

**ZİRKONYA SERAMİKLERİNİN VE ZrO_2 -TİN
KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Müh. Melis ARIN
(506041302)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 7 Mayıs 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Haziran 2007**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Gültekin GÖLLER
Diğer Jüri Üyeleri Doç. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN
Doç. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ (Y.T.Ü)**

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince değerli fikirleri ve deneyimleri ile her türlü desteğini eksik etmeyerek çalışmalarımın tamamlanmasını sağlayan Sayın Danışman Hocam Doç. Dr. Gültekin GÖLLER'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımın yorumlanmasında değerli bilgi ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN ve Sayın Doç. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalar sırasında yardımlarını esirgemeyen Biyomalzeme Araştırma ve Karakterizasyonu Laboratuvarı Teknisyeni Sayın Hüseyin SEZER'e, Araş. Gör. İpek AKIN'a ve Araş. Gör. Vefa EZİRMİK'e en içten teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Katholieke Universiteit Leuven'de deneysel çalışmalarımın gerçekleşmesini sağlayan Prof. Jeff VLEUGELS'e ve PhD Asist. Kim VANMEENSEL'e teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen A.Başak MISIRLI'ya, Begüm YÜKSEL'e, Meryem SARIGÜZEL'e ve Baran TÜRKER'e çok teşekkür ederim.

Son olarak, tüm eğitim hayatım boyunca bana güvenerek, sabırla destek olan sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Melis ARIN

Mayıs 2007

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı	1
2. ZrO ₂ SERAMİKLERİ	3
2.1 Biyomedikal İmplantlar için Zirkonya Tabanlı Seramikler	3
2.2 ZrO ₂ 'nın Kristal Yapısı ve Bağlantıları	5
2.3 Stabilize Edilmiş Zirkonya Seramikleri	10
2.4 Dönüşüm Toklaşması	14
2.4.1 Tetragonal Zirkonya Dönüşüm Karakteristikleri	15
2.5 Biyomedikal İmplantlarda Kullanılan ZrO ₂ Seramiklerinin Bozunmaları	17
2.5.1 Düşük Sıcaklık Bozunma Mekanizması veya Yaşlanma	17
2.5.2 TZP Seramiklerinin Bozunma Davranışını Etkileyen Parametreler	20
2.5.2.1 Toz Hazırlama Yolu	20
2.5.2.2 Zirkonya Tozlarının Tane Boyutu	21
2.5.2.3 İkincil fazlar	24
3. ZrO ₂ -TiN KOMPOZİTLERİ	26
3.1 Zirkonya Esashlı Kompozitlerin Gelişimi	26
3.2 Nd ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ Sistemi	27
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	30
4.1 Giriş	30
4.2 Deneylerde Kullanılan Hammaddeler	30
4.3 Toz Hazırlama	31
4.3.1 Farklı stabilizörlü saf ZrO ₂ tozları hazırlama	31
4.3.2 Farklı Stabilizörlü ZrO ₂ -TiN Kompozit Tozları Hazırlama	34
4.4 Sinterleme	37
4.4.1 Sıcak Pres Sinterleme	37
4.4.2 Basıncsız Sinterleme	39
4.4.3 Spark Plazma Sinterleme	40
4.5 Numune Hazırlama	42

4.6 Yoğunluk Ölçümü	43
4.7 E-Modülü Ölçümü	43
4.8 Sertlik ve Tokluk Ölçümü	44
4.9 Aşınma Testleri	45
4.10 Mikroyapı Karakterizasyonu	46
4.11 Hidrotermal Kararlılık	47
4.12 X-Işını Difraksiyon Analizi	48
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE SONUÇLARIN İNCELENMESİ	50
5.1 Yttria ve Yttria-Seria Stabilizörlü ZrO₂ Seramikleri	50
5.1.1 Mikroyapı İncelemesi	51
5.1.2 Mekanik Özellikler ve XRD Analizi	55
5.1.3 Hidrotermal Kararlılık	57
5.2 ZrO₂-TiN Kompozitleri	60
5.2.1 Mikroyapı İncelemesi	60
5.2.2 Mekanik Özellikler ve XRD Analizi	69
5.2.3 Hidrotermal Kararlılık	71
5.3 ZrO₂ Esaslı Seramik ve Kompozitler	73
5.4 Aşınma Test Sonuçları	74
6. GENEL SONUÇLAR	77
KAYNAKLAR	80
ÖZGEÇMİŞ	85

KISALTMALAR

ZrO₂	: Zirkonyum Oksit (Zirkonya)
t-ZrO₂	: Tetragonal Zirkonya
m-ZrO₂	: Monoklinik Zirkonya
c-ZrO₂	: Kübik Zirkonya
r-ZrO₂	: Rombohedral Zirkonya
Y₂O₃	: Yittrium Oksit (Yittria)
Nd₂O₃	: Nodyum Oksit (Niodimya)
CeO₂	: Seryum Oksit (Seria)
Al₂O₃	: Aluminyum Oksit (Alumina)
SM8	: Baikowski Alumina
TiN	: Titanyum Nitrür
TZP	: Tetragonal Zirkonya Polikristalleri
Y-TZP	: Yittria Stabilizörlü Tetragonal Zirkonya Polikristalleri
Y-Ce-TZP	: Yittria ve Seria Stabilizörlü Tetragonal Zirkonya Polikristalleri
SPS	: Spark Plazma Sinterleme
SP	: Sıcak Pres
XRD	: X Işınları Difraksiyonu
SEM	: Tarama Elektron Mikroskobu
EDM	: Elektrik Deşarj Makinesi
EDS	: Enerji Dispersif Spektrometri

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 İnsan Kemisinin Mekanik Özellikleri	3
Tablo 2.2 Kemisinin Özellikleri.....	4
Tablo 2.3 Cerrahi İmplantlara Kullanılan Alumina ve Zirkonya Seramiklerinin Mekanik ve Kimyasal Özellikleri.....	5
Tablo 2.4 Monoklinik ve Tetragonal Zirkonya Özellikleri.....	8
Tablo 2.5 Ticari ZrO ₂ Seramiklerinin Mekanik Özellikleri.....	11
Tablo 4.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Tozların Çeşitli Özellikleri.....	31
Tablo 4.2 ZrO ₂ Başlangıç Tozlarının Bazı Özellikleri.....	31
Tablo 4.3 Kompozitlerin Başlangıç Tozlarının Bazı Özellikleri.....	31
Tablo 4.4 Y ₂ O ₃ Stabilizörlü ve Y ₂ O ₃ +CeO ₂ stabilizörlü ZrO ₂ Seramik Numune Kompozisyonu.....	34
Tablo 4.5 Y ₂ O ₃ Stabilizörlü ZrO ₂ -TiN Seramik Kompozit Numune Kompozisyonu.....	36
Tablo 4.6 Nd ₂ O ₃ +Y ₂ O ₃ Stabilizörlü ZrO ₂ -TiN Seramik Kompozit Numune Kompozisyonu.....	36
Tablo 4.7 CeO ₂ +Y ₂ O ₃ Stabilizörlü ZrO ₂ -TiN Seramik Kompozit Numune Kompozisyonu.....	36
Tablo 4.8 Sıcak Pres Proses Akış Şeması.....	38
Tablo 5.1 Y-TZP ve Y-Ce-TZP Malzemelerinin Mekanik Özellikleri ve XRD Analiz Sonuçları.....	55
Tablo 5.2 Y-TZP Seramik Numuneleri için Tane Boyutunda Bağlı Mekanik Özellikler.....	57
Tablo 5.3 Ölçülen Yüzey Monoklinik ZrO ₂ Fazı (%).....	58
Tablo 5.4 ZrO ₂ Seramiklerinde Hidrotermal Müdahale Zamanına Bağlı Dönüşmüş Tetragonal ZrO ₂ Faz Miktarı.....	59
Tablo 5.5 ZrO ₂ -TiN Kompozitlerinin Mekanik Özellikleri ve XRD Analiz Sonuçları.....	69
Tablo 5.6 Ölçülen Yüzey Monoklinik ZrO ₂ Fazı (%).....	71
Tablo 5.7 ZrO ₂ -TiN Kompozitlerinde Hidrotermal Müdahale Zamanı Fonksiyonu Olarak Tetragonal ZrO ₂ Faz Dönüşümü.....	73
Tablo 5.8 Y-TZP, Y-Ce-TZP Seramikleri ve %1.75 mol Y ₂ O ₃ içeren ZrO ₂ -TiN Kompozitlerinin Aşınma Özellikleri.....	75

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Biyomedikal Uygulamalar için a)Zirkonya Tabanlı Uyluk Kemik Başları b)Dental Köprüler.....	4
Şekil 2.2 : Zirkonyanın 3 Kristal Yapısı a)c-ZrO ₂ , b)Tetragonal (t-ZrO ₂), c)Monoklinik (m-ZrO ₂).....	7
Şekil 2.3 : Standart Basınçta ZrO ₂ Monoklinik (α), Tetragonal (β) ve Kübik (γ) Fazlarını Gösteren Zirkonyum-Oksijen Faz Diyagramı	9
Şekil 2.4 : T-M Faz Dönüşümü için Latis Yapısı.....	10
Şekil 2.5 : 3 Farklı Zirkonya Tabanlı Seramik için Tipik Mikroyapılar: a)Kararlı Zirkonya, PSZ; b)Tetragonal Zirkonya Polikristalleri, TZP; c)Zirkonya ile Toklaştırılmış Seramikler. ZTC.....	11
Şekil 2.6 : ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ için Faz Diyagramlarının ZrO ₂ 'ca Zengin Bölgeleri. Taranmış Alanlar Ticari Mühendislik Seramikleri için En Çok Kullanılan Kompozisyonları Gösterir.....	13
Şekil 2.7 : Çatlak Ucu Deformasyon Alanında Kararlı Tetragonal Zirkonya Tanelerinin Gerilme-Tetiklenmiş Faz Dönüşümü.....	15
Şekil 2.8 : Serbest Zirkonya Tanesi ve Matris İçine Gömülü Tanelerin T-M Dönüşümüne Bağlı Termodinamiğin Gösterimi.....	16
Şekil 2.9 : Yaşlanma Prosesinin Şematik Gösterimi.....	18
Şekil 2.10 : Zirkonya Kalça Protezlerinin Yüzey Bozunmasının Şeması.....	20
Şekil 2.11 : Havada, 230°C de Yaşlandırılmış 3Y-TZP Üzerinde Yüzey Faz Dönüşümünün Tane-Boyut Bağlılığı.....	22
Şekil 2.12 : 1000 Saat Boyunca Havada Yaşlama İşlemine Maruz Kaldığında Kritik Tane Boyutunun Yttria İçeriğine Göre Fonksiyonu.....	23
Şekil 2.13 : 300°C' de Havada Yaşlandırılmış TZPlerde (tane boyutu 0.4 ~µm) Yttria İçeriğine Bağlı Faz Dönüşümü.....	24
Şekil 3.1 : 1600°C'de Nd ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ Faz Diyagramının İzotermal Bölgesi.....	29
Şekil 4.1 : Y ₂ O ₃ Kaplı ZrO ₂ Nano Tozunun Hazırlanması.....	32
Şekil 4.2 : Çok Yönlü Mikser Tipi Turbula T2C.....	33
Şekil 4.3 : Y ₂ O ₃ +Nd ₂ O ₃ veya Y ₂ O ₃ +CeO ₂ Kaplamalı ZrO ₂ Nano Tozuyla ZrO ₂ -TiN Seramik Kompozit Tozu Hazırlama.....	35
Şekil 4.4 : (a) FCT Sıcak Pres, (b) Numune (Beyaz) ile Grafit Kalıp Düzeneginin Çapraz Kesidi.....	38
Şekil 4.5 : Sıcak Pres Sırasındaki Basınç ve Sıcaklık Çevrimi.....	39
Şekil 4.6 : Spark Plazma Sinterleme Cihazı.....	41
Şekil 4.7 : SPS Çevrimi Sırasında Kullanılan Kısımın Çapraz Kesidi. Voltaj	

	Ölçümleri veya Termokuplların Yerleşimi için Kullanılan 1mm çapındaki Deliklerin (O) Pozisyonu: (a) Üst Koruma Tabakası; (b) Alt Koruma Tabakası.....	41
Şekil 4.8	: SPS Prosesi Akış Şeması.....	42
Şekil 4.9	: Sertlik Test Cihazı.....	44
Şekil 4.10	: Vickers Mikro Sertlik İzi Köşelerinden Başlayan Tipik Radyal Çatlak Dağılımı.....	45
Şekil 4.11	: Eklem ve Sinovial Sıvısı.....	46
Şekil 4.12	: Parametrelerle Birlikte Aşınma Testinin Şeması.....	46
Şekil 4.13	: Otoklav ve Seramik Numuneler.....	48
Şekil 4.14	: Tipik Hidrotermal Çevrim Eğrisi.....	48
Şekil 5.1	: Yttria Stabilizör İçeren ZrO ₂ Seramik Numunelerinin SEM Görüntüleri: (a) Y2-SM8 (1450°C Sıcak Pres), (b) Y2.5-SM8 (1450°C Sıcak Pres), (c) Y3-SM8 (1450°C Sıcak Pres), (d) Y2- Kaplama-SM8 (1450°C Sıcak Pres), (e) Y2.5-Kaplama-SM8 (1450°C Sıcak Pres).....	52
Şekil 5.2	: Yttria+Seria Stabilizör İçeren ZrO ₂ Seramik Numunelerinin SEM Görüntüleri: (a) 2Y3Ce (1450°C Basıncısız Sinterleme), (b) 3Y2Ce (1450 °C Basıncısız Sinterleme).....	53
Şekil 5.3	: Farklı Y-ZrO ₂ Seramik Numunelerinin Tane Boyut Dağılımı: (a) Y2-SM8, (b) Y2-Kaplama-SM8, (c) Y2.5-SM8, (d) Y2.5- Kaplama-SM8.....	54
Şekil 5.4	: Y-TZP Seramikleri için Yttria İçeriğinin Sertlik ve Tokluk Üzerindeki Etkisi.....	56
Şekil 5.5	: Y-TZP Seramikleri için Hidrotermal Müdahale Zamanına Bağlı m-ZrO ₂ Miktarı.....	58
Şekil 5.6	: ZrO ₂ -TiN Kompozit Numunelerinin Parlatılmış Yüzey SEM Görüntüleri: (a) 60/40-0.75 Y1.75-TiN (1550°C Sıcak Pres), (b) 50/50-0.75 Y1.75-TiN (1550°C Sıcak Pres), (c) 30/70-0.75 Y1.75-TiN (1550°C Sıcak Pres).....	61
Şekil 5.7	: ZrO ₂ -TiN Kompozit Numunelerinin Parlatılmış Yüzey SEM Görüntüleri (a) 60/40-1.0 Y2-Kaplama-TiN (1550°C Spark Plazma Sinterleme), (b) 50/50-1.0 Y2-Kaplama-TiN (1550°C Spark Plazma Sinterleme), (c) 30/70-1.0 Y2-Kaplama-TiN (1550°C Spark Plazma Sinterleme).....	62
Şekil 5.8	: ZrO ₂ -TiN Kompozit Numunelerinin Parlatılmış Yüzey SEM Görüntüleri (a) 60/40-1.0 Y1Nd1-Kaplama-TiN (1550°C Spark Plazma Sinterleme), (b) 50/50-1.0 Y1Nd1-Kaplama-TiN (1550°C Spark Plazma Sinterleme), (c) 30/70-1.0 Y1Nd1- Kaplama-TiN (1550°C Spark Plazma Sinterleme).....	63
Şekil 5.9	: Parlatılmış Yüzey SEM Görüntüsü: 50/50-1.0 Y1Ce4-Kaplama- TiN (1550°C SPS).....	64
Şekil 5.10	: Kırık Yüzeyde SEM Görüntüleri: (a) 60/40-0.75 Y1.75-TiN (1550°C SP), (b) 50/50-0.75 Y1.75-TiN (1550°C SP), (c) 30/70- 0.75 Y1.75-TiN (1550°C SP).....	65
Şekil 5.11	: Kırık Yüzeyde SEM Görüntüleri: (a) 60/40-1.0 Y2-Kaplama- TiN (1550°C SPS), (b) 50/50-1.0 Y2-Kaplama-TiN (1550°C	

SPS), (c) 30/70-1.0 Y2-Kaplama-TiN (1550°C SPS).....	66
Şekil 5.12 : Kırık Yüzeyde SEM Görüntüleri: (a) 60/40-1.0 Y1Nd1-Kaplama-TiN (1550°C SPS), (b) 50/50-1.0 Y1Nd1-Kaplama-TiN (1550°C SPS), (c) 30/70-1.0 Y1Nd1-Kaplama-TiN (1550°C SPS).....	67
Şekil 5.13 : Kırık Yüzeyde SEM Görüntüleri: (a) 50/50-1.0 Y1Ce4-Kaplama-TiN (1550°C SPS), (b) 30/70-1.0 Y1Ce4-Kaplama-TiN (1550°C SPS).....	68
Şekil 5.14 : ZrO ₂ -TiN kompozitleri için Hidrotermal Müdahale Zamanının Fonksiyonu Olarak m-ZrO ₂ Faz Miktarı.....	72
Şekil 5.15 : Zirkonya Seramik Numunelerinin Hidrotermal Kararlılığı.....	74
Şekil 5.16 : Aşınma Yüzeyleri Üzerinde Mikro Çatlak Düzenini Gösteren SEM Görüntüleri: (a) Y2-Kaplama-SM8 (a), 50/50-1.75Y-TiN... ..	76

SEMBOL LİSTESİ

E	: Elastiklik Modülü (GPa)
HV₁₀	: 10 kg Yük Altında Sertlik (GPa)
K_{IC}	: Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2})
ρ	: Malzeme Yoğunluğu (gr/cm ³)
μ	: Mikron
T	: Sıcaklık (°C)
ΔG_{t→m}	: Dönüşüm için Gereken Toplam Enerji Değişimi (kJ)
ΔF_{C-H}	: Kimyasal Serbest Enerji Değişimi (kJ)
ΔU_e	: Dönüşüme Bağlı Deformasyon Enerji Değişimi (kJ)
ΔU_s	: Yüzey Serbest Enerjisindeki Değişim (kJ)
ΔU_I	: Etkileşim Enerji Yoğunluğu (kJ)
W_{air}	: Numunenin Havadaki Ağırlığı (gr)
ρ_{fl}	: Etanol Yoğunluğu (gr/cm ³)
W_{fl}	: Numunenin Etanol İçindeki Ağırlığı (gr)
f	: Rezonans Frekansı (Hz)
m	: Numune Ağırlığı (gr)
W, L, H	: Numune Boyutları (mm)
v	: Poisson Katsayısı
T_I	: Düzeltme Faktörü
R	: Grindosonik Okuma (μs)
F	: İz Yüğü (N)
C	: Toplam Ortalama Radyal Çatlak Boyu (mm)
D	: İki Köşegenin Ortalama Boyu (mm)
Ms	: Martenzitik Dönüşüm Sıcaklığı (°C)
X_m	: Monoklinik Orantı
I_m(-111)	: 28.2'de Monoklinik Tepe Noktasının Şiddeti
I_m(111)	: 31.5'de Monoklinik Tepe Noktasının Şiddeti
I_t(101)	: 30.2'de Tetragonal Tepe Noktasının Şiddeti
V	: Dönüşmüş Bölgenin Hacmi
V_f	: Dönüşmüş Tane Hacim Oranı
V_m	: Monoklinik Hacim Oranı
V_t	: Tetragonal Hacim Oranı

ZİRKONYA SERAMİKLERİNİN VE ZrO₂-TİN KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Yttria ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya seramikleri (Y-TZP) cerrahi implantlar için aday malzemeler olup kalça protezi gibi ortopedik uygulamalar için kullanılır. Kalça protez femur başları ve yatakları olarak kullanılması amaçlanan Y-TZP malzemelerinin en temel eksikliği fizyolojik sıvılarla temasta olduklarında, zamanla istenmeyen tetragonalden monoklinik martenzitik faz dönüşümüne bağlı olarak dayanım düşüşüdür.

Bu çalışmada saf ZrO₂ tozlarına değişen stabilizör ve ikincil faz ilavesinin mekanik özellikler, mikroyapı, morfolojik dönüşüm ve hidrotermal davranışlar üzerine etkisi incelenmiş ve insan vücudunda kullanıma uygun özellikte alternatif yeni bir malzemenin geliştirilmesi amaçlanmıştır. %2-3 mol olarak farklı oranlarda ve kaplama ve çökeltme yöntemleriyle yttria ve yttria-seria stabilizörlü ve ağırlıkça %2 Al₂O₃ içeren tetragonal zirkonya seramikleri hazırlanmış ve incelenmiştir. Ayrıca hacimce %40-70 arası elektriksel olarak iletken TiN fazı içeren, ZrO₂-TiN kompozitleri kaplama ve çökeltme yöntemiyle farklı Y₂O₃, Nd₂O₃ ve CeO₂ stabilizörleri ilave edilerek geliştirilmiştir.

%2-3 mol Y₂O₃ ve ağırlıkça %2 Al₂O₃ içeren tam yoğun Y-TZP seramikleri 1450°C'de 1 saat sıcak pres sinterleme ile, %2-3 mol Y₂O₃, 2-3 mol% CeO₂ ve ağırlıkça %2 Al₂O₃ içeren tam yoğun Y-Ce-TZP seramikleri 1450°C'de 1 saat basınçsız sinterleme elde edilmiştir. Yttria kaplama ve çökeltme yöntemiyle stabilize edilmiş ZrO₂ seramikleri için yttria içeriği %2.5'dan%2 mole düşüncü tokluk yükselmiş, sertlik düşmüştür. Yttria kaplama stabilizörlü seramiklerin hidrotermal kararlılığı çökeltme stabilizörlü seramiklere göre daha yüksek bulunmuştur ve bu durum, kırılma tokluğunda düşüş ile sonuçlanmıştır. %1.75-2 mol Y₂O₃, %1 mol Y₂O₃ + %1 mol Nd₂O₃ (karışık stabilizör), ağırlıkça %0.75-1 Al₂O₃ ve hacimce %40-70 arası değişen TiN içeren tam yoğun ZrO₂-TiN kompozitleri 1550°C'de sıcak pres sinterleme ve spark plazma sinterleme ile elde edilmiştir. Kompozitlerin sertlik ve tokluğu, TiN içeriği, sinterleme teknikleri ve stabilizör oranlarından etkilenmiştir. Sertlik ve mukavemetteki düşüş TiN miktarı yükseldikçe oluşan büyük TiN tanelerine bağlıdır. Düşen kırılma tokluğu iser tetragonal monoklinik ZrO₂ faz dönüşümünden meydana gelen dönüşüm tokluğu azalmasına bağlanmıştır. Hidrotermal kararlılık TiN miktarı arttıkça yükselmiştir.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ZIRCONIA CERAMICS AND ZrO₂-TiN COMPOSITES

SUMMARY

Tetragonal zirconia stabilised with yttria (Y-TZP) ceramics are candidate materials for surgical implants and they are used in orthopedic applications such as hip prosthesis. A major drawback of Y-TZP materials which are to be used in biomedical implants is their strength reduction, due to an unfavorable tetragonal to monoclinic martensitic phase transformation, with time when they are in contact with physiological fluids.

Yttria and yttria-ceria stabilized tetragonal zirconia ceramics with varying yttria and ceria content (2-3 mol%) and distribution (coated or co-precipitated), with 2 wt % Al₂O₃ were prepared and investigated by means of microstructural analysis, mechanical properties, and hydrothermal stability, and ZrO₂-TiN composites with 40-70 vol% of electrical conductive TiN particles were developed by adding different stabilizers (coated or co-precipitated) as Y₂O₃, Nd₂O₃ and CeO₂.

Fully dense Y-TZP ceramics, stabilised with 2-3 mol% Y₂O₃, 2 wt % Al₂O₃ can be achieved by hot pressing at 1450°C for 1 hour and fully dense Y-Ce-TZP ceramics stabilised with 2-3 mol% Y₂O₃, 2-3 mol% CeO₂ and 2 wt % Al₂O₃ can be achieved by pressureless sintering at 1450°C for 1 hour. For both yttria coating and co-precipitated techniques, the toughness increased whereas the hardness decreased when decreasing the overall yttria content from 2.5 to 2.0 mol %. Hydrothermal testing however revealed that the stability of the yttria-coated powder based grades is higher than that obtained by powder mixing. Moreover, the hydrothermal stability increased with increasing overall yttria content, what actually corresponds with a decreasing fracture toughness. Fully dense ZrO₂-TiN composites, stabilised with 1.75-2 mol % Y₂O₃, 1 mol % Y₂O₃ + 1 mol % Nd₂O₃ (mixed stabilisers), 0.75-1 wt % Al₂O₃ and TiN content ranging from 40-70 vol % can be achieved by hot pressing and spark plasma sintering at 1550°C. The hardness and fracture toughness were influenced by TiN content, sintering techniques and stabilizer content. The decreasing hardness and strength was attributed to an increasing TiN grain size with increasing TiN content, whereas the decreasing toughness was attributed to the decreasing contribution of transformation toughening from the tetragonal to monoclinic ZrO₂ phase transformation. Hydrothermal stability increased with addition of TiN content.

1. GİRİŞ

1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı

Seramik, Yunanca keramos kelimesinden gelmektedir. Çömlekler seramiklerin en eski biçimleridir. Geleneksel seramikler belirli bir zaman süreci boyunca yüksek sıcaklığa maruz bırakılan doğal ham maddelerden yapılmışlardır. Sıcaklığa, basınca, paslanmaya ve neme direnç göstermek amacıyla geliştirilmişlerdir.

Günümüzde, malzeme bilimi alanında, seramikler önemli bir yer tutmaktadır. Çarpıcı özelliklerine bağlı olarak, seramikler birçok alanda metallerin ve polimerlerin yerini almışlardır. Seramik bileşenlerinin pazarı önemli ölçüde büyümekte ve bu pazarda özellikle yapısal seramikler alanı çok hızlı gelişmektedir. Seramiğin tokluğu metaller ve polimerlerle kıyaslandığında çok düşüktür. Bir oksit seramiği olan zirkonya, yüksek dayanım, mükemmel aşınma direnci, yüksek sertlik, mükemmel kimyasal direnç, yüksek tokluk, refrakterlik özelliği ve iyi oksijen iyon iletkenliği gibi birçok üstün özellik gösterir. Zirkonya, uygun tane boyutuna bağlı olan yüksek dayanım ve kırılma tokluğuyla bağdaşmış yüksek sertlik özelliklerinden dolayı, bıçaklarda, makaslarda, plastik film, manyetik şerit ve diğer sert ve kaba materyalleri kesmede kullanılan jiletlerde kullanılabilir. Zirkonya, tetragonalden monokliniğe faz dönüşümü ile tokluğu geliştirilebildiği için özel bir malzemedir. Aynı zamanda, kimyasal direnç, yüksek sertlik ve aşınma direnci, kaygan yüzeylerde sürtünmeyi minimize etmek üzere iyi yüzey işlenme ve montaj sırasında veya operasyonda darbeden dolayı oluşan hasarı önlemek için yüksek tokluk özellikleri nedeniyle contalarda, valflarda ve pompa çarklarında kullanılabilir. Kimyasal kararlılığı sebebiyle ortopedik implantlarda, ve ısıl şok direnci ve aşınma direnci sebebiyle refrakter uygulamalarda kullanılabilir. Ayrıca dirençli ısıtma elemanları, oksijen sensörleri ve katı oksit yakıt hücrelerindeki elektrolitler de zirkonyadan yapılabilir. Zirkonyanın bu tip elektriksel ve elektronik uygulamaları oldukça yüksek elektronik iletkenliğine ve tamamen stabilize edilmiş malzemenin yüksek oksijen iyon iletkenliğine bağlıdır.

Seramik kompozitler, monolitik seramiklere ve hatta metalik malzemelere göre üstün özellikler sergilediklerinden günümüzde malzeme biliminde gitgide daha fazla ilgi çekici olmaya başlamıştır. ZrO_2 , kesicilerden valflere, oksijen sensörlerinden ortopedik implantlara geniş bir uygulama alanında ilgi uyandırdığı için, yeni ZrO_2 esaslı kompozitlerin gelişimi çok önemlidir. Y-TZP matrisine TiN ilavesi bazı avantajlar getirir; saf TiN (1400kg/mm^2), Y- ZrO_2 (1200 kg/mm^2) malzemesine göre daha yüksek sertliğe sahip olduğundan dolayı, Y-TZP malzemesinin sertliği ve aşınma direnci gelişir, Y-TZP matrisine hacimce en az %35 oranında elektriksel olarak iletken olan TiN ilavesi, malzemenin elektro deşarj makine (EDM) ile işlenebilirliğine fırsat vereceğinden, kompozit ürününün işlenebilirliği artar, TiN biyouyumlu olarak bilinir ve bu sebepten, kompozit malzemenin cerrahi implantlarda uygulanabilirliğini artırır.

Bu çalışmanın amacı; farklı stabilize edilmiş zirkonya seramik ve kompozitlerinin mikroyapı, mekanik özellikleri ve hidrotermal davranışı üzerinde, toz hazırlama ve üretim yöntemleri etkilerinin incelenmesi; zirkonya seramiklerinin hidrotermal buzunmasının, farklı stabilizör oranları ve TZP matrisine sert ikincil ve elektriksel olarak iletken bir faz (TiN) ilavesi ile sınırlanabilme durumunun incelenmesidir.

2. ZrO₂ SERAMİKLERİ

2.1 Biyomedikal İmplantlar için Zirkonya Tabanlı Seramikler

Yttria ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya seramikleri (Y-TZP) cerrahi implantlar için aday malzemelerdir.

Y-TZP seramikleri kalça protezi gibi ortopedik yük taşıyan uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Bir biyomalzemede ihtiyaç duyulan en önemli özellik, vücudun dokusuyla malzemenin birbiri üzerinde uygun olmayan bir etki göstermeden, bir zaman periyodu boyunca (örneğin uzun dönemli protez uygulamaları için yaşam ömrünün sonuna kadar) bozulmadan kalabilmesidir [1].

Vücuttaki implantlar, insanın hareketi sebebiyle yüksek statik ve dinamik yüklere maruz kalır. Kalça protezleri için olan Y-TZP seramikleri eklem ve kas kuvvetlerinden kaynaklanacak yükü tutacak ve transfer edebilecek yeterli dayanıma sahip olmalıdırlar [2]. Y-TZP Seramiklerinin kalça protezi gibi uygulamalardaki kullanım yeri nedeniyle insan kemiği ile mekanik özellikler bakımından karşılaştırılma yapabilmek üzere farklı kemik türlerinin bazı özellikleri Tablo 2.1 ve 2.2 de verilmiştir.

Tablo 2.1: İnsan Kemiğinin Mekanik Özellikleri [2]

Malzeme	Gerilme Dayanımı (MN/m) ²	Kırılmada Elongasyon	Vickers Sertliği (HV)	Young Modülü (GN/m) ²
Human bone	137.3	1.49	26.3	30

Tablo 2.2: Kemiğin Özellikleri [3]

Doku	Test yönü	Elastiklik Modülü (GPa)	Gerilme Dayanımı (MPa)	Basma Dayanımı (MPa)
Bacak Kemikleri				
Uyluk kemiği	Boyuna	17.2	121	167
Kaval kemiği	Boyuna	18.1	140	159
Kamış kemiği	Boyuna	18.6	146	123
Kol Kemikleri				
Pazı kemiği	Boyuna	17.2	130	132
Önkol kemiği	Boyuna	18.6	149	114
Dirsek kemiği	Boyuna	18.0	148	117
Omurga				
Boyunsal	Boyuna	0.23	3.1	10
Bele ait	Boyuna	0.16	3.7	5
Süngersi kemik	Boyuna	0.09	1.2	1.9
Kafatası	Teğetsel	-	25	-
	Radyal	-	-	97

İlk Y-TZP seramikleri yaklaşık yirmi yıl önce, geleneksel alumina implantlarının yerini almak için geliştirilmiştir. Bu sayede aluminanın gevreklik ve düşük mukavemet gibi zayıf mekanik özellikleri iyileştirilmiştir [4].



Şekil 2.1: Biyomedikal Uygulamalar için a) Zirkonya tabanlı uyluk kemik başları b) dental köprüler [4]

Kalça eklemleri gibi biyomedikal uygulamalar için ticari olarak kullanılan alumina ve Y-TZP malzemelerinin tipik kimyasal kompozisyonları ve mekanik özellikleri Tablo 2.3'te karşılaştırılmaktadır.

Tablo 2.3: Cerrahi İmplantlarda Kullanılan Alumina ve Zirkonya Seramiklerinin Mekanik ve Kimyasal Özellikleri [5]

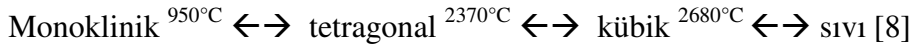
Özellikler	Al ₂ O ₃	TZP
Saflık(%)	> 99,7	97
Y ₂ O ₃ / MgO(%)	<0,3	3 mol
Yoğunluk (g/cm ³)	3,98	6,05
Ortalama Tane Boyutu (µm)	3,6	0,2-0,4
Eğme Dayanımı (Mpa)	595	1000
Basma Dayanımı (Mpa)	4250	2000
Young Modülü (Gpa)	400	200
Sertlik (HV)	2000	1200
Kırılma Tokluğu K _{IC} (MPa.m ^{1/2})	4	8

Y-TZP seramikleri, Tablo 2.3'te belirtildiği gibi, geleneksel Al₂O₃ seramiklerine göre daha yüksek kırılma tokluğuna ve eğme mukavemetine sahiptir. Gevrekliğine bağlı olarak, alumina esaslı cerrahi implantlarda kırılma problemleri ile karşılaşmıştır [6]. Buna rağmen Al₂O₃ esaslı seramiklerin sertliği ve dolayısıyla aşınma direnci Y-TZP esaslı seramiklere göre daha yüksektir.

Biyomedikal implant olarak kullanılan Y-TZP malzemelerinin en önemli dezavantajlarından biri fizyolojik sıvılarla temasta bulunduklarında zamanla istenmeyen tetragonalden monokliniğe martenzitik faz dönüşümüne bağlı dayanım düşüşüdür.

1970'lerde, zirkonyanın çatlak ilerlemesine karşı direnç sağlayan dönüşüm toklaşması mekanizması gösterdiği bulunmuştur. Dönüşüm tokluğunun, tane boyutundan, tane boyut dağılımından ve stabilizer içeriğinden etkilendiği sonucuna varılmıştır [7].

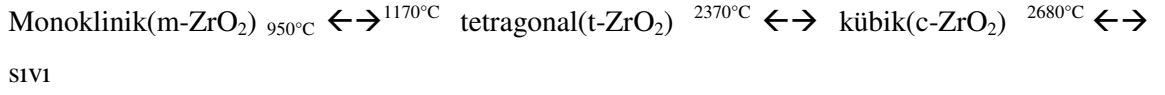
Oda sıcaklığında, zirkonya seramikleri, yarı kararlı faz olan tetragonal ve kararlı faz olan monoklinik olmak üzere iki polimorf gösterirler [6]. Saf ZrO₂ aşağıdaki faz dönüşümlerini gösterir.



2.2 ZrO₂'nın Kristal Yapısı ve Bağlantıları

Zirkonya fazının üç saf kristal yapısı Şekil 2.2'de şematik olarak gösterilmiştir. Kübik zirkonya (c-ZrO₂) flüorür yapıya sahipken, monoklinik (m-ZrO₂) ve tetragonal (t-ZrO₂)

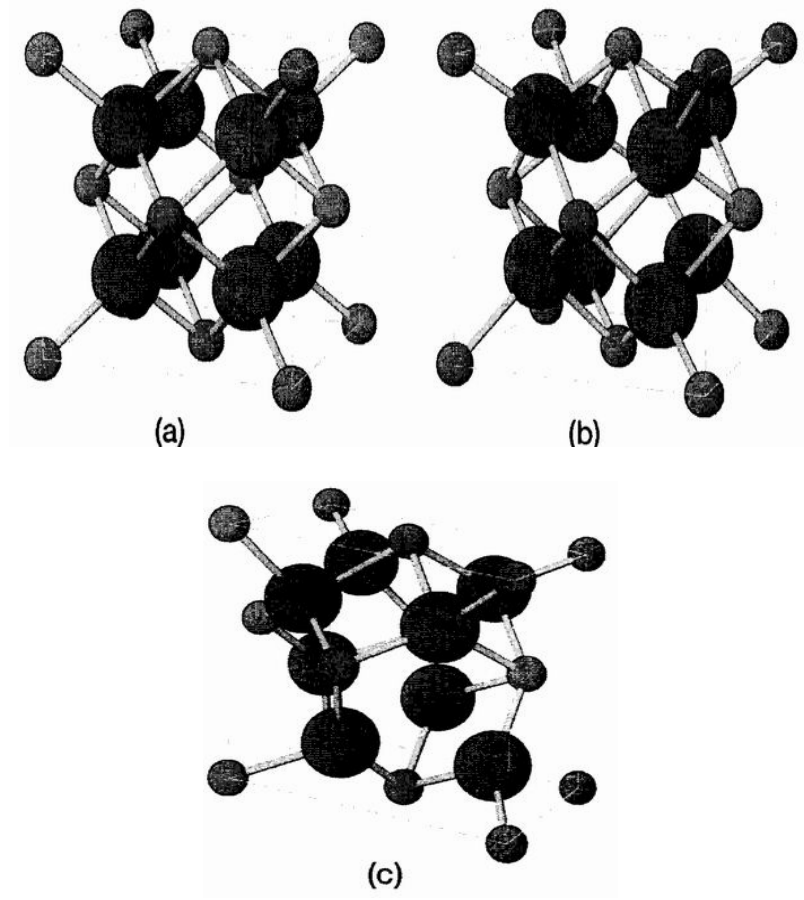
zirkonya bozulmuş flüorür yapıya sahiptir [9]. Polimorflar arasındaki dönüşüm sıcaklıkları aşağıda gösterilmiştir:



Zirkonya seramiklerinin mekanik ve proses özellikleri açısından dönüşümler önemlidir. $t \rightarrow m$ dönüşümü soğutma sırasında $\sim 950^\circ\text{C}$ de ve tersi şekilde ısıtırken $\sim 1170^\circ\text{C}$ de gerçekleşir. $t \rightarrow m$ dönüşümü, geniş sıcaklık histeresizi (200°C civarında), sonlu hacim değişim miktarı(%4-5) ve soğutma sırasında saf zirkonyadan yapılan sinterlenmiş bölümün dağılmasına sebep olan çekme gerilmeleri (%14-15) ile bağdaştırılan tersine martensitik dönüşümdür. Zirkonyanın özelliklerini sağlayan başlıca mekanizmalardan biri yarı kararlı tetragonal çökeltilerin belirli kritik değer üzerinde gerilmelere maruz kalınca büyüdüğü ve monoklinik faza martensitik dönüşümün meydana geldiği dönüşüm toklaşmasıdır.

$c\text{-ZrO}_2$ sadece $\sim 2370^\circ\text{C}$ den erime noktası olan $\sim 2680^\circ\text{C}$ ye kadar kararlıdır ve düşük sıcaklıklarda kararlı değildir [10]. $t\text{-ZrO}_2$ elektronik yapısı bakımından daha kovalent ve daha geniş band aralığına sahip olduğu için $c\text{-ZrO}_2$ den daha kararlıdır [10]. $c\text{-ZrO}_2$, $t\text{-ZrO}_2$ ve $m\text{-ZrO}_2$ en genel fazlar olmalarına rağmen, bazı durumlarda dönüşüm yapamayan tetragonal ($t'\text{-ZrO}_2$), ortorombik ($o\text{-ZrO}_2$) ve rombohedral ($r\text{-ZrO}_2$) oluşur [11]. Y_2O_3 ile stabilize edilmiş ZrO_2 durumunda, $t'\text{-ZrO}_2$,dengedeki $t\text{-ZrO}_2$ den daha fazla yttria içerir. $t'\text{-ZrO}_2$ fazının kararlılığı daha yüksek stabilize edici içeriğe bağlıdır ve $t'\text{-ZrO}_2$ daha fazla gerilime sebep olan faz dönüşümüne maruz kalmaz.

Burke et al.'in [12] sunduğu deneysel ve mikroyapısal kanıtlara göre, $r\text{-ZrO}_2$ fazı $t\text{-m}$ dönüşümünde ara ortamdır ve bir kez oluştuğunda tetragonal fazın dönüşümünde engel olarak davranır.



Şekil 2.2: Zirkonyanın 3 kristal yapısı: a) c-ZrO₂, b) tetragonal (t- ZrO₂), c) monoklinik (m-ZrO₂) [11].

Genel olarak, martenzitik $t \rightarrow m$ dönüşümü iki basamağa ayrılmıştır [13]. Biri latis yapısının, zirkonya iyonlarının yerdeğiştirmesi sonucunda, tetragonalden monokliniğe dönüşümdür, diğeri ise migrasyon yapan oksijen iyonlarının monoklinik simetrideki uygun pozisyonlarına yer değiştirmesidir.

Saf zirkonya oda sıcaklığında kırılkan ve daha düşük dayanıma sahip monoklinik yapıdadır. Monoklinik ve tetragonal zirkonyanın bazı özellikleri Tablo 2.4’de gösterilmiştir.

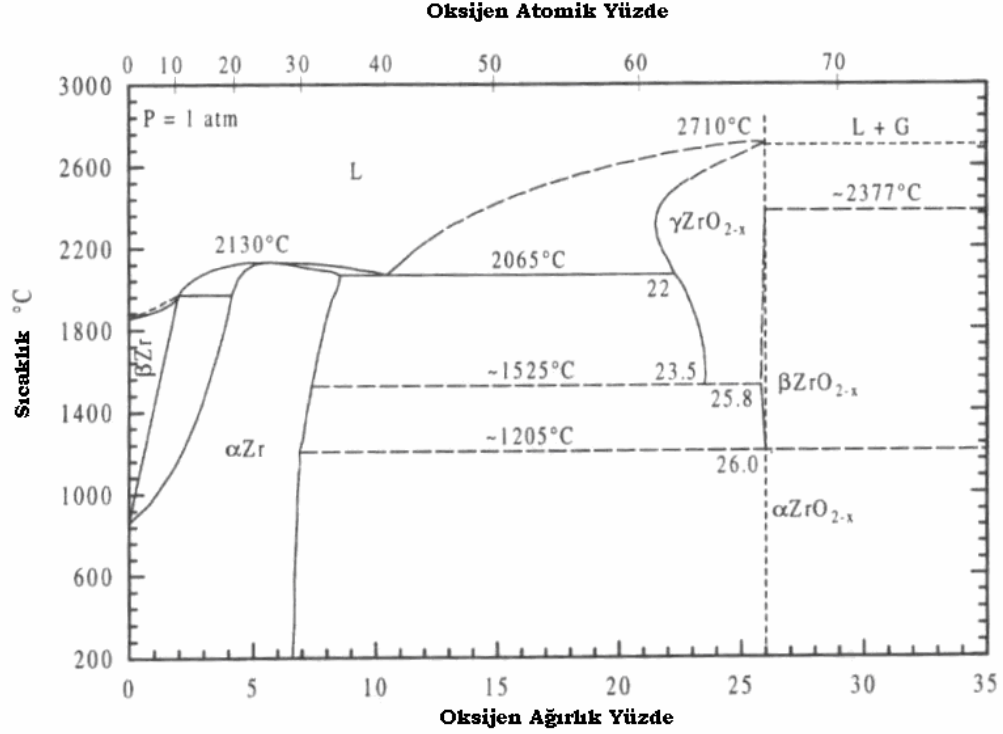
Tablo 2.4: Monoklinik ve Tetragonal Zirkonya Özellikleri [14]

<i>Fiziksel Özellikler</i>	<i>Metrik</i>	<i>Yorumlar</i>
Yoğunluk	5.68 g/cc	monoklinik
Yoğunluk	6.1 g/cc	tetragonal
<i>Isıl Özellikler</i>		
CTE, lineer 20°C	12 $\mu\text{m/m-}^\circ\text{C}$	tetragonal
CTE, lineer 20°C	7 $\mu\text{m/m-}^\circ\text{C}$	monoklinik
Isıl İletkenlik	1.675 W/m-K	
Erime Noktası	2681 - 2847 $^\circ\text{C}$	

950°C altında tetragonal faz monoklinik faza dönüşecektir. Bu yapısal değişim martenzitik dönüşüm sıcaklığı ile karakterize edilen martenzitik dönüşüme dayandırılır. Monoklinik faz, önceki taneler içinde basamaklar veya küçük tabakalar ağı olarak görünür. Saf zirkonyadaki tetragonal yapıdan monoklinik yapı soğutma sırasında Ms olarak bilinen 950°C’de başlar ve ısıtma sırasında 1170°C’de tersinirdir [14]. Sıcaklık bölgesinin faz dönüşümü için zaman ve enerji harcadığı söylenebilir.

Martenzitik olarak, t-m dönüşümünün çok hızlı olması beklenir ve bu ifade, ısıl olarak tetiklenmiş dönüşüm için doğrudur. Bu, florit benzeri yapının, 81° monoklinik açısı sağlayarak birim hücrenin bazal düzlemine 9° paralel kaymaya eş gelen distorsiyonu ile meydana gelir [14].

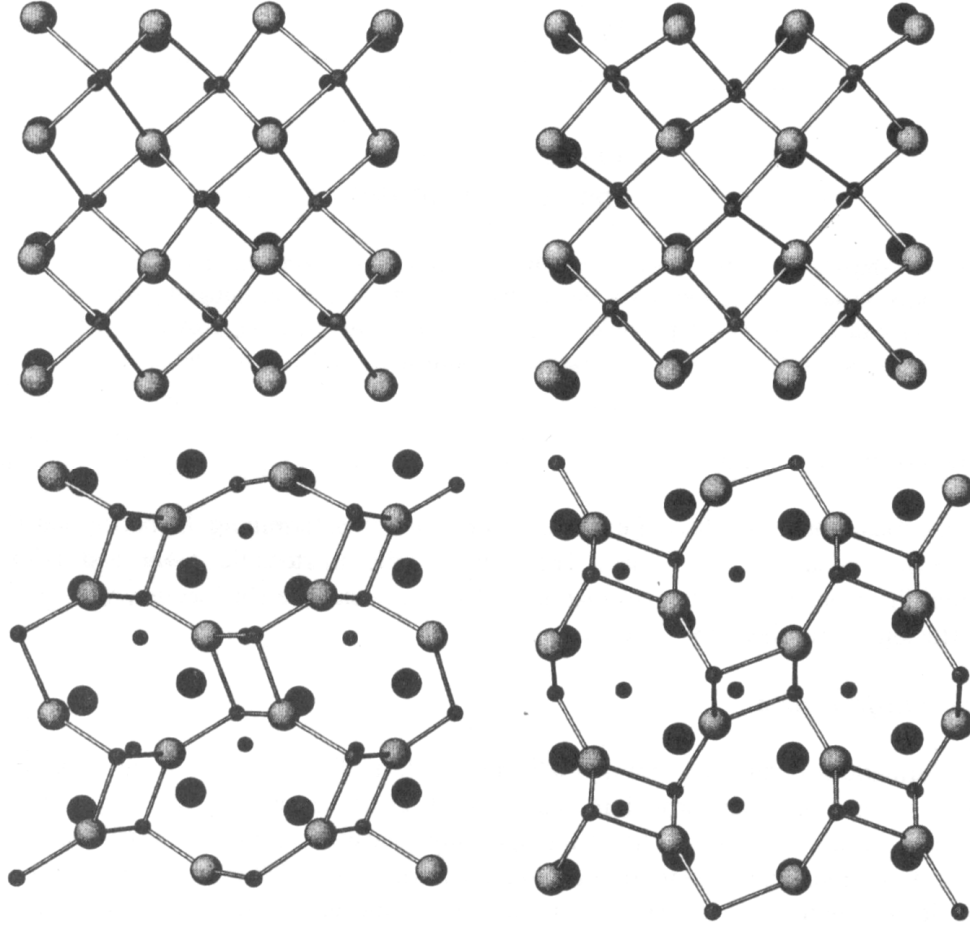
Saf kübik zirkonya stokiometrik ZrO_2 formunda 2377°C ile 2710°C arasında oluşan yüksek sıcaklık fazıdır. Müdahale edilmemiş florit yapıda yapısal değişim için çok küçük bir alan olduğu halde, Şekil 2.3’te gösterildiği gibi kübik fazın sıcaklık-kompozisyon faz diyagramında Zr_2O_3 ‘den ZrO_2 ‘ya geniş oksijen kompozisyonları alanına yayılır.



Şekil 2.3: Standart Basıncıta ZrO₂ Monoklinik (α), Tetragonal (β) ve Kübik (γ) Fazlarını Gösteren Zirkonyum-Oksijen Faz Diyagramı [14]

Oksijen non-stokiyometrik kübik fazı 1525°C’de yani stokiyometrik bileşimin 2377°C’deki kararlı bölgesinin altında stabilize eder. Yapıdaki oksijen boşluklarının varlığı bunun nedeni olarak gösterilebilir ve aliovalent oksitler zirkonya ile alaşımlandığı zaman oluşan kimyasal kararlılık da oksijen boşluklarına bağlı olabilir. Yüksek konsantrasyonlardaki oksijen boşlukları, Zr’un daha yüksek simetri yapılarının çatısında ortalama 8’den az komşu oksijene sahip olması için bir mekanizma sağlar.

T-m faz dönüşümü için zirkonyum atomları etrafındaki 8 oksijen atomunun yeterli derecede düzenli dağılımı ortak atom hareketleri ile tüm koordinasyonu 7’ye indirgeyerek Şekil 2.4’te gösterildiği gibi dört köşe piramid ağı ve yüksek miktarda bozulmuş ağı bölünmüştür.



Şekil 2.4: T-M Faz Dönüşümü için Latis Yapısı [14]

2.3 Stabilize Edilmiş Zirkonya Seramikleri

Zirkonya seramikleri yapılarına göre üç kategoride sınıflandırılabilirler; kısmi stabilize edilmiş zirkonya (PSZ), tetragonal zirkonya polikristalleri (TZP) ve Zirkonya ile güçlendirilmiş seramiklerdir(ZTC). Şekil 2.5’de bunları görmekteyiz.

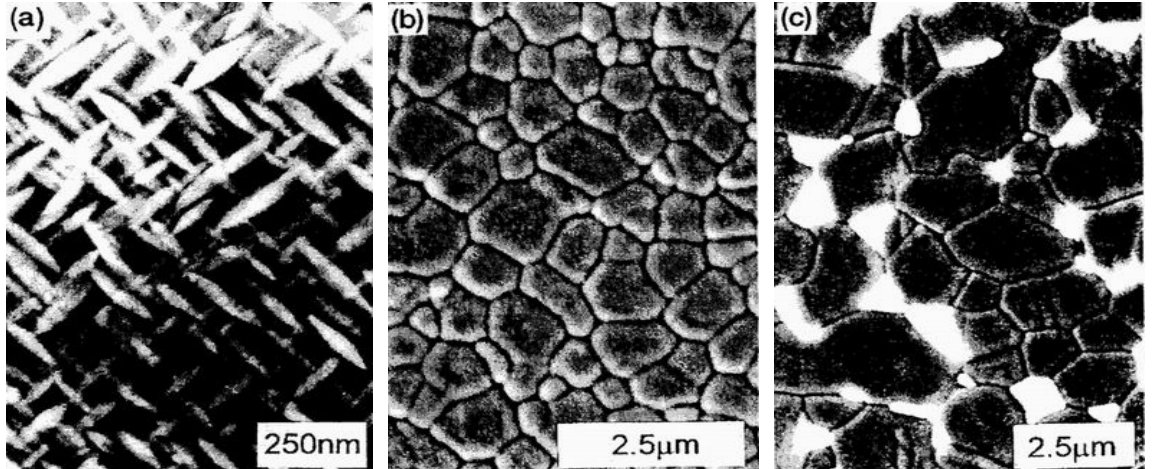
PSZ sisteminde, çok ince t-ZrO₂ çökeltileri büyük c-ZrO₂ taneleri içinde yerleşmişlerdir.(Şekil 2.5a). Genel olarak, PSZ, TZP ile karşılaştırıldığında daha kaba taneli mikroyapıya sahiptir. Çoğunlukla, aşınma dirençli bileşenler PSZ den yapılabilir. MgO ve CaO ticari olarak elverişli PSZ seramiklerini stabilize etmekte kullanılır ve Mg-PSZ ve Ca-PSZ olarak isimlendirilirler.

TZP sisteminde, neredeyse %100 tetragonal ZrO₂ fazı yttria ve seryum oksit ilaveleriyle stabilize edilir. Tetragonal ZrO₂ fazı, oda sıcaklığında, gerçekte ZrO₂ ile katı eriyikler

meydana getiren oksit stabilizerler eklenerek, stabilize edilebilir. Tipik katkı maddeleri MgO , Y_2O_3 ve CeO_2 dir ve bunlar kristal yapıdaki oksijen boşluk sayısını yükseltir. Tablo 2.5'te ticari olarak mevcut ilave edilmiş belirli stabilizör oranlarıyla beraber ZrO_2 tabanlı seramiklerin bazı mekanik özellikleri verilmiştir. TZP lerde ortalama tane boyutu $0.2\text{-}1\text{ }\mu\text{m}$ civarındadır [9]. Stabilizörlerin katkısıyla yarı kararlı t- ZrO_2 yapıdan, kararlı m- ZrO_2 dönüşümü sağlayan sürükleyici güç azalır ve tetragonal faz mikroyapıda tutulur. Makine ile işlenebilirlik için aşınma dirençli bileşenler, uyluk kemiğine ait başlar, öğütme topları TZP seramiklerinden yapılabilir. En yaygın TZP seramikleri 3Y-TZP ve 12Ce-TZP dir. Bu seramikler 3 mol% yttria-stabilize edilmiş zirkonya ve %12 mol seryum oksit stabilize edilmiş zirkonya temsil ederler.

Tablo 2.5: Ticari ZrO_2 Seramiklerinin Mekanik Özellikleri [14]

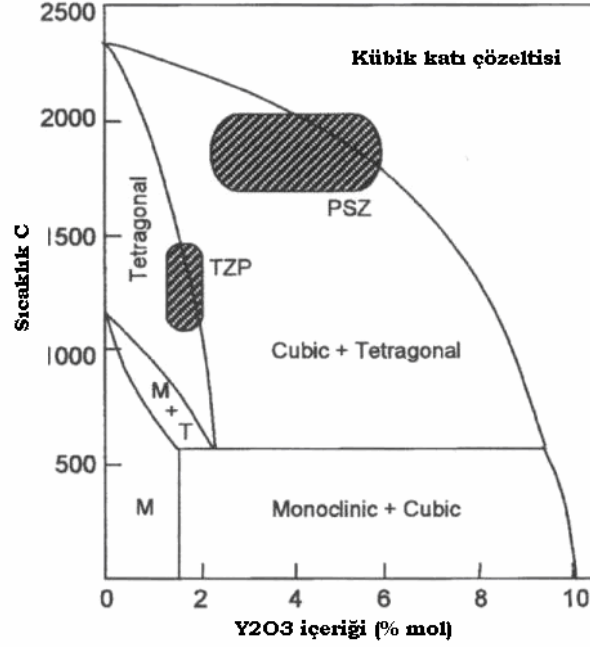
Malzeme	Stabilizör mol%	E-Modülü	Sertlik (GPa)	Kırılma Tokluğu $K_{IC}(\text{MPa.m}^{0.5})$
Mg-PSZ	%6-9.5 MgO	200	10-14	4.7-15
Ca-PSZ	%8-9 CaO	210	17.1	5-9.6
Ce-TZP	%12-15 CeO_2	215	7-12	15-30
Y-TZP	%2-3 Y_2O_3	205	10-12	5.8-15
ZTA	%10-20 ZrO_2	310	~17.5	6-12
FZS	%8 Y_2O_3	200	10-15	~2.8



Şekil 2.5: 3 Farklı Zirkonya Tabanlı Seramik için Tipik Mikroyapılar: a) Kararlı Zirkonya, PSZ; b) Tetragonal Zirkonya Polikristalleri, TZP; c) Zirkonya ile Toklaştırılmış Seramikler, ZTC [9]

ZTC mikroyapısı yayılmış zirkonya parçacıkları içeren seramik matrisinden oluşur. En çok incelenen ZTA zirkonya ile güçlendirilmiş aluminadır. İçinde az miktarda ZrO_2 , Al_2O_3 matrisine katılmıştır.(Şekil 2.5c). Matrisin ve dağılmış fazların ısı genleşme katsayısı farklıdır ve bu farklılık aralarında kalıntı gerilmelere yol açabilir. Bu kalıntı gerilmeler sinterleme sıcaklığından soğutma sırasında zirkonya parçacıklarının stabilitesini kontrol edebilir. Çoğunlukla, ZTC materyalleri kesme araçlarında, hassas makaralarda, ısı işlem uygulanan ocakların taşıyıcı zincirlerinde kullanılır.

ZrO_2 seramiklerinde MgO , CaO , Y_2O_3 , CeO_2 gibi stabilizörlerin kullanılmasının sebebi sinterlemeden sonra oda sıcaklığında daha fazla tetragonal fazı tutmalarıdır [15]. Yttria, tetragonal faz dönüşebilirliğinde olumlu etkiye sahip olduğu ve tokluğu sebebiyle zirkonya seramiklerinde kullanılan en popüler stabilizördür. Yttria ile stabilize edilmiş ZrO_2 seramik tozları çoğunlukla çökelme yöntemiyle hazırlanır ve sinterlenir. Araştırmalarda [7], yttria ile stabilize edilmiş ZrO_2 seramiklerinin 1000 MPa'dan yüksek mukavemet ve 6-10 MPa $m^{1/2}$ tokluğa sahip olduğu gösterilmiştir. Diğer bir yandan CeO_2 stabilizörlü Ce-TZP seramiklerinde tetragonal fazın dayanımı yükselmiştir ve bu seramikler yüksek kırılma tokluğu gösterirler ve bu tane boyutları arasındaki farklılığa bağlanabilir, fakat bu seramiklerin mukavemetleri daha düşük ve dinamik tane büyümeleri çok güçlüdür [16]. Yttria 3 değerlikli iyondur ve latiste hidroksil grubu difuzyonuna yardım eden oksijen boşlukları meydana getirir ve gerilmeli korozyon ile dönüşümün çekirdeklenmesini sağlar [4]. ZrO_2 - Y_2O_3 faz diyagramının ZrO_2 'ca zengin bölgeleri Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6: ZrO₂-Y₂O₃ Faz Diyagramının ZrO₂'ca Zengin Bölgeleri. Taranmış alanlar ticari mühendislik seramikleri için en çok kullanılan kompozisyonları gösterir [14].

Saf ZrO₂'da, tetragonal fazdan monoklinik faza geçiş 1170°C altındaki soğutma sırasında meydana gelir [17]. Farklı ısı döngülerden sonra tetragonal fazdan monoklinik faza dönüşüm malzemenin monoklinik özelliklerini etkiler. Zirkonya seramiklerinde tetragonal faz yttrium veya seryumoksit stabilizörler kullanılarak elde edilebilir. Yttria ile stabilize edilmiş zirkonya seramiklerinin sinterlenmesinden sonra, normal olarak tetragonal faz elde edilir. Monoklinik faza dönüşüm elastik veya kimyasal etkilerle enerji ilavesine bağlı olabilir. Enerji, tane boyutuna, tane şekline, sıcaklığa, nem, oksijen boşluklarının konsantrasyonuna, ısı genleşme anizotropisine, kalıntı gerilme ve mikroyapıya bağlıdır [8]. Literatürlerde açıklanana göre, nemli atmosferde Y-TZP seramikleri numune yüzeyinde yavaş tetragonalden monokliniğe geçiş gösterir ve bu durum mikro çatlaklara ve mukavemette kayba neden olur [7]. Bu fazlardan farklı olarak tane sınır fazı tane büyümesine ve sinterlenebilirliğe yardım eder, dolayısıyla da mekanik özellikleri etkiler. Stabilizör yttria içeriği 2-3% mol Y₂O₃ civarındadır [6]. Kompozisyona, sinterleme zamanı ve sıcaklığa bağlı olarak t-ZrO₂ fazı içeriği, kalan faz c-ZrO₂ olarak, %60'dan %100'e değişir. Uygun hızlı soğutma ile t' fazı elde edilebilir. Bu, dönüşmeyen, difüzyon olmadan oluşan ve denge t fazından daha yüksek Y₂O₃

içeriğine sahip tetragonal ZrO_2 fazıdır [16]. ZrO_2 seramikleri hazırlarken göz önüne alınması gereken önemli etkenler; tetragonal fazın kararlılığının belirlenmesinde görev alan martenzitik dönüşümün başlangıç sıcaklığı, uygulama sıcaklığı, stabilizörlerin miktarı, tane boyutu ve dağılımıdır.

CeO_2 - ZrO_2 sisteminde t- ZrO_2 stabilizasyonu %12-20 mol CeO_2 , tercihen %12 mol Ce-TZP olarak çeşitli kompozisyonlarda oluşabilir. Bazı durumlarda, oksitlemeyen atmosferde yani düşük oksijen kısmi basıncında latis genleşmesine bağlı olarak, yüksek sıcaklıklarda Ce^{+4} 'den Ce^{+3} 'e olası redüksiyon t- ZrO_2 fazının stabilizasyonunun gerçekleşmemesine ve mekanik bütünlüğün bozunmasına neden olabilir [18-19] Üretim genelde $1500^\circ C$ 'de 1 saat sinterleme ile gerçekleşir. Stabilizör içeriği ile beraber ince tane boyutu, oda sıcaklığına soğuma sırasında tetragonal fazın dönüşümünü engeller.

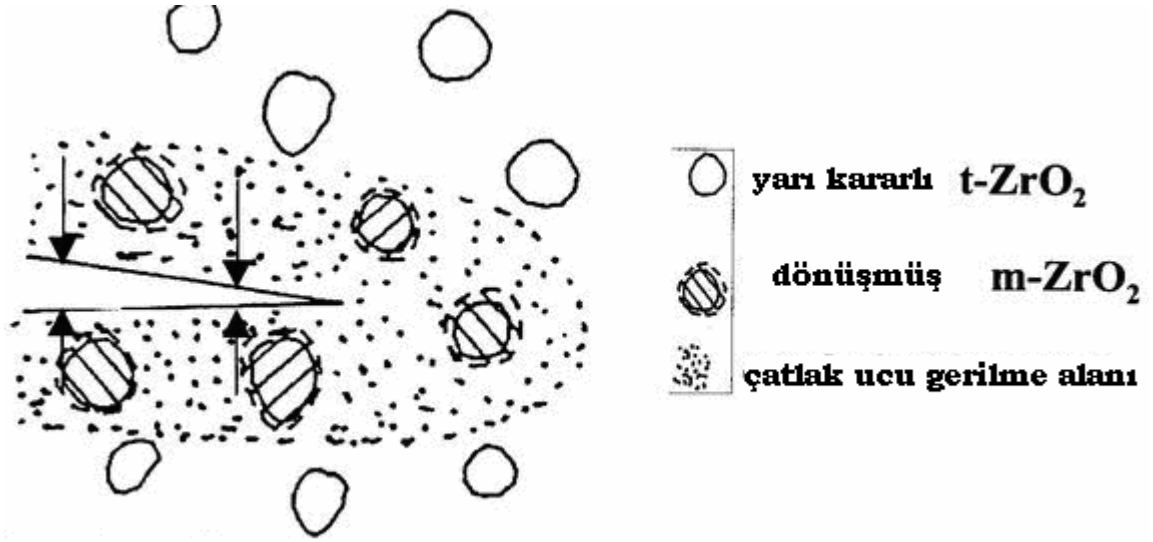
Tsukuma et al. [10] %2-6 mol yttria stabilize edilmiş ZrO_2 (2-6 Y-TZP)'nin ısı ve mekanik özelliklerini araştırmıştır. 2Y-TZP'nin sadece tetragonal fazdan oluşurken, 6Y-TZP'nin sadece kübik zirkonyadan oluştuğunu bulmuşlardır. 3Y-TZP ve 4Y-TZP tetragonal ve kübik zirkonya kristallerinin karışımıdır. 2Y-TZP nin düzenli tane boyutu $0.4 \mu m$ dir. Yüksek Y_2O_3 içeriğinde, daha büyük ZrO_2 taneleri bulunmuştur. Kırılma tokluğu (K_{IC}) artan Y_2O_3 içeriğiyle azalmıştır. Gerilme-tetiklenmiş dönüşüm tokluğu katkısı benzer bir eğilim gösterir. 3Y-TZP, 2Y-TZP'den daha yüksek mukavemete sahiptir, bu da az miktarda kübik fazın mukavemeti arttırabildiğini gösterir.

2.4 Dönüşüm Toklaşması

Martenzitik tetragonal-monoklinik dönüşüm zirkonyada dönüşüm toklaşmasına yol göstericidir. Termodinamik olarak yarıkararlı bir halde tutulmuş tetragonal zirkonya fazı ilerleyen bir çatlak etrafında gerilme alanında kararlı monoklinik simetriye dönüşür. Bu durum Şekil 2.7'de gösterilmiştir. Dönüşüm tokluğu mekanizması gerilim yoğunluğu faktöründe değişimle karakterize edilebilir.

$$\Delta K = K_{tip} - K_{\infty} \quad (2.1)$$

Çatlak ucu yoğunluk faktörü (K_{tip}), uygulanan gerilimden (K_{∞}) düşük ise, bir başka deyişle $\Delta K < 0$, çatlak ucu koruması ortaya çıkabilir.



Şekil 2.7: Çatlak Ucu Deformasyon Alanında Kararlı Tetragonal Zirkonya Tanelerinin Gerilme-Tetiklenmiş Faz Dönüşümü

TZP seramiklerinde oda sıcaklığında tetragonal faz yarı kararlıdır. Termodinamik olarak daha kararlı olan monoklinik faza dönüşüm için itici kuvvet, çevreleyen matrisin hacimde artış meydana getirerek sınırlandırılması ile olur. Eğer matris sınırlandırılması bir şekilde serbest kalırsa veya tetragonal taneler yeterli enerji elde ederlerse monoklinik faza dönüşüm meydana gelir. Dönüşümle beraber hacimsel genişleme, gerilme ucunda basma gerilmesine neden olur ve çatlakın daha fazla ilerlemesi için gerekli kırılma enerjisini yükseltir. Mekanizma seramiklerin kırılma tokluğunu iki veya daha fazla kat yükseltir.

2.4.1 Tetragonal Zirkonya Dönüşüm Karakteristikleri

Zirkonya seramiklerinin mekanik ve proses özellikleri açısından dönüşümler önemlidir. $t \rightarrow m$ dönüşümü soğutma sırasında $\sim 950^\circ\text{C}$ de ve ısıtmada $\sim 1170^\circ\text{C}$ de tersinirdir. $T \rightarrow m$ dönüşümü, geniş sıcaklık histeresizi (200°C civarında), sonlu hacim değişim miktarı (4-5%) ve büyük kayma deformasyonu (%14-15) ile bağdaştırılan ve soğutma sırasında saf zirkonyadan yapılan sinterlenmiş bölümün dağılmasına sebep olan tersinir martensitik dönüşümdür.

Termodinamik bakış açısından , dönüşümün toplam serbest enerji değişimi farklı yollarla ayarlanabilir:

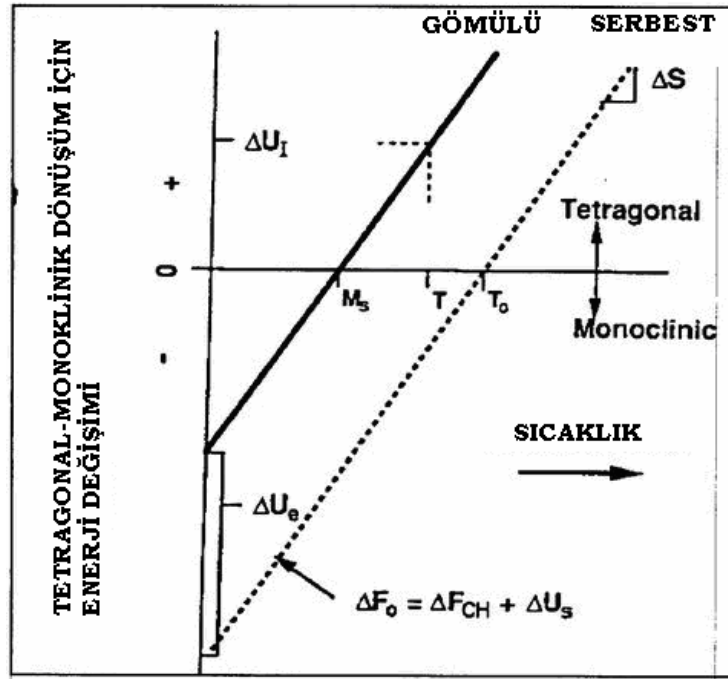
1. Tetragonal fazın alumina, kübik zirkonya gibi kısıtlı matrislerde dağılımı sonucunda deformasyon serbest enerji değişiminde artış.
2. Yüzey enerji değişiminde artış, örnek olarak: tetragonal tane boyutunda azalma ile
3. Yttria ve seria gibi başka bir stabilize edici oksitle alaşımlama ile kimyasal serbest enerjide düşüş. [9]

Yukardaki yollarla elde edilmiş yükselmiş kararlılık, aşırı stabilizasyona ve çatlak uç gerilme alanındaki t-m dönüşümünün etkisiz hale gelmesine sebep olabilir.

Termodinamik olarak sıcaklık, basınç ve kompozisyon yapının detaylarını etkileme kapasitesindedir. Termodinamik yaklaşım t-m dönüşümü sırasındaki toplam enerjiye bağlıdır. Dönüşüm için gereken birim hacim başına toplam enerji değişimi (ΔG_{t-m}) şu şekilde belirlenebilir:

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = -\Delta F_{C-H} + \Delta U_e + \Delta U_s - \Delta U_I \quad (2.2)$$

ΔF_{C-H} kimyasal serbest enerji değişimi, ΔU_e dönüşüme bağlı deformasyon enerji değişimi, ΔU_s yüzey serbest enerjisindeki değişim ve ΔU_I etkileşim enerji yoğunluğudur ve Şekil 2.8’de gösterilmiştir.



Şekil 2.8: Serbest Zirkonya Tanesi ve Matris İçine Gömülü Tanelerin T-M Dönüşümüne Bağlı Termodinamiğin Gösterimi [14]

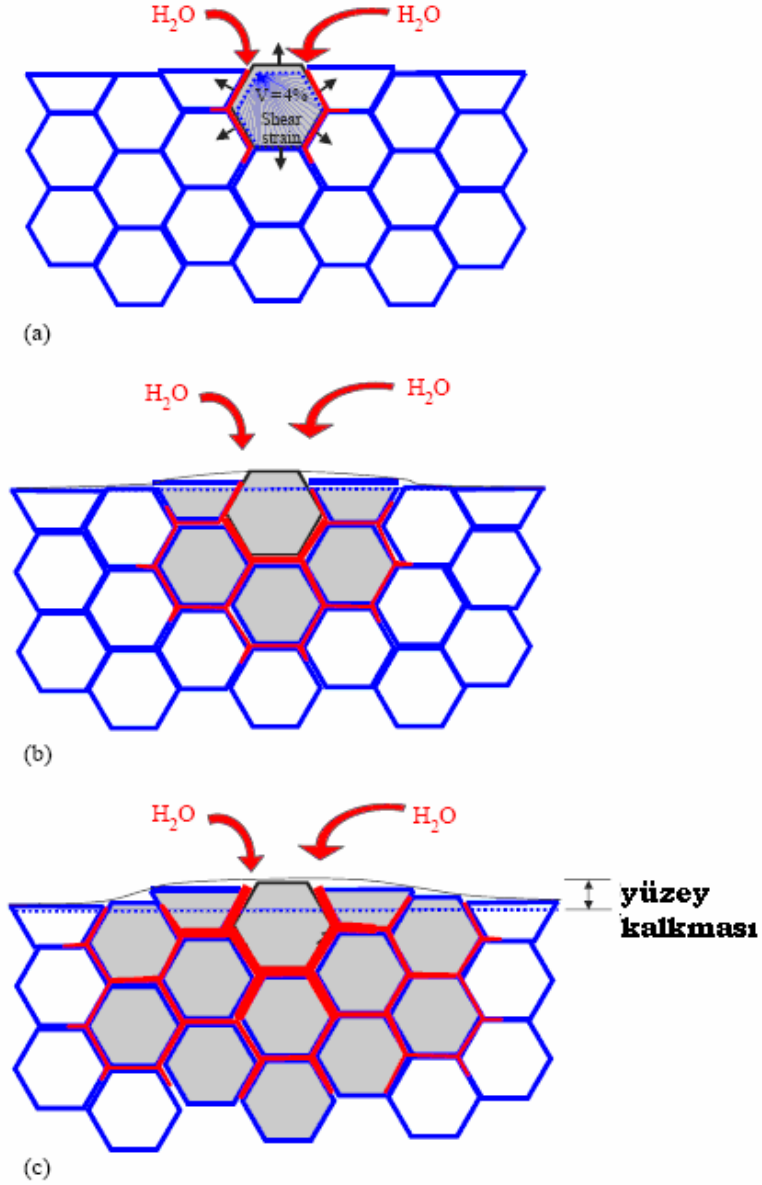
2.5 Biyomedikal İmplantlarda Kullanılan Zirkonya Seramiklerinin Bozunmaları

Yapılan in-vivo testleri, Y-TZP seramikleri için 2 yıldan sonra kırılma tokluğundaki ve mukavemetindeki düşüşün, aynı şartlar altında test edilen alimunaya göre çok daha yüksek olduğunu göstermiştir. [5]

Vücutta kullanılan zirkonya seramiklerinin dezavantajları düşük sıcaklık bozunması ve yaşlanma olabilir. 2001 yılında yapılan çalışmalarda dört yüz uyluk kemiği başı kısa bir sürede başarısızlığa uğramıştır [4]. Bazı bilimadamları tam olarak kararlı olmadığı için ZrO_2 nin vücutta kullanılmasının uygun olmadığını söylerken, bazıları da yaşlanmanın kontrol edilebileceğini ve düşürülebileceğini savunmuşlardır. Bunun yanında dişçilik uygulamalarında yaşlanma problemini göz önüne almaya gerek kalmadan, ZrO_2 kullanmanın estetik ve mekanik yararları ZrO_2 pazarında artışa sebep olmuştur [4].

2.5.1 Düşük Sıcaklık Bozunma Mekanizması veya Yaşlanma

Düşük sıcaklık bozunması 100-300°C lik sıcaklık aralığında bozunma sırasında zamana bağlı tetragonal faz dönüşümüdür [17]. Taneler daha kaba olduğu zaman, tane dönüşüm eğilimi daha yüksek olur. Tane boyutunun büyümesi tetragonal zirkonya kararlılığını düşürür. Böylece zirkonya yüzeyinde, izotermal tetragonal tanelerin monoklinik faza dönüşümü meydana gelir. Dolayısıyla yüksek stabilizör miktarı ve daha ince taneler, dönüşüme karşı olan direnci artırır. Aynı zamanda yüksek iç gerilimler dönüşüm hızını arttırabilir. Dönüşümle birlikte hacim artar, mikroçatlaklar oluşabilir ve yüzey pürüzlülüğü aşınma hızıyla birlikte artar. Y-TZP de düşük sıcaklık bozunması üzerine yapılan farklı deneylerden çıkarılan sonuçlar; oda sıcaklığında dönüşümün yavaş olduğu ve azami hızın 200-300°C olduğu; dönüşümün su da veya su buharında daha hızlı olduğu; dönüşümün yüzeyde başlayıp örneğe doğru genişlediğidir [6].

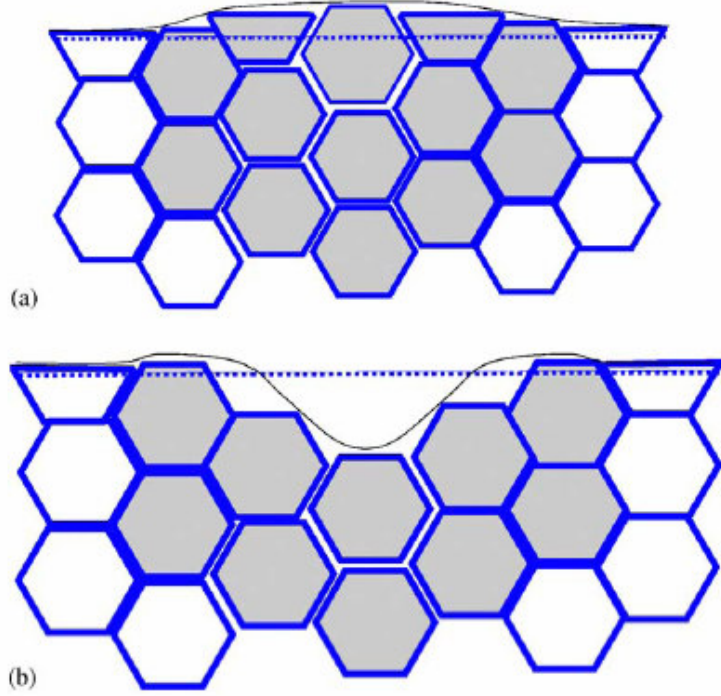


Şekil 2.9: Yaşlanma Prosesinin Şematik Gösterimi. Gri alanlar dönüşmüş olan tanelerdir. Dönüşmüş tanelerin etrafındaki kırmızı yol suyun mikro çatlaklara bağlı yayılmasını gösterir [4].

Zirkonya seramikleri kalça protezi olarak kullanıldığı için, yaşlanma mekanizmasının incelenmesi gerekir. Yaşlanma, suyun veya su buharının varlığında, yavaş yüzey dönüşümü ile kararlı monoklinik faza geçme sonucunda oluşur. Dönüşüm yüzeyde izole edilmiş tanelerin içinden başlar (femur başlarında parlatılmış aşınma yüzeyi ve koninin iç kısmı). Bunun sebebi tanelerin dengede olmamalarından kaynaklanan gerilme korozyonudur. Bu dengesiz durum tanelerin boyutlarının büyüklüğünden, düşük yttria

içeriğinden, yüzeyde belirli bir yönelmeden veya kalıntı gerilme varlığından kaynaklanabilir [4]. Dönüşüm Prosesinin bir taneden komşu tanelere geçişi Şekil 2.9’da gösterilmiştir. Başlangıçta, yüzeyde belirli bir tanede çekirdeklenme oluşur ve komşu tanelerde mikro çatlaklar ve gerilmeler meydana gelir. Daha sonra dönüşmüş bölge genişlemeye başlar ve yaygın mikro çatlaklar ve yüzey pürüzlülüğü oluşur. Yaşlanma sırasında, bozunma özellikleri yarı kararlı tetragonal kristallerin kararlı monoklinik yapıya dönüşümüne bağlıdır. Yaşlandırılmış numuneler belli koşullar altında sertleştirilirse monoklinik fazdan geriye tetragonal faza geçiş ve tam mukavemet iyileşmesi sağlanabileceği bulunmuştur. Y-TZP seramiklerinin kritik yaşlanma sıcaklığının üzerindeki sıcaklık bölgesinde veya ısı döngülerde kullanılabildiği belirtilmiştir [20]. Chevalier’in araştırması [7], dönüşümün çekirdeklenme aracılığıyla ve büyüme mekanizması yoluyla meydana geldiğini göstermiştir. Büyüme de porozite, kalıntı gerilme, tane boyutu gibi mikroyapısal kalıplara bağlıdır. Başlangıç tozlarının yttria içeriğini ve dağılımını etkileyerek ikincil fazların oluşumuna ortam hazırlaması, şekillenmenin poroziteyi etkilemesi, sinterleme sıcaklığının ve sürecin yoğunluğu etkilemesi, tane boyutu ve miktarının kübik faz miktarını etkilemesi, soğuma hızının faz ayrılmasını ve kalıntı gerilmeleri etkilemesi, sıcak izostatik preslemenin yoğunluğu, faz birikimini, oksijen boşluklarının artışı ve kalıntı gerilmeleri etkilemesi gibi, proses aşamaları mikroyapıyı potansiyel olarak etkiler [4]. Mikro çatlaklar ve gerilmeler taneler etrafında başladığı için, dönüşümün tanelerin dönüşümü ile başlayıp daha sonra komşu tanelere geçtiği gösterilmiştir. Yaşlanma sırasında, belli Y-TZP türlerinde, yaşlanma bozulma sebebi olabilmesine rağmen, mekanik özellikleri geliştirdiği için, monoklinik faz sıkıştırıcı yüzey tabakasının meydana getirilmesi, tetragonal-monoklinik dönüşümünün bir avantajı olabilir. Yaşlanma testleri 37°C’ nin üstündeki sıcaklıklarda yapılabilir [4]. 134°C’de 1 saatlik otoklav testinin teorik olarak vücutta üç-dört yıllık durumla aynı etkiye sahip olduğu hesaplanmıştır [7]. Numunelerin hazırlanması sırasında mikro çatlak alanı çekmelere sebep olabilir [4]. Yaşlanmanın sonucu yüzey pürüzlülüğüdür. Bu da yükselen aşınmanın ve mikroçatlakların sebebi olacaktır ve bunun sonucu tane çıkması ve olası çökmedir. Haraguchi [21], yüzey bozunmasının (pürüzlenme ve mikroçatlaklar) sebebinin dönüşüm olduğunu saptamıştır. Üç veya altı yıllık süreçler sonunda artan pürüzlenme değerlerine sahip %20 ve %30 monoklinik

içeriğe sahip femur başlarında yapılan ölçümler, başların kutuplarında monoklinik noktaları göstermiştir. Aşınma temasının olduğu bölgede kraterler ve tane çıkma miktarı Şekil 2.10'da görülebilir. Ayrıca sertlik 18 GPa'dan 11 GPa'a düşmüştür.



Şekil 2.10: Zirkonya Kalça Protezlerinin Yüzey Bozunmasının Şeması.a) Aşınmaya Bağlı Olmayan bir Yüzeyde Yüzey Pürüzlenmesi ve Mikro Çatlaklar b) Aşınma Tarafından Tetiklenmiş Tane Çıkması ve Yüzeyde Kraterlere Yol Açması [4]

Caton'un [22] deneyinde, 22mm çaplı ZrO_2 başları kırk beş aydan sonra %10 dan az monoklinik içerik göstermiştir ve pürüzlülük artışında veya tane çıkmasında kayda değer bir artış görülmemiştir.

2.5.2 TZP Seramiklerinin Bozunma Davranışını Etkileyen Parametreler

2.5.2.1 Toz Hazırlama Yolu

Seramiklerin mekanik davranışı yoğunlaştırma yoluna ve başlangıç tozlarına bağlıdır. Kırılma tokluğu, başlangıç tozlarının kimyasına ve sinterleme parametrelerine bağlıdır.

Tetragonal zirkonya gibi okside seramikler atmosfer koşullarında, basınçsız sinterlenebilir ve vakumda sıcak pres ile tam olarak yoğunlaştırılabilir. Y-TZP tipik

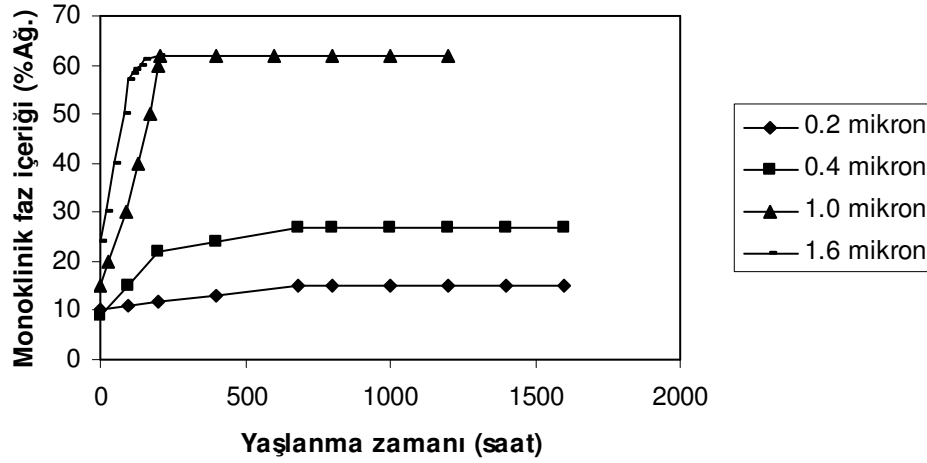
olarak 1300-1500°C de 1-2 saat sinterlenir. Sinterleme zamanını ve sıcaklığını kontrol etmek tane büyümesini sınırlandırabilir ve kritik bir tane boyutu elde edilebilir.

Yttria ile stabilize edilmiş ZrO_2 seramikleri arasında, Y_2O_3 kaplanmış zirkonya seramik tozlarıyla hazırlanan yoğunlaştırılmış Y-TZP seramikleri, yaşlanma direncine yararlı olmak ve iyi tokluk ve mukavemet sağlamak için incelenmiştir. Bu tozlar aynı koşullara sahip sinterlemede çökelme yoluyla hazırlanan Y-TZP seramiklerinden daha yüksek kırılma tokluklarına ve bükülme güçlerine sahiptirler. Ayrıca, daha küçük tane boyutlu kaplanmış olanlar yüksek kırılma tokluğu göstermişlerdir [15]. Eğer stabilizör dağılımı homojen değilse yttria kaplanmış ZrO_2 toz seramiklerinde yüksek kırılma tokluğunun kaynağı olan, monoklinik çekirdek etrafında tetragonal kabuk oluşur.

Başlangıç tozunun ultra ince parçacık boyutuna sahip olması, stabilizer oksitlerin miktarı ve dağılımı, ince parçacık boyutu dağılımı, tek parçacık şekli ve düşük oranda saf olmayan maddelerin içeriği, zirkonya başlangıç tozlarının kalitesini önemli ölçüde etkiler. Başlangıç tozlarının ve proses parametrelerinin, sinterlenmiş Y-TZP seramiklerinin tokluğunu belirleyen mikroyapı üzerinde geniş etkiye sahip olduğu açıkça ortadadır.

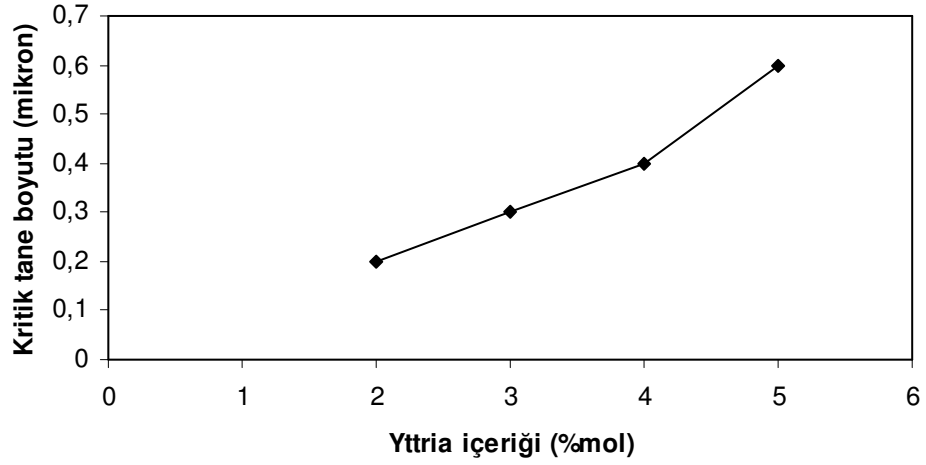
2.5.2.2 Zirkonya Tozlarının Tane Boyutu

Zirkonya seramiklerinin mekanik özellikleri tane boyutundan ve tane boyut dağılımından önemli bir şekilde etkilenir. Kritik tane boyutunun veya parçacık boyutunun altında t-ZrO₂ fazı tutunabilir. Azalan tane boyutuyla tetragonal zirkonya kararlılığındaki artış, martensitik dönüşümle birlikte oluşan şekil değişimlerine karşı arayüzeyin zorlayıcı etkisinin artmasıyla açıklanabilir. Klasik metal martensit literatüründen, zirkonya seramiklerine tane boyutunun etkisinin temelini fiziksel yorumu anlatılabilir. Tutulmuş daha ince tane boyutuna sahip östenit, zorlanma sırasında martenzitik dönüşüme karşı daha kararlıdır [10]



Şekil 2.11: Havada, 230°C de Yaşlandırılmış 3Y-TZP Üzerinde Yüzey Faz Dönüşümünün Tane-Boyut Bağlılığı [10]

Tsukama'nın [10] çalışmasının verildiği şekil 2.11'de görüldüğü gibi Y_2O_3 bağımlı kritik bir tetragonal tane boyutu mevcuttur. Eğer tane boyutu bu kritik değeri aşarsa, yaşlanma ile beraber monoklinik faz içeriği artmaktadır. Tsukami'nin gözleminde, tane 1 μm den büyük olduğu zaman, büyük ölçüde tetragonal-monoklinik faz dönüşümü görülmüş ve mukavemet azalmıştır. Tane boyutu 0.4 μm den küçük olduğu zaman fazlarda veya mukavemette bir değişim görülmemiştir [10]. Bu da, altında tetragonal-monoklinik faz dönüşümünün gerçekleşmediği kritik bir tetragonal tane boyutu olduğunu gösterir. Ayrıca kritik tane boyutunun altında değerlere sahip tanelerin dönüşüme sebep olabileceği bulunmuştur. Watanabe'nin [23] araştırmasında, bu kritik boyut Y_2O_3 içeriğinin fonksiyonu olarak bulunmuş ve Şekil 2.12'de gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi, Y_2O_3 içeriği arttıkça kritik tane boyutu artmaktadır. Winnibust ve Burggraaf [24] araştırmasında, 0.1 μm tane boyutuna sahip molce %3,5 yttria içeren Y-TZP yaşlanma ile indüklenmiş dönüşüme karşı dirençli olmasına karşın, molce %2 yttria içeren Y-TZP dirençli değildir. Ayrıca yüzeyde, yttrium iç tanelerin çözünmesinden sonra yttrium zenginliği saptanmıştır. Düzenli bir yttria dağılımının olduğu durumda, yttrium kaybı önlenmekte ve kritik tane boyutu küçülmektedir [20].

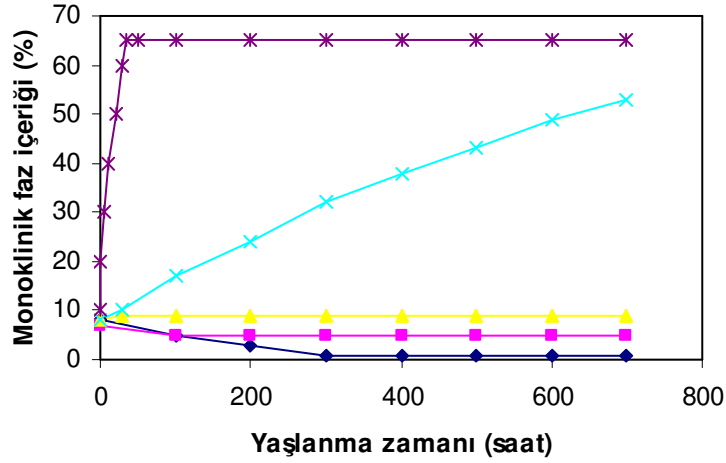


Şekil 2.12: 1000 saat Boyunca Havada Yaşlanma İşlemine Maruz Kaldığında Kritik Tane Boyutunun Yttria İçeriğine göre Fonksiyonu [23]

2.5.2.2 Stabilizör İçeriği

Tane boyutu ve şekilleri de gerilmeleri etkiler. Macartney'nin çalışmasında [25] yüksek oranda cam içeriğine sahip malzemelerin daha az bozunma gösterdikleri saptanmıştır. Camsı faz, taneleri çevreleyen kalıntı gerilmeleri azaltır veya taneleri kaplayarak tane sınırlarını korur.

Aria'nın [26] çalışmasında, atmosfer ve su ortamında yaşlanmadan kurtulmayı başaran tek faz, en düşük sıcaklık olan 800°C'de kalsine edilmiştir.



Şekil 2.13: 300°C’de Havada Yaşlandırılmış TZPlerde (tane boyutu 0.4 ~µm) Yttria İçeriğine Bağlı Faz Dönüşümü [10]

Daha öncede anlatıldığı gibi, Y-TZP seramikleri içinde, Y_2O_3 içeriği fazla olduğu zaman, numune tetragonal-monoklinik faz dönüşümüne karşı daha dirençli olur. Bu durum, şekil 2.13’de Tsukama [10] tarafından gösterilmiştir. Watanabe’nin [23] araştırmasında, kritik boyut, Y_2O_3 içeriğinin fonksiyonu olarak bulunmuş ve şekil 2.12’de gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, Y_2O_3 içeriği yükseldikçe, kritik tane boyutu artmaktadır.

2.5.2.3 İkincil fazlar

Y-TZP materyaline ikinci bir faz eklenmesi, tokluğu aşağıdakilere bağlı olarak yükseltir;

- Çatlak ucu
- Çatlak yön değiştirmesi
- Sünek parçacıklarla çatlak köprüsünün oluşumu
- Eklenmiş fazlar ve matris arasında ısıl genleşme uyumsuzluğu yüzünden kalıntı gerilmeler (Bunlar, t-ZrO₂ ‘nin dönüşebilirliğini, oluşan gerilmelerin çekme veya basma durumuna bağlı olarak, yükseltebilir veya düşürebilir.

Alumina tozu eklenmesiyle, aluminanın orta derecede tokluğunun mekanik karışım ile ZrO₂’ya verilmesinin sinterlenmiş Y-TZP seramiklerinin kırılma tokluğunu yükselttiği araştırılmıştır [4]. Bu durum, zirkoya dönüşüm tokluğundan, buhar altında ve vücut sıvısında dönüşüme bağlı engel olmaksızın, yarar sağlanması olarak düşünülür. Alumina

ilavesi hacimce %5- %10 olarak denenmiştir. Alumina içeriği 5%'den 10%'a arttırıldığı zaman yüksek mukavemet, kırılma tokluğu ve sertlik elde edildiği görülmüştür. Bu alumina içeriklerinde, çökelmiş Zr,Y,Al karışım tozları optimal kırılma tokluklarına sahiptir [15]. Alumina ilavesi açıkça yaşlanmayı önler veya kinetiklerini düşürür. ZrO₂ pazarında mevcut olan bazı alumina ilave edilmiş ZrO₂ malzemelerinde, buharla sterilizasyon yapılsa bile mukavemet azalmamaktadır. Yaşlanmanın pürüzlülük ve tane çıkması gibi belirtileri de olduğu için, mukavemette azalma olmaması, tek başına, yaşlanma olmadığını göstermez [4].

ZrO₂ ile toklaştırılmış seramik kompozitler, vücutta kullanımları için Y-TZP seramiklerinin dezavantajlarını kontrol etmek için geliştirilmişlerdir. Yine de, kompozitlerin içindeki tanelerin yaşlanmaya uğramalarının veya monolitik zirkonyada potansiyel problemlere yol açacağı olasıdır [4].

3. ZrO₂-TiN KOMPOZİTLERİ

3.1 Zirkonya Esaslı Kompozitlerin Gelişimi

Zirkonya esaslı kompozitlerin üretimiyle sadece tokluk, mukavemet ve sertlikte gelişme sağlanmamış, ayrıca kütle üretimi fırsatı ve üretim maliyeti azalması da amaçlanmıştır.

Aşınma uygulamaları için tetragonal zirkonya polikristallerinin kullanımı mükemmel mekanik özelliklerine rağmen etkileyici olmayan sertlikleri sebebiyle sınırlıdır [27]. TiB₂, TiC_{0,5}N_{0,5}, TiN ve TiC gibi elektriksel iletkenliği olan destekleyici ikincil fazların eklenmesinin Y-TZP' nin mekanik ve mikroyapısal özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yukarıda sayılan elektriksel iletkenliği olan bu desteklerin belirli miktarlarda ortaklaşa kullanılması, kompoziti, elektrik deşarj makinesi ile işlenmesi (EDM) için yeterli derecede elektriksel olarak iletken yapar. Bu işlem son şekillendirme ve bileşenin yüzey sonuçlandırması için pahalı öğütme operasyonunu engeller [28]. Çalışmalarda [35-37] hacimce %50 TiB₂, TiC_{0,5}N_{0,5}, TiN ve TiC olan Y-TZP kompozitleri sıcak presleme ile üretilmiştir. TiB₂ ve TiN kompozitlerinde, sıcak presleme sıcaklığı arttırıldıkça TiO₂ içeriği artarken TiC_{0,5}N_{0,5} ve TiC kompozitleri bu davranışı göstermez. Y-TZP kompozitlerinde ZrO₂-%50 TiB₂ malzemesi Y-TZP' den daha yüksek tokluk değerine sahiptir. Kırılma tokluğu değişkeni, TiB₂' nin bir fonksiyonu olarak, ZrO₂ matrisinin dönüşebilirliği ile iyi uyum sağlar. ZrO₂- TiB₂ kompozitinin maksimum tokluğu 10MPam^{1/2} civarındadır ve sertliği, TiB₂ arttıkça artar. Kompozit sistemlerde sıcak presleme sıcaklığı düştükçe tokluk artar. Y-TZP kompozitleri mükemmel eğme mukavemetine sahiptir.

B.Basu et al.[29] hacimce %30 ZrB₂ olan yoğun tetragonal ZrO₂'yi vakumda 1450°C de 1 saatlik sıcak presleme yoluyla elde eYiştir. Bu malzemede 9MPam^{1/2} civarında kırılma tokluğu ve 13 GPa sertliği olan mekanik özelliklerin mükemmel birleşimidir. Yttria kaplanmış tozları kullanarak, 10MPam^{1/2} tokluk elde edilebilir. Optimize edilmiş kompozitlerde temel tokluk mekanizması, dönüşüm tokluğudur. Kalıntı gerilmeler de

tetragonal ZrO_2 matrisinin dönüşümü ve kompozitin dönüşüm tokluğu üzerinde önemli etkiye sahiptir. ZrB_2 fazının çatlak sapması aktif ve ek bir toklaştırma mekanizması olarak bulunmuştur.

B.Basu et al.[30] ZrO_2 - TiB_2 kompozitlerini araştırmış ve hacimce %30 TiB_2 olan tam olarak yoğun tetragonal ZrO_2 kompozitlerinin $10 \text{ Mpa.m}^{1/2}$ kırılma tokluğuna ve 13 GPa değerinde sertliğe sahip olduklarını bulmuştur. Kalıntı gerilmeler tetragonal ZrO_2 matris dönüşebilirliğinde ve kompozitlerin genel tokluğunda önemli rol oynar ve TiB_2 çatlak sapması aktif ve önemli bir toklaştırma mekanizmasıdır. Yttria dağılımı, t- ZrO_2 fazının dönüşebilirliği ve dönüşüm tokluğu kontrolünde ek bir değişken olarak tanımlanmıştır.

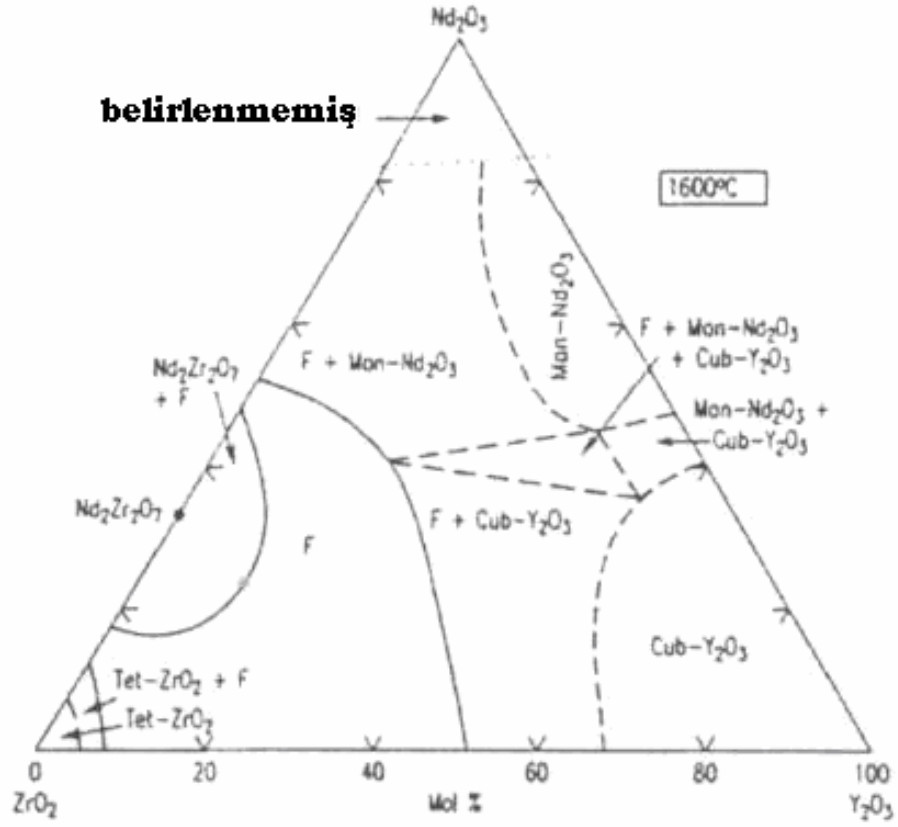
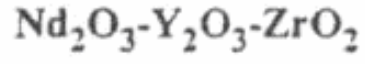
G.Anne et al.[31] nanoboyutlu tozlardan konvensiyonel sıcak presleme ile hazırlanmış ZrO_2 -WC kompozitlerini araştırmıştır. Mekanik özellikler WC içeriğinin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Sertlik saf Y-TZP için 12.3 GPa iken, hacimce %50 WC olan kompozitler için 16.4 GPa ya artmıştır. Bunun yanında hacimce %20 olan kompozitlerinde eğme mukavemeti 1551 MPa lık maksimum değere ulaşmıştır. $9 \text{ MPa.m}^{1/2}$ lık optimum kırılma tokluğu değeri molce %2 yttria içeren hacimce %40 lık WC kompozitlerinde elde edilmiştir. Başlangıç tozlarının boyutu, kompozitlerin sertliğini, mukavemetini ve kırılma tokluğunu etkiler. Deneylerinde, nano boyutlarda WC tozlarının bulunduğu ultra ince taneli kompozitlerin sertliği, mukavemeti ve kırılma tokluğu mikrometre boyutlu WC tozlarından daha yüksektir.

Salehi'nin [28] raporunda, 1550°C de 1 saat boyunca, hacimce %35- %95 arası değişen TiN içeriğine sahip ZrO_2 - TiN kompozitlerinin sıcak preslemesi incelenmiş ve mekanik özellikler ve elektriksel iletkenlik bakımından değerlendirilmiştir. Sabit bir yttria içeriğinde, sertlik,kırılma tokluğu ve eğme mukavemeti, TiN ilavesiyle lineer olarak azalmış ve artan TiN içeriği ile elektriksel direnç üssel olarak azalmıştır.

3.2 Nd_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 Sistemi

ZrO_2 'ı düşük miktarlarda Nd_2O_3 ile stabilize etmenin imkansız olmasına rağmen Nd_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 sisteminde aşağıda da özetlendiği gibi yüksek toklukta ve mukavemette TZP seramikleri geliştirilmiştir [32]:

- $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ sistemi için tetragonal+kübik zirkonya fazları miktarları niodimya miktarı ile (%5 mole kadar) yükseldiği ve monoklinik faz içeriğinin numune bütünlüğü ihtiyacını açıklayacak şekilde %50 üzerinde kaldığı bulunmuştur.
- Zirkonyayı hem Nd_2O_3 hem Y_2O_3 ile stabilize etmek 1450°C 'de basınçsız sinterleme ile tamamen yoğun seramikler elde etmeyi sağlamıştır.
- %1-1.5 mol Nd_2O_3 ve Y_2O_3 ilavesi TZP'nin $13 \text{ MPa m}^{1/2}$ tokluğa ve 10 GPa sertliğe sahip olmasını sağlamıştır. Optimal tane boyutuna sinterleme sırasında bekleme zamanını ayarlayarak ulaşılabilmektedir.
- %1 mol'den daha az yttria içeren seramiklerin niodimya miktarından bağımsız olarak daha zayıf mekanik özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir .
- Daha yüksek miktarda (%2-2.5 mol) niodimya ve %1-1.5 mol yttria içeren zirkonya $4\text{-}5 \text{ MPa m}^{1/2}$ tokluğa ve 11 GPa sertliğe sahip bulunmuştur.
- %1 mol yttria doplanmış (Nd, Y)-TZP malzemesine %2 mol alumina ilavesi, alumina ile gelen ekstra kalıntı ısı çökme gerilmelerine bağlı olarak, tokluğu $14.3 \text{ MPa m}^{1/2}$ 'a yükseltmiştir.
- 1600°C 'deki izotermal bölge, $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ sisteminin Şekil 3.1'deki, atmosferde 15 saat sinterlenen 65 çökeltme numunesini esas alındığı. üçlü faz diyagramında gösterilmiştir.



Şekil 3.1: 1600°C’de $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Faz Diyagramının İzotermal Bölgesi [32]

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Giriş

Bu çalışmada yüksek tokluk, sertlik, mukavemete ve hidrotermal kararlılığa sahip ZrO_2 seramikleri ve ZrO_2 -TiN kompozitleri üretip geliştirmek amacıyla, farklı başlangıç tozlarından, farklı toz hazırlama teknikleri ile hazırlanan toz karışımları sıcak pres, spark plazma ve basınçsız sinterleme teknikleri ile yoğunlaştırılmışlardır. Farklı yöntemlerle sinterlenmiş numunelerin mekanik özellikleri - sertlik, tokluk ve elastiklik modülü incelenmiştir. Mikroyapı ve faz analizi için; X Işınları Difraksiyon (XRD) ve Tarama Elektron Mikroskop (SEM) analiz teknikleri kullanılmıştır. Daha sonra numuneler, paslanmaz çelik otoklavda tuzlu banyo kullanılarak, numunelere hidrotermal işleme sokulmuş ve dönüşüm etkisi XRD ile karakterize edilmiştir.

4.2 Deneylerde Kullanılan Hammaddeler

Çökelme ve kaplama yöntemleri ile Y_2O_3 ve $Y_2O_3+CeO_2$ ile stabilize edilmiş ZrO_2 tozu esaslı seramikleri hazırlamak üzere kullanılan başlangıç tozlarının bileşimleri Tablo 4.1 ve 4.2’de verilmiştir. Bunlar yttria içermeyen monoklinik ZrO_2 (Tosoh TZ-0) ve çökelmiş durumda %3 mol yttria içeren ZrO_2 (Tosoh TZ-3Y) tozlarıdır. Baikowski SM8 Al_2O_3 tozu, az miktarda, sinterlemeye yardımcı olmak üzere kullanılmıştır. Yüksek saflıktaki başlangıç tozları ürün özelliklerini geliştirmek amacıyla seçilmiştir. Tosoh TZ-0 tozu %99’dan fazla saf monoklinik zirkonya nano tozu içerir.

Yttria çökelme yöntemiyle stabilize edilmiş hacimce %40-70 TiN ve ağırlıkça %0.75 Al_2O_3 içeren ZrO_2 -TiN ve Y_2O_3 , $Y_2O_3+Nd_2O_3$ ve $Y_2O_3+CeO_2$ kaplama yöntemiyle stabilize edilmiş hacimce %40-70 TiN ve ağırlıkça %1 Al_2O_3 içeren ZrO_2 -TiN kompozit seramikleri incelenmiştir. Yttria çökelme yöntemiyle stabilize edilmiş ZrO_2 -TiN kompozitleri başlangıç tozları Salehi’nin [28] çalışmasında hazırlanıp üretilmiştir. ZrO_2 -TiN seramik kompozitleri için kullanılan ticari başlangıç tozları tablo 4.3’te verilmiştir.

Toz karışımlarının Y_2O_3 stabilizör içeriği uygun oranda ZrO_2 başlangıç tozları karıştırılarak ayarlanmıştır. Al_2O_3 tozu (Baikowski SM8) tüm kompozit değerlerine ZrO_2 tane büyüme inhibitörü ve sinterleme yardımcısı olarak eklenmiştir [28].

Tablo 4.1: Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Tozların Çeşitli Özellikleri

Malzeme	Tedarikçi	Açıklama
Y_2O_3	AEE	99.9 %
CeO_2	Merck	99.9 %
Al_2O_3	Baikowski grade SM8	0.6 μm
ZrO_2	Tosoh grade TZ-0	0.05-0.1 μm
	Tosoh grade TZ-3Y	

Table 4.2: ZrO_2 Başlangıç Tozlarının Bazı Özellikleri

Malzeme cinsi	Tedarikçi	Y_2O_3 içeriği (mol %)	Al_2O_3 içeriği (ağırlık %)	Tane boyutu* (nm)
TZ-O	Tosoh	0	0.1	27
TZ-3Y	Tosoh	3	0.1	27

* Tedarikçi verilerine göre

Table 4.3: Kompozitlerin Başlangıç Tozlarının Çeşitli Özellikleri

Toz	Cins	Tedarikçi	Tane boyutu*
ZrO_2	TZ-0	Tosoh	27 nm
ZrO_2	TZ-3Y	Tosoh	27 nm
Y_2O_3	REacton	99.9 %	1.2 μm
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Merck	Ekstra saf	1-4 mm
Nd_2O_3	REacton	99.9 %	/
TiN	Jet-milled	Kennametal	1.03 μm
	H.C. Starck	C	
Al_2O_3	SM8	Baikowski	0.60 μm

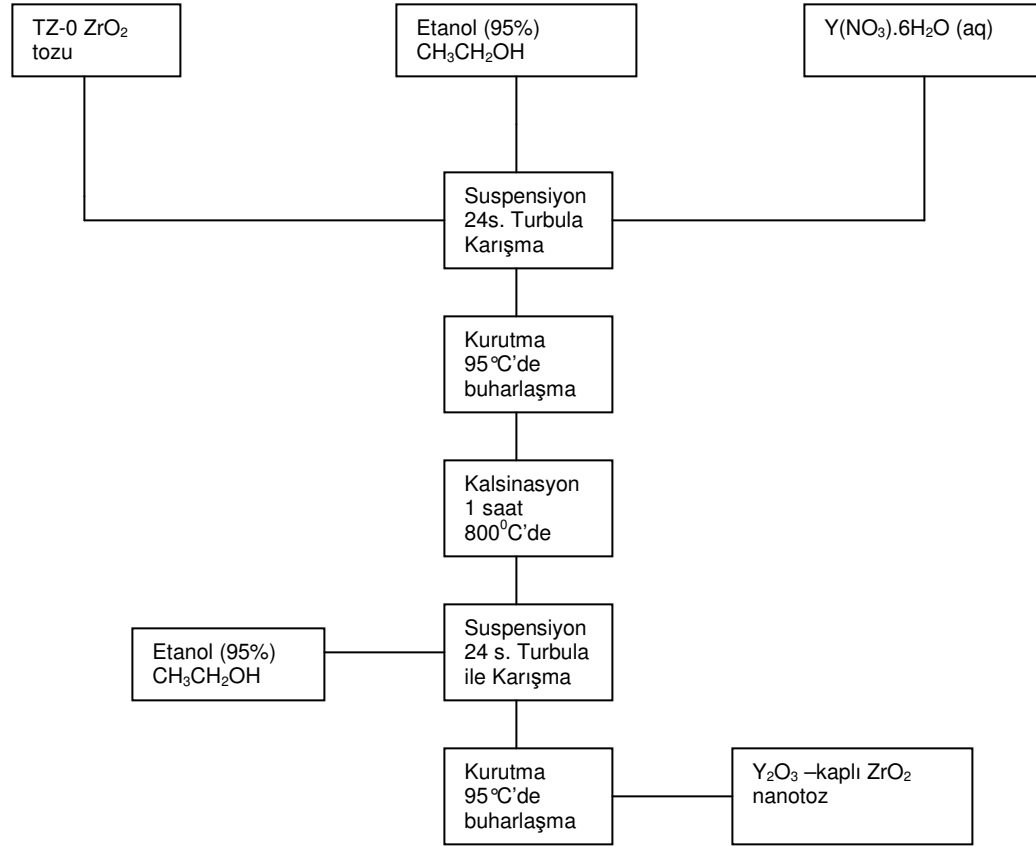
* Tedarikçi verilerine göre

4.3 Toz Hazırlama

4.3.1 Farklı stabilizörlü saf ZrO_2 tozları hazırlama

Sinterlenmiş zirkonya malzemelerinin özellikleri başlangıç tozlarının özelliklerine ve üretim tekniklerine bağlıdır. İyi bir sonuç için, tozlarda, homojen bir kompozisyon, küçük tane boyutu, dar tane boyut dağılımı ve düşük derece aglomerasyon gereklidir. ZrO_2 başlangıç tozu için Y_2O_3 stabilizör ilavesi çökeltme ve kaplama olarak iki yöntemle yapılmıştır. Kaplama yönteminin akış şeması Şekil 4.1'de verilmiştir. Kaplama

yönteminde stabilizör, monoklinik zirkonya başlangıç tozları üzerinde kaplama sağlar [15]. Kaplama, stabilizör tuzlarının, sulu çözelti içinde etanol gibi bir organik çözücü ve monoklinik ZrO_2 nano tozuyla beraber karıştırılmasıyla oluşur. Stabilizör tuzu yttrium nitrat saf Y_2O_3 'nın nitrik asit içinde çözündürülmesi ile elde edilir [15]. Sonuç olarak homojen olmayan stabilizör dağılımından dolayı monoklinik merkez etrafında tetragonal kabuktan oluşan zirkonya taneleri ile başlangıç tozları oluşur ve bu da yüksek kırılma tokluğunu sağlama etkeni olarak gösterilir.



Şekil 4.1: Y₂O₃ Kaplı ZrO₂ Nano Tozunun Hazırlanması

Her iki yöntemle elde edilen tetragonal + kübik faz, kaplama yönteminin t + k zirkonya stabilize etmede daha başarılı olduğunu göstermiştir.

Y₂O₃ stabilizörlü ZrO₂ seramik numuneleri ağırlıkça %2 oranında Al₂O₃ eklenerek hazırlanmıştır. Toz hazırlama ve kurutma şu şekilde yapılmıştır:

- Karıştırıcı toplar: 250 g ZrO_2 (5mm) (TZ-3Y)
- Ortam: 0.2 lt etanol
- Karışma zamanı: 24 saat
- Hazırlama kabı: 250 ml PE
- Karıştırıcı: Turbula

Y_2O_3 kaplı ZrO_2 nano tozu hazırlamak için, başlangıç tozunda ZrO_2 toz aglomerasyonunu elimine etmek için 250 gr Y-TZP öğütücü topları (Tosoh TZ-3Y $\phi = 5$ mm), $Y(NO_3)_3$ etanol suspensiyon içeren 50 gr ZrO_2 tozuna eklenmiştir ve 250 ml polietilen hazırlama kabı içinde 24 saat çok-yönlü mikserde (Turbula tipi) karıştırılmıştır ve daha sonra etanolu uzaklaştırmak için evaporasyonla kurutulmuştur. Kurutmadan sonra nitratların oksitlere dönüşmesi için $800^\circ C$ 'de 1 saat kalsine edilmiştir. Kalsinasyondan sonra toz yeniden karıştırılıp kurutulmuştur. Homojen harmanların ve toz karışımlarının elde edilmesi için kullanılan, çok yönlü Turbula karıştırıcı Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2: Çok Yönlü Mikser Tipi Turbula T2C

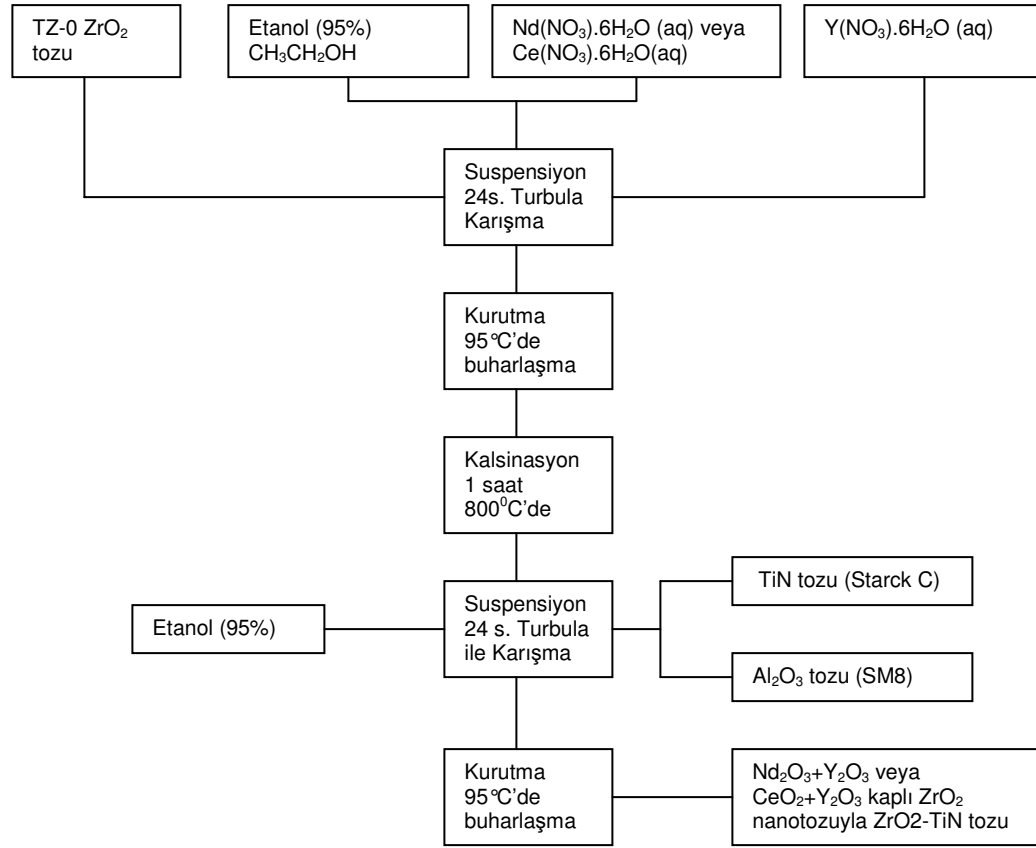
Stabilizör içeriği ve ZrO_2 seramik tozlarını hazırlama yöntemi Tablo 4.4'te verilmiştir. Y_2O_3 içeriği mol yüzdesi olarak %2, 2.5 ve 3 şeklinde, CeO_2 içeriği ise %2 ve %3 şeklinde değişmiştir. Stabilizör çökeltme ve kaplama yöntemleriyle, tane büyüme inhibitörü ve sinterleme yardımcısı olarak Al_2O_3 tozu karıştırma yöntemiyle her numune için ağırlıkça %1 oranında ZrO_2 başlangıç tozuna ilave edilmiştir.

Tablo 4.4: Y_2O_3 Stabilizörlü ve $Y_2O_3+CeO_2$ Stabilizörlü ZrO_2 Seramik Numune Kompozisyonu

Kompozisyon	Yttria içeriği (mol%)	Yttria kaynağı	Seria İçeriği (mol%)	Seria kaynağı	Alumina içeriği (ağ.%)	Alumina kaynağı
Y-TZP (Y2-SM8)	2	Çökelme TZ-3Y	-	-	2	Karıştırma
Y-TZP (Y2.5-SM8)	2.5	Çökelme TZ-3Y	-	-	2	Karıştırma
Y-TZP (Y3-SM8)	3	Çökelme TZ-3Y	-	-	2	Karıştırma
Y-TZP (Y2Kaplama)	2	Kaplama	-	-	2	Karıştırma
Y-TZP (Y2.5Kaplama)	2.5	Kaplama	-	-	2	Karıştırma
Y-Ce-TZP (2Y3Ce)	2	Çökelme TZ-3Y	3	Çökelme	2	Karıştırma
Y-Ce-TZP (3Y2Ce)	3	Çökelme TZ-3Y	2	Çökelme	2	Karıştırma

4.3.2 Farklı Stabilizörlü ZrO_2 -TiN Kompozit Tozları Hazırlama

Yttria stabilizörlü ZrO_2 -TiN tozları için stabilizör ilavesi çökelme ve kaplama yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir. Yttria çökelme yöntemiyle stabilize edilmiş ZrO_2 -TiN kompozitleri kullanılmıştır [28]. $Y_2O_3+Nd_2O_3$ ve $Y_2O_3+CeO_2$ stabilizörlü ZrO_2 -TiN tozları için stabilizör ilavesi kaplama yöntemiyle uygulanmıştır. Y_2O_3 kaplama yöntemiyle ZrO_2 nano tozu hazırlama bölüm 4.3.1’de, şekil 4.1’de gösterilmiştir. ZrO_2 -TiN kompozit tozları için kalsine edilmiş stabilizör-kaplı ZrO_2 nano tozu agat havanda öğütülüp uygun miktarda TiN ve Al_2O_3 tozu ile ikinci adımda etanol içinde karıştırılmış ve son kuru toz karışımı sinterleme için kalıbı doldurma amaçlı öğütülmüştür (315 mesh). $Y_2O_3+Nd_2O_3$ ve $Y_2O_3+CeO_2$ stabilizörlü ZrO_2 -TiN başlangıç tozlarının hazırlanması Şekil 4.3’te gösterilmiştir.



Şekil 4.3: Y₂O₃+Nd₂O₃ veya Y₂O₃+CeO₂ Kaplamalı ZrO₂ Nano Tozuyla ZrO₂-TiN Seramik Kompozit Tozu Hazırlama

Üçlü sistemlerde, daha hızlı ve tetragonal fazı stabilize etmede daha iyi sonuçlar verdiği için toz hazırlamada kaplama yöntemi kullanılmıştır. Stabilizör tuzları, niodyum ve yttrium nitrat, oksit halde nitrik asit içinde çözündürülerek hazırlanmıştır. Serium nitrat ticari olarak hazır halde kullanılmıtır. ZrO₂ toz aglomerasyonunun engellenmesi için 250 g Y-TZP öğütme topları (Tosoh TZ-3Y ϕ = 5mm) çözeltiye eklenmiştir. Toz / öğütme topu oranı 1/5'tir. Çözelti çok yönlü Turbula mikserde 24 saat boyunca polietilen hazırlama kabı içinde karıştırılmış ve etanolun uzaklaşması için etüvde kurutulmuştur. Kurutmadan sonra toz 800°C'de 1 saat boyunca nitratların oksitlere dönüşmesi için kalsine edilmiştir. Kalsinasyondan sonra sert aglomeralar agat havanda ezilmiş ve yumuşak kaplanmış nano tozu aglomeraları elde edilmiştir. Hazırlanmış kaplı zirkonya tozu ikinci aşamada kompozit oluşturmak için ağırlıkça %1 Al₂O₃ ve farklı oranlarda TiN ile aynı yöntemle karıştırılmıştır. Salehi'nin [28] çalışmasında hazırlanmış olan

Y_2O_3 stabilizörlü (çökelme yöntemiyle) ZrO_2 -TiN ile beraber kompozit başlangıç toz kompozisyonları Tablo 4.5, 4.6 ve 4.7’de verilmiştir.

Tablo 4.5: Y_2O_3 Stabilizörlü ZrO_2 -TiN Seramik Kompozit Numune Kompozisyonu

Seramik	Yttria içeriği (mol %)	Yttria kaynağı	Al_2O_3 içeriği (ağ. %)	Alumina kaynağı
60/40 ZrO_2 -TiN	1.75	Çökelme	0.75	Karıştırma
50/50 ZrO_2 -TiN	1.75	Çökelme	0.75	Karıştırma
30/70 ZrO_2 -TiN	1.75	Çökelme	0.75	Karıştırma
60/40 ZrO_2 -TiN	2	Kaplama	1	Karıştırma
50/50 ZrO_2 -TiN	2	Kaplama	1	Karıştırma
30/70 ZrO_2 -TiN	2	Kaplama	1	Karıştırma

Tablo 4.6: $Nd_2O_3+Y_2O_3$ Stabilizörlü ZrO_2 -TiN Seramik Kompozit Numune Kompozisyonu

Seramik	Yttria içeriği (mol%)	Yttria kaynağı	Nd_2O_3 içeriği (mol%)	Nd_2O_3 kaynağı	Al_2O_3 içeriği (ağ. %)	Alumina kaynağı
60/40 ZrO_2 -TiN	1	Kaplama	1	Kaplama	1	Karıştırma
50/50 ZrO_2 -TiN	1	Kaplama	1	Kaplama	1	Karıştırma
30/70 ZrO_2 -TiN	1	Kaplama	1	Kaplama	1	Karıştırma

Tablo 4.7: $CeO_2+Y_2O_3$ Stabilizörlü ZrO_2 -TiN Seramik Kompozit Numune Kompozisyonu

Seramik	Yttria içeriği (mol%)	Yttria kaynağı	CeO_2 içeriği (mol%)	CeO_2 kaynağı	Al_2O_3 içeriği (ağ. %)	Alumina kaynağı
60/40 ZrO_2 -TiN	1	Kaplama	4	Kaplama	1	Karıştırma
50/50 ZrO_2 -TiN	1	Kaplama	4	Kaplama	1	Karıştırma
30/70 ZrO_2 -TiN	1	Kaplama	4	Kaplama	1	Karıştırma

Y_2O_3 içeriği mol yüzdesi olarak tek stabilizör olarak %2 başka stabilizörle birlikte %1 şeklinde, Nd_2O_3 içeriği %1 ve CeO_2 içeriği ise %4 şeklinde değişmiştir. Stabilizör çökeltme ve kaplama yöntemleriyle, tane büyüme inhibitörü ve sinterleme yardımcısı olarak Al_2O_3 tozu karıştırma yöntemiyle her numune için ağırlıkça %1 oranında ZrO_2 başlangıç tozuna ilave edilmiştir.

4.4 Sinterleme

Seramik malzemelerin üretiminde sinterlemenin önemi çok büyüktür. Sinterleme tozun ergime sıcaklığı altında belirli bir sıcaklığa ısıtıp bekletilerek tozlar arasında bağ oluşumu ile şekillendirilmesidir [33]. Bağ oluşumu öncelikle difüzyon mekanizmasına dayanır, iki parçacığa ait atomlar karşılıklı yer değiştirir. Sıcaklık yükseldikçe kontak noktalarında birleşme olur ve boyun bölgesi oluşur. Isıtma devam ettikçe porlar kapanır ve tüm bu değişimler hacimsel büzülme ile meydana gelir [34]. Sinterleme geleneksel olarak seramik numunelerin üretilmesi için kullanılmaktadır, ayrıca toz metalurjisi gibi alanlarda da uygulama alanı bulmaktadır.

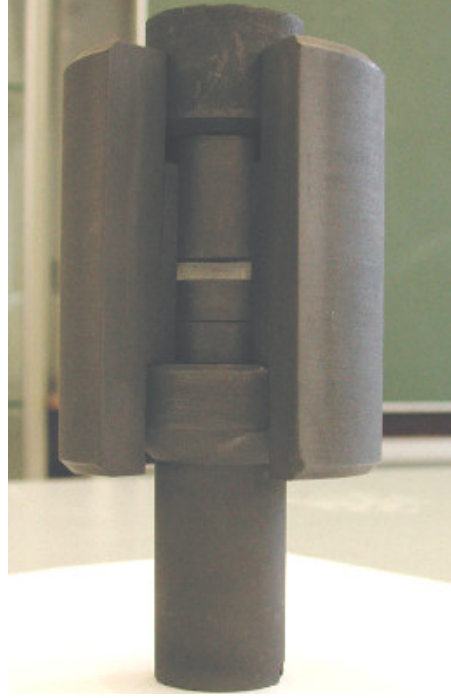
4.4.1 Sıcak Pres Sinterleme

Sıcak Pres sinterlemede sinterleme elemanı olmadan yüksek saflıkta oksitlerin porozitesiz yapıda şekillendirilmesi mümkündür. Yüksek basınç ile birleştirerek orta derecede sıcaklık ile hızlı tane büyümesi önlenir. Presleme genelde 4000-10,000 psi'de ve 1100-1400°C sıcaklıklarda grafit kalıplarda yapılır [34].

Toz numunelerin yoğunlaştırmak üzere soğuk preslenen toz kompakları sıcak preste (W 100/150-2200-50 LAX, FCT, Raunstein, Almanya) preslenmiştir. Vakum bölümü, ısıya dirençli grafit parçası ve yalıtım bölümünden meydana gelir. Basma kuvveti hidrolik olarak uygulanır. Sıcaklık pirometre ile kontrol edilir ve bir termokupla karşı sürekli kalibre edilir. Sıcak pres ve sıcak preslenmiş numune (beyaz) içeren grafit kalıp düzeneği çapraz kesidi Şekil 4.4'te gösterilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.4: (a) FCT Sıcak Pres, (b) Numune (Beyaz) ile Grafit Kalıp Düzeneginin Çapraz Kesidi

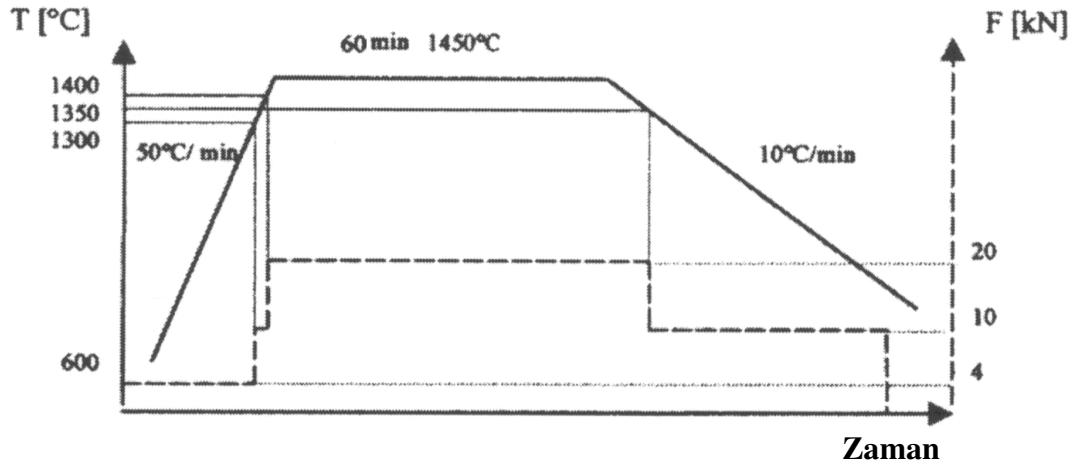
Tablo 4.8: Sıcak Pres Proses Akış Şeması

Sıcaklık	Basınç
20-1300 °C	10 kN
1300-1400 °C	20 kN
1400-1450 °C	40 kN
1450 °C'de	40 kN
1450-1350 °C	40 kN
1350-300 °C	10 kN
700-20 °C	0 kN

- Ön presleme: 40 kN
- Disk çapı: 43 mm
- Toz/disk: 44 g
- Kalınlık: 5 mm

Yttria stabilizörlü saf zirkonya numuneleri sıcak presle üretilmiştir ve Yttria çökeltme stabilizörlü ZrO_2 -TiN kompozit numuneler önceki projeden sıcak presle üretilmiş halde alınmıştır. Toz numuneler, grafit kalıpla numunenin kimyasal etkileşimini kesmek ve numunenin grafit kalıba yapışmasını engellemek amacıyla, bor nitrür ile kaplanmış

grafit bir kalıpta ($\phi = 30\text{mm}$) sinterlenmiştir. Kuru toz sinterlemeden önce sıcak pres grafit kalıp düzeneğinde ön şekillendirilip preslenmiştir. Soğuk preste uygulanan maksimum yük 40 kN olup bu değer sıcak pres sırasındaki maksimum yük değeri ile aynıdır. Bu şekilde uygulanan yük toz yoğunluğunu geliştirerek preste kalıbın güvenliğini kontrol eder. Sıcak presin proses akış şeması Tablo 4.8’de verilmiştir. Tozlar 1 saat boyunca $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de sıcak preslenmiştir. Çalışma sonunda numuneler soğuk pres kullanılarak çıkartılmıştır. Sıcak preslenen numuneler 43 mm çapında ve yaklaşık 5 mm yüksekliğindedir. Kullanılan sinterleme sıcaklığı ve basıncı Şekil 4.5’te gösterilmiştir.



Şekil 4.5: Sıcak Pres Sırasındaki Basınç ve Sıcaklık Çevrimi

4.4.2 Basıncsız Sinterleme

Basıncsız sinterleme için toz malzemeler önce yüksek basınç altında preslenir ve inert atmosfer ortamında fırında sinterlenir. Numune yoğunluğunun eşit dağılımını sağlamada en etkin şekillendirme yolu soğuk izostatik preslemedir [33]. İzostatik presleme ile şekillendirme, kuru tozun plastik kalıp içine konulması ve kalıbın dış çeperinin her yönden bir akışkan yardımı ile 5000-20,000 psi hidrostatik basınca tabi tutulmasıdır [34]. Bu prosesin avantajları, karışımda su veya bağlayıcıya ihtiyaç duyulmaması, büzümeyi azaltan yüksek numune yoğunluğu elde edilmesi, tüm numunede yoğunluğun eşit dağılması, yüksek şekillendirme basıncının sinterlemeye yardımcı olması ve böylece sinterleme sıcaklığının düşmesidir.

Literatürlerden [18, 19, 35] edinilen bilgiye göre Ce-TZP seramiklerinde yüksek sıcaklıklarda okside olmayan atmosferde Ce^{+4} ’den Ce^{+3} ’e redüklenme ve bundan

kaynaklanan düşük oksijen kısmi basınç ortamında latis genleşmesi ile malzeme yapısında bozulma meydana gelebilir. Çoğu durumda redüklenme tetragonal zirkonya fazının kararlı olmamasına ve çatlak oluşumuyla beraber malzemenin çökmesine neden olabilir. Literatürlerde [18, 19, 35, 36] CeO_2 stabilizörlü ZrO_2 seramikleri izostatik presleme ve basınçsız sinterleme ile üretilmiştir. Bu bilgiler ışığında [36] Y+Ce-TZP başlangıç toz numunelerine 200 Mpa'da 5 dk izostatik presleme (American Isostatic Press), ardından atmosfer şartlarında fırında sinterleme uygulanmıştır. Basınçsız sinterlemede, 1000°C'ye kadar 20°C/dk ısıtma hızı, 1000-1450°C arası 10°C/dk ısıtma hızı kullanılmıştır. 1450°C'de 1 saat beklemenin ardından soğuma 10°C/dk hızı ile gerçekleşmiştir.

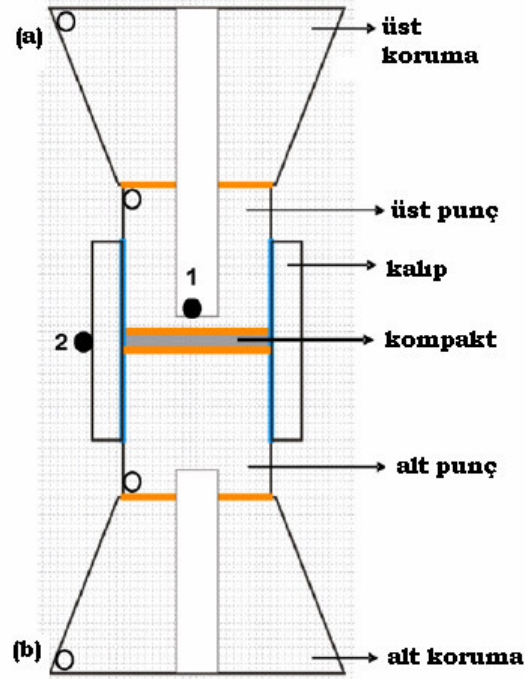
3.4.3 Spark Plazma Sinterleme

Spark Plazma Sinterleme metallerin, seramiklerin ve kompozitlerin üretimi için kullanılabilen yeni bir toz sinterleme yöntemidir. Bu proses kısa zamanda tam yoğunlaşma gerçekleştirmek üzere uygulanan eksensel mekanik basınç ile beraber hızlı ısıtma sağlamak için numune/kalıp/baskı düzeneğinden geçen elektrik akımı kullanır. Toz karışımı grafit kalıp/baskı düzeneğine yüklenir. Kalıp ve baskılar için grafit kullanımı yaklaşık 100 MPa'a kadar sinterleme sırasında uygulanabilen maksimum basıncı sınırlar. SPS cihazı Şekil 4.6 ve 4.7'de gösterilmiştir. SPS prosesi akış şeması Şekil 4.8'de verilmiştir.

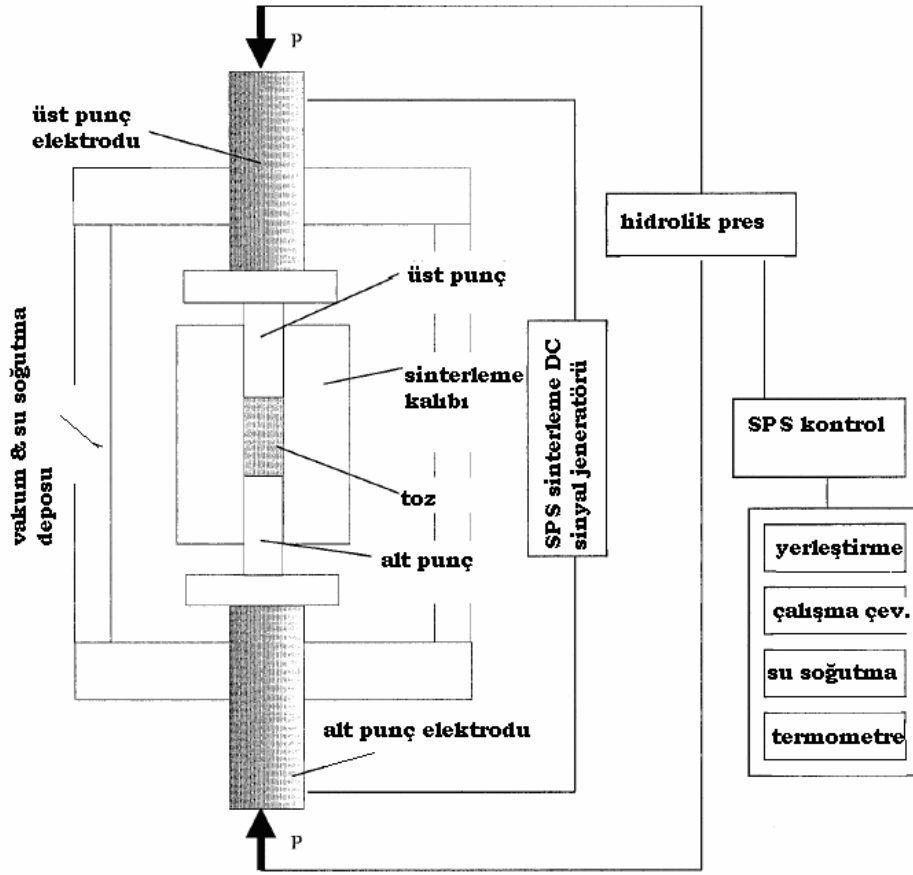
Elektriksel olarak iletken olmayan tozlar için ısıtma kalıp ve baskılardan ısı transferi ile sağlanır, iletken olan tozlarda ısı Joule ısısına bağlı direk olarak üretilir. Sinterleme sırasında uygulanan yükten dolayı tam yoğunlaşma geleneksel sinterleme proseslerine göre daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa zamanda elde edilebilir.



Şekil 4.6: Spark Plazma Sinterleme Cihazı



Şekil 4.7: SPS Çevrimi Sırasında Kullanılan Kısımın Çapraz Kesidi. Voltaj Ölçümleri veya Termokuplların Yerleşimi için Kullanılan 1mm çapındaki Deliklerin (O) Pozisyonu: (a) Üst Koruma Tabakası; (b) Alt Koruma Tabakası. Dik ve dört yatay grafit kağıtlar belirgindir. 1 ve 2 noktaları, kullanılan iki pirometrenin odak noktalarıdır. Beyaz alanlar deliklerin pozisyonunu gösterir [37].



Şekil 4.8: SPS Prosesi Akış Şeması

Y_2O_3 , $Y_2O_3+Nd_2O_3$, $Y_2O_3+CeO_2$ kaplama stabilizörlü ZrO_2 -TiN kompozit numuneler SPS cihazı (Type HP D 25/1, FCT Systeme, Rauenstein, Almanya) ile üretilmiştir. Sıcak pres ile üretilen ZrO_2 -TiN kompozit numunelerle [28] karşılaştırma yapabilmek için SPS üretiminde de kompozitlere uygulanan aynı sıcaklık ve basınç çevrimi izlenmiştir. Numunelere $50^\circ C/dk$ ısıtma hızı, $1550^\circ C$ 'de 4 dk bekleme, $10^\circ C/dk$ soğutma hızı uygulanmıştır. 4 dk bekleme zamanı manuel olarak deneme yapılarak yani numunede tam yoğunlaşma olabilmesi için büzülme başlayıp bitene kadar geçen zaman olarak belirlenmiştir. Basınç tüm sinterleme boyunca 28 MPa olarak sabit tutulmuştur.

4.5 Numune Hazırlama

Sinterlemeden sonra saf zirkonya numuneler, E-modülü ölçümü için Berney kesme makinası ile, elektriksel olarak iletken olduğu literatürlerden bilinen [28] ZrO_2 -TiN

kompozit numuneler Elektriksel Boşaltım Makinası (EDM) ile 20 mm uzunluğunda dikdörtgen çubuklar halinde kesilmiştir. Malzemenin yüzey durumu, mekanik özellikleri etkileyen önemli bir parametre olduğundan, kesme işlemini parlatma takip eYıştır. Kesidi alınan numuneler, sertlik, tokluk, XRD ve SEM ölçümleri için bakalite alınıp parlatılmıştır.

4.6 Yoğunluk Ölçümü

Sinterlenen numunelerin yoğunluğu, Helyum Piknometre (Julabo F25 Ultrapycnometer 1000) ve ayrıca sıvı içine batırılan maddenin yer değıştiren sıvının ağırlığına eşit güç ile yüzebildiği Archimed kuralına göre ile belirlenmiştir. Archimed kuralında gram cinsinden ağırlık hava ortamına (W_{air}) ve etanola batırılmış durumda (W_{fl}), BP210S balance, Sartorius Ag, Almanya cihazında ölçülmüştür. Yoğunluk (ρ) şu şekilde hesaplanmıştır:

$$\rho = \frac{W_{air}\rho_{fl}}{0.99983(W_{air} - W_{fl})} + 0.0012 g / cm^3 \quad (4.1)$$

ρ_{fl} kalibre edilmiş cam hacmi kullanılarak değıştirilmiş düzenek ile belirlenmiş etanol yoğunluğu, W_{air} hava ortamındaki ağırlık, W_{fl} etanoldaki ağırlıktır.

4.7 E-Modülü Ölçümü

Numunelerin E-modülü Grindo-Sonic kullanarak rezonans frekansı ile belirlenmiştir. Bu cihaz darbeyle uyarma tekniği kurallarına göre çalışır. Çubuk şekilli numuneler küçük bir çekiç ile yardımcı bir mikrofon tutucu üzerinde titreştirilir. Grindo-Sonic titreşen numunenin kendi rezonans frekansını belirler. E-modülü (MPa) ASY Standartlarına göre (C1259-94) hesaplanabilir.

$$E = 0.9465 \left(\frac{mf^2}{W} \right) \left(\frac{L^3}{H^3} \right) T_l \quad (4.2)$$

$$f = \frac{2 \times 10^6}{R} \quad (4.3)$$

F , rezonans frekansı [Hz]; R grindosonik okuma [μ s]; W , L ve H dikdörtgen barın genişlik, uzunluk ve yükseklik ; m barın ağırlığı; T_l , boyutlara ve Poison katsayısı ν 'ye bağlı 0.3 mertebesinde düzelte faktörüdür.

4.8 Sertlik ve Tokluk Ölçümü

Vickers sertliği ve iz tokluğu sertlik cihazında (Model FV-700, Future-Tech Corp., Tokyo, Japonya) 10 kg yük ile ölçülmüştür. Bu ölçüm için, her numune için en az 5 iz alınmıştır. Vickers sertliği (HV_{10}) köşegen uzunluğu ölçümü ile, iz tokluğu radyal çatlak izi ile belirlenir. İzler parlatılmış yüzey üzerinde üst açısı 136° olan piramit elmas ile oluşturulur.



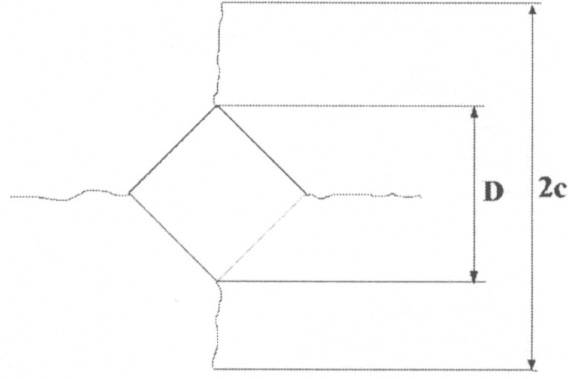
Şekil 4.9: Sertlik Test Cihazı

Eğer yük yeterince yüksekse, iz tokluğunu ölçmek üzere izin köşelerinde radyal çatlaklar oluşturulur. Vickers sertliği ölçümü ISO Standardı 14705'e göre yapılır.

Anstis formülü [38] kırılma tokluğunu hesaplamak için kullanılır. Bu, Şekil 4.10'de gösterildiği gibi, Vickers sertliği izi köşelerinden başlayan radyal çatlakların ölçümünü gerektirir.

$$K_{IC} = 0.016 \left(\frac{E}{H_V} \right)^{1/2} \left(\frac{F}{C^{3/2}} \right) \quad (4.4)$$

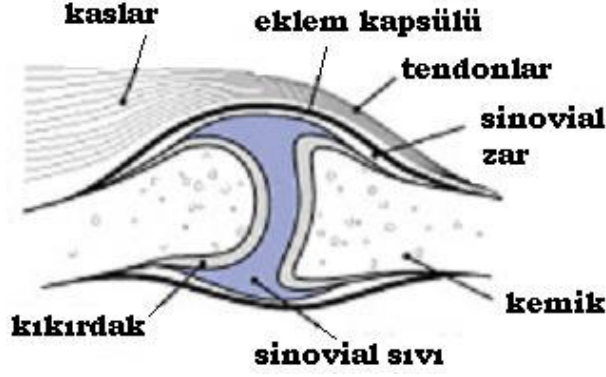
E elastiklik modülü, F iz yükü [N] ve C toplam radyal çatlak uzunluğu ortalamasıdır [mm].



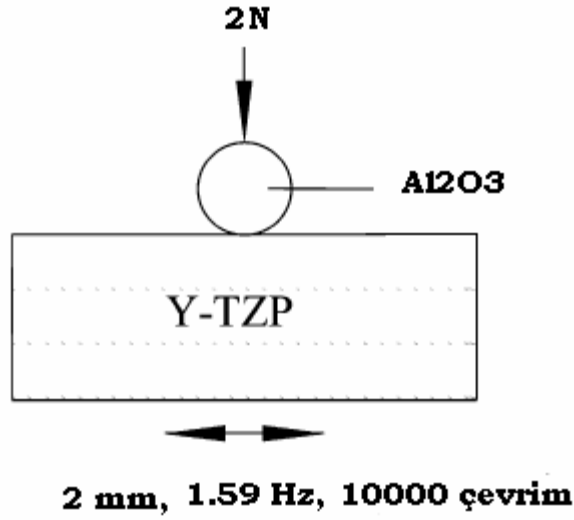
Şekil 4.10: Vickers Mikro Sertlik İzi Köşelerinden Başlayan Tipik Radyal Çatlak Dağılımı [31]

4.9 Aşınma Testleri

Karşılıklı hareketli disk üstü top aşınma testleri CSM Ins. Tribometrede hava ortamında (nem $<1\%$) oda sıcaklığında yapılmıştır. Numunelerin tribolojik özelliklerini incelemek üzere yağlayıcı olarak eklem sinovial sıvısını simüle etmek üzere hyaluronik asit sıvı ve karşıt gövde olarak 10 mm çapında parlatılmış Alumina top yüzeyi kullanılmıştır. Normal yük 5 N, aşınma yolu 2 mm gidiş 2 mm geliş toplam 4 mm ve frekans 1.59 Hz'dir ve bu da ortalama 2 cm/s hıza ve 10000 çevrime denk gelir. Bu değerler literatürlerden [39, 40] edinilen bilgilerine göre seçilmiştir. Numunelerin vücutta kullanım durumu esas alınarak parlatılmış yüzeylerine aşınma testleri uygulanmıştır. Aşınma testinden sonra numuneler etanol ile temizlenip kurutulmuştur. Aşınma yüzeyi Wyko NT1100 Optik Profilometre ile incelenerek hacim kaybı Veeco software programı ile hesaplanmıştır. Testten önceki ve sonraki yüzey pürüzlülüğü de profilometre kullanılarak incelenmiştir. zirkonya seramiklerinin vücut içinde kullanım yeri Şekil 4.11'de, aşınma testinin şeması Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11 Eklem ve Sinovial Sıvı



Şekil 4.12 Parametrelerle Birlikte Aşınma Testinin Şeması

4.10 Mikroyapı Karakterizasyonu

Başlangıç tozlarının ve yoğunlaşmış seramik malzemelerin çapraz kesit mikroyapısı, faz analizlerinin gerçekleştiği Enerji Dispersif Spektrometri (EDS) ünitesinin bağlı olduğu Tarama Elektron Mikroskobu (SEM, XL30-FEG, FEI, Hollanda) ve Alan Saçılmalı Tarama Elektron Mikroskobu (JEOL JSM 7000F) ile çalışılmıştır.

Parlatılmış Y-TZP, Y-Ce-TZP numuneleri, tane boyut incelemesi için hava ortamında 1300 °C’de 30 dk termal olarak dağlanmış. Daha sonra karbon yapıştırıcı ile küçük çelik disklere yapıştırılmış ve 3 dk kurutulmuştur. İletken olmaları için bu numunelere altın kaplama uygulanmıştır. Kompozitlerin farklı fazlarının elektron mikroskobu ile

incelenebilmesi için, iletken olmaları nedeniyle kompozit numunelere bu aşamalar uygulanmamıştır.

4.11 Hidrotermal Kararlılık

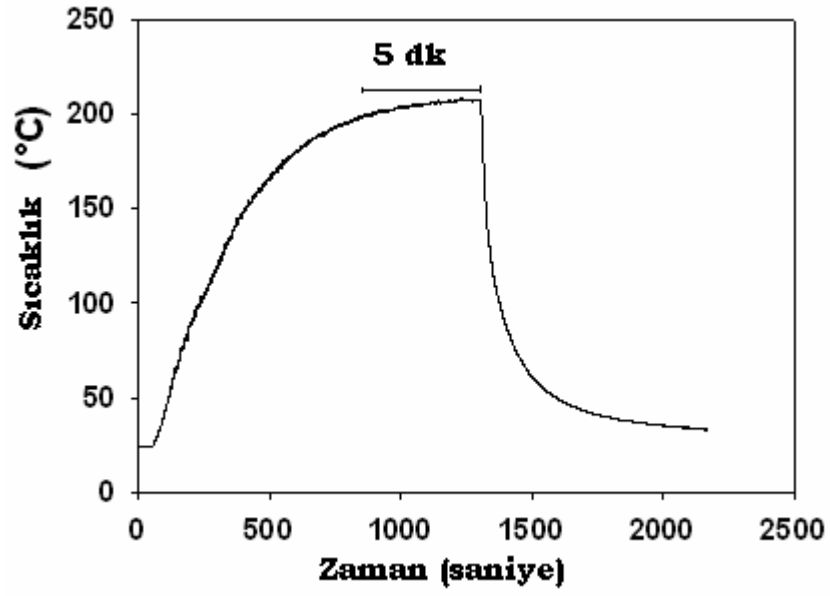
Numuneler paslanmaz çelik otoklav içindeki Teflon tutucuya yerleştirilmiştir. Otoklavın 1/3'ü saf su ile doldurulmuş ve numunelerin içinde olduğu teflon tutucu su seviyesi üzerinde olacak şekilde otoklava yerleştirilmiştir. Sıcaklık ölçümü termokupl ile yapılmıştır. Otoklav tuz banyosu içinde 200 °C'ya ısıtılmış ve bu sıcaklıkta sırayla toplamda 5, 10, 20 dk bekletilmiştir. Tuz banyosu ticari olarak 93/112/EG, AS 140 Houghton Benelux b.v. isimli 207°C ergime sıcaklığına sahip potasyum nitrat ve sodyum nitrat karışımıdır.

Otoklav ani soğutma yapılması için beklemeden sonra tuz banyosundan alınıp soğuk suya konulmuştur. Soğumadan sonra numuneler otoklavdan çıkartılıp etanol ile yıkanmış ve kurutulmuştur.

Her numune için 200°C sıcaklıkta bekletme aşamaları 3 çevrim olarak sırayla iki kez 5 dk son olarak 10 dk toplamda 20 dk bekleme zamanı şeklinde gerçekleşmiştir. Her çevrimden sonra numunelere, faz dönüşümünün incelenmesi için XRD analizi uygulanmıştır. Otoklav Şekil 4.13'de, termal çevrimlerle ısınma ve soğuma eğrisi Şekil 4.14'de gösterilmiştir.



Şekil 4.13: Otoklav ve Seramik Numuneler



Şekil 4.14: Tipik Hidrotermal Çevrim Eğrisi

4.12 X-Işını Difraksiyon Analizi

X Işını difraksiyon analizi parlatılmış ve kırık yüzeylerde Seifert 3003 TT ve Rigaku Miniflex cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. CuK α kaynağı 40 kV'da, 40 mA'da, numuneden 250 mm uzaklıkta kullanılmıştır.

Monoklinik ve tetragonal fazlarının miktarı Toyoras yöntemi ile [TOYARA 1984], $I_m(-111)$ monoklinik tepe noktası şiddeti 28.2° 2θ civarında, $I_m(111)$ monoklinik tepe noktası şiddeti 31.5° 2θ civarında ve $I_t(101)$ tetragonal tepe noktası şiddeti 30.2° 2θ olacak şekilde hesaplanır. Monoklinik faz oranı şu şekilde hesaplanabilir:

$$X_m = [I_m(-111) + I_m(111)] / [I_m(-111) + I_m(111) + I_t(101)] \quad (4.5)$$

Semboller şunu gösterir:

X_m : monoklinik fazın tamamlı şiddet oranı

$I_m(-111)$: 28.2° 'de monoklinik tepe noktasının şiddeti

$I_m(111)$: 31.5° 'de monoklinik tepe noktasının şiddeti

$I_t(101)$: 30.2° 'de tetragonal tepe noktasının şiddeti

$$X_m = [I_m(-111) + I_m(111)] / [I_m(-111) + I_m(111) + I_t(101)] \quad (4.6)$$

$$V_m = 1.311 X_m / (1 + 0.311 X_m) \quad (4.7)$$

$$V_t = 1 - V_m \quad (4.8)$$

Tetragonal faz hacim oranı V_t ve monoklinik faz hacim oranı V_m hesaplanabilir.

$$\text{Dönüşüm (\%)} = 100 \times (V_{t-p} - V_{t-fs}) \quad (4.9)$$

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE SONUÇLARIN İNCELENMESİ

Saf ZrO_2 seramikleri az miktarda alumina içeren kaplamalı veya karıştırma monoklinik + çökelme stabilizörlü farklı yttria ve seria içerikli ZrO_2 başlangıç tozlarından hazırlanmıştır ve sıcak presle üretilmiştir. Ticari olarak mevcut ve laboratuvarında modifiye edilmiş ZrO_2 başlangıç tozları kullanılmıştır. Ek olarak, farklı miktarda TiN içeren ve yttria, seria ve niodimya kaplama veya çökelme stabilizör içerikli ZrO_2 -TiN kompozit numuneleri sıcak pres, basınçsız sinterleme ve spark plazma sinterleme yöntemleriyle hazırlanmıştır (Bölüm 4.3, 4.4).

Tüm seramik numuneler Tarama Elektron Mikroskobu ile mikroyapısal olarak karakterize edilmiştir. Sertlik, tokluk, aşınma dayanımı gibi mekanik özellikler ve dönüşüm oranı belirlenmiş ve bölüm 4'te anlatılmıştır.

ZrO_2 seramik ve ZrO_2 -TiN kompozit numunelerinin hidrotermal kararlılığı buhar ortamında 200°C'de ölçülmüş ve mikroyapısal parametreler, stabilizör içeriği ve dağılımı ve ikincil TiN fazı miktarı ile açıklanmıştır.

5.1 Yttria ve Yttria-Seria Stabilizörlü ZrO_2 Seramikleri

ZrO_2 seramik numuneleri için toz hazırlama yöntemleri bölüm 4'te anlatılmıştır. Tedarikçi datalarına göre Tosoh (TZ-0) tozu ZrO_2 'nın Tosoh (TZ-3Y) tozu göre ZrO_2 ve %3 mol Y_2O_3 'nın solüsyondan çökmesi ile hazırlanmıştır. Ağırlıkça %2 oranında Al_2O_3 tozu tüm numunelerin başlangıç tozlarına ilave edilmiştir. ZrO_2 numuneleri %2, 2.5, 3 mol çökelme Y_2O_3 stabilizörlü Y2-SM8, Y2.5-SM8, Y3-SM8; %2, 2.5 mol kaplama Y_2O_3 stabilizörlü Y2-Kaplama-SM8, Y2.5-Kaplama-SM8 olarak hazırlanıp sıcak preste 1450°C'de 1 saat sinterlenerek üretilmiştir.

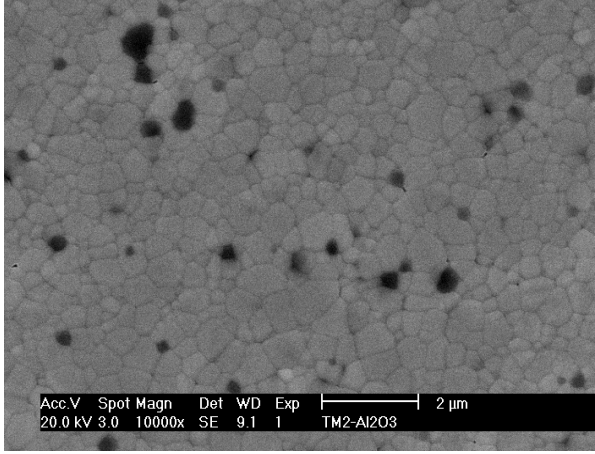
5.1.1 Mikroyapı İncelemesi

Farklı termal olarak dağlanmış yttria ve yttria+seria stabilizörlü ZrO_2 seramik numunelerinin mikro görüntüleri Şekil 5.1 ve 5.2’de verilmiştir. Bu mikro yapı görüntülerinde Tarama Elektron Mikroskopuna bağlı EDS ile gri olan bölgelerin ZrO_2 olduğu ve siyah bölgelerin Al_2O_3 olduğu saptanmıştır.

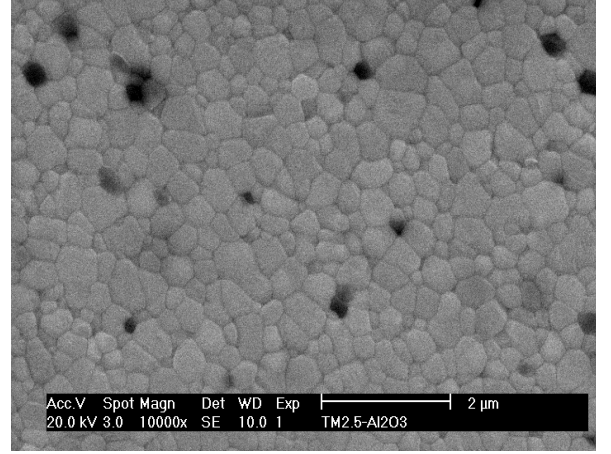
Farklı bileşimlerden hazırlanan numunelerin Şekil 5.1 ve 5.2’de verilen mikroyapı görüntülerinde porozite görülmemektedir. Tüm numunelerin tamamen yoğunlaşmış olduğu yapılan yoğunluk ölçümüyle anlaşılmıştır. Homojen ZrO_2 mikro yapıları elde edilmiştir.

SEM görüntülerinden yttria stabilizörlü numuneler arasında şekil 5.1(c)’de gösterilen Y3-SM8 numunesinde daha küçük taneler görülmüştür. Görüntülerde monoklinik tanelerden daha büyük olan kubik tanelere rastlanmamıştır. SEM görüntülerinde m- ZrO_2 ve t- ZrO_2 fazlarını ayırt etmek mümkün değildir. Sadece daha yüksek miktarda yttria içeren veya daha yüksek sıcaklıklarda sinterlenmiş ve özellikle yttria kaplanmış ZrO_2 seramik numunelerinde t- ve c- ZrO_2 fazlarını tane boyutlarına bağlı olarak bazen ayırt etmek mümkündür [15].

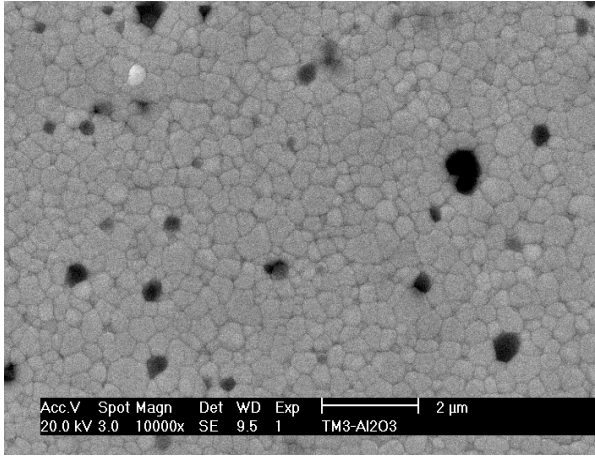
Tane boyutu, ultra ince tozlar kullanılarak ve sinterleme sıcaklığı düşürülerek kontrol edilir. Tetragonal den monoklinik faza dönüşüm hızı tane boyutuyla yükselir, bozunma dayanımı da azalır [41]. Ayrıca başlangıç tozlarındaki Al_2O_3 içeriği de tane büyümesini engelleme görevini yerine getirmiştir. Gerçek tane büyüme mekanizması tane sınırı tutmaya bağlıdır [42]. Ayrıca alumina içeriği tetragonal fazın ısıl anizotropisine bağlı kalıntı gerilmeleri azaltma eğiliminde olarak daha yüksek mekanik özellikler sağlar [43] ve bu, mekanik özellikler bölümünde tartışılmıştır.



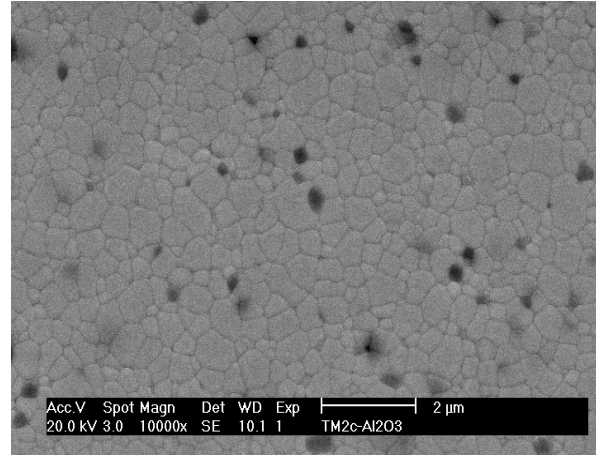
(a)



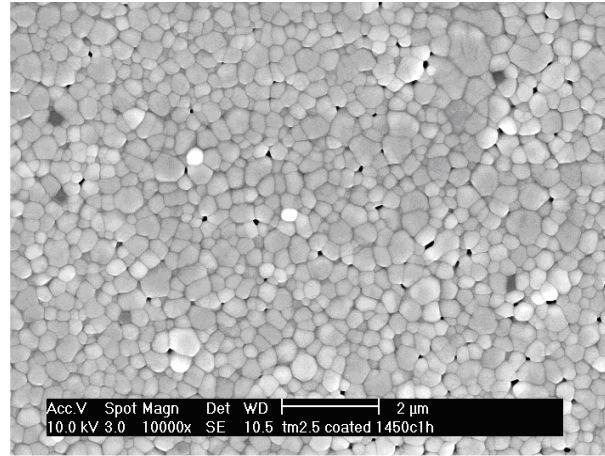
(b)



(c)

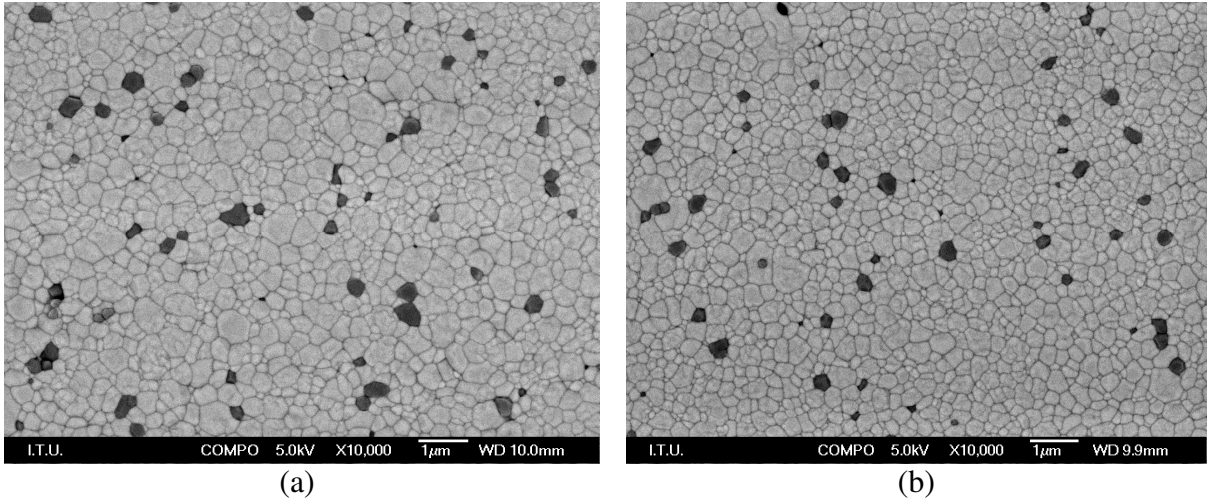


(d)



(e)

Şekil 5.1:Yttria Stabilizör İçeren ZrO_2 Seramik Numunelerinin SEM Görüntüleri: (a) Y2-SM8 (1450°C Sıcak Pres), (b) Y2.5-SM8 (1450°C Sıcak Pres), (c) Y3-SM8 (1450°C Sıcak Pres), (d) Y2-Kaplama-SM8 (1450°C Sıcak Pres), (e) Y2.5-Kaplama-SM8 (1450°C Sıcak Pres)



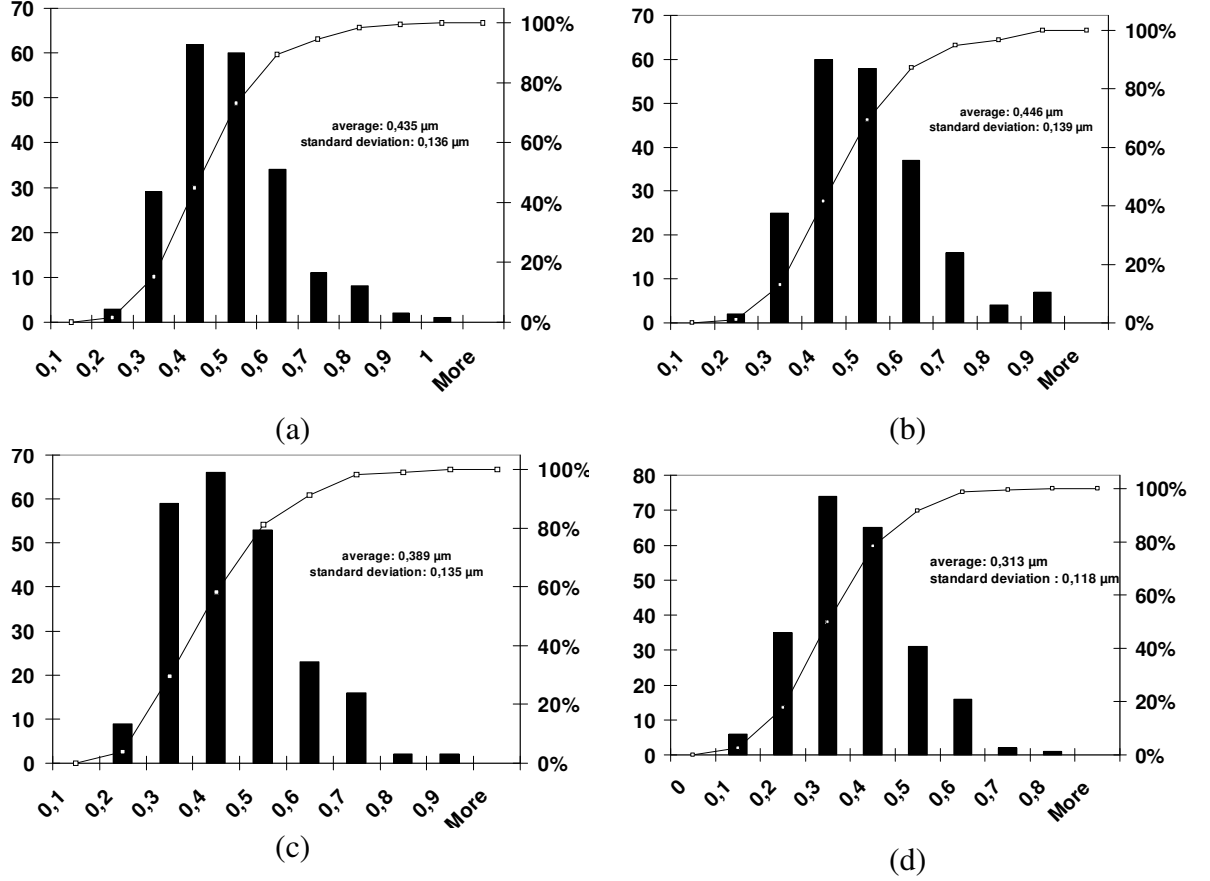
Şekil 5.2: Yttria+Seria Stabilizör İçeren ZrO_2 Seramik Numunelerinin SEM Görüntüleri: (a) $2Y_3Ce$ (1450°C Basıncısız Sinterleme), (b) $3Y_2Ce$ (1450°C Basıncısız Sinterleme)

Görüntüler yttria içeriği yükseldikçe tane boyutunun azaldığını göstermiştir. Watanabe'nin çalışmasında [23], Y_2O_3 içeriği molce %2'den %5'e yükseldikçe dönüşüm için kritik tane boyutunun 0.2'den 0.6 μm 'ye yükseldiği açıklanmıştır. Ayrıca çalışmada Y_2O_3 içeriği yükseldikçe t- ZrO_2 tane boyutunun yükseldiği bulunmuştur. Fakat %2-2.5 mol aralığındaki tetragonal tane boyutu verilen bir sıcaklık için neredeyse Y_2O_3 içeriğinden bağımsız kalmıştır [23]. Lawson'ın çalışmasında [20] yttria içeriği yükseldikçe doymuş yüzey monoklinik içeriğinin düştüğü görülmüştür ve bu dönüşebilen tetragonal içeriği düşüren kübik faz katkısına bağlıdır.

Yttria ve seria stabilizörlü numunlerin Şekil 5.2(a) ve 5.2(b)'de verilen SEM görüntülerinde, CeO_2 tane boyutu ve dağılımındaki büyük farklılıklarından dolayı büyük ZrO_2 tanelerinin seria içeriği bakımından zengin olduğu düşünülmüştür.

Lawson'un çalışmasında [41] yttria kaplamalı ZrO_2 tozu tabanlı seramiklerin daha iyi ısıl bozunma ile beraber yüksek dönüşüme sahip olduğu gösterilmiştir. Kaplama tekniğine bağlı inhomojen stabilizer dağılımı monoklinik merkez çevresinde tetragonal kabuklu ZrO_2 taneleriyle sonuçlanır. Yttria kaplamalı numuneler arasında şekil 5.1(e) ile gösterilen %2.5 mol içeren ZrO_2 seramik numune en küçük tane boyutuna sahiptir. Yttria kaplamalı numuneler arasında daha fazla tetragonal tanelerin mevcudiyetiyle beraber daha yüksek %mol yttria içeriği ve daha küçük tane boyutu bulunur. Şekil 5.1(d) ve 5.1(e)'de gösterilen kaplama stabilizörlü numunelerin SEM görüntülerinde daha

büyük olan monoklinik ZrO_2 taneleri gözlenmiştir. Çökelme stabilizörlü numunelerin kaplama stabilizörlü numunelere göre daha geniş yttria dağılımlı tetragonal ZrO_2 içerdiği literatürlerde belirtilmiştir [39]. SEM görüntüleri üzerinde Image Pro Plus Analysis Software Programı uygulanması ile tane boyut dağılımı belirlenmiştir ve Şekil 5.3’de gösterilmiştir. Buna göre yttria kaplama stabilizörlü numunelerde tane boyut dağılımının daha dar olduğu belirgindir.



Şekil 5.3 Farklı Y- ZrO_2 Seramik Numunelerinin Tane Boyut Dağılımı: (a) Y2-SM8, (b) Y2-Kaplama-SM8, (c) Y2.5-SM8, (d) Y2.5-Kaplama-SM8

5.1.2 Mekanik Özellikler ve XRD Analizi

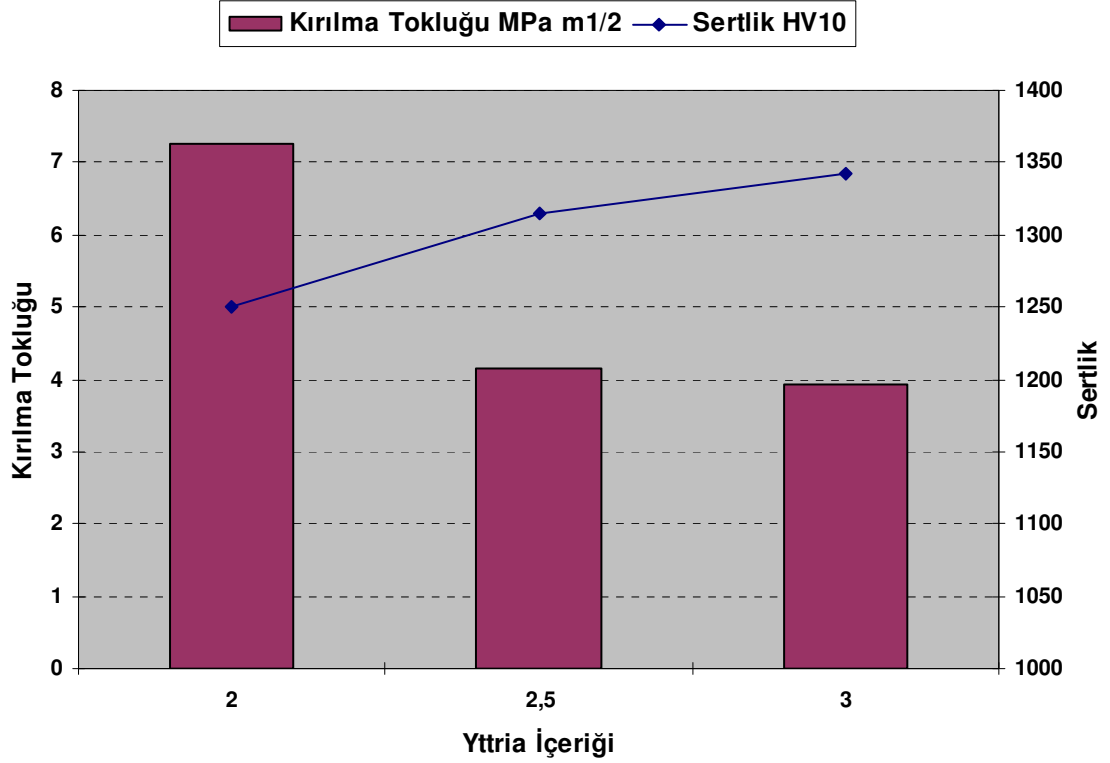
ZrO₂ seramiklerinin ölçülen mekanik özellikleri ve XRD analizi sonuçlarına bağlı numunelerin parlatılmış yüzeylerindeki monoklinik faz yüzde oranı Tablo 5.1’de verilmiştir. Bu tabloda görüleceği gibi sertliğin ve özellikle kırılma tokluğunun Al₂O₃ ilavesi, stabilizör içeriği ve üretim yöntemi ile değiştiği açıkça belirtilmiştir. Ağırlıkça %2 Al₂O₃ ilavesi veya stabilizör miktarı E modülü değerini etkilememiştir.

Tablo 5.1 Y-TZP ve Y-Ce-TZP Malzemelerinin Mekanik Özellikleri ve XRD Analiz Sonuçları

Malzeme	Yoğunluk (g/cm ³)	Vickers Sertliği (kg/mm ²)	Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2})	E-Modülü (GPa)	XRD (Monoklinik %)
Y2-SM8	5.99	1250 ± 4	7.27 ± 0,23	207	0
Y2.5-SM8	5.97	1315 ± 10	4.16 ± 0,07	211	0
Y3-SM8	5.97	1342 ± 11	3.93 ± 0,17	209	0
Y2-Kaplama	6.01	1301 ± 9	7.50 ± 0,18	207	3.11
Y2.5-Kaplama	6.05	1341 ± 25	3.67 ± 0,15	210	1.98
Y2-Ce3-SM8	5.84	1016 ± 48	5.22 ± 0.07	208	0
Y3-Ce2-SM8	6.30	1359 ± 12	5.55 ± 0.49	209	0

Literatürden edinilen bilgiye göre yoğunluk alüminanın düşük yoğunluğu (3.89 g/cm³) nedeniyle, alumina içeriği yükseldikçe lineer olarak düşer [15].

Yttria kaplamalı başlangıç tozu esaslı seramikler için, tabloda %2 mol Y₂O₃ içeren numunenin çok yüksek kırılma tokluğu ve kabul edilebilir sertliğe sahip olduğu, %2.5 mol Y₂O₃ içeren numunenin yüksek sertlik fakat belirgin olarak daha düşük tokluk gösterdiği görülmektedir. Çökeltme stabilizörlü başlangıç tozu esaslı seramikler için yttria içeriği konusunda aynı durum geçerlidir. Bu açıkça %2 mol yttria içeriğinin yüksek kırılma tokluğu istendiği, %2.5 mol yttria içeriğinin ise yüksek sertlik hedeflendiği zaman tercih edilebileceğini gösterir. Şekil 5.4’te yttria içeriğinin sertlik ve tokluk üzerindeki etkisi gösterilmiştir. Çökeltme ve kaplama stabilizör olarak yttria içeriğinin artması ile tane boyutu küçülür ve dönüşüm kabiliyeti azalır, bunlara bağlı olarak kırılma tokluğu azalır.



Şekil 5.4: Y-TZP Seramikleri için Yttria İçeriğinin Sertlik ve Tokluk Üzerindeki Etkisi

Alumina ilavesinin çökelme yöntemiyle stabilize edilmiş başlangıç tozu esaslı zirkonya seramiklerinin kırılma tokluğunu yükselttiği literatürlerde bildirilmiştir [15].

Literatüre göre [15] daha küçük tane boyutuna sahip çökelme stabilizörlü Y-TZP malzemeleri indirgenmiş dönüşüme bağlı daha düşük kırılma tokluğu göstermektedir. Homojen olmayan stabilizör dağılımına sahip yttria kaplamalı numuneler ise yüksek kırılma tokluğuna sahip olarak bulunmuştur ve bunun nedeni bir monoklinik merkez etrafında oldukça yüksek oranda dönüşebilen tetragonal kabuktan oluşan ZrO_2 tanelerinin varlığıdır. Tablo 5.1’de de görüldüğü gibi çökelme stabilizörlü numunelerin parlatılmış yüzeylerinde monoklinik faza rastlanmazken kaplama stabilizörlü numunelerin yüzeylerinde %1-3 oranında monoklinik faz ölçülmüştür.

%2 mol yttria içeren numunelerde yüksek kırılma tokluğunun sebebi yttria dağılımına bağlı olarak daha yüksek dönüşümken, %2.5 mol yttria içeren numunelerde düşük kırılma tokluğunun sebebi olarak tam tersi durum söz konusudur.

Sertliğin, CeO₂ içeriği yükseldikçe CeO₂'nin büyük tane boyutuna bağlı olarak düştüğü bilinmektedir [36] ve bu durum tablo 5.1'de açıkça görülmektedir. Y-Ce-TZP malzemeleri için sertliğin yükselmesinde yttria içeriğinin artmasının da etkisi vardır. Yttria stabilizör içeriğinin az olması ile dönüşüme bağlı kırılma tokluğunun yükselme kuralının izinde, karışık stabilizör durumu için, tabloda da görüldüğü gibi CeO₂ oranının daha az olduğu numunede kırılma tokluğu diğer numuneye göre daha yüksek bulunmuştur. Termodinamik kurallarına göre bu yarı kararlı malzemelerin dönüşümleri tane boyutu büyüdükçe ve stabilizör içeriği azaldıkça yükselir [36]. CeO₂ içeriği yükselmesi ile dönüşüm başlama sıcaklığı düşebilir ve bu durum dönüşüm kabiliyetinin azalmasına ve ona eşlik eden kırılma tokluğunun azalmasına neden olabilir.

Maksimum kritik tane boyutu üzerinde eş zamanlı dönüşüm meydana geldiği literatürlerde [8] açıkça belirtilmiştir. Tane boyut ve sertlik test datalarından yükselen tane ZrO₂ tane boyutunun düşen sertliğe sebep (Tablo 5.2'de) olduğu gösterilmiştir. Büyük ZrO₂ tane boyutunun, dönüşümü arttırdığı ve bunun da yüksek kırılma tokluğu sağladığı söylenebilir.

Tablo 5.2 Y-TZP Seramik Numuneleri için Tane Boyutuna Bağlı Mekanik Özellikler

Numune	Ortalama Tane Boyutu (μm)	Vickers Sertliği (kg/mm ²)	Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2})
Y2-SM8	0.435 ± 0.136	1250 ± 4	7.27 ± 0,23
Y2.5-SM8	0.389 ± 0.135	1315 ± 10	4.16 ± 0,07
Y3-SM8	0.408 ± 0.131	1342 ± 11	3.93 ± 0,17
Y2-Kaplama-SM8	0.446 ± 0.139	1301 ± 9	7.50 ± 0,18
Y2.5-Kaplama-SM8	0.313 ± 0.118	1341 ± 25	3.67 ± 0,15

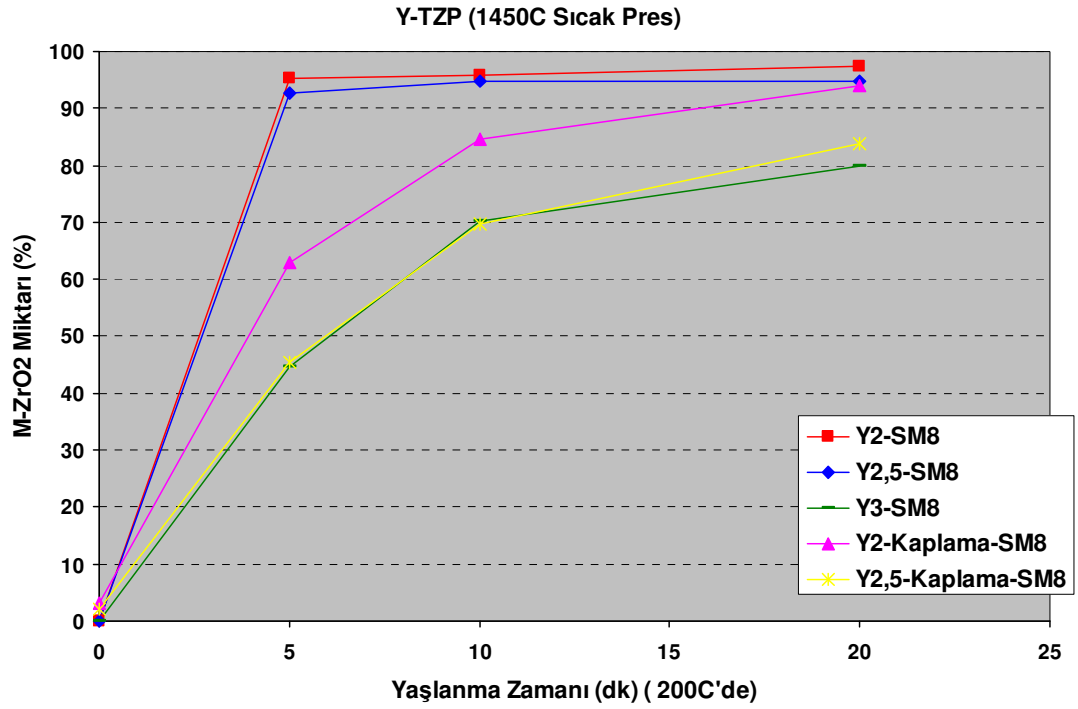
5.1.3 Hidrotermal Kararlılık

Stabilizörlü TZP seramik numunelerinin hidrotermal bozunması 200°C'de 5, 10, 20 dk sonunda incelenmiştir. Başlangıç malzemeleri her iki yüzeyi parlatılmış dikdörtgen çubuklardır. Monoklinik ZrO₂ miktarı XRD ile numunelerin her iki yüzeyinde ölçülmüştür ve değer ortalama olarak hesaplanmıştır. Monoklinik faz, ısıl müdahaleye bağlı faz dönüşümü sonucunda oluşmuştur. Tetragonalden monoklinik faza dönüşümü yüzeyde bir hacim genleşmesi ve ona eşlik eden mikro çatlaklar ve malzeme çökmesine sebep olur. Y-TZP seramiklerinde tetragonal fazın tane boyutunun dönüşümü güçlü bir şekilde kontrol ettiği bilinir [15].

Isıl müdahale zamanına bağlı ölçülen m-ZrO₂ miktarı Tablo 5.3 ve Şekil 5.5'te ve bu sayede hesaplanabilen ısıl müdahaleye bağlı dönüşmüş t-ZrO₂ faz miktarı tablo 5.4'te verilmiştir.

Tablo 5.3: Ölçülen Yüzey Monoklinik ZrO₂ Fazı (%)

Malzeme	Parlatmadan sonra	5 dk sonunda 200°C'de	10 dk sonunda 200°C'de	20 dk sonunda 200°C'de
Y2-SM8	0	95.40	95.80	97.46
Y2.5-SM8	0	92.56	94.81	94.82
Y3-SM8	0	44.54	70.12	79.92
Y2-Kaplama	3.11	62.90	84.62	93.94
Y2.5-Kaplama	1.98	45.48	69.62	83.85



Şekil 5.5: Y-TZP Seramikleri için Hidrotermal Müdahale Zamanına Bağlı m-ZrO₂ Miktarı

Table 5.4: ZrO₂ Seramiklerinde Hidrotermal Müdahale Zamanına Bağlı Dönüşmüş Tetragonal ZrO₂ Faz Miktarı

Malzeme	Dönüşmüş t-ZrO ₂ Fazı (%)		
	5 dk sonunda	10 dk sonunda	20 dk sonunda
Y2-SM8	95.80	95.40	97.46
Y2.5-SM8	92.56	94.82	94.81
Y3-SM8	44.54	70.12	79.92
Y2-Kaplama	59.80	81.52	90.83
Y2.5-Kaplama	43.50	67.64	81.87

Bütün zirkonya numuneleri 200°C’de buharda ilk 5 dk bozunma uygulaması sırasında büyük ölçüde dönüşmüşlerdir.

Kaplama stabilizörlü başlangıç tozu tabanlı malzemeler çökelme stabilizörlü numunelere göre daha yüksek ısıl bozunma dayanımına sahiptir. Her iki üretim yolu için, bozunma dayanımı yttria içeriği arttıkça yükselir.

Bozunmada en önemli etkenlerden biri yttria içeriğine bağlı kritik tetragonal tane boyutudur. Literatürden [7] tetragonal fazı tutmak için belirli bir kritik değer olduğu ve tane boyutu bu değeri geçtiği zaman, soğuma sırasında daha büyük tane boyutuna sahip tetragonal kristallerin eş zamanlı şekilde monoklinik ZrO₂ fazına dönüştüğü bilinir. Kaplama stabilizör içeren numune yüzeylerinde az miktarda m-ZrO₂ fazı ölçülmüştür.

Hidrotermal test sırasında yttria, seramik malzeme yüzeyinden ayrılır ve bu, indirgenmiş yttria stabilizör içeren t-ZrO₂ kristallerinin eş zamanlı dönüşümünü tetikler. Bu bozunmayı önlemek için tane boyutu düzgün yttria dağılımı için gerekli kritik tane boyutundan küçük olmalıdır.

Literatürde [20] daha yuvarlak köşeli (daha küresel) tanelerin sivri köşeli tanelere göre daha düşük gerilmelere sahip olduğu, bu nedenle sivri köşeli tanelerde dönüşümün daha kolay meydana geldiği belirtilmiştir. Şekil 5.1(d) ve 5(e)’de verilen SEM görüntülerinde yttria kaplamalı numunelerin daha yuvarlak köşeli tanelere sahip olduğu görülebilir.

Yttria içeriğinin (%2-4 mol) artması faz kararlılığında yükselme ile sonuçlanmayabileceği literatürde [20] belirtilmiştir. Kaplama ve çökelme stabilizörlü numuneler için yttria mol %’sinin artmasının t-ZrO₂ faz dönüşümünü düşürdüğü Tablo 5.4’te görülebilir ve bu, hidrotermal bozunmaya karşı dayanımı yükseltir.

Ağırlıkça %2 Al_2O_3 içeren yttria kaplamalı toz tabanlı seramiklerde Tablo 5.3'te görüldüğü gibi 1 saat 1450°C 'de sıcak preslemeden sonra düşük miktarda monoklinik ZrO_2 faz içeriğine rağmen, yttria kaplamalı numuneler çökelme stabilizörlü numunelere göre daha yüksek hidrotermal kararlılık gösterirler. Her iki üretim yolu için bozunma dayanımı yttria içeriğinin artması ile yükselir.

5.2 ZrO_2 -TiN Kompozitleri

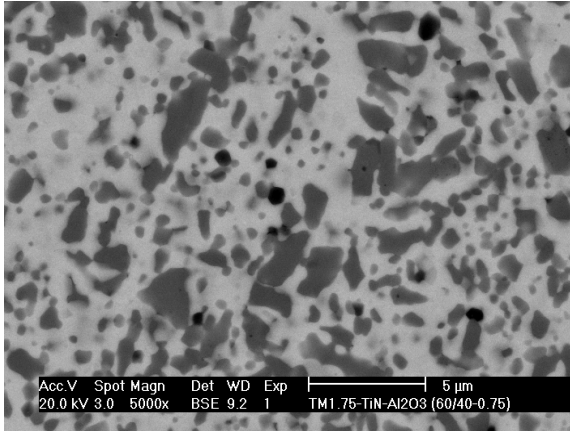
Zirkonya Seramik kompozitler için en son gelişmeler tokluk, sertlik ve dayanımdaki yükselmeler üzerinde odaklanmıştır. Çalışmanın bu bölümünde hacimce %40-70 arası değişen TiN içeriğine sahip farklı stabilizörlü ZrO_2 -TiN kompozitlerini tane boyutu, mekanik özellikler ve hidrotermal kararlılık bakımından incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Zirkonya matrisine sert ikincil faz olarak TiN ilavesi kompoziti elektriksel olarak iletken hale getirmiştir [28].

5.2.1 Mikroyapı İncelemesi

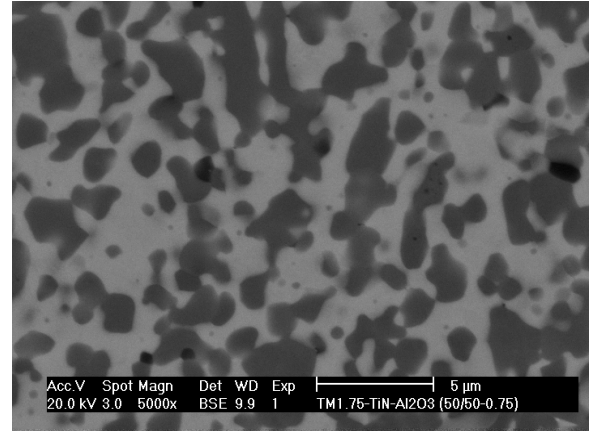
1 saat 1550°C 'de sıcak preslenmiş hacimce %40, %50, %70 TiN, %1.75 mol Y_2O_3 çökelme stabilizör ve ağırlıkça %0.75 Al_2O_3 içeren ZrO_2 -TiN kompozit numunelerinin ve 4 dk 1550°C 'de spark plazma sinterleme uygulanmış hacimce %40, %50, %70 TiN, ağırlıkça %1 Al_2O_3 ve %2 mol Y_2O_3 kaplama stabilizör, daha sonra %1 mol Y_2O_3 ve %1 mol Nd_2O_3 kaplama satbilizör, daha sonra %1 mol Y_2O_3 ve %4 mol CeO_2 kaplama stabilizör içeren ZrO_2 -TiN kompozit numunelerinin parlatılmış yüzeylerinin SEM görüntüleri Şekil 5.6, 5.7 ve 5.8'de verilmiştir. %1 mol Y_2O_3 ve %4 mol CeO_2 kaplama stabilizör içeren ZrO_2 -TiN kompozit numuneleri arasında hacimce %40 TiN içeren numunede sinterleme sonrası çatlaklar ve kırılmalar oluşarak numunenin tamamen çöktüğü, %50 TiN içeren numunenin parlatma sırasında kırıldığı görülmüştür. Bunun nedeni stabilizör içeriğinin tüm tetragonal fazı stabilize etmek için çok düşük olması veya Spark Plazma Sinterleme yani basınçlı sinterleme sırasında grafit kalıp içinde CeO_2 'nın Ce_2O_3 'e redüklenmesi olabilir. %50 TiN içeren kompozit numuneye ait Şekil 5.9'da verilen yüzey SEM görüntüsünde EDS ile saptama sonucunda siyah Al_2O_3 fazları dışında büyük siyah boşluklar olarak porlar kolayca görüntülenebilir. %1 mol Y_2O_3 ve %4 mol CeO_2 kaplama stabilizör ve hacimce %70 TiN içeren ZrO_2 -TiN kompozit

numunenin çökmemesinin ve numunede çatlak veya kırılmaların meydana gelmemesinin nedeni %70 TiN içeriği nedeniyle zirkonyanın birbirine bağlı taneler içermemesi ve böylece sinterleme sırasında dönüşümün az olması olabilir.

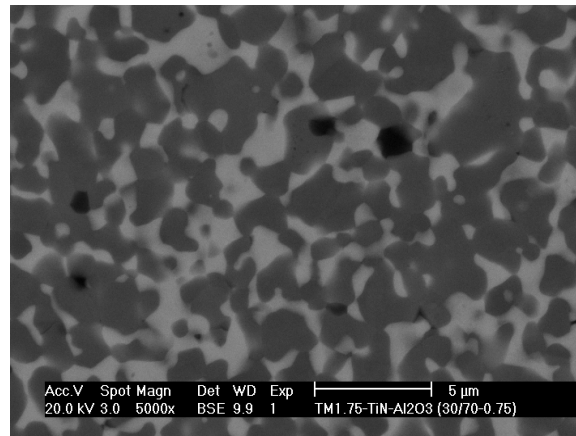
Tarama Elektron Mikroskopuna bağlı EDS ile yapılan incelemede gri olan bölgelerin ZrO_2 olduğu, koyu oolan bölgelerin TiN ve siyah bölgelerin Al_2O_3 olduğu saptanmıştır. Numunelerin mikro yapılarında herhangi bir porozitenin bulunmadığı görülmektedir. Yoğunluk ölçümleri yapılarak numunelerin tamamen yoğunlaşmış olduğu görülmüştür. Homojen ZrO_2 -TiN mikro yapıları elde edilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda [28] söz konusu kompozitlerin $1450^{\circ}C$ 'de yeterli yoğunluğa ulaşmadığı belirtildiğinden sinterleme sıcaklığı olarak $1550^{\circ}C$ uygulanmıştır.



(a)

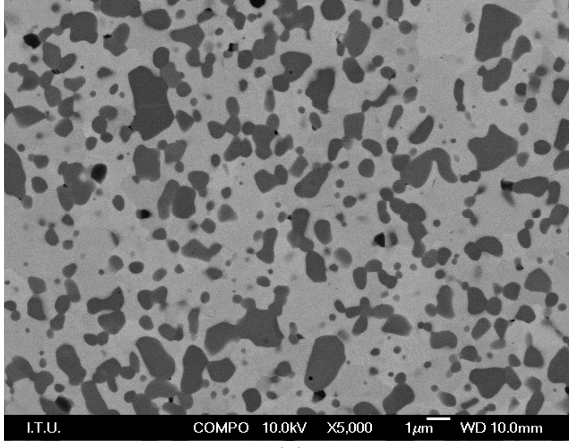


(b)

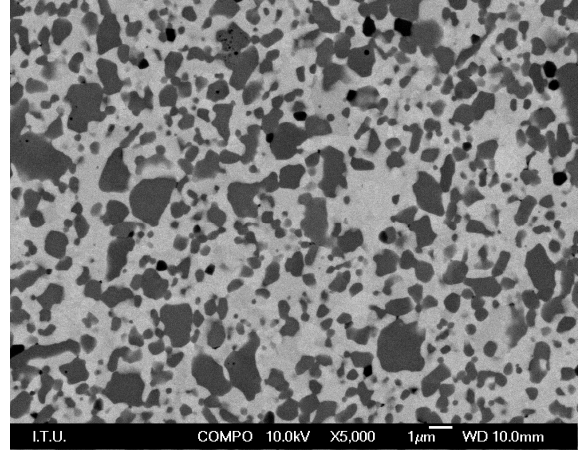


(c)

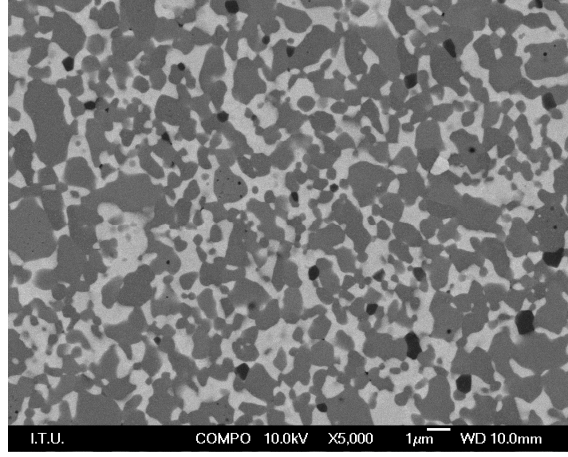
Şekil 5.6: ZrO_2 -TiN Kompozit Numunelerinin Parlatılmış Yüzey SEM Görüntüleri: (a) 60/40-0.75 Y1.75-TiN ($1550^{\circ}C$ Sıcak Pres), (b) 50/50-0.75 Y1.75-TiN ($1550^{\circ}C$ Sıcak Pres), (c) 30/70-0.75 Y1.75-TiN ($1550^{\circ}C$ Sıcak Pres)



(a)

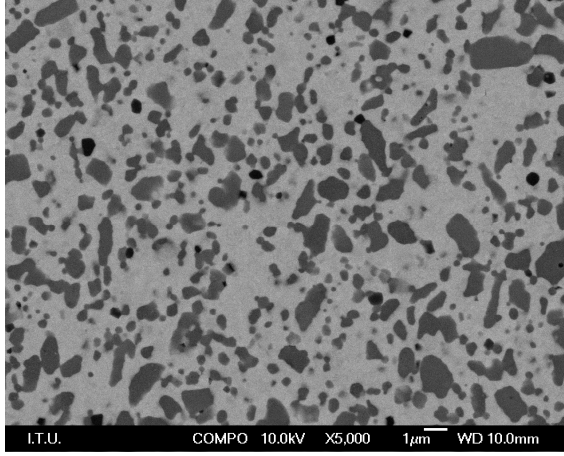


(b)

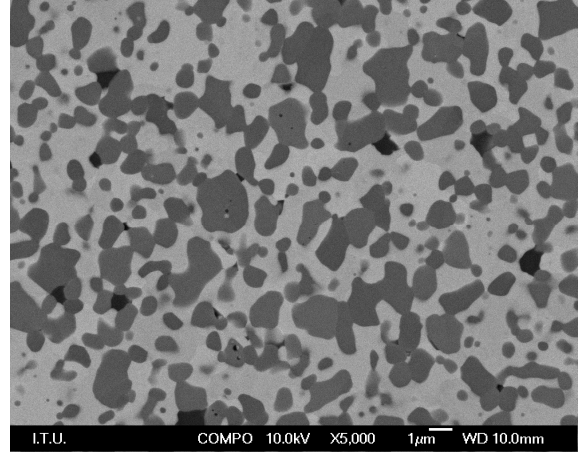


(c)

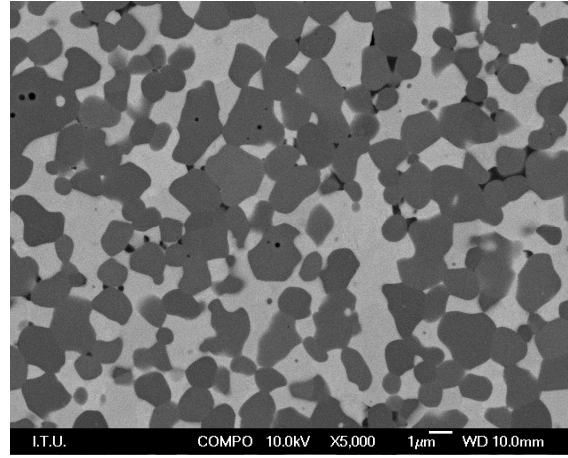
Şekil 5.7: ZrO₂-TiN Kompozit Numunelerinin Parlatılmış Yüzey SEM Görüntüleri: (a) 60/40-1.0 Y2-Kaplama-TiN (1550°C Spark Plazma Sinterleme), (b) 50/50-1.0 Y2-Kaplama-TiN (1550°C Spark Plazma Sinterleme), (c) 30/70-1.0 Y2-Kaplama-TiN (1550°C Spark Plazma Sinterleme)



(a)

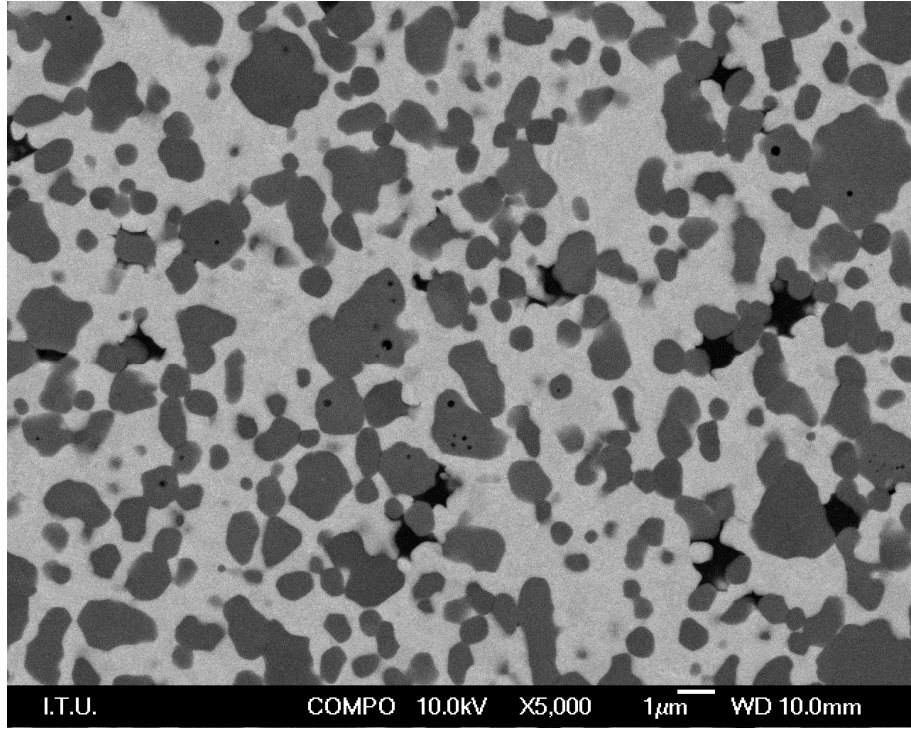


(b)



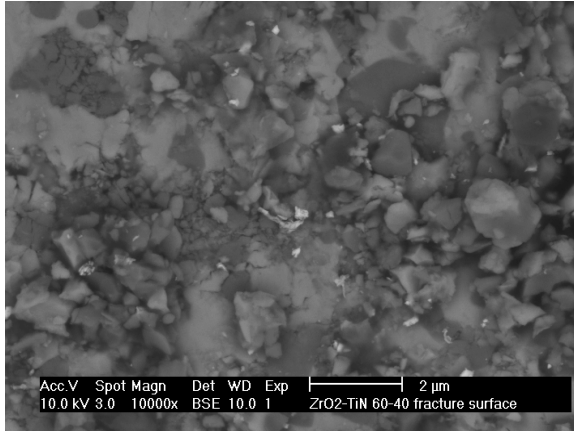
(c)

Şekil 5.8: ZrO₂-TiN Kompozit Numunelerinin Parlatılmış Yüzey SEM Görüntüleri: (a) 60/40-1.0 Y1Nd1-Kaplama-TiN (1550°C Spark Plazma Sinterleme), (b) 50/50-1.0 Y1Nd1-Kaplama-TiN (1550°C Spark Plazma Sinterleme), (c) 30/70-1.0 Y1Nd1-Kaplama-TiN (1550°C Spark Plazma Sinterleme)

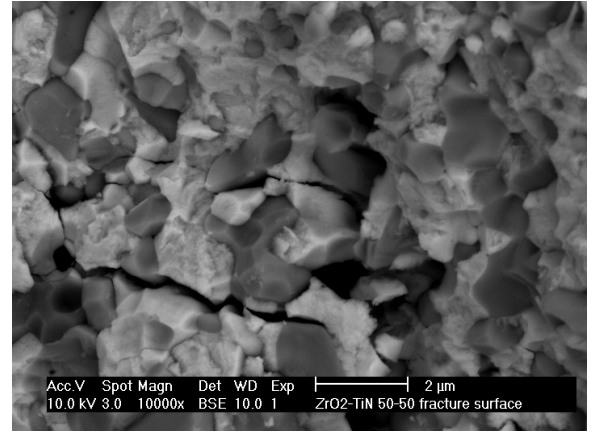


Şekil 5.9: Parlatılmış Yüzey SEM Görüntüsü: 50/50-1.0 Y1Ce4-Kaplama-TiN (1550°C SPS)

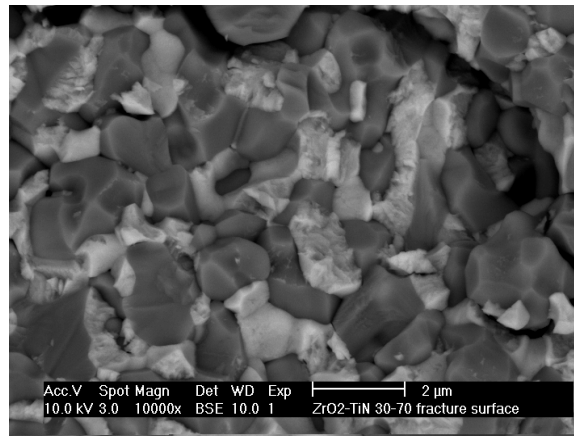
Tane boyutunun daha net bir şekilde görülebilmesi için numuneler 3 noktadan eğme test cihazı ile kırılıp kırık yüzeylerinden de SEM görüntüleri alınmıştır ve Şekil 5.10, 5.11, 5.12 ve 5.13'te gösterilmiştir. SEM görüntülerinden de anlaşılabacağı gibi TiN miktarı arttıkça tane boyutu büyümüştür. Literatürde [20] yuvarlak köşeli tanelerin daha düşük iç gerilmelere sahip olduğu bildirilmiştir.



(a)

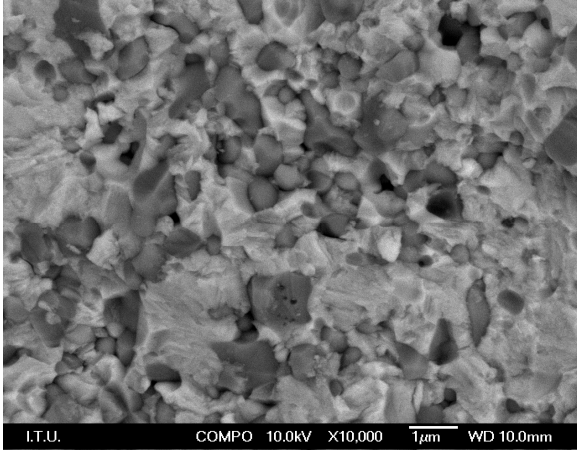


(b)

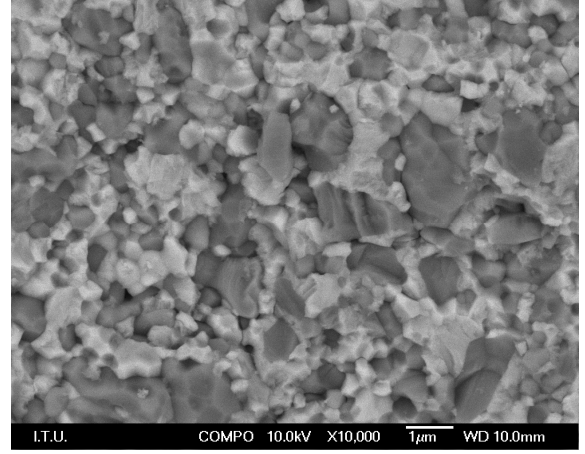


(c)

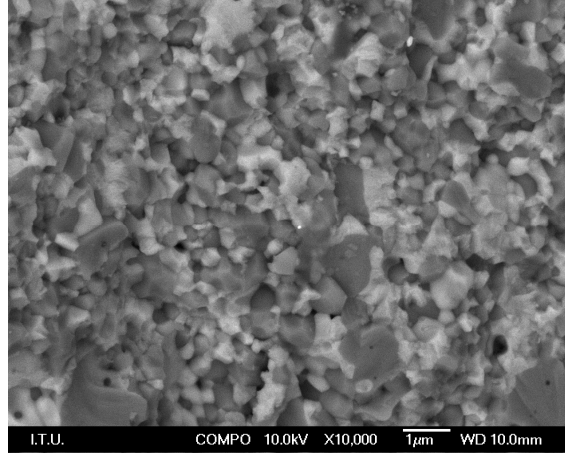
Şekil 5.10: Kırık Yüzeyde SEM Görüntüleri: (a) 60/40-0.75 Y1.75-TiN (1550°C SP), (b) 50/50-0.75 Y1.75-TiN (1550°C SP), (c) 30/70-0.75 Y1.75-TiN (1550°C SP)



(a)

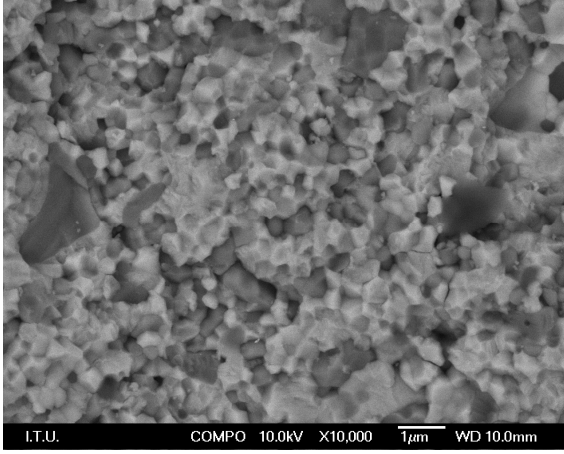


(b)

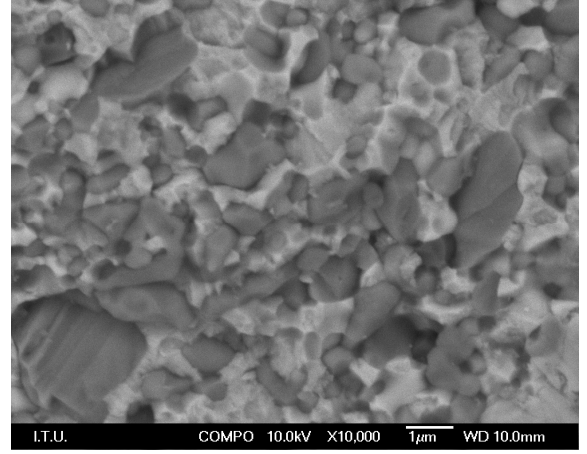


(c)

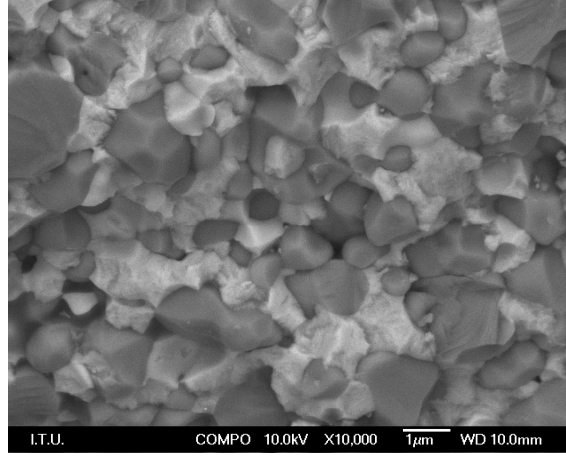
Şekil 5.11: Kırık Yüzeyde SEM Görüntüleri: (a) 60/40-1.0 Y₂-Kaplama-TiN (1550°C SPS), (b) 50/50-1.0 Y₂-Kaplama-TiN (1550°C SPS), (c) 30/70-1.0 Y₂-Kaplama-TiN (1550°C SPS)



(a)

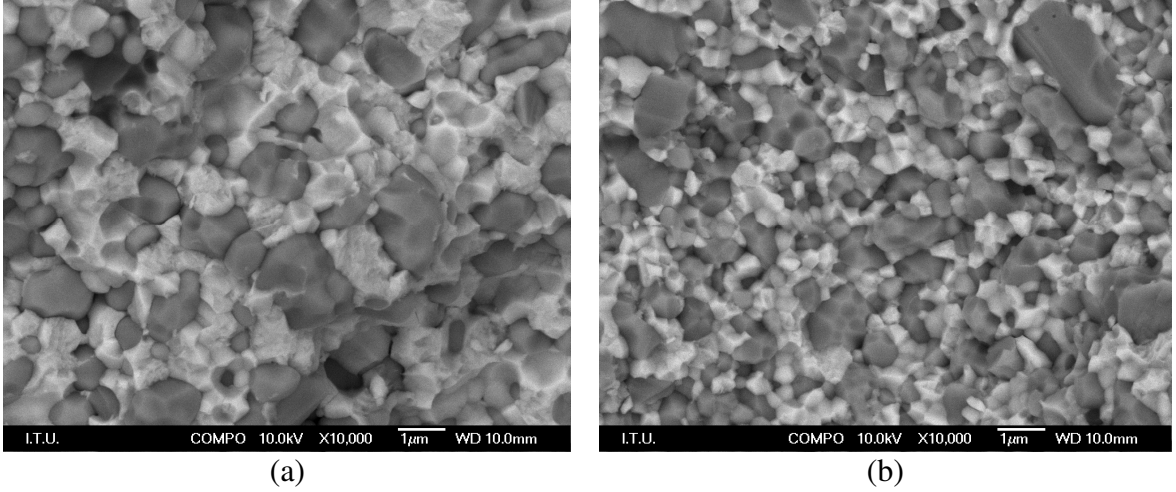


(b)



(c)

Şekil 5.12: Kırık Yüzeyde SEM Görüntüleri: (a) 60/40-1.0 Y1Nd1-Kaplama-TiN (1550°C SPS), (b) 50/50-1.0 Y1Nd1-Kaplama-TiN (1550°C SPS), (c) 30/70-1.0 Y1Nd1-Kaplama-TiN (1550°C SPS)



Şekil 5.13: Kırık Yüzeyde SEM Görüntüleri: (a) 50/50-1.0 Y1Ce4-Kaplama-TiN (1550°C SPS), (b) 30/70-1.0 Y1Ce4-Kaplama-TiN (1550°C SPS)

Kırık yüzey SEM görüntülerinde spark plazma sinterlenme ile üretilmiş %2 mol kaplama stabilizör içeren ZrO_2 -TiN kompozit numunelerinin aynı miktarda TiN içeren farklı stabilizörlü kompozit numunelere göre daha küçük tane boyutuna sahip oldukları özellikle hacimce %50 ve %70 TiN içerenlerde belirgin olarak görülmektedir. Bu durum, Al_2O_3 'ün tane büyümesini engelleme etkisinden bağımsız olarak, molce daha yüksek oranda (%2) yttria stabilizör içeriğinin, daha düşük orandaki yttria (%1.75) içeriğine ve düşük oranlardaki karışık stabilizör (%1 Y_2O_3 + %1 Nd_2O_3) içeriğine göre tane boyutunu küçültme etkisini açıkça göstermektedir. Ayrıca, molce %1 Y_2O_3 + %4 CeO_2 içeren numunelerde, stabilizör oranının yüksek olması nedeniyle aynı miktarda TiN içeren molce %1 Y_2O_3 + %1 Nd_2O_3 ve %1.75 Y_2O_3 içeren numunelere göre daha küçük tane boyutu görülmektedir.

Spark Plazma Sinterleme ile üretilen numunelerin Şekil 5.11'deki SEM görüntülerinde, TiN tanelerinin sıcak presle üretilen numune görüntülerindeki (Şekil 5.10) TiN tanelerine göre daha küresel şekilli oldukları, ayrıca Spark Plazma Sinterleme ile üretilen numune görüntülerinde ikincil TiN fazının tane büyümesinin sınırlandığı ve ZrO_2 matrisinde daha homojen dağıldıkları açıkça görülmektedir. Bu durum, Spark plazma ile sinterlemede uygulanan eksensel mekanik basınç ile beraber elektrik akımının taneler üzerindeki etkisi olarak açıklanabilir.

5.2.2 Mekanik Özellikler ve XRD Analizi

Ağırlıkça %0.75-1 arası Al_2O_3 içeren farklı stabilizörlü ve TiN miktarı %40-70 arasında değişen ZrO_2 -TiN kompozit numunelerinin ölçülen mekanik özellikleri ve XRD analizi sonucu numunelerin parlatılmış ve kırık yüzeylerindeki monoklinik faz yüzde oranı Tablo 5.5'te verilmiştir. Parlatılmış ve kırık yüzeylerde t- ZrO_2 ve az miktarda martenzitik dönüşüme bağlı m- ZrO_2 fazı açığa çıkmıştır. Parlatma ve kırma sırasında dönüşmüş t- ZrO_2 miktarı dönüşüm oranının ölçümüdür ve dönüşüm toklaşmasının malzemelerin tokluk değerlerine katkısını göstermiştir. Monoklinik ve tetragonal faz miktarları analiz edilmiş ve 4.7 ve 4.8 denklemlerine göre hesaplanmıştır.

Tablo 5.5: ZrO_2 -TiN Kompozitlerinin Mekanik Özellikleri ve XRD Analiz Sonuçları

Malzeme	ρ (g/cm^3)	E (GPa)	HV_{10} (GPa)	K_{IC} ($\text{MPa m}^{1/2}$)	XRD (monoklinik faz %)	
					Parlatılmış yüzey	Kırık yüzey
1.75Y-%40TiN (SP)	5.8	290±7	13.7±0.1	5.9±0.1	5.1	
1.75Y-%50TiN (SP)	5.7	319±5	13.5±0.3	6.3±0.5	12.8	
1.75Y-%70TiN (SP)	5.6	374±6	13.6±0.2	4.7±0.2	7.5	
2Y-Kaplama-%40TiN (SPS)	5.7	251±5	14.3±0.2	5.3±0.3	0.6	2.1
2Y-Kaplama-%50TiN (SPS)	5.6	304±6	14.3±0.2	5.5±0.1	3.1	18.8
2Y-Kaplama-%70TiN (SPS)	5.5	334±10	14.5±0.1	5.1±0.1	2.0	11.1
1Y1Nd-Kaplama-%40TiN (SPS)	5.7	256±6	13.7±0.1	6.9±0.2	5.7	53.5
1Y1Nd-Kaplama-%50TiN (SPS)	5.6	302±5	14.3±0.2	6.1±0.2	4.9	11.1
1Y1Nd-Kaplama-%70TiN (SPS)	5.5	364±2	13.4±0.1	5.6±0.1	0	4.5
1Y4Ce-Kaplama-%50TiN (SPS)	5.6	215±2	12.3±0.1	4.9±0.2	-	-
1Y4Ce-Kaplama-%70TiN (SPS)	5.5	344±7	13.1±0.2	5.8±0.3	48	45

Literatür sonuçlarından [28] sertliğin, TiN miktarı yükseldikçe büyüyen tane boyutuna bağlı olarak düşmesi beklendiği halde, farklı stabilizörlü ZrO_2 -TiN numuneleri için Tablo 5.5'te görüldüğü gibi sertlik değerlerinde TiN miktarının etkisi olmamıştır. Bunun nedeni yüksek sinterleme sıcaklıklarında ve spark plazma sinterlemenin hızlı sinterleme durumunda TiN tanelerinin ZrO_2 taneleri içinde çözünmesi ve sertliğe fazla etki etmemesi olarak açıklanabilir. TiN miktarı arttıkça Elastiklik Modülünün yükseldiği tabloda açıkça görülmektedir. Kırılma tokluğu TiN miktarı arttıkça düşmektedir. Kırılma

tokluğu değerleri dönüşüm ile yani Tablo 5.5'te değerleri verilen monoklinik faz miktarı ile beraber düştüğü için dönüşüm toklaşması $\text{ZrO}_2\text{-TiN}$ kompozitleri için temel toklaştırma mekanizması olarak nitelendirilir. Kırılma tokluğundaki düşüş TiN miktarı artınca tane boyutunun büyümesi ile açıklanabilir, ayrıca TiN'ün $\alpha_{0-1000\text{ C}} = 9.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ [28] değerindeki ısıl katsayısı yttria ile stabilize edilmiş ZrO_2 'nın ($\alpha_{0-1000\text{ C}} = 10 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) [28] ısıl katsayısına göre daha düşük olmasının TiN fazı üzerinde basma kalıntı gerilmelerine yol açtığı ve bu kalıntı gerilmelerin TiN üzerinde ekstra kırılma tokluğu mekanizması meydana getirdiği söylenebilir.

$6.9\text{ MPa.m}^{1/2}$ değerindeki en yüksek kırılma tokluğu ölçümü Tablo 5.5'te görüldüğü gibi Spark Plazma Sinterleme ile üretilmiş %1 mol Y_2O_3 ve %1 Nd_2O_3 stabilizörlü hacimce %40TiN içeren kompozit numuneye aittir. Numunenin kırık yüzeyinde oldukça yüksek miktarda monoklinik faz miktarı ölçülmüştür. Bu durum kompozit numunedeki kırılma tokluğu üzerinde, dönüşüm toklaşması mekanizmasının oldukça etkili olduğunu gösterir.

1Y-4Ce-%50TiN numunesinde parlatma sırasında kırılma meydana gelmesini sertlik (12.3 GPa) ve kırılma tokluğu ($4.9\text{ MPa.m}^{1/2}$) değerlerinin çok düşük olması sonucunda olduğu açıkça görülmektedir. 1Y-4Ce-%70TiN numunesinde hem parlatılmış hem de kırık yüzeyde monoklinik faz % miktarının aynı olması parlatılmış yüzeyde zaten fazla miktarda monoklinik faz bulunduğunu ve malzemede dönüşüm olmadığını gösterir. %70 TiN içeren numunenin parlatılmış yüzeyinde fazla miktarda monoklinik faz içermesinin sebebi ve %50 TiN içeren numunede kırılmaların meydana gelmesinin sebebi stabilizör içeriğinin tüm tetragonal fazı stabilize etmek için çok düşük olması veya Spark Plazma Sinterleme yani basınçlı sinterleme sırasında grafit kalıp içinde CeO_2 'nin Ce_2O_3 'e redüklenmesi olabilir.

Yttria içeriğini %1.75 molden %2 mole yükseltince sertliğin yükseldiği fakat kırılma tokluğunun düştüğü Tablo 5.5'te görülmektedir. Bu durum, yttria içeriği düştükçe dönüşebilme ve dönüşüm tokluğu yükseldiği için monolitik ZrO_2 'nin tokluk gelişiminde etkilidir. Literatürlerde %1.6 mol yttria içeriği altında eş zamanlı dönüşüm olduğu ve mikro çatlakların oluşuğu ve sertliğin çok düştüğü açıklanmıştır [28]. $\text{Y}_2\text{O}_3\text{+Nd}_2\text{O}_3$ karışık stabilizör ve sadece Y_2O_3 stabilizörlü aynı toz hazırlama yöntemi (kaplama stabilizör) uygulanmış ve Spark Plazma sinterleme ile üretilmiş aynı miktarda TiN

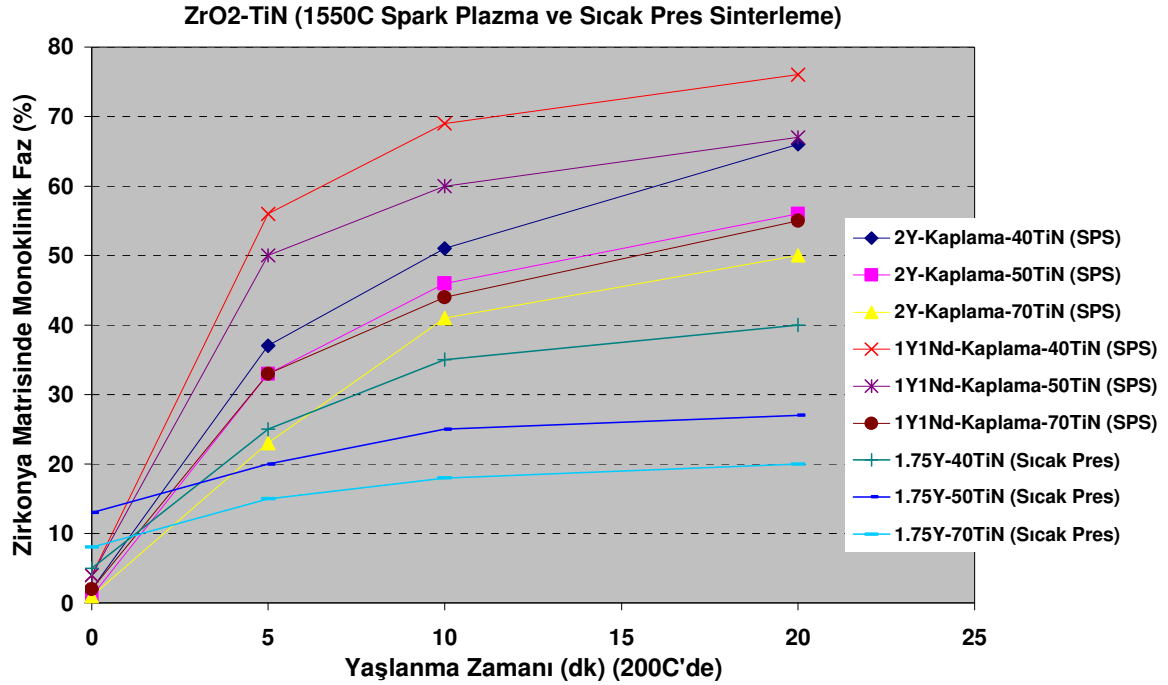
içeren kompozit numuneler arasında karışık stabilizör içeren numunelerin kırılma tokluğu değerleri tek stabilizörlü numunelere göre belirgin olarak yüksektir.

5.2.3 Hidrotermal Kararlılık

ZrO₂-TiN kompozitlerinin hidrotermal davranışı numuneleri 200°C’de 5-5-10 dk toplamda 20 dk 3 çevrim olacak bekleterek incelenmiştir. Numunelerin her iki parlatılmış yüzeyinde monoklinik ZrO₂ miktarı ölçülmüştür. Bu çalışmada ZrO₂ faz dönüşümü, toplam 20 dk hidrotermal müdahale sonucu parlatılmış yüzeylerin XRD analiz düzenlerinden sağlanan monoklinik ve tetragonal faz yüzdelerindeki fark olarak tanımlanmıştır. %1 mol Y₂O₃ ve %4 mol CeO₂ kaplama stabilizörlü hacimce %70 TiN içeren kompozit numune ilk 5 dk’lık hidrotermal müdahale sonunda tamamen çatlamıştır. Bu durumun nedenleri bölüm 5.2.2’de tartışılmıştır. ZrO₂-TiN kompozit numunelerinin monoklinik ZrO₂ faz oranları Tablo 5.6 ve Şekil 5.14’te gösterilmiştir.

Tablo 5.6: Ölçülen Yüzey Monoklinik ZrO₂ Fazı (%)

Malzeme	Parlatmadan sonra	5 dk sonunda 200°C’de	10 dk sonunda 200°C’de	20 dk sonunda 200°C’de
1.75Y-%40TiN (SP)	5	25	35	40
1.75Y-%50TiN (SP)	13	20	25	27
1.75Y-%70TiN (SP)	8	15	18	20
2Y-Kaplama-%40TiN (SPS)	2	37	51	66
2Y-Kaplama-%50TiN (SPS)	1	33	46	56
2Y-Kaplama-%70TiN (SPS)	1	23	41	50
1Y1Nd-Kaplama-%40TiN (SPS)	4	56	69	76
1Y1Nd-Kaplama-%50TiN (SPS)	4	50	60	67
1Y1Nd-Kaplama-%70TiN (SPS)	2	33	44	55
1Y4Ce-Kaplama-%70TiN (SPS)	31	çatlama	-	-



Şekil 5.14: ZrO₂-TiN kompozitleri için Hidrotermal Müdahale Zamanının Fonksiyonu Olarak m-ZrO₂ Faz Miktarı

TiN içeriği yükseldikçe dönüşümün azaldığı Şekil 5.14'te görülebilir. ZrO₂ matrisinde oluşan çekme gerilmeleri t-ZrO₂ fazının ve dönüşümünü yükseltir, yani ZrO₂ miktarı fazla olan numunelerde dönüşüm daha fazladır. ZrO₂-TiN kompozit numunelerinin hidrotermal müdahale zamanına bağlı t-ZrO₂ faz dönüşümü yüzdesi Tablo 5.7'de verilmiştir.

Karışık stabilizörlü (%1 mol Y₂O₃ + %1 mol Nd₂O₃) ZrO₂-TiN kompozit numunelerinde hidrotermal müdahale sonunda %2 mol Y₂O₃ içeren kompozit numuneye göre daha az dönüşüm olması beklenirken Tablo 5.6 ve Şekil 5.14'te görüldüğü gibi numune yüzeylerinde çok yüksek oranda monoklinik faz saptanmıştır. Bunun nedeni zirkonya matrisinde tetragonal fazı tutmak üzere %1 mol Y₂O₃ + %1 mol Nd₂O₃ stabilizör oranının %2 Y₂O₃ stabilizör oranına göre yeterli olmaması olabilir.

Spark Plazma ile sinterlenen kompozit numuneler sıcak presle üretilenle göre hidrotermal müdahale sonucu çok yüksek miktarda monoklinik ZrO₂ fazı içermektedir ve matrisin dönüşebilme oranı çok yüksektir. Bunun nedeni spark plazma ile sinterlemede 1550°C gibi yüksek sıcaklıklara çok kısa zamanda çıkılması ve bu sıcaklıktan çok kısa zamanda soğuma durumunda TiN ve diğer bileşimler arasında (Y₂O₃ / Nd₂O₃ / ZrO₂) kimyasal

uyumun gerçekleşmemesi ve reaksiyon ürünün ortaya çıkmış olması olabilir. Özellikle Spark Plazma Sinterleme gibi hızlı sinterleme uygulamalarında daha düşük sıcaklıkların kullanılması ile bu durum önlenebilir.

Tablo 5.7: ZrO₂-TiN Kompozitlerinde Hidrotermal Müdahale Zamanı Fonksiyonu Olarak Tetragonal ZrO₂ Faz Dönüşümü

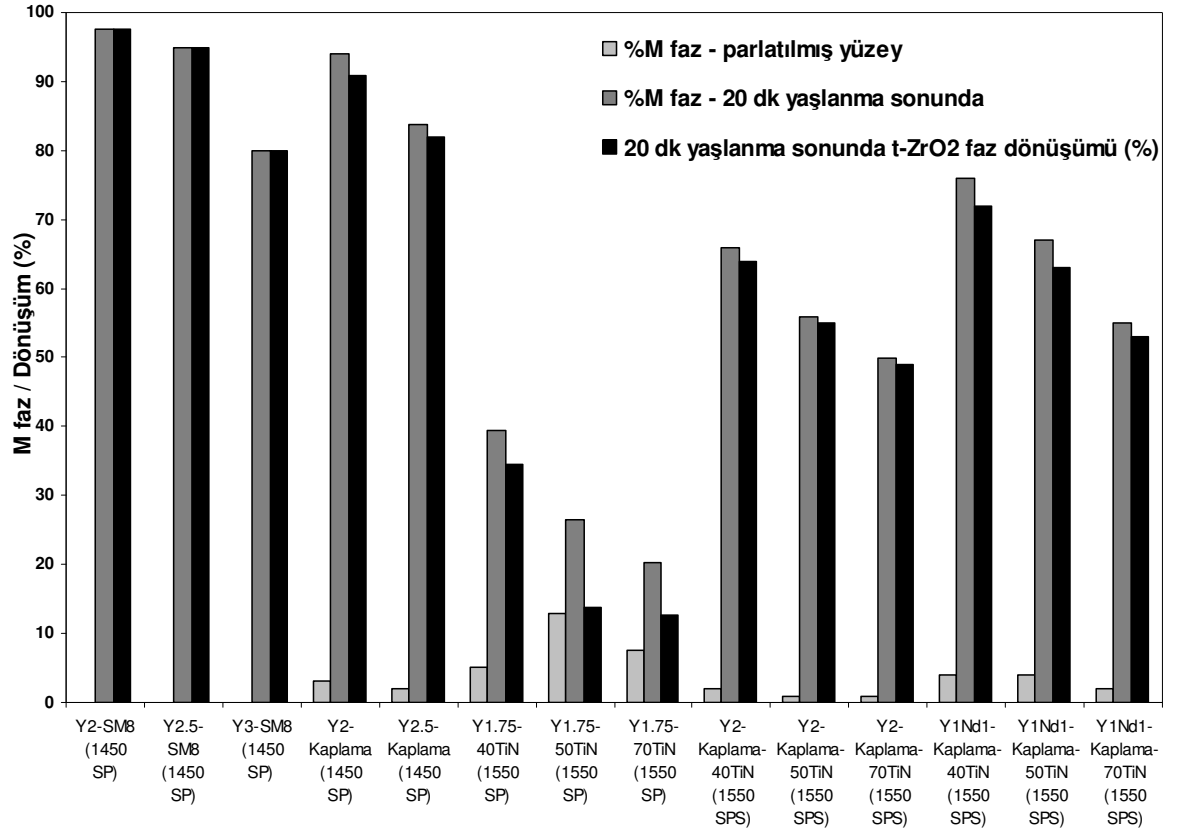
Malzeme	t-ZrO ₂ Faz Dönüşümü (%)		
	5 dk sonunda	10 dk sonunda	20 dk sonunda
1.75Y-%40TiN (SP)	20	30	35
1.75Y-%50TiN (SP)	7	12	14
1.75Y-%70TiN (SP)	8	11	13
2Y-Kaplama-%40TiN (SPS)	35	49	64
2Y-Kaplama-%50TiN (SPS)	32	45	55
2Y-Kaplama-%70TiN (SPS)	22	40	49
1Y1Nd-Kaplama-%40TiN (SPS)	52	65	72
1Y1Nd-Kaplama-%50TiN (SPS)	46	56	63
1Y1Nd-Kaplama-%70TiN (SPS)	31	42	53

5.3 ZrO₂ Esaslı Seramik ve Kompozitler

Yttria ve seria stabilizörlü stabilizör içeriği ve dağılımı değişen ZrO₂ seramikleri, Y₂O₃, Nd₂O₃, CeO₂ stabilizörlü stabilizör içeriği ve dağılımı ve TiN miktarı değişen ZrO₂-TiN kompozitleri mikro yapı analizi, mekanik özellikler ve düşük sıcaklık bozunması bakımından incelenmiştir. t-ZrO₂'den m-ZrO₂'ya eş zamanlı dönüşümü etkileyen faktörlerin tane boyutu, stabilizör içeriği ve dağılımı, ikincil faz ilavesi ve fazlar arasındaki ısı genleşme farkından kaynaklanan kalıntı gerilmelerdir olduğu literatürlerde ve çalışma boyunca belirlenmiştir. Büyük tane boyutları ve fazların ısı genleşmeleri arasındaki büyük fark, eş zamanlı dönüşüm hızını yükseltmiştir.

t-ZrO₂ dönüşümü mukavemeti malzemelerin kullanım sürelerini düşürür. ZrO₂ yüksek mekanik özelliklere sahip olduğu halde kompozit yapıda ve farklı miktarlarda kullanıldığı zaman bile monoklinik faza dönüşür. Şekil 5.15'te ZrO₂-TiN kompozit

yapılarında saf ZrO_2 seramiklerine göre daha düşük miktarlarda dönüşüm gerçekleştiği açıkça görülmektedir.



Şekil 5.15: Zirkonya Seramik Numunelerinin Hidrotermal Kararlılığı

5.4 Aşınma Test Sonuçları

Farklı toz eashı Y-TZP, Y-Ce-TZP ve ZrO_2 -TiN kompozit numunelerin, yağlayıcı olarak kullanılan yapay eklem sinovial sıvısı altında 5 N yük ve 10,000 çevrimde Alumina topa karşı aşındırıldığı zamanki sürtünme davranışı Tablo 5.8’de gösterilmiştir. Literatürde [39] ortalama sürtünme katsayısının ortalama tane boyutuna bağlı olduğu ve tane boyutu büyüdükçe ortalama sürtünme katsayısının yükseldiği bulunmuştur. Fakat tabloda Y-TZP numuneler arasında, daha küçük tane boyutlu numunenin (Y3-SM8) daha yüksek sürtünme katsayısına sahip olduğu belirtilmiştir. Y-Ce-TZP ve kompozitler için literatür bilgisi [39] geçerli olmuş ve tane boyutu büyümesiyle ortalama sürtünme katsayısının yükseldiği bulunmuştur.

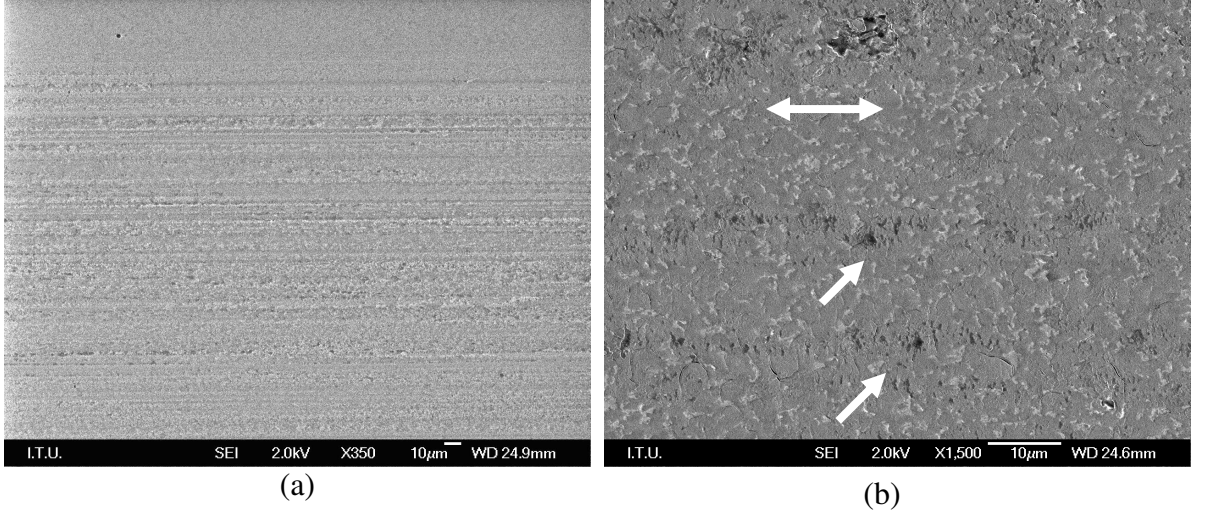
Tablo 5.8: Y-TZP, Y-Ce-TZP seramikleri ve %1.75 mol Y₂O₃ içeren ZrO₂-TiN Kompozitlerinin Aşınma Özellikleri

Malzeme	Yüzey Pürüzlülüğü Ra (nm)	Numune üzerinde aşınma kaybı (µm ³)	Numune üzerinde maks. derinlik (µm)	Alumina top üzerinde aşınma kaybı (µm ³)	Sürtünme katsayısı	Kırılma tokluğu (MPa.m ^{1/2})
Y2-Kaplama	16.6×10 ⁻³	Sadece çizikler	~ 0.03	47×10 ³	0.468 ± 0.11	7.50 ± 0,18
Y3-SM8	14.23×10 ⁻³	Sadece çizikler	~ 0.09	38×10 ³	0.508 ± 0.083	4.16 ± 0,07
2Y3Ce	79.91×10 ⁻³	Sadece çizikler	~ 0.16	43×10 ³	0.438 ± 0.049	15,39 ± 1.00
3Y2Ce	119.77×10 ⁻³	Sadece çizikler	~ 0.25	58×10 ³	0.396 ± 0.105	9.8 ± 1.85
60/40-0.75 Y1.75-TiN	192.75×10 ⁻³	6.5×10 ⁴	~ 0.47	28×10 ³	0.515 ± 0.053	5.9 ± 0.1
50/50-0.75 Y1.75-TiN	252.37×10 ⁻³	22×10 ⁴	~ 0.9	37×10 ³	0.624 ± 0.069	6.3 ± 0.5

Literatürde [39] aşınma prosesi sırasında, tekrarlanan çevrimler gibi mekanik veya ısı gerilmelerle tetiklenen t-ZrO₂ faz dönüşümünün olduğu belirtilmiştir. Yağlayıcı varlığı dönüşüm hızını yükseltebilir.

Y-TZP numuneleri dışındaki numuneler için, kırılma tokluğu yükseldikçe ortalama sürtünme katsayısı yüklemiştir. Kaplama yöntemiyle stabilize edilmiş Y-TZP seramiklerinin çökelme yöntemiyle stabilize edilmiş Y-TZP seramiklerine göre daha farklı aşınma davranışı gösterdiği söylenebilir. Tetragonal tane boyutu büyüdükçe numune üzerinde hacimsel aşınma kaybını yükseldiği literatürde [39] belirlenmiştir. Kompozit numuneler için TiN miktarının artması ile tane boyutu yükseldikçe ortalama sürtünme katsayısı yükselir ve karşıt gövde (alumina top) ve numune üzerindeki aşınma artar. Diğer numune yüzeylerinde aşınma o kadar azdır ki hesaplanması mümkün olmamıştır. Kırılma tokluğu değeri tane boyutuna bağlı olduğu için malzemelerin aşınma dayanımı da tokluğa bağlı olmalıdır. Y-Ce-TZP numuneleri dışındaki numuneler için tokluk yükseldikçe karşıt gövde üzerindeki hacimsel aşınma kaybı atar. Y-Ce-TZP numuneleri için yüksek yüzey pürüzlülüğünden dolayı bu durum geçerli olmamıştır. Kompozit numuneler için kırılma tokluğu yükseldikçe numune yüzeyindeki aşınma kaybı artmıştır.

Y-TZP ve ZrO_2 -TiN kompozit numuneleri üzerindeki aşınma morfolojisi Şekil 5.16’da gösterilmiştir. Karşıt gövde ve numune yüzeyleri üzerinde aşınma yönüne paralel abrasif çizikler görülmüştür. Numune yüzeylerinde dikkate alınmayacak çok küçük mikro çatlaklar gözlenmiştir. Mikro çatlakların düzeninin kayma yönüne dik olduğu belirtilmiştir.



Şekil 5.16: Aşınma Yüzeyleri Üzerinde Mikro Çatlak Düzenini Gösteren SEM Görüntüleri: (a) Y2-Kaplama-SM8 (a), 50/50-1.75Y-TiN. Çift oklu çizgi aşınma yönünü, tek oklu çizgi mikro çatlakları gösterir.

6. GENEL SONUÇLAR

1. Ağırlıkça %2 Al_2O_3 ilaveli yttria kaplama monoklinik ZrO_2 başlangıç tozları, saf monoklinik ZrO_2 ve %3 mol yttria stabilizör çökeltmeli toz karışımı kullanılarak tam yoğun Y-TZP seramikleri 1 saat 1450°C 'de sıcak preste sinterleme, tam yoğun Y-Ce-TZP seramikleri 1 saat 1450°C 'de basınçsız sinterleme ile elde edilmiştir.
2. Başlangıç tozlarına ağırlıkça %2 Al_2O_3 ilavesi tane büyümesini önlemiş ve sinterlemeye yardımcı olmuştur.
3. Kaplama veya çökeltme yöntemiyle yttria stabilizörün bulunması kırılma tokluğu ve sertliğin ayarlanmasını sağlamıştır. Her iki yöntem için de yttria içeriği %2.5'dan %2 mole düşüldükçe tane boyutu yükselir, sertlik düşer ve tokluk yükselir. Hidrotermal test yttria kaplama toz tabanlı numunelerin kararlılığının toz karışımı ile sağlananlara göre daha yüksek olduğunu göstermiştir. Hidrotermal kararlılık yttria içeriği arttıkça yükselir ve bu, kırılma tokluğunda düşüşü beraberinde getirir. Düşen kırılma tokluğu, tetragonalinden monoklinik ZrO_2 faz dönüşümünden meydana gelen dönüşüm toklaşmasının katkısına bağlanabilir.
4. Y-Ce-TZP seramik numunelerinin sertliği ve tokluğu CeO_2 ilavesi ile oldukça etkilenmiştir.
5. Y-TZP ve Y-Ce-TZP seramikleri için en iyi sertlik, tokluk, dayanım ve hidrotermal kararlılık birleşimi Y2-Kaplama-SM8 numunesinden elde edilmiştir.
6. Hacimce %40, %50, %70 TiN, %1.75 mol Y_2O_3 çökeltme stabilizör ve ağırlıkça %0.75 Al_2O_3 içeren ZrO_2 -TiN kompozit numuneleri 28 Mpa basınçta 1 saat 1550°C 'de sıcak presleme ile ve hacimce %40, %50, %70 TiN, ağırlıkça %1 Al_2O_3 ve %2 mol Y_2O_3 kaplama stabilizör, %1 mol Y_2O_3 ve %1 mol Nd_2O_3 kaplama stabilizör içeren, %1 mol Y_2O_3 ve %4 mol CeO_2 kaplama stabilizör ve

hacimce %70 TiN içeren ZrO₂-TiN kompozit numuneleri 28 Mpa basınçta 4 dk 1550°C’de spark plazma sinterleme ile tamamen yoğun halde elde edilmiştir.

7. Hacimce %40 ve %50 TiN ve %1 mol Y₂O₃ ve %4 mol CeO₂ kaplama stabilizör içeren numuneler sinterleme sonrasında ve parlatma sırasında çökmüştür. Bunun nedeni stabilizör içeriğinin tüm tetragonal fazı stabilize etmek için çok düşük olması veya Spark Plazma Sinterleme yani basınçlı sinterleme sırasında grafit kalıp içinde CeO₂’nın Ce₂O₃’e redüklenmesi olarak açıklanabilir. %70 TiN ve %1 mol Y₂O₃ ve %4 mol CeO₂ kaplama stabilizör içeren kompozit numune ise yüksek TiN miktarından dolayı zirkonyanın birbirine bağlı tanelere sahip olmaması sonucu sinterlemede yoğunlaştığı halde 5 dk hidrotermal müdahale sonunda çökmüştür.
8. ZrO₂-TiN kompozit numuneler arasında optimum tokluk ağırlıkça %1 Al₂O₃, %1 mol Y₂O₃ ve %1 mol Nd₂O₃ kaplama stabilizör ve hacimce %40 TiN içeren numunede elde edilmiştir. Karışık stabilizörlü (Nd₂O₃ + Y₂O₃) ZrO₂-TiN seramik kompozitlerinin kırılma tokluğu direk olarak malzemedeki tetragonal ZrO₂ fazının dönüşebilmesine bağlıdır. Sabit stabilizör içeriği durumunda TiN miktarı arttıkça büyük TiN tane boyutlarına bağlı olarak sertliğin düşmesi beklenirken sertlik değerlerinde TiN miktarının etkisi olmamıştır. Bunun nedeni yüksek sinterleme sıcaklıklarında ve spark plazma sinterlemenin hızlı sinterleme durumunda TiN tanelerinin ZrO₂ taneleri içinde çözünmesi ve sertliğe fazla etki etmemesi olarak açıklanabilir. TiN miktarı arttıkça Elastiklik Modülünün yükseldiği tabloda açıkça görülmektedir. Kırılma tokluğu daha kırılğan olan TiN miktarı arttıkça düşmektedir. Kırılma tokluğu değerleri dönüşüm ile beraber düştüğü için dönüşüm toklaşması ZrO₂-TiN kompozitleri için temel toklaştırma mekanizması olarak nitelendirilir. Kırılma tokluğundaki düşüş TiN miktarı artınca tane boyutunun büyümesi ile açıklanabilir, ayrıca TiN’ün $\alpha_{0-1000\text{ C}} = 9.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ [28] değerindeki ısıl katsayısı yttria ile stabilize edilmiş ZrO₂’nın ($\alpha_{0-1000\text{ C}} = 10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) [28] ısıl katsayısına göre daha düşük olmasının TiN fazı üzerinde basma artık gerilmelere yol açtığı ve bu kalıntı gerilmeler TiN üzerinde ekstra kırılma tokluğu mekanizması meydana getirdiği söylenebilir.

9. ZrO_2 -TiN kompozitleri için hidrotermal kararlılık TiN miktarı arttıkça yükselir. TiN miktarının artmasıyla, var olan TiN tanelerinin koruyucu etkisine bağlı olarak, daha düşük hacim oranında t- ZrO_2 taneleri hidrotermal dönüşüme duyarlı hale gelir. Mekanik dönüşümdeki düşüş hidrotermal kararlılığın yükselmesini belirleyici faktör olabilir.
10. Spark Plazma ile sinterlenen kompozit numuneler sıcak presle üretilenle göre hidrotermal müdahala sonucu çok yüksek miktarda monoklinik ZrO_2 fazı içermektedir ve matrisin dönüşebilme oranı çok yüksektir. Bunun nedeni spark plazma ile sinterlemede 1550°C gibi yüksek sıcaklıklara çok kısa zamanda çıkılması ve bu sıcaklıktan çok kısa zamanda soğuma durumunda TiN ve diğer bileşimler arasında ($\text{Y}_2\text{O}_3 / \text{Nd}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2$) kimyasal uyumun gerçekleşmemesi ve reaksiyon ürünün ortaya çıkmış olması olabilir. Özellikle Spark Plazma Sinterleme gibi hızlı sinterleme uygulamalarında daha düşük sıcaklıkların kullanılması ile bu durum önlenebilir.
11. Tüm numuneler arasında en yüksek kırılma tokluğu değeri ZrO_2 seramiği başlangıç tozlarına %2 mol Y_2O_3 kaplama stabilizör ve ağırlıkça %2 Al_2O_3 ilavesi ve sıcak presle ile 1450°C 'de 1 saat sinterlenmesi ile kazanılmıştır. En düşük oranda t- ZrO_2 faz dönüşümü %1.75 mol Y_2O_3 , ağırlıkça %0.75 Al_2O_3 ve hacimce %70 TiN içeren 1 saat 1550°C 'de sıcak preste sinterlenmiş ZrO_2 -TiN kompozit malzemede kazanılmıştır. Kompozit malzemede Al_2O_3 içeriğini ağırlıkça %0.75'den %1'e çıkarmak kırılma tokluğunu yükselttiği halde yttria içeriğini molce %1.75'den %2'ye yükseltmek kompozitin kırılma tokluğunu düşürmüştür.
12. Zirkonya seramik ve kompozitlerinde yapay eklem sıvısı içinde temel aşınma mekanizması zayıf abrasiftir.
13. Çalışma sonunda mikro yapı, mekanik özellikler ve hidrotermal kararlılık bakımından önerilebilecek malzeme kaplama yöntemiyle %1.75 mol Y_2O_3 ile stabilize edilmiş, ağırlıkça %1 Al_2O_3 ilave edilmiş, hacimce %40 TiN içeren ve spark plazma sinterleme cihazı ile 28 MPa basınç kullanılarak 1550°C altında 1450°C üstünde sinterlenmiş ZrO_2 -TiN seramik kompozittir.

KAYNAKLAR

- [1] **Hench, L. and Wilson, J.**, 1993. Introduction to Biomaterials, *An Introduction to Bioceramics*, pp. 1-24, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., USA
- [2] **Mudali, U. K., Sridhar, T. M. and Raj, B.**, 2003. Corrosion of Bio-implants, *Sadhana*, **28**, 601-637.
- [3] **Yamada, H.**, 1970. *Strength of Biological Materials*, Williams&Williams, Baltimore
- [4] **Chevalier, J.**, 2006. What Future for Zirconia as a Biomaterial, *Biomaterials*, **27**, 535-543.
- [5] **Hulbert, S. F.**, 1993. The Use of Alumina and Zirconia in Surgical Implants, in *An Introduction to Bioceramics*, pp. 25-40, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., USA
- [6] **Gremillard, L., Chevalier, J., Epicier, T. and Fantozzi, G.**, 2002. Improving The Durability of a Biomedical-Grade Zirconia Ceramic by Addition of Silica, *J. Am. Cer. Soc.*, **85**, 401-407.
- [7] **Chevalier, J., Cales, B. and Drouin, J.M.**, 1999. Low Temperature Aging of Y-TZP Ceramics, *J. Am. Cer. Soc.*, **82-8**, 2150-54.
- [8] **Basu, B., Vleugels, J. and Biest, O.V.**, 2004. Transformation Behaviour of Tetragonal Zirconia: Role of Dopant Content and Distribution, *Materials Science and Engineering*, **A366**, 338-347.
- [9] **Hannink, R.H.J., Swain, M.V.**, 1994. Progress in Transformation Toughening of Ceramics, *Annu. Rev. Mater. Sc.*, **24**, 359-408.
- [10] **Tsukama, K., Kubota, Y. and Tsukidate, T.**, 1984. Thermal and Mechanical Properties of Y₂O₃-stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals, *Advances in Ceramics*, **12**, pp. 382-90, Eds. Claussen, N., Ruhle, M. and Heuer, A.H., The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio.
- [11] **Kisi, E.H., Howard, C.J.**, 1998. Crystal Structure of Zirconia Phases and Their Inter-relation, *Key Engineering Materials*, **153-154**, 1-36

- [12] **Burke, D.P., Rainforth, W.M.,** 1997. Intermediate Rhombohedral (r-ZrO₂) Phase Formation at the Surface of Sintered Y-TZP's, *J. Mat. Sc. Lett.*, **16**, 883-885.
- [13] **Ge, Q.L., Lei, T.C., Mao, J.F., Zhou, Y.,** 1993. In Situ Transmission Electron Microscopy Observations of the Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transformation of ZrO₂ in Al₂O₃- ZrO₂ (2mol%Y₂O₃) Composites, *J. Mat. Sc. Lett.*, **12**, 201-208.
- [14] **Peng, X.,** 2005. Zirconia Ceramics with Mixed Na₂O₃-Y₂O₃ Stabilizers, *Master Thesis*, Katholieke Universiteit, Leuven, Belgium
- [15] **Vleugels, J., Yuan, Z.X. and Biest, O.V.,** 2002. Mechanical Properties of Y₂O₃/Al₂O₃-coated Y-TZP Ceramics, *J. Eur. Cer. Soc.*, **22**, 873-881.
- [16] **Jansen, S.R., Winnubst, A.J., He, Y.J., Verweij, H., Varst, P.G., With, G.,** 1998. Effects of Grain Size and Ceria Addition on Ageing Behaviour and Tribological Properties of Y-TZP Ceramics, *J. Eur. Cer. Soc.*, **18**, 557-563
- [17] **Roebben, G., Basu, B., Vleugels, J. and Biest, O.V.,** 2003. Transformation-induced Damping Behaviour of Y-TZP Zirconia Ceramics, *J. Eur. Cer. Soc.*, **23**, 481-489.
- [18] **Vleugels, J., Zhao, C., Biest, O.V.,** 2004. Toughness Enhancement of Ce-TZP by Annealing in Argon, *Scripta Materialia*, **50**, 679-683
- [19] **Huang, S., Li, L., Biest, O.V., Vleugels, J.,** 2005. Influence of the Oxygen Partial Pressure on the Reduction of CeO₂ and CeO₂-ZrO₂ Ceramics, *Solid State Sciences*, **7**, 539-544
- [20] **Lawson S.,**1995. Environmental Degredation of Zirconia Ceramics, *J. Eur. Cer. Soc.*, **15**, 485-502.
- [21] **Hraguchi, K., Sugano, N., Nishii, T., Sakai T., Yoshikawa H. And Ohzono K.,** 2001. Phase Transformation of a Zirconia Ceramic Head After Total Hip Arthroplasty, *J. Bone Joint Surg.*, **83-B**, 996-1000.
- [22] **Caton, J., Bouraly, J.P., Reynaud, P. and Merabet, Z.,** 2004. Phase Transformation in Zirconia Heads after THA Myth or Reality, *Proceedings of the Ninth BIOLOX Symposium*, **26-27**, 73-4.

- [23] **Watanabe, M., Lio, S. and Fukuura, I.,** 1984. Ageing Behaviour of Y-TZP, *Advances in Ceramics*, **12**, pp. 391-8, Eds. Claussen, N. Ruhle, M. and Heuer, A.H., The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio.
- [24] **Winnubst, A.J.A. and Burggraaf, A.J.,** 1988. The Ageing Behaviour of Ultrafine-grained Y-TZP in Hot Water, *Advances in Ceramics*, **24**, pp. 39-48, Eds. Somiya, S., Yamamoto, N. and Yanagida, H., The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio.
- [25] **Mecartney, M.L.,** 1987. Influence of an Amorphous Second Phase on the Properties of a Ytria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals (Y-TZP), *J. Am. Cer. Soc.*, **70-1**, 54-8.
- [26] **Arai, T., Yamamoto, T. and Tsuji, K.,** 1988. Transition-free Zirconia Ceramics, *Advances in Ceramics*, **24**, pp. 517-22, Eds. Somiya, S., Yamamoto, N. and Yanagida, H., The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio.
- [27] **Vleugels, J., Biest, O.V.,** 1999. Development and Characterization of Y₂O₃-stabilized ZrO₂ (Y-TZP) Composites with TiB₂, TiN, TiC, and TiC_{0.5}N_{0.5}, *J. Am. Cer. Soc.*, **82-10**, 2717-2720
- [28] **Salehi, S., Biest, O.V. and Vleugels, J.,** 2006. Electrically Conductive ZrO₂-TiN Composites, *J. Eur. Cer. Soc.*, **26**, 3173-3179.
- [29] **Basu, B., Vleugels J., Biest, O.V.,** 2002. Development of ZrO₂-ZrB₂ Composites, *Journal of Alloys and Compounds*, **334**, 200-204.
- [30] **Basu, B., Vleugels, J., Biest, O.V.,** 2004. Development of ZrO₂-TiB₂ Composites: Role of Residual Stress and Starting Powders, *Journal of Alloys and Compounds*, **365**, 266-270.
- [31] **Guy Anné et al.,** 2005. Hard, Tough and Strong ZrO₂-WC Composites from Nanosized Powders, *J. Eur. Cer. Soc.*, **25-1**, 55-63
- [32] **Beyens, P.,** 2003. Zirconia Ceramics with Mixed Na₂O₃-Y₂O₃ Stabilizers, *Master Thesis*, Katholieke Universiteit, Leuven, Belgium
- [33] **Güleç, Ş., Çapa, M.,** 1995. *Metallerin Yüzey İşlemleri ve Özel İmalat Yöntemleri*, İTÜ Makina Fakültesi Matbaası, İstanbul
- [34] **Norton, F.H.,** 1974. *Elements of Ceramics Second Edition*, Addison-Wesley Publishing Company, Philippines

- [35] **Huang, S. G., Li, L., Biest, O.V., Vleugels, J.,** 2007. Microwave Sintering of CeO_2 and Y_2O_3 Co-stabilised ZrO_2 from Stabiliser-coated Nanopowder, *J. Eur. Cer. Soc.*, **27**, 689-693
- [36] **Huang, S.G., Vleugels, J., Li, L., Biest, O.V., Wang, P.L.,** 2005. Composition Design and Mechanical Properties of Mixed (Ce,Y)-TZP Ceramics Obtained from Coated Starting Powders, *J. Eur. Cer. Soc.*, **25**, 3109-3115
- [37] **Vanmeensel, K., Laptev, A., Biest, O.V., Vleugels, J.,** 2007. Field Assisted Sintering of Electro-Conductive ZrO_2 -based Composites, *J. Eur. Cer. Soc.*, **27**, 979-985
- [38] **Antsis, G.R., et al,** 1981. A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness, *J. Am. Cer. Soc.*, **64**, 533
- [39] **Basu, B., Vleugels, J., Biest, O.V.,** 2004. Microstructure-Toughness-Wear Relationship of Tetragonal Zirconia Ceramics, *J. Eur. Cer. Soc.*, **24**, 2031-2040.
- [40] **He, Y.J., et. Al.,** 1997. Sliding Wear of ZrO_2 - Al_2O_3 Composite Ceramics, *J. Eur. Cer. Soc.*, **00**, 1371-1380.
- [41] **Lawson, S., Gill, C. and Smith, J.M.,** 1993. Ageing Studies of Novel Y-TZPs, *Third Euro-Ceramics*, **3**, pp.507-512,
- [42] **Upadhyaya, D.D., Dalvi, P.Y., Dey, G.K.,** 1993. Processing and Properties of Y-TZP/ Al_2O_3 Composites, *J. Mater. Sci.*, **28**, 6103-6106.
- [43] **Schmauder, S., Schubert, H.,** 1986. Significance of Internal Stresses for the Martensitic Transformation in Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals During Degradation, *J. Am. Cer. Soc.*, **69-7**, 534-40
- [44] **Stemmer S., Vleugels, J., Biest, O.V.,** 1998. Grain Boundary Segregation in High-Purity, Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals (Y-TZP), *J. Eur. Cer. Soc.*, **18**, 1565-1570,
- [45] **Tsubakino, H., Nozato, R.,** 1991. Effect of Alumina Addition on the Tetragonal to Monoclinic Phase Transformation in Zirconia-3 mol% Yttria , *J. Am. Cer. Soc.*, **74**, 440-443.
- [46] **Glass, S.J., Green, D.J.,** 1996. Mechanical Properties of Infiltrated Alumina-Y-TZP Composites, *J. Am. Cer. Soc.*, **79**, 2227-2236.

- [47] **Masaki, T., Sinjo, K.**, 1987. Mechanical Properties of Highly Toughened $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, *Ceramics International*, **13**, 109-112.
- [48] **Deville, S., Chevalier, J., Gremillard, L.**, 2006. Influence of Surface Finish and Residual Stresses on the Ageing Sensitivity of Biomedical Grade Zirconia, *Biomaterials*, **27**, 2186-2192.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Bursa’da doğdu. Üsküdar Amerikan Lisesi’nden mezun olduktan sonra 1999 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği’ne girdi. 2004 yılında mezun oldu. Aynı yıl İ.T.Ü Seramik Mühendisliği yüksek lisans programına başladı. Yüksek lisans eğitimine 2005–2006 güz döneminde Erasmus Değişim Programı çerçevesinde Belçika’da Katholieke Universiteit Leuven’de devam etti. Halen İ.T.Ü Seramik Mühendisliği’nde yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.