	2,884	0,52	104,713	0	3801,894	0
0,091	9,57	3,311	0,52	120,226	0	4365,158	0
0,105	10,18	3,802	0,48	138,038	0	5011,872	0
0,12	10,22	4,365	0,43	158,489	0	5754,399	0
0,138	9,6	5,012	0,37	181,97	0	6606,934	0
0,158	8,33	5,754	0,32	208,93	0	7585,776	0
0,182	6,43	6,607	0,27	239,883	0	8709,636	0
0,209	4,17	7,586	0,21	275,423	0		
0,24	1,72	8,71	0,15	316,228	0		
0,275	0,07	10	0,08	363,078	0		
0,316	0	11,482	0	416,869	0		

Çizelge A.12 : 100 µm altı elenmiş atık toz ve öğütülmüş atık toz baskı ve ön sinter denemeleri sonuçları.

Tane Boyutu	Numune No:	Baskı Sonrası Durum	Ağırlık Kaybı %	Sertlik HV ₁	Yoğunluk gr/cm ³
<100 µm	D1	İYİ	1,69%	61,55	3,44
	D2	İYİ	1,51%		3,40
	D3	İYİ	1,31%		3,35
	D4	İYİ	1,32%		3,42
	ORTALAMA		1,46	61,55	3,40
Öğütülmüş 0,37 µm	E1	İYİ	0,10%		3,55
	E2	İYİ	0,37%	50,31	3,57
	E3	İYİ	0,38%		3,60
	E4	İYİ	0,41%	51,3	3,56
	ORTALAMA		0,32%	50,8	3,57

Çizelge A.13 : Öğütülmüş atık tozda üretilen numuneleri sinter sonrası kristal yapıları.

NUMUNE NO	KART NO	FAZ İSMİ	KRİSTAL YAPISI	KRİSTAL LATİS PARAMETRELERİ					
				a	b	c	α	β	γ
ÖĞÜTÜLMÜŞ ATIK TOZ 1450°C SİNER	01-072-2742	ZirconiumOxide - ZrO ₂ -	KÜBİK YMK	5,09	5,09	5,09	90°	90°	90°
	01-070-4429	ZirconiumYttriumOxide - ((ZrO ₂)0.94(Y ₂ O ₃)0.06)0.943 -	TETRAGONAL	3,618	3,618	5,1438	90°	90°	90°
	01-070-7300	Zirconia, syn - ZrO ₂	TETRAGONAL	3,5815	3,5815	5,1685	90°	90°	90°
	01-070-4428	ZirconiumYttriumOxide - ((ZrO ₂)0.95(Y ₂ O ₃)0.05)0.952	TETRAGONAL	3,6162	3,6162	5,1576	90°	90°	90°
	01-071-6425	ZirconiumOxide - ZrO	KÜBİK YMK	5,11	5,11	5,11	90°	90°	90°
ÖĞÜTÜLMÜŞ ATIK TOZ 1500°C SİNER	01-072-2742	ZirconiumOxide - ZrO ₂ -	KÜBİK YMK	5,09	5,09	5,09	90°	90°	90°
	01-070-4429	ZirconiumYttriumOxide - ((ZrO ₂)0.94(Y ₂ O ₃)0.06)0.943 -	TETRAGONAL	3,618	3,618	5,1438	90°	90°	90°
	01-070-7300	Zirconia, syn - ZrO ₂	TETRAGONAL	3,5815	3,5815	5,1685	90°	90°	90°
	01-070-4428	ZirconiumYttriumOxide - ((ZrO ₂)0.95(Y ₂ O ₃)0.05)0.952	TETRAGONAL	3,6162	3,6162	5,1576	90°	90°	90°
ÖĞÜTÜLMÜŞ ATIK TOZ 1540°C SİNER	01-074-1200	ZirconiumOxide - ZrO ₂	MONOKLİNİK	5,12	5,216	5,281	90°	90°	90°
	01-071-6425	ZirconiumOxide - ZrO	KÜBİK YMK	5,11	5,11	5,11	90°	90°	90°
	00-048-0224	YttriumZirconiumOxide - Zr0.92Y0.08O1.96	TETRAGONAL	3,611	3,611	5,1675	90°	90°	90°
	01-070-7300	Zirconia, syn - ZrO ₂	TETRAGONAL	3,5815	3,5815	5,1685	90°	90°	90°
	01-081-1326	ZirconiumOxide - Zr0.958O2	TETROGONAL	5,14747	5,14747	5,27454	90°	90°	90°

Çizelge A.15: Sinter denemeleri sonrası ticari toz ve öğütülmüş atık tozlar ile üretilen numunelerin matriks tane boyutları.

Sinter Sıcaklığı	Öğütülmüş Atık Toz İle Üretilen Numuneler	Ticari Toz İle Üretilen Numuneler
1450 °C	0,36 µm	0,39 µm
1500°C	0,48 µm	0,53 µm
1540 °C	0,61 µm	0,53 µm

Çizelge A.16 : Atık tozlar ile üretilen numunelerin mikroyapısındaki anormal tanelerin yapıya oranı.

Sinter Sıcaklığı	1450 °C		1500°C		1540°C	
Mikro yapıdaki Anormal tane Oranı	% 30,51	% 40,61	% 16,15	% 39,61	% 41,59	% 32,00

Çizelge A.17 : Öğütülmüş atık tozdan üretilen ve 1450°C’de sinterlenen numunelerin elektron prop mikro analiz cihazı ile yapılan incelemelerinde alınan WDS sonuçları.

	% Oksijen	% İtriyum	% Zirkonyum
Büyük Tane	56,58	7,18	36,24
Büyük Tane	56,04	4,90	39,06
Büyük Tane	54,60	5,43	39,97
Matriks	57,03	1,73	41,24
Matriks	57,34	1,61	41,05
Matriks	55,77	2,13	42,10

Çizelge A.18 : Sinter sıcaklığının özellikler üzerindeki etkisinin ve optimum sinter şartlarının belirlenmesi çalışması sonuçları.

TOZ CİNSİ	TANE BOYUTU	ÖN SİNER	AĞIRLIK KAYBI %	ÇAP % DEĞİŞİM	% HACİM DEĞİŞİMİ	YOĞUNLUK gr/cm ³	ORTALAMA SERTLİK HV ₁	KIRILMA TOKLUĞU MPa √m
1540°C- 2 Saat Sinter								
ÖĞÜTÜLMÜŞ ATIK TOZ	0,37 µm	1000°C-5SAAT	0,39%	16,55%	41,45%	5,53	1276±44	3,19±0,50
TİCARİ TOZ	57 µm	1000°C-3 SAAT	0,37%	20,86%	50,34%	6,06	1512±65	5,08±0,50
1500°C- 2 Saat Sinter								
TİCARİ TOZ	57 µm	1000°C-3 SAAT	0,37%	20,12%	48,72%	6,07	1386±37	4,37±0,03
ÖĞÜTÜLMÜŞ ATIK TOZ	0,37 µm	1000°C-5SAAT	0,36%	17,42%	43,43%	5,79	1278±26	6,23±0,17
BLOK			8,44%	20,67%		5,78	1390±69	4,45±0,12
1450°C- 4 Saat Sinter								
TİCARİ TOZ	57 µm	1000°C-3 SAAT	0,39%	20,21%	49,81%	6,03	1439±16,9	4,18±0,44
ÖĞÜTÜLMÜŞ ATIK TOZ	0,37 µm	1000°C-5SAAT	0,29%	16,94%	42,07%	5,74	1307±35	6,83±0,08
BLOK			8,53%	16,11%	49,81%	6,07	1343±71	4,23±0,12

Çizelge A.19 : Ticari toz-öğütülmüş atık toz karışım ön sinter denemeleri sonuçları.

BASKI BASINCI MPa	NUMUNE NO	AĞIRLIK KAYBI %	ÇAP % DEĞİŞİM	SERTLİK HV ₁
TİCARİ TOZ				
415	1	2,41 %	0,59 %	
415	2	2,42 %	0,98 %	
415	3	2,40 %	0,74 %	62,3
ORTALAMA		2,41 %	0,77%	
ÖĞÜTÜLMÜŞ ATIK TOZ				
415	1	0,57 %	0,74 %	60,5
415	4	0,58 %	0,69 %	
415	5	0,54 %	0,89 %	
415	6	0,6 %	0,74 %	
415	7	0,67 %	0,74 %	
ORTALAMA		0,59%	0,76%	
%50 ÖĞÜTÜLMÜŞ ATIK TOZ -%50 TİCARİ TOZ				
415	1	1,41 %	0,25 %	68,6
415	2	1,52 %	0,30 %	
415	3	1,56 %	0,34 %	
415	4	1,58 %	0,20 %	
ORTALAMA		1,52 %	0,27 %	
%33 ÖĞÜTÜLMÜŞ ATIK TOZ -%66 TİCARİ TOZ				
415	1	1,90%	0,34%	
415	2	1,82%	0,69%	
415	3	1,79%	0,64%	
415	4	2,22%	0,34%	
415	5	1,80%	0,84%	
ORTALAMA		1,90 %	0,57 %	
453	1	1,84%	0,79%	
453	2	1,84%	0,84%	
453	3	2,09%	0,30%	
ORTALAMA		1,92 %	0,64%	
490	1	1,81%	0,59%	
ORTALAMA		1,81 %	0,59 %	

Çizelge A.20: Karışım denemelerinde sinter sonrası numunelerin mikroyapısındaki matriksi oluşturan tanelerin tane boyutları.

Numune Cinsi	Matriks Tane Boyutu
Ticari Toz İle Üretilen Numuneler	0,347 µm
%33 Öğütülmüş Atık Toz ile Üretilen Numuneler	0,355 µm
%50 Öğütülmüş Atık Toz ile Üretilen Numuneler	0,366 µm
Öğütülmüş Atık Toz ile Üretilen Numuneler	0,385 µm

Çizelge A.21 : Karışım denemelerinde sinter sonrası numunelerin mikro yapısındaki anormal büyümüş tanelerin mikro yapıya oranı.

Numune Cinsi	Matrikte Anormal Büyümüş Tane Oranı %
Ticari Toz İle Üretilen Numuneler	0
%33 Öğütülmüş Atık Toz ile Üretilen Numuneler	12,53
%50 Öğütülmüş Atık Toz ile Üretilen Numuneler	28,70
Öğütülmüş Atık Toz ile Üretilen Numuneler	26,10

Çizelge A.22 : Ticari toz-öğütülmüş atık toz karışım sinter denemeleri sonuçları.

BASKI BASINCI MPa	NUMUNE NO	AĞIRLIK KAYBI %	ÇAP % DEĞİŞİM	% HACİM DEĞİŞİMİ	YOĞUNLUK gr/cm ³	SERTLİK HV ₁	KIRILMA TOKLUĞU MPa√m
TİCARİ TOZ							
415	1	0,38 %	18,39 %	46,22%	5,95	1357±32	4,31±0,15
415	2	0,38 %	19,52 %	47,64%	5,81		
ORTALAMA		0,38	18,96	46,93	5,88	1357±32	4,31±0,15
ÖĞÜTÜLMÜŞ ATIK TOZ							
415	4	0,29 %	18,34 %	44,66%	5,75		
415	5	0,24 %	17,52 %	43,05%	5,85	1210±41	
415	6	0,30 %	17,70 %	44,31%	5,67	1256±52	7,65±0,35
415	7	0,20 %	18,18 %	41,98%	5,83		7,05±0,14
ORTALAMA		0,26	17,94%	43,50%	5,78	1233±47	7,35±0,37
%50 ÖĞÜTÜLMÜŞ ATIK TOZ -%50 TİCARİ TOZ							
415	2	0,32 %	18,05 %	43,68%	5,86	1293±20	6,82±0,87
415	3	0,35 %	17,75 %	42,52%	5,89	1288±61	
415	4	0,33 %	17,91 %	42,18%	5,93		5,50±0,29
ORTALAMA		0,33	17,9 %	42,79	5,89	1291±41	6,16±0,89
%33 ÖĞÜTÜLMÜŞ ATIK TOZ -%66 TİCARİ TOZ							
415	1	0,38 %	17,74 %	43,32%	5,89	1282±37	6,53±0,17
415	2	0,38 %	18,20 %	44,89%	5,95		
415	3	0,37 %	18,14 %	43,81%	5,97		
415	4	0,35 %	18,01 %	44,24%	5,89		
415	5	0,37 %	17,76 %	42,52%	5,80		
ORTALAMA		0,38 %	17,98 %	44,16%	5,90		
453	6	0,37 %	17,93 %	44,52%	5,97	1357±43	4,91±0,08

Çizelge A.22(devam) : Ticari toz-öğütülmüş atık toz karışım sinter denemeleri sonuçları.

453	7	0,37 %	18,05 %	44,99%	5,90		
453	8	0,39 %	18,11 %	44,57%	5,97	1350±12	5,70±0,65
ORTALAMA		0,38%	18,03%	44,69 %	5,95	1330±28	
490	9	0,40 %	17,89 %	44,55%	5,88		
ORTALAMA		0,38 %	17,98%	44,16 %	5,91	1330±30	5,71±0,75
BLOK							
	1	0,24%	18,97%	16,39%	6,05		5,79±0,07
	2	0,25%	21,61%	20,18%	6,06	1606±65	5,59±0,52
	3	0,28%	11,99%	20,19%	6,06		
	4	0,31%	20,95%	20,00%	6,06		5,92±0,12
	5	0,32%	19,95%	23,16%	6,06		
	6	0,23%	28,05%	21,53%			
	7	0,29%	22,15%	27,25%			
	8	0,28%	19,02%	29,51%		1562±67	4,54±0,05
	9	0,27 %	19,72%	21,19%			
	10	0,20 %	19,17%	19,45%		1543±12	
	11	0,47 %	20,73%	19,87%			5,29±0,07
	12	0,14 %	15,77%	21,22%			
ORTALAMA		0,27	19,84 %	21,66%	6,06	1570±48	5,42±0,52

Çizelge A.23 : Karışım denemeleri sonrası numunelerde oluşan fazlar ve kristal yapıları.

NUMUNE NO	KART NO	FAZ İSMİ	KRİSTAL YAPISI	KRİSTAL LATİS PARAMETRELERİ					
				a	b	c	α	β	γ
BLOK	01-072-2742	ZirconiumOxide - ZrO ₂ -	KÜBİK YMK	5,09	5,09	5,09	90°	90°	90°
	01-070-4429	ZirconiumYttriumOxide - ((ZrO ₂)0.94(Y ₂ O ₃)0.06)0.943-	TETRAGONAL	3,618	3,618	5,1438	90°	90°	90°
	01-070-7300	Zirconia, syn - ZrO ₂	TETRAGONAL	3,5815	3,5815	5,1685	90°	90°	90°
	01-070-4428	ZirconiumYttriumOxide - ((ZrO ₂)0.95(Y ₂ O ₃)0.05)0.952	TETRAGONAL	3,6162	3,6162	5,1576	90°	90°	90°
TİCARİ TOZ İLE ÜRETİLEN NUMUNE %0 ATIK TOZ	01-072-2742	ZirconiumOxide - ZrO ₂ -	KÜBİK YMK	5,09	5,09	5,09	90°	90°	90°
	01-070-4429	ZirconiumYttriumOxide - ((ZrO ₂)0.94(Y ₂ O ₃)0.06)0.943-	TETRAGONAL	3,618	3,618	5,1438	90°	90°	90°
	01-070-7300	Zirconia, syn - ZrO ₂	TETRAGONAL	3,5815	3,5815	5,1685	90°	90°	90°
	01-070-4428	ZirconiumYttriumOxide - ((ZrO ₂)0.95(Y ₂ O ₃)0.05)0.952	TETRAGONAL	3,6162	3,6162	5,1576	90°	90°	90°
	01-071-6425	ZirconiumOxide - ZrO	KÜBİK YMK	5,11	5,11	5,11	90°	90°	90°
ÖĞÜTÜLMÜŞ ATIK TOZ İLE ÜRETİLMİŞ NUMUNE % 100 ATIK TOZ	01-072-2742	ZirconiumOxide - ZrO ₂ -	KÜBİK YMK	5,09	5,09	5,09	90°	90°	90°
	01-070-4429	ZirconiumYttriumOxide - ((ZrO ₂)0.94(Y ₂ O ₃)0.06)0.943-	TETRAGONAL	3,618	3,618	5,1438	90°	90°	90°
	01-070-7300	Zirconia, syn - ZrO ₂	TETRAGONAL	3,5815	3,5815	5,1685	90°	90°	90°
	01-071-6425	ZirconiumOxide - ZrO	KÜBİK YMK	5,11	5,11	5,11	90°	90°	90°
	00-049-0069	YttriumZirconiumOxide - Zr ₂ YO _{5.5}							
% 50 ATIK TOZ İLE ÜRETİLMİŞ NUMUNE	01-072-2742	ZirconiumOxide - ZrO ₂ -	KÜBİK YMK	5,09	5,09	5,09	90°	90°	90°
	01-070-4429	ZirconiumYttriumOxide - ((ZrO ₂)0.94(Y ₂ O ₃)0.06)0.943-	TETRAGONAL	3,618	3,618	5,1438	90°	90°	90°
	01-070-7300	Zirconia, syn - ZrO ₂	TETRAGONAL	3,5815	3,5815	5,1685	90°	90°	90°
	01-070-4428	ZirconiumYttriumOxide - ((ZrO ₂)0.95(Y ₂ O ₃)0.05)0.952	TETRAGONAL	3,6162	3,6162	5,1576	90°	90°	90°

Çizelge A.23 (devam) : : Karışım denemeleri sonrası numunelerde oluşan fazlar ve kristal yapıları.

% 33 ATIK TOZ İLE ÜRETİLMİŞ NUMUNE	01-072-2742	ZirconiumOxide - ZrO ₂ -	KÜBİK YMK	5,09	5,09	5,09	90°	90°	90°
	01-070-4429	ZirconiumYttriumOxide - ((ZrO ₂)0.94(Y ₂ O ₃)0.06)0.943-	TETRAGONAL	3,618	3,618	5,1438	90°	90°	90°
	01-070-7300	Zirconia, syn - ZrO ₂	TETRAGONAL	3,5815	3,5815	5,1685	90°	90°	90°
	01-070-4428	ZirconiumYttriumOxide - ((ZrO ₂)0.95(Y ₂ O ₃)0.05)0.952	TETRAGONAL	3,6162	3,6162	5,1576	90°	90°	90°

Çizelge A.24 : Lantan oksit karışımlarının etkisinin incelenmesi çalışması sonuçları.

LANTAN OKSİT ORANI %	ÇAP % DEĞİŞİM	% HACİM DEĞİŞİM	YOĞUNLUK gr/cm ³	SERTLİK HV ₁	KIRILMA TOKLUĞU MPa √m
TİCARİ TOZ-LANTAN OKSİT KARIŞIMLARI					
0	20,23	48,14	5,98	1364±27	4,19±0,15
0,5	19,08	47,38	6,07	1450±40	5,00±0,4
1	19,02	46,80	5,65	1356±42	4,92±0,04
2	18,82	45,76	5,95	1272±30	5,36±0,04
5	18,17	45,02	5,81	1222±30	8,67±0,62
10			4,53		
ÖĞÜTÜLMÜŞ ATIK TOZ-LANTAN OKSİT KARIŞIMLARI					
0	17,97	43,66	5,84	1192±64	6,73±0,12
0,5	17,58	43,17	5,81	1144±58	8,09±0,11
1	17,24	41,99	5,72	1104±35	7,82±0,19
2	17,89	45,42	5,89	1165±54	7,8±0,13
5	17,5	46,17	5,81	948±50	5,10±0,18
10			5,9	1083,6±69	

Çizelge A.25 : Lantan oksit karışımlarının etkisinin incelenmesi ticari toz-Lantan oksit karışımları matriks tane boyut ölçümleri.

Lantan Trioksit Oranı	Matriks Tane Boyutu
% 0,5	0,41 μm
% 2	0,41 μm
% 5	0,49 μm

Çizelge A.26 : Lantan oksit karışımlarının etkisinin incelenmesi ticari toz-lantan oksit karışımları EDS analiz sonuçları.

Analizin Yapıldığı Nokta	% Zirkonyum	% Lantan
%5 lantan-Ticari Tozx500-Tane Sınırı	85,9	14,1
%5 lantan-Ticari Tozx10.000	100	0
%2 lantan-Ticari Tozx500	100	
%2 lantan-Ticari Tozx10.000	100	0

Çizelge A.27 : Seryum dioksit karışımlarının etkisinin incelenmesi çalışması sonuçları.

SERYUM OKSİT ORANI %	ÇAP % DEĞİŞİM	YOĞUNLUK gr/cm ³	SERTLİK HV ₁	KIRILMA TOKLUĞU MPa $\sqrt{\text{m}}$
0	19,14%	5,90	1504	4,20±0,22
0,25	18,90%	5,97	1629	5,12±0,23
0,5	18,89%	5,95	1667	5,00±0,01
1	18,95%	5,96	1563	3,96±0,04
2	18,75%	6,00	1500	3,93±0,18
5	18,64%	5,98	1439	4,13±0,19
10	17,91%	6,02	1556	4,58±0,44

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: İzzet Bülent NİLÜFER

Doğum Tarihi ve Yeri : İstanbul,12.03.1974

E-Posta: bulent@ar-ge.info

ÖĞRENİM DURUMU:

Lisans : 1996,İ.T.Ü, Kimya Metalurji Fakültes, Metalurji Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans : 1998,İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Mayıs 2008-
Şirket Ortağı
BH Mühendislik Danışmanlık Tekstil Kimya Makina Sanayi Tic. Ltd. Şti.
Göztepe-İstanbul

- Mayıs 2005-Eylül 2007
Fabrika Müdürü
Akmetal Metalurji Endüstrisi A.Ş.
Tepeören- İstanbul

- Ekim 2003-Mayıs 2005
Teknik Müdür
Sinter Metal İmalat Sanayi A.Ş.
Dudullu-İstanbul

- Ocak 2002-Ekim 2003
Kalite Güvence Mühendisi

Atlı Zincir A.Ş.
Topkapı-İstanbul

- Mayıs 1997 - Ocak 2002

Araştırma Görevlisi

İstanbul Teknik Üniversitesi

Kimya Metalurji Fakültesi-Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

- Eylül – Aralık 1997

Misafir Araştırmacı

Argonne Ulusal Laboratuvarları

Enerji Teknolojileri Bölümü Aşınma Grubu

“Sürütünmesize Yakın Karbon Kaplamalar” Projesi”

Chicago, IL, ABD

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Gökçe H., **Nilüfer B.**, Ağaoğulları D., Çimenoglu H., Duman İ., Öveçoğlu M. L.,(2010). The effect of La_2O_3 Modification on the Microstructural and Mechanical Properties of YSZ Ceramics Prepared by Powder Metallurgy. *11th International Conference on Ceramic Processing Science*, Ağustos 2010, Zürih, İsviçre,
- **Nilüfer, İ.B.**, Gökçe, H., Çimenoglu, H., Öveçoğlu L.,(2014). Seryum İlavesinin Zirkonyum Dioksitin Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi, *Mühendis ve Makine*, 55(652),30.
- Çimenoglu, H., **Nilüfer İ.B.**, Gökçe H., (2013), Atık Zirkonyum Oksit Tozlarının Geri Kazanım Yöntemi. Patent başvuru numarası 2012/06850

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Ürgen M., Eryılmaz, O.L., Çakır, A.F., Kayalı, E.S., **Nilüfer, B.**, Işık Y., 1997. Characterisation of Molybdenum Nitride Coatings Produced by Arc PVD Technique. *Surface & Coatings Technology- Elsevier*, 94-95, 501-506
- **Nilüfer, B.**, Kayalı E.S., 1997. Küresel Grafitli Dökme Demirlerin Yorulma Özellikleri. *Metal Dünyası*, Kasım, 69
- **Nilüfer, B.**, Turhan B. S., Kayalı E.S., 1997, Aşındırıcı Püskürterek Yüzeylerin Temizlenmesinde Elde Edilen Yüzey Kaliteleri ve Temizleme Metodunun Seçimi. *Metal Makine*, Aralık, 44
- Turhan, B. S. **Nilüfer, B.**, Kayalı, E.S., 1998, Püskürtme Metodu ile Temizleme Yapan Metalik Aşındırıcıların Sınıflandırılması, *Metal Makine*, Mart, 91

- (Erdemir, A., **Nilüfer, I.B.**, Eryılmaz, O.L., Beschlieser, M., Fenske G.R., 1999, Friction and Wear Performance of Diamond-Like Carbon Films Grown in Different Source Gas Plasmas, *Uluslararası Metalurjik Kaplamalar ve İnce Filmler Konferansı*, Nisan 12-16, San Diego, CA
- Pamuk, U., Baydoğan, M., **Nilüfer, B.**, Çimenoglu, H., 1999, An Energetic Approach To Abrasive Wear Of A Martensitic Stainless Steel. *Scripta MATERIALIA*, Pergamon Press, *Scripta mater*, Vol 42 (2000), 882-885,.
- Erdemir, A., Eryılmaz, O.L., **Nilüfer, I.B.**, Fenske G.R., 1999, Effect of Source Gas Chemistry on Tribological Performance of Diamond-Like Carbon Films, *Diamond Related Materials*, 9(2000) 632-637
- Erdemir, A., **Nilüfer, I.B.**, Eryılmaz, O.L., Beschlieser, M., Fenske, G.R., 1999, Friction and Wear Performance of Diamondlike Carbon Films Grown in Various Souce Gas Palsmas, *Coating Technology*, 121, 589-593.
- Erdemir, A., Eryılmaz, O.L., **Nilüfer, I.B.**, Fenske G., 2000, Synthesis of Superlow Friction Carbon Films from Highly Hydrogenated Methane Plasmas. *Surface And Coating Technology*, 133-134, 448-454
- **Nilüfer, İ. B.**, Eryılmaz, O. L. , Ürgen, M. , Kayalı, E.S., 2002, The Performances of Mo-N Coated Cutting Tools in Machining, *Mediterraeantrib' 2002*, 2. *International Conference on Tribology*, Haziran. Kayseri, Türkiye
- **Nilüfer, İ. B.**, Ürgen, M, Kayalı, E.S., 2002, Ark PVD Yöntemiyle Üretilen Molibden Nitrür Kaplamaların Tribolojik Özellikleri, *1. Uluslararası Metalürji ve Malzeme Kongresi*, 5-8 Haziran. İstanbul, Türkiye
- Turhan, B. S., **Nilüfer, İ. B.**, Şeşen, K., Kayalı, E.S., 2001, Aşındırıcı Püskürterek Yüzeylerin Kalitelerini Belirleme Yöntemleri, *Metal Dünyası*, 102, Kasım, 19
- **Nilüfer, İ.B.**, Çelik, Ö., Güler, H., Çimenoglu, H., Kayalı, E.S., 2002, Bir Kalıba Ait Hasar Analizi, 2. *Isıl İşlem Sempozyumu*, TMMOB Metalürji Mühendisleri Odası, Şubat, İstanbul, Türkiye

