

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ « FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI YÖNTEMLERLE ŞEKİLLENDİRİLMİŞ CaO/MgO KATKILI  
STABİLİZE EDİLMİŞ ZrO<sub>2</sub> ESASLI SERAMİKLERİN FİZİKSEL VE  
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ  
Y. Müh. Tahsin BOYRAZ**

**Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

**Programı : ÜRETİM METALURJİSİ**

**ŞUBAT 2008**

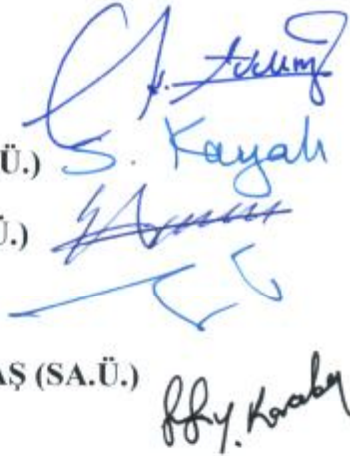
**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI YÖNTEMLERLE ŞEKİLLENDİRİLMİŞ CaO/MgO  
KATKILI STABİLİZE EDİLMİŞ ZrO<sub>2</sub> ESASLI SERAMİKLERİN  
FİZİKSEL VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**  
**Y. Müh. Tahsin BOYRAZ**  
**(506992101)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13 Kasım 2007**  
**Tezin Savunulduğu Tarih : 6 Şubat 2008**

**Tez Danışmanı :** Prof.Dr. A.Okan ADDEMİR  
**Diğer Jüri Üyeleri** Prof.Dr. E.Sabri KAYALI (İ.T.Ü.)  
Prof.Dr. M.Ercan AÇMA (İ.T.Ü.)  
Doç.Dr. Suat YILMAZ (İ.Ü.)  
Yard.Doç.Dr. Yılmaz KARAKAŞ (SA.Ü.)



**ŞUBAT 2008**

## **ÖNSÖZ**

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

Çalışmalarında değerli fikirleriyle yanımda olan ve imkânlarını kullanmamda cömert davranan hocalarım sayın Prof. Dr. Lütfü ÖVEÇOĞLU, Prof. Dr. Ercan AÇMA ve Prof. Dr. M. Kelami ŞEŞEN'e teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarında yardım ve desteklerini gördüğüm, kendi çalışmalarından ve tezlerinden de yararlandığım Sayın Dr. Yılmaz KARAKAŞ, Dr. Hüseyin SOYKAN ve Y. Met. Müh. Erdem KAZCI'ya teşekkür ederim.

Elektron mikroskobu çalışmalarındaki yardım ve desteklerinden dolayı Tübitak ve Doç. Dr. Volkan GÜNAY'a teşekkür ederim.

Çalışmalarında yardım ve desteklerini esirgemeyen sevgili arkadaşlarım İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Toz Metalurjisi ekibine Y. Met. Müh. Hasan GÖKÇE ve Y. Met. Müh. Umut SÖYLER nezdinde, Y. Met. Müh. Burcu ERTUĞ ve Y. Met. Müh. Gökhan BAŞMAN' a teşekkür ederim.

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

**Ekim 2007**

**Tahsin BOYRAZ**

## İÇİNDEKİLER

|                                                                 |             |
|-----------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>KISALTMALAR</b>                                              | <b>vii</b>  |
| <b>TABLO LİSTESİ</b>                                            | <b>viii</b> |
| <b>ŞEKİL LİSTESİ</b>                                            | <b>ix</b>   |
| <b>SEMBOL LİSTESİ</b>                                           | <b>xii</b>  |
| <b>ÖZET</b>                                                     | <b>xiv</b>  |
| <b>SUMMARY</b>                                                  | <b>xix</b>  |
| <br>                                                            |             |
| <b>1. GİRİŞ</b>                                                 | <b>1</b>    |
| 1. 1. Giriş ve Çalışmanın Amacı                                 | 1           |
| <br>                                                            |             |
| <b>2. SERAMİKLER</b>                                            | <b>5</b>    |
| 2. 1. Seramiklerin Üretimi                                      | 6           |
| 2. 1. 1. Toz Hazırlama                                          | 6           |
| 2. 1. 2. Şekillendirme                                          | 6           |
| 2. 1. 2. 1. Kuru Yöntem ile Şekillendirme                       | 7           |
| 2. 1. 2. 2. Soğuk İzostatik Presleme                            | 8           |
| 2. 1. 2. 3. Yaş Yöntem ile Şekillendirme                        | 9           |
| 2. 1. 2. 4. Enjeksiyon Kalıplama Yöntemi                        | 10          |
| 2. 1. 2. 5. Basıncsız Sıcak Şekillendirme                       | 12          |
| 2. 1. 3. Kurutma                                                | 12          |
| 2. 1. 4. Pişirme (Sinterleme)                                   | 13          |
| 2. 2. Seramiklerin İletkenlik Özellikleri                       | 13          |
| 2. 2. 1. Malzemelerin Elektriksel Özellikleri                   | 13          |
| 2. 2. 2. Seramik Malzemelerde Elektrik İletkenlik Mekanizmaları | 15          |
| 2. 2. 3. Elektronik İletkenlik                                  | 16          |
| 2. 2. 3. 1. Elektronik İletkenliği                              | 16          |
| 2. 2. 3. 2. Boşluk İletkenliği                                  | 18          |
| 2. 2. 3. 3. İyonik İletkenlik                                   | 19          |
| 2. 2. 4. İyonik İletkenlik                                      | 20          |
| 2. 2. 4. 1. İyon İletkenliği Mekanizması                        | 20          |
| 2. 2. 4. 2. Seramik Malzemelerde İyon İletkenliği               | 21          |
| <br>                                                            |             |
| <b>3. ZrO<sub>2</sub> ESASLI SERAMİKLER</b>                     | <b>22</b>   |
| 3. 1. Giriş                                                     | 22          |
| 3. 2. Zirkonya' nın Kullanım Alanları                           | 23          |
| 3. 3. ZrO <sub>2</sub> 'nın Kristal Kimyası                     | 24          |
| 3. 3. 1. Kübik ZrO <sub>2</sub>                                 | 25          |
| 3. 3. 2. Tetragonal ZrO <sub>2</sub>                            | 26          |
| 3. 3. 3 Monoklinik ZrO <sub>2</sub>                             | 26          |
| 3. 4. ZrO <sub>2</sub> 'da Faz Dönüşümleri                      | 26          |
| 3. 5. Seramik Malzemelerde Dönüşüm Toklaşması                   | 27          |
| 3. 6. ZrO <sub>2</sub> ' da Dönüşüm Toklaşması                  | 28          |

|                                                                        |           |
|------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.7. ZrO <sub>2</sub> 'nın Stabilizasyonu                              | 29        |
| 3. 7. 1. ZrO <sub>2</sub> Mikroyapıları                                | 30        |
| 3. 7. 2. İkili ZrO <sub>2</sub> Sistemleri                             | 32        |
| 3. 7. 2. 1. ZrO <sub>2</sub> – MgO sistemi                             | 33        |
| 3. 7. 2. 2. ZrO <sub>2</sub> -CaO sistemleri                           | 35        |
| 3. 7. 2. 3. ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sistemleri | 36        |
| 3. 7. 3. ZrO <sub>2</sub> -CaO-MgO üçlü sistemleri                     | 36        |
| 3. 8. Kısmen stabilize ZrO <sub>2</sub>                                | 38        |
| 3. 8. 1. Kısmen stabilize ZrO <sub>2</sub> üretimi                     | 38        |
| 3. 8. 2. Kısmen Stabilize ZrO <sub>2</sub> 'nın Özellikleri            | 41        |
| <b>4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>                                          | <b>43</b> |
| 4. 1. Seramiklerin Şekillendirilmesi ve Üretimi                        | 43        |
| 4. 1. 1. Kullanılan Hammaddeler                                        | 43        |
| 4. 1. 2. Karışım Hazırlama ve Şekillendirme                            | 44        |
| 4. 1. 3. Sinterleme ve Yaşlandırma                                     | 52        |
| 4. 2. Karakterizasyon                                                  | 54        |
| 4. 2. 1. Partikül Boyut Dağılımı                                       | 54        |
| 4. 2. 2. Yüzey Alan Ölçümü                                             | 54        |
| 4. 2. 3. Termal Analizler                                              | 54        |
| 4. 2. 3. Bağlayıcı Giderme Çalışması                                   | 55        |
| 4. 2. 4. X-ışınları Difraksiyon Analizi                                | 55        |
| 4. 2. 5. Yoğunluk Ölçümü                                               | 57        |
| 4. 2. 5. 1. Yoğunluk Ölçümleri                                         | 57        |
| 4. 2. 5. 1. Su Absorpsiyon Deneyi ( su emme )                          | 57        |
| 4. 2. 5. 2. Gözeneklilik Ölçüm Deneyi                                  | 58        |
| 4. 2. 6. Lineer Büzülme Ölçümü                                         | 58        |
| 4. 2. 7. İletkenlik Ölçümü                                             | 58        |
| 4. 2. 8. Mikroyapı Analizi                                             | 59        |
| <b>5. DENEYSEL SONUÇLAR</b>                                            | <b>61</b> |
| 5. 1. Seramik Tozlarının Özellikleri                                   | 61        |
| 5. 1. 1. Kimyasal Bileşim                                              | 61        |
| 5. 1. 2. Faz Analizi                                                   | 62        |
| 5. 1. 3. Tane Boyutu Dağılımı ve Yüzey Alanı                           | 63        |
| 5. 2. Termal Özelliklerin İncelenmesi                                  | 64        |
| 5. 3. Şekillendirme                                                    | 67        |
| 5. 3. 1. Basıncsız Sıcak Şekillendirme                                 | 67        |
| 5. 3. 1. 1. Bağlayıcı Giderme                                          | 68        |
| 5. 4. Sinterleme ve Yaşlandırma                                        | 70        |
| 5. 4. 1. Faz Analizi                                                   | 72        |
| 5. 4. 2. Pişme Rengi                                                   | 84        |
| 5. 4. 3. Yoğunluk Ölçümleri                                            | 85        |
| 5. 4. 4. Lineer Büzülme Ölçümü                                         | 87        |
| 5. 5. İletkenlik Ölçümleri                                             | 87        |
| 5. 6. Mikroyapı İncelemesi                                             | 89        |
| 5. 6. 1. Sinterlenmiş Mikroyapılar                                     | 89        |
| 5. 6. 2. Tane Büyümesi                                                 | 98        |
| 5. 6. 3. Yaşlandırma işleminin Mikroyapısal Etkisi                     | 100       |
| 5. 6. 4. Kırılma Yüzeylerinin İncelenmesi                              | 100       |

|                                |            |
|--------------------------------|------------|
| <b>6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER</b> | <b>101</b> |
| 6. 1. Sonuçlar                 | 101        |
| 6. 2. Öneriler                 | 105        |
| <b>KAYNAKLAR</b>               | <b>106</b> |
| <b>EKLER</b>                   | <b>114</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ</b>                | <b>126</b> |

## KISALTMALAR

|                                   |                                                                                        |
|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>HF</b>                         | : Hidroflorik asit                                                                     |
| <b>SiC</b>                        | : Silisyum karbür                                                                      |
| <b>TiC</b>                        | : Titanyum karbür                                                                      |
| <b>WC</b>                         | : Wolfram karbür                                                                       |
| <b>MoSi<sub>2</sub></b>           | : Molibden disilisit                                                                   |
| <b>NaCl</b>                       | : Sodyum klorür                                                                        |
| <b>ZrO<sub>2</sub></b>            | : Zirkonyum dioksit                                                                    |
| <b>HfO<sub>2</sub></b>            | : Hafniyum dioksit                                                                     |
| <b>CaO</b>                        | : Kalsiyum oksit                                                                       |
| <b>FeO</b>                        | : Demir oksit                                                                          |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>            | : Silisyum dioksit                                                                     |
| <b>ZrSiO<sub>4</sub></b>          | : Zirkonyum silikat, zirkon                                                            |
| <b>m-ZrO<sub>2</sub></b>          | : Monoklinik zirkonya                                                                  |
| <b>t- ZrO<sub>2</sub></b>         | : Tetragonal zirkonya                                                                  |
| <b>c- ZrO<sub>2</sub></b>         | : Kübik zirkonya                                                                       |
| <b>MgO</b>                        | : Magnezyum oksit                                                                      |
| <b>TSZ</b>                        | : Tamamen stabilize edilmiş zirkonta                                                   |
| <b>KSZ</b>                        | : Kısmen Stabilize Edilmiş ZrO <sub>2</sub>                                            |
| <b>TZP</b>                        | : Tetragonal ZrO <sub>2</sub> polikristali                                             |
| <b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | : Yitriyum oksit                                                                       |
| <b>AZY</b>                        | : Az yaşlandırma                                                                       |
| <b>OPY</b>                        | : Optimum yaşlandırma                                                                  |
| <b>AŞY</b>                        | : Aşırı yaşlandırma                                                                    |
| <b>Ca(OH)<sub>2</sub></b>         | : Kalsiyum hidroksit                                                                   |
| <b>CaZrO<sub>3</sub></b>          | : Kalsiyum zirkonat                                                                    |
| <b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>         | : Magnezyum hidroksit                                                                  |
| <b>C0</b>                         | : MgO ile stabilize edilmiş zirkonya                                                   |
| <b>C50</b>                        | : MgO ve CaO ile stabilize edilmiş zirkonya                                            |
| <b>C100</b>                       | : CaO ile stabilize edilmiş zirkonya                                                   |
| <b>S163C0</b>                     | : Basınçsız Sıcak şekillenmiş 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş C0 bileşimindeki numune   |
| <b>S163C50</b>                    | : Basınçsız Sıcak şekillenmiş 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş C50 bileşimindeki numune  |
| <b>S163C100</b>                   | : Basınçsız Sıcak şekillenmiş 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş C100 bileşimindeki numune |
| <b>C163C0</b>                     | : Soğuk İzostatik şekillenmiş 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş C0 bileşimindeki numune   |
| <b>C163C50</b>                    | : Soğuk İzostatik şekillenmiş 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş C50 bileşimindeki numune  |
| <b>C163C100</b>                   | : Soğuk İzostatik şekillenmiş 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş C100 bileşimindeki numune |
| <b>D163C0</b>                     | : Dökümle şekillenmiş 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş C0                                |

|                 |                                                                                    |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------|
|                 | bileşimindeki numune                                                               |
| <b>D163C50</b>  | : Dökümle şekillenmiş 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş C50 bileşimindeki numune      |
| <b>D163C100</b> | : Dökümle şekillenmiş 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş C100 bileşimindeki numune     |
| <b>P163C0</b>   | : Kuru Presle şekillenmiş 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş C0 bileşimindeki numune   |
| <b>P163C50</b>  | : Kuru Presle şekillenmiş 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş C50 bileşimindeki numune  |
| <b>P163C100</b> | : Kuru Presle şekillenmiş 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş C100 bileşimindeki numune |
| <b>P131C0</b>   | : Kuru Presle şekillenmiş 1300 °C de 1 saat sinterlenmiş C0 bileşimindeki numune   |
| <b>P141C0</b>   | : Kuru Presle şekillenmiş 1400 °C de 1 saat sinterlenmiş C0 bileşimindeki numune   |
| <b>P151C0</b>   | : Kuru Presle şekillenmiş 1500 °C de 1 saat sinterlenmiş C0 bileşimindeki numune   |
| <b>P151C50</b>  | : Kuru Presle şekillenmiş 1500 °C de 1 saat sinterlenmiş C50 bileşimindeki numune  |
| <b>P153C50</b>  | : Kuru Presle şekillenmiş 1500 °C de 3 saat sinterlenmiş C50 bileşimindeki numune  |
| <b>P155C50</b>  | : Kuru Presle şekillenmiş 1500 °C de 5 saat sinterlenmiş C50 bileşimindeki numune  |
| <b>P155C50Y</b> | : Kuru Presle şekillenmiş 1500 °C de 5 saat sinterlenmiş ve yaşlandırılmış numune  |
| <b>DTA</b>      | : Diferansiyel termal analiz                                                       |
| <b>DSC</b>      | : Diferansiyel Tarama Kalorimetresi                                                |
| <b>TGA</b>      | : Termogravimetrik analiz                                                          |

## TABLO LİSTESİ

|                                                                                                                      | <u>Sayfa No</u> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| <b>Tablo 3.1</b> : ZrO <sub>2</sub> ve HfO <sub>2</sub> içeren mineraller (% ağırlıkça).....                         | 22              |
| <b>Tablo 3.2</b> : ZrO <sub>2</sub> polimorfların latis parametreleri.....                                           | 24              |
| <b>Tablo 3.3</b> : ZrO <sub>2</sub> 'ya ilave edilen katyonların iyon yarıçapları .....                              | 30              |
| <b>Tablo 3.4</b> : Farklı KSZ seramiklerin mekanik özellikleri.....                                                  | 42              |
| <b>Tablo 4.1</b> : Hazırlanan ZrO <sub>2</sub> – CaO– MgO tozların bileşimleri.....                                  | 45              |
| <b>Tablo 4.2</b> : Basıncsız sıcak şekillendirme yönteminde kullanılan karışımlar.....                               | 45              |
| <b>Tablo 4.3</b> : Sinterlenmiş numunelerin sinterleme şartları ve kodlanması                                        | 53              |
| <b>Tablo 4.4</b> : ZrO <sub>2</sub> polimorflarına ve diğer bileşenlere ait XRD PDF kart numaraları.....             | 56              |
| <b>Tablo 5.1</b> : Deneysel çalışmalarda kullanılan seramik tozlarının kimyasal bileşimleri.....                     | 61              |
| <b>Tablo 5.2</b> : Deneylerde kullanılan tozların partikül özellikleri.....                                          | 64              |
| <b>Tablo 5.3</b> : Farklı sıcaklıklarda farklı süreler için parçalardan giderilen bağlayıcı miktarının değişimi..... | 69              |
| <b>Tablo 5.4</b> : ZrO <sub>2</sub> polimorflarına ve diğer bileşenlere ait XRD PDF kart numaraları.....             | 75              |
| <b>Tablo 5.5</b> : Üretilen seramiklerde meydana gelen boyut küçülmeleri.....                                        | 87              |

## ŞEKİL LİSTESİ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                    | <u>Sayfa No</u> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| <b>Şekil 2.1.</b> : Toz presleme işlem kademeleri (a: Tozların kalıba yerleştirilmesi, b:Tozların sıkıştırılması, c:Şekillenmiş tozların kalıptan çıkarılması).....                                                                                                                | 8               |
| <b>Şekil 2.2.</b> : İzostatik pres örneği A: Piston S: Sıvı dolu bölme D: Dış kalıp P: Piston Basıncı K: Lastik mantolu içi kuru pres çamuru dolu parça.....                                                                                                                       | 9               |
| <b>Şekil 2.3.</b> : Yaş yöntem ile şekillendirme kademeleri .....                                                                                                                                                                                                                  | 10              |
| <b>Şekil 2.4</b> : Enjeksiyon kalıplama prosesinin şematik gösterilişi.....                                                                                                                                                                                                        | 11              |
| <b>Şekil 2.5.</b> : Basınçsız sıcak şekillendirme yöntemi ve bu yöntemle şekillendirilmiş parçalar.....                                                                                                                                                                            | 12              |
| <b>Şekil 2.6.</b> : Birim zamanda 1 cm <sup>2</sup> 'lik bir alandan (-) yüklü partikül geçişinin şematik gösterilişi.....                                                                                                                                                         | 14              |
| <b>Şekil 2.7.</b> : Elektriksel iletkenliklerine göre malzemelerin sınıflandırılması.....                                                                                                                                                                                          | 15              |
| <b>Şekil 2.8.</b> : İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri a) İletken, b) Yarı iletken, c) Yalıtkan .....                                                                                                                                                              | 18              |
| <b>Şekil 2.9.</b> : Elektronların enerji bant şeması.....                                                                                                                                                                                                                          | 19              |
| <b>Şekil 2.10.</b> : Enerji bariyeri.....                                                                                                                                                                                                                                          | 20              |
| <b>Şekil 3.1.</b> : Saf ZrO <sub>2</sub> 'nın sıcaklık basınç faz diyagramı.....                                                                                                                                                                                                   | 24              |
| <b>Şekil 3.2.</b> : (a) c-ZrO <sub>2</sub> fazının kristal yapısının şematik gösterilişi (b) t-ZrO <sub>2</sub> fazının kristal yapısının şematik gösterilişi (c) m-ZrO <sub>2</sub> fazının kristal yapısının şematik gösterilişi.....                                            | 25              |
| <b>Şekil 3.3</b> : ZrO <sub>2</sub> 'da t-m faz dönüşümünün şematik gösterilişi.....                                                                                                                                                                                               | 29              |
| <b>Şekil 3.4</b> : Üç farklı mikroyapıya sahip ZrO <sub>2</sub> alaşımının üretim şekillerini gösteren şematik ZrO <sub>2</sub> metal oksit ikili faz denge diyagramı....                                                                                                          | 31              |
| <b>Şekil 3.5</b> : a) TSZ tipi ZrO <sub>2</sub> alaşımına ait mikroyapının şematik olarak gösterilişi, b) KSZ tipi ZrO <sub>2</sub> alaşımına ait mikroyapının şematik olarak gösterilişi, c) TZP tipi ZrO <sub>2</sub> alaşımına ait mikroyapının şematik olarak gösterilişi..... | 33              |
| <b>Şekil 3.6</b> : ZrO <sub>2</sub> 'ca zengin ZrO <sub>2</sub> -MgO sistemine ait faz denge diyagramı...                                                                                                                                                                          | 34              |
| <b>Şekil 3.7</b> : ZrO <sub>2</sub> -CaO sistemine ait faz denge diyagramı.....                                                                                                                                                                                                    | 36              |
| <b>Şekil 3.8</b> : ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sistemine ait faz denge diyagramı.....                                                                                                                                                                          | 37              |
| <b>Şekil 3.9</b> : ZrO <sub>2</sub> -CaO-MgO üçlü sistemine ait faz denge diyagramı.....                                                                                                                                                                                           | 37              |
| <b>Şekil 3.10</b> : KSZ üretiminde kullanılan ZrO <sub>2</sub> -MO faz denge diyagramının şematik gösterilişi.....                                                                                                                                                                 | 39              |
| <b>Şekil 3.11</b> : Yaşlandırma işlem sürelerine bağlı olarak t-ZrO <sub>2</sub> çökelti boyutlarının ve dağılımlarının değişimi.....                                                                                                                                              | 41              |
| <b>Şekil 4.1</b> : Deneysel çalışmaların genel akış diyagramı.....                                                                                                                                                                                                                 | 44              |
| <b>Şekil 4.2</b> : a) Basınçsız Sıcak şekillendirme yöntemi, b) Basınçsız Sıcak şekillendirilmiş parçalar.....                                                                                                                                                                     | 45              |
| <b>Şekil 4.3</b> : Kılcal çekim kuvvetiyle bağlayıcı giderme mekanizmasının                                                                                                                                                                                                        |                 |

|                   |                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
|                   | şematik gösterilişi.....                                                                                                                                          | 46 |
| <b>Şekil 4.4</b>  | : Basınçsız sıcak şekillendirme yöntemiyle seramik üretim akış diyagramı.....                                                                                     | 47 |
| <b>Şekil 4.5</b>  | : Kuru presleme yöntemiyle seramik üretimi akış diyagramı.....                                                                                                    | 48 |
| <b>Şekil 4.6</b>  | : Kuru presleme yöntemiyle seramiklerin üretimi (a: Tozların kalıba yerleştirilmesi, b:Tozların sıkıştırılması, c:Şekillenmiş tozların kalıptan çıkarılması)..... | 48 |
| <b>Şekil 4.7</b>  | : Soğuk İzostatik Presleme yöntemiyle seramik üretimi akış diyagramı .....                                                                                        | 49 |
| <b>Şekil 4.8</b>  | : Soğuk İzostatik Presleme yöntemiyle seramiklerin üretimi. (A: Piston, S: Sıvı dolu bölme, D: Dış kalıp, P: Piston Basıncı, K: Silikon kalıpta toz).....         | 50 |
| <b>Şekil 4.9</b>  | : Boş kalıba döküm yöntemiyle seramik üretimi akış diyagramı.                                                                                                     | 50 |
| <b>Şekil 4.10</b> | : Boş kalıba döküm yöntemiyle seramiklerin üretimi.....                                                                                                           | 51 |
| <b>Şekil 4.11</b> | : Bağlayıcı giderme işleminden başlayıp yaşlandırma işlemiyle sona eren proses için sıcaklık-zaman çevrimi.....                                                   | 53 |
| <b>Şekil 4.12</b> | : Elektrik iletkenliği ölçüm düzeneği.....                                                                                                                        | 59 |
| <b>Şekil 5.1</b>  | : Deneylerde kullanılan $ZrO_2$ tozunun x – ışınları difraksiyon paterni.....                                                                                     | 62 |
| <b>Şekil 5.2</b>  | : Deneylerde kullanılan $Ca(OH)_2$ tozunun x – ışınları difraksiyon paterni.....                                                                                  | 62 |
| <b>Şekil 5.3</b>  | : Deneylerde kullanılan $Mg(OH)_2$ tozunun x – ışınları difraksiyon paterni.....                                                                                  | 63 |
| <b>Şekil 5.4</b>  | : Deneylerde kullanılan başlangıç tozlarının partikül boyutu dağılımı.....                                                                                        | 64 |
| <b>Şekil 5.5</b>  | : Deneylerde kullanılan başlangıç tozların DTA eğrisi.....                                                                                                        | 65 |
| <b>Şekil 5.6</b>  | : Deneylerde kullanılan başlangıç toz karışımlarının TGA eğrisi.....                                                                                              | 66 |
| <b>Şekil 5.7</b>  | : Deneylerde kullanılan başlangıç toz karışımlarının DSC eğrisi.....                                                                                              | 67 |
| <b>Şekil 5.8</b>  | : Kılcal çekim kuvvetiyle bağlayıcı gidermenin şematik gösterilişi.....                                                                                           | 68 |
| <b>Şekil 5.9</b>  | : Kılcal çekim mekanizması ile kısmi bağlayıcı giderme işlemi sonucu giderilen numunelerde %bağlayıcı – sıcaklık ilişkisi.....                                    | 69 |
| <b>Şekil 5.10</b> | : Termal piroliz ile bünyede kalan bağlayıcının tamamen giderilmesi.....                                                                                          | 70 |
| <b>Şekil 5.11</b> | : Bağlayıcı giderme işleminden başlayıp yaşlandırma işlemiyle sona eren proses için sıcaklık-zaman çevrimi.....                                                   | 71 |
| <b>Şekil 5.12</b> | : Başlangıç tozlarının XRD paternleri.....                                                                                                                        | 73 |
| <b>Şekil 5.13</b> | : C163 ( CIP ile şekillendirilmiş 1600 °Cde 3 saat sinterlenmiş) üretim şartlarında bileşime göre difraksiyon paternlerindeki değişim.....                        | 74 |
| <b>Şekil 5.14</b> | : 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş numunelerde farklı şekillendirme yöntemlerinde bileşim - % m- $ZrO_2$ faz değişimi grafiği.....                                  | 78 |
| <b>Şekil 5.15</b> | : 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş numunelerde farklı şekillendirme yöntemlerinde bileşim - % t, c - $ZrO_2$ faz değişimi grafiği.....                              | 79 |
| <b>Şekil 5.16</b> | : 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş numunelerde farklı şekillendirme yöntemlerinde bileşim - t, c - $ZrO_2$ fazındaki %                                              |    |

|                   |                                                                                                                                                                                      |     |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|                   | artış değişimi grafiği.....                                                                                                                                                          | 80  |
| <b>Şekil 5.17</b> | : 1500 °C de farklı sürelerde sinterlenmiş ve kuru presle şekillendirilmiş numunelerde zaman - % t, c -ZrO <sub>2</sub> faz değişimi grafiği.....                                    | 81  |
| <b>Şekil 5.18</b> | : Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş ve kuru presle şekillendirilmiş numunelerde sıcaklık- % t, c -ZrO <sub>2</sub> faz değişimi grafiği.....                                         | 82  |
| <b>Şekil 5.19</b> | : Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş ve kuru presle şekillendirilmiş numunelerde bileşim - t, c -ZrO <sub>2</sub> fazındaki % artış değişimi grafiği.....                             | 82  |
| <b>Şekil 5.20</b> | : 1500 °C de 1 saat sinterlenmiş ve kuru presle şekillendirilmiş numunelerde bileşim – % t, c -ZrO <sub>2</sub> faz değişiminde yaşlandırmanın etkisi grafiği.....                   | 83  |
| <b>Şekil 5.21</b> | : 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş ve farklı şekillendirme yöntemlerinde şekillendirilmiş numunelerde bileşim – kristal boyutu değişimi grafiği.....                                   | 84  |
| <b>Şekil 5.22</b> | : Seramiklerin şekillendirme yöntemlerine bağlı olarak sinterleme sıcaklığı ile % relatif yoğunluk ilişkisi.....                                                                     | 85  |
| <b>Şekil 5.23</b> | : Seramiklerin şekillendirme yöntemlerine bağlı olarak sinterleme zamanı ile % relatif yoğunluk ilişkisi.....                                                                        | 86  |
| <b>Şekil 5.24</b> | : Seramiklerin şekillendirme yöntemlerine bağlı olarak sinterleme sıcaklığı ile % relatif yoğunluk ilişkisi.....                                                                     | 86  |
| <b>Şekil 5.25</b> | : Farklı sıcaklıklarda bileşime - iletkenlik değişimi.....                                                                                                                           | 88  |
| <b>Şekil 5.26</b> | : Farklı bileşimde sıcaklık - iletkenlik değişimi.....                                                                                                                               | 88  |
| <b>Şekil 5.27</b> | : C0 kodlu numuneye ait mikroyapı resimleri ve EDS sonuçları a) genel, b) tane sınırı, C) tane içi.....                                                                              | 90  |
| <b>Şekil 5.28</b> | : C100 kodlu numuneye ait mikroyapı resimleri ve EDS sonuçları a) genel, b) tane sınırı, C) tane içi.....                                                                            | 91  |
| <b>Şekil 5.29</b> | : C0 bileşimlerine ait basınçsız sıcak şekillendirilmiş bağlayıcısı giderilmiş 1750 °C'de 5 saat sinterlenmiş, yaşlandırılmış ve termal dağlanmış seramiklerin SEM görüntüsü .....   | 93  |
| <b>Şekil 5.30</b> | : C100 bileşimlerine ait basınçsız sıcak şekillendirilmiş bağlayıcısı giderilmiş 1750 °C'de 5 saat sinterlenmiş, yaşlandırılmış ve termal dağlanmış seramiklerin SEM görüntüsü ..... | 93  |
| <b>Şekil 5.31</b> | : P153C100 ve P155C100 bileşimlerine ait seramiklerin SEM görüntüsü.....                                                                                                             | 95  |
| <b>Şekil 5.32</b> | : D155C100, P155C100 ve S155C100 bileşimlerine ait seramiklerin SEM görüntüsü.....                                                                                                   | 96  |
| <b>Şekil 5.33</b> | : P155C0, P155C50 ve P155C100 bileşimlerine ait seramiklerin SEM görüntüsü.....                                                                                                      | 97  |
| <b>Şekil 5.34</b> | : S1755C0 ve S1755100 bileşimlerine ait seramiklerin SEM görüntüsü.....                                                                                                              | 99  |
| <b>Şekil 5.35</b> | : S1755100 bileşimlerine ait seramiğin kırık yüzey SEM görüntüsü ve EDS analiz sonucu.....                                                                                           | 100 |
| <b>Şekil A.1</b>  | : Başlangıç tozlarının XRD paternleri.....                                                                                                                                           | 115 |
| <b>Şekil A.2</b>  | : C163 ( CIP ile şekillendirilmiş 1600 °Cde 3 saat sinterlenmiş) üretim şartlarında bileşimin faz değişimine etkisine ait XRD difraksiyon paternleri.....                            | 116 |
| <b>Şekil A.3</b>  | : D163 ( Döküm ile şekillendirilmiş 1600 °C de 3 saat                                                                                                                                |     |

|                   |                                                                                                                                                             |     |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|                   | sinterlenmiş) üretim şartlarında bileşimin faz değişimine etkisine ait XRD difraksiyon paternleri.....                                                      | 117 |
| <b>Şekil A.4</b>  | : S163 ( Sıcak şekillendirilmiş 1600 °Cde 3 saat sinterlenmiş) üretim şartlarında bileşimin faz değişimine etkisine ait XRD difraksiyon paternleri.....     | 118 |
| <b>Şekil A.5</b>  | : P163 ( Pres ile şekillendirilmiş 1600 °Cde 3 saat sinterlenmiş) üretim şartlarında bileşimin faz değişimine etkisine ait XRD difraksiyon paternleri ..... | 119 |
| <b>Şekil A.6</b>  | : P15C50 Kuru presle şekillendirilmiş 1500 °C farklı sürelerde sinterlenmiş C50 bileşime ait difraksiyon paternlerindeki değişim.....                       | 120 |
| <b>Şekil A.7</b>  | : PC50 Kuru presle şekillendirilmiş farklı sıcaklıklarda 1 saat sinterlenmiş C50 bileşime ait difraksiyon paternlerindeki değişim.....                      | 121 |
| <b>Şekil A.8</b>  | : P155C50 Kuru presle şekillendirilmiş 1500 °C de 5 saat sinterlenmiş C50 numunesinde yaşlandırma etkisini ait difraksiyon paternlerindeki değişim.....     | 122 |
| <b>Şekil A.9</b>  | : 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş C0 bileşimli numunelerde şekillendirme yönteminin etkisine ait difraksiyon paternlerindeki değişim.....                    | 123 |
| <b>Şekil A.10</b> | : 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş C50 bileşimli numunelerde şekillendirme yönteminin etkisine ait difraksiyon paternlerindeki değişim.....                   | 124 |
| <b>Şekil A.11</b> | : 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş C100 bileşimli numunelerde şekillendirme yönteminin etkisine ait difraksiyon paternlerindeki değişim.....                  | 125 |

## SEMBOL LİSTESİ

|                  |                                                                    |
|------------------|--------------------------------------------------------------------|
| %                | : Yüzde                                                            |
| L                | : Boy (cm)                                                         |
| V                | : Voltaj (volt)                                                    |
| A                | : Kesit alanı (cm <sup>2</sup> )                                   |
| I                | : Akım (Amper)                                                     |
| R                | : İletkenin direnci,                                               |
| L                | : İletkenin boyu,                                                  |
| $\rho$           | : Özgül direnç                                                     |
| $\sigma$         | : İletkenlik                                                       |
| $\mu$            | : Mobilite,                                                        |
| $\eta$           | : Cm <sup>3</sup> başına düşen yük taşıyıcılarının sayısını        |
| z                | : Yük taşıyıcıların valans değerini                                |
| e                | : Birim yükü                                                       |
| $\sigma_e$       | : Elektronik iletkenlik                                            |
| $\sigma_{iyon}$  | : İyonik iletkenliği                                               |
| $\sigma_p$       | : Boşluk iletkenliği                                               |
| K                | : Kelvin                                                           |
| E <sub>F</sub>   | : Fermi enerjisi                                                   |
| Q                | : Yayınma aktivasyon enerjisi                                      |
| N                | : Hacim başına bir tür işaretli iyonik kafes köşelerinin yoğunluğu |
| W <sub>ilk</sub> | : İlk ağırlık                                                      |
| W <sub>son</sub> | : Son ağırlık                                                      |
| W <sub>b</sub>   | : Bağlayıcı miktarı                                                |
| H(hkl)           | : Hkl yansımasının şiddeti                                         |
| V <sub>m</sub>   | : Monoklinik zirkonya fazı hacmi                                   |
| V <sub>t</sub>   | : Tetragonal zirkonya fazı hacmi                                   |
| V <sub>k</sub>   | : Kübik zirkonya fazı hacmi                                        |
| d                | : Yoğunluk                                                         |
| M <sub>1</sub>   | : Kuru haldeki numune ağırlığı                                     |
| M <sub>2</sub>   | : Su içinde askıdaki ağırlığı                                      |
| M <sub>3</sub>   | : Yaş haldeki numune ağırlığı                                      |
| A                | : % su absorpsiyonu                                                |
| M <sub>3</sub>   | : Kaynatma sonrası ağırlık                                         |
| M <sub>1</sub>   | : Kaynatma öncesi ağırlık                                          |
| $\delta L$       | : L <sub>o</sub> -L <sub>s</sub>                                   |
| L <sub>0</sub>   | : Parçanın başlangıç uzunluğu                                      |
| L <sub>s</sub>   | : Bağlayıcı giderme veya sinterleme işlemi sonrası uzunluk         |

# **FARKLI YÖNTEMLERLE ŞEKİLLENDİRİLMİŞ CaO/MgO KATKILI STABİLİZE EDİLMİŞ ZrO<sub>2</sub> ESASLI SERAMİKLERİN FİZİKSEL VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

## **ÖZET**

Günümüzde seramik malzemeler; Yüksek sıcaklık dayanımı, kimyasal kararlılığın yüksek olması, çok sert olmaları, metallerden hafif olmaları (özellik ağırlıkları düşük), hammaddenin bol ve ucuz olması, erozyon ve aşınmaya karşı dayanım, oksidasyon direncinin yüksek olması, sürtünme katsayısının düşük olması, basma kuvvetinin yüksek olması gibi özelliklerinden dolayı ilgiyi çekmektedir.

Seramiklerin kimyasal dayanım özellikleri genelde iyidir. Asitlerden (HF hariç), alkalilerden, bazlardan ve korozyondan etkilenmezler. Fiziksel özellikleri incelendiğinde; sert malzemeler oldukları için kolay çizilme ve aşınmanın olmadığı görülür. Aşındırıcı amaçla üretilmiş seramikler diğer metal ve malzemeleri aşındırma ve kesmede kullanılacak kadar sert özelliğe sahiptirler (korund, SiC, TiC, WC, sentetik elmas vb.). Mekanik dayanıklılıkları fazla değildir. Basma mukavemeti yüksek olmakla beraber çekme mukavemeti düşüktür. Gevrek olduklarından çekme etkisinde kolay kırılır. Darbelere karşı kırılmalıdır.

Elektriksel açıdan genellikle yalıtkan özellik gösterirler. Bu özelliği nedeniyle alçak ve yüksek gerilim izolatörlerinde kullanılır. Buna karşın fırınlar için özel direnç malzemeleri olarak kullanılan iletken seramikler de vardır (SiC, MoSi<sub>2</sub> gibi). Elektriği iletmez fakat elektrik alanına tepki gösterirler. Elektriksel alan etkisinde oluşan kutuplaşma nedeni ile yüzeylerinde büyük ölçüde elektron depo edilebilir. Yüksek dielektrik özelliğe sahip seramikler kapasitör üretiminde kullanılır. Bunun yanında yüksek sıcaklıklarda yarı iletken özelliği gösteren ZrO<sub>2</sub> gibi seramikler iletkenlik özelliklerinden faydalanılacak yerlerde mesela oksijen sensörü uygulamalarında kullanılmaktadır.

Seramiklerin üretim prosesini genel olarak tozların hazırlanması, homojen bir şekilde karıştırılması, şekillendirilmesi ve sinterlenmesi şeklinde ifade edebiliriz.

Hammadde reçetesi doğrultusunda tartılıp harman haline getirilen karışım, bilyeli değirmende sulu veya susuz öğütmeye tabi tutulup homojen hale getirilir. Böylece bileşenlerin birbirleriyle en iyi şekilde etkileşimi sağlanmış olur.

Seramik tozların şekillendirilmesi için kullanılan genel yöntemler; kuru veya yarı kuru preslemenin uygulandığı kuru ve soğuk izostatik presleme, konsantre süspansiyon veya çamur dökümünün uygulandığı şerit ve yaş döküm, plastik şekillendirmenin uygulandığı ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplamadır.

Basit ve ucuz bir yöntem olan kuru preslemede toz veya serbest haldeki granül malzemeler kullanılarak basit şekilli parçalar elde edilir. Kuru presle şekillendirilmede bir miktar neme ihtiyaç vardır. Soğuk izostatik preslemede şekillendirilecek malzemeler kırılğan granüller halindedir. Uygulanan hidrostatik basınç ile yoğunluk arasında doğrusal bir ilişki vardır. Bu yöntem, büyük hacimli ve karmaşık şekilli parçaların şekillendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır..

Yaş döküm yoluyla şekillendirilecek malzeme az bağlayıcı içeren akışkan bir çamurdur. Yaygın olarak kullanılan bu yöntemde alçı kalıplar kullanılır. Bu yöntem ile şekillendirilen parçalar belirli oranda çekme gösterir. Bu yöntemde ince karmaşık şekiller üretilir.

Enjeksiyon kalıplamada şekillendirilecek malzeme granüle edilmiş toz karışımı ve katı bağlayıcıdan ibarettir. Enjeksiyon kalıplama ile küçük, karmaşık şekiller elde edilir. Basıncsız sıcak şekillendirme yöntemi ise, çeşitli toz hazırlama yöntemleri ile hazırlanmış seramik tozlarının uygun bir bağlayıcı sistemiyle karıştırılarak sıcak olarak döküm yoluyla şekillendirilmesi esasına dayanır. Bağlayıcı sistemi temel bağlayıcı ve yüzey işlemci olmak üzere iki bileşenden oluşur. Diğer şekillendirme yöntemlerine nazaran daha düşük maliyetli ve daha kolay bir üretim prosesine sahiptir. Bu yöntemde bağlayıcı kullanılması ve bağlayıcı uzaklaştırma işleminin yapılması ise bazı yöntemlere göre bir dezavantajdır.

Sinterleme, tozları oluşturan temel fazın ergime sıcaklığının altında tozların katı bir maddeye dönüşümüdür. Temelde poroz bir yapıdan porların uzaklaştırılması ve aynı zamanda taneler arasında güçlü katı bir bağın oluşması olarak da ifade edilebilir. Genelde bu esnada çekilme meydana gelir. Sinterleme için gerekli itici güç, yüzey enerjisinin giderilmesidir. Sinterleme de önemli parametreler; tane boyutu, viskozite ve yüzey enerjisidir. Tane boyutu ne kadar küçükse sinterleme zamanı o kadar kısalmır.

Seramik üretiminde kullanılan hammadde özelliklerinin ve üretim şartlarının son ürünün özellikleri üzerinde çok etkisi vardır. Bu nedenle üretim parametreleri önemlidir.

Malzemelerin elektriksel özellikleri elektron yapıları ve elektronların hareketleri ile ilgilidir. Elektriksel alan, manyetik alan, elektro manyetik radyasyon ve sıcaklık etkisinde elektronların gösterecekleri davranışlar elektriksel özellikleri oluşturur. Bu etkileşimde en önemli etken valans elektronlarıdır. Malzemenin en dış yörüngesinde yerleşmiş elektronlara valans elektronları veya serbest elektronlar denir. Malzemelerin elektrik iletkenliğinin iyi olması valans elektronlarının serbestçe hareket edebilmesindendir.

Malzemenin iki ucuna uygulanan potansiyel farkı malzeme içersinde bir elektriksel alan meydana getirir. Bu elektriksel alanın oluşturduğu Coulomb kuvvetlerinin etkisiyle, elektronların veya iyonların malzeme içindeki uzun mesafeli yönlenmiş hareketi elektriksel iletkenliği sağlar.

Elektrik iletkenliği, elektrik yüklerinin yönlenmiş bir akışıdır. Elektrik yükleri, malzemeye göre hareket kabiliyeti değişen iyon ve elektronlardan oluşur. Genel ifade

ile oksit seramik malzemelerde elektron iletkenliği veya iyon iletkenliği ile açıklanır. İyon iletkenliğinde negatif veya pozitif iyonlar taşıyıcı olurken elektronik iletkenliğinde elektron veya elektron boşlukları taşıyıcı olur.

Elektrik alan etkisi altındaki metalik malzemelerin iletkenliği elektronlarla ilişkilidir. Fakat iyonlar, kristal yapıdan dolayı sınırlıdır. Her pozitif iyon (Katyon), negatif iyon (Anyon) tarafından çevrilidir. Baştanbaşa yük dengelenir ve bütün iyonlar kararlı olur. İyonlar kararlı olmadan önce enerjiye ihtiyaç vardır. Bazı çözeltiler elektriği iletirler. Çözeltide elektrik elektronlarla değil, iyonlarla iletilir. Bu tür çözeltilere elektrolit veya iyonik çözelti adı verilir. Elektrolitlerde çözünen madde iyonlar (anyon ve katyonlar) olarak ayrışmış (iyonlaşmış) halde bulunur. Çözeltide iyonlar serbestçe hareket eder. Çözeltideki iyonların çevresi ters yüklü iyonlarla çevrilerek bir iyon atmosferi oluşur. Bunun sonucunda iyonun hareket etmesi güçleşir ve çözelti konsantrasyonu arttıkça, güçlük artar.

Latis içindeki iyonun yeni pozisyonuna geçebilmesi için yüksek enerjiye ihtiyaç vardır. Sıcaklığın arttırılması gibi, iyonun bu enerji bariyerini geçmesi için termal enerji yeterli olacaktır. Bu termal enerji ile iyon boşluk içinde veya arayer alanlarda rasgele gezinecektir. Elektrik alan uygulandığında; iyon, alan yönünde hareketine teşvik edilir.

Çoğu seramik malzemelerin iyon iletkenliği yüksektir. Zirkonya esaslı seramiklerde 600 °C üzerindeki sıcaklık uygulamalarında tercih edilir.

Zirkonya esaslı seramikler aşığıda belirtilen birtakım üstün özelliklerinden dolayı bir çok uygulama alanı bulmuştur.

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

Saf  $ZrO_2$ , üç adet iyi bilinen kristal yapıya sahiptir. Monoklinik (m), tetragonal (t) ve kübik (c).  $ZrO_2$  yapısında hangi polimorfun bulunacağı, sıcaklığa ve basınca bağlıdır. Atmosferik basınçta, m-faz 1170 °C'ye kadar kararlıdır. Bu sıcaklıkta m-faz, t-faza dönüşür ve oluşan t-faz, 2300 °C'ye kadar kararlıdır. 2300 °C'den ergime sıcaklığı olan 2700 °C'ye kadar ise  $ZrO_2$ , c-faz şeklinde bulunur. Bu üç faza ilaveten, yüksek sıcaklıklarda ortorombik (o) fazı da oluşmaktadır.

Kübik  $ZrO_2$ , 2300 °C'den ergime noktası 2700 °C' ye kadar kararlı olan bir fazdır. Bu fazın kristal yapısı, her bir  $Zr^{+2}$  atomuna eşit uzaklıktaki 8 oksijen ile koordine olan, kübik  $CaF_2$  kristal yapısına benzer. Dönüşüm, t-  $ZrO_2$ 'da hücrede bir atom mesafesinden daha az olan latis parametre değişiklikleriyle difüzyonsuz olarak gerçekleşir. t- $ZrO_2$ 'nın, c- $ZrO_2$  yapısına dönüşmesi için, c eksenini boyunca oksijen atomlarının küçük bir oranda yerdeğistirmeleri gerekir. Bu yer değistirmeler, c ekseninin uzunluğunda bir düşüşe yol açar. c- $ZrO_2$  fazın latis parametresi, t- $ZrO_2$  fazına yakın olduğundan; her iki fazı da içeren malzemelerde X-ışınları yoluyla kantitatif analiz yapmak zordur.

Tetragonal  $ZrO_2$ , Isıtma esnasında m- $ZrO_2$ , 1170 -2300  $^{\circ}C$  sıcaklık aralığında t- $ZrO_2$ 'ya dönüşür. Dönüşüm tersinirdir. Isıtma ile soğutma çevrimlerinde, dönüşümün başlangıç ve bitiş sıcaklıkları arasında 300  $^{\circ}C$ 'ye kadar farklılıklar söz konusudur. t- $ZrO_2$  basit olarak, distore olmuş  $CaF_2$  yapısı şeklinde tanımlanır. Latis sabitleri, yüzey merkezli tetragonal simetride tanımlanmıştır. Bu faz, 8 oksijen ile koordineli yapıya sahiptir.

Monoklinik  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2$ 'nın termodinamik olarak oda sıcaklığından 1170  $^{\circ}C$ 'ye kadar kararlı fazı olan m- $ZrO_2$ , doğal olarak oluşan badeleyit mineralinin yapısıdır ve belirli oranlarda  $HfO_2$  içerir. m- $ZrO_2$ , florit yapı birim hücresinin bir distorsiyonudur. Zira  $CaF_2$  yapısında 8'li olan koordinasyon, m- $ZrO_2$ 'da 7'lidir. m- $ZrO_2$  polimorfunun önemli bir özelliği de, ikizlenme davranışı göstermesidir. Bu davranış, t-m faz dönüşümünün meydana getirdiği şekil değişiminin miktarıyla ilgilidir.

Kısmen stabilize  $ZrO_2$  üretiminde kullanılan başlangıç tozları, genellikle yüksek saflıktaki  $ZrO_2$  ve ince boyutlu stabilleştirici oksitlerdir. Stabilizasyon için kullanılan oksitler sisteme, daha yüksek oranda homojenleşmeyi elde etmek amacıyla karbonatlar şeklinde ilave edilmektedir. Başlangıç tozlarındaki ve özellikle  $ZrO_2$ 'daki temel empürite,  $SiO_2$ 'dır.  $SiO_2$ , stabilleştirici ile reaksiyona girerek c- $ZrO_2$  matriksin destabilizasyonuna neden olmaktadır.  $SiO_2$ 'nin olumsuz etkilerini azaltmak için sisteme çeşitli ilaveler yapılmaktadır. KSZ üretiminin üç temel aşaması, sinterleme, hızlı soğutma ve yaşlandırma.

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

Bu çalışmada,  $ZrO_2$ -CaO-MgO esaslı seramikler Basınçsız Sıcak Şekillendirme, Kuru Presleme, Soğuk İzostatik Presleme ve Boş Kalıba Döküm yöntemleriyle şekillendirilmesi, üretimi ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Seramiklerin üretiminde kullanılan hammaddeler, seramik tozları, bağlayıcı olarak kullanılan polimerik malzemeler ve öğütme ortam malzemeleridir.

Basınçsız Sıcak Şekillendirme yöntemiyle üretilen seramiklerde seramik tozlara ilaveten iki bileşenli bir bağlayıcı sistemi seçilmiştir. Bağlayıcı, ağırlıkça %95 parafin ve %5 oleik asit içermektedir. Parafin temel bağlayıcı bileşenidir. Oleik asit ise, toz ve bağlayıcı arasındaki ıslatma özelliklerini geliştirmek için kullanılmıştır. Kolay bağlayıcı giderme, düşük maliyet ve kolay temin edilmesi, oda sıcaklığında parçaların deforme olmadan taşınmasını sağlayan yeterli mukavemet, soğuma ile büzülmeyi azaltan bir yumuşama aralığına (40–80  $^{\circ}C$  ) sahip olması ve düşük viskoziteye sahip olma özelliklerinden dolayı bu bağlayıcı sistemi seçilmiştir. Soğuk İzostatik Presleme yöntemiyle üretilen seramiklerde, tozları şekillendirmek için silikon kalıplar kullanılmıştır. Bor yağı katkılı su ortamında çalışılmıştır. Boş Kalıba (alçı kalıp) Döküm yöntemiyle slip döküm şartlarında sulu çamur hazırlanmıştır.

Basınçsız sıcak şekillendirme yöntemiyle şekillendirilen seramiklerde sinterleme işlemi, termal pirolizle numunelerde kalan bağlayıcının giderilmesinden sonra

kesintisiz olarak yapılmıştır. Hızlı ısıtma ve soğutma imkânlarına sahip Nabertherm marka fırında 2 °C/dak.'lık ısıtma hızında 1250 °C'de 2 saat tutularak bağlayıcısı tamamen giderilmiştir. Kuru presleme yöntemiyle üretilen seramikler, Soğuk izostatik presleme yöntemiyle üretilen seramikler ve boş kalıba döküm yöntemiyle üretilen seramikler de hazırlandıktan sonra aynı şartlarda nihai sinterleme yapılmıştır. Alümina plakalar üzerinde fırında 5 °C/dak.'lık bir ısıtma hızında 1300 - 1730 °C'ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1,3,5 saat süreyle tutularak farklı sıcaklık ve farklı zaman şartlarında sinterlenmiştir. Daha sonra numuneler 5 °C/dak soğutma hızıyla oda sıcaklığına soğutulmuştur. Sinterlenmiş seramiklerin bir kısmı, son olarak bir yaşlandırma ısı işlemine tabi tutulmuştur. Bu amaçla, oda sıcaklığında soğutulmuş seramikler 5 °C/dak.'lık bir ısıtma hızında 1420 °C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 4 saat tutularak ötektoid üstü yaşlandırma işlemine tabi tutulmuştur.

Daha sonra üretilen seramiklerin karakterizasyon testleri yapılmış ve sonuçlar ana hatlarıyla aşağıda verilmiştir.

1. Deneylerde kullanılan hammaddelerin termal analizleri sonucunda saf ZrO<sub>2</sub> tozundaki ağırlık kaybı sadece yapıdaki nemin giderilmesinden meydana gelmektedir. Mg(OH)<sub>2</sub> ve Ca(OH)<sub>2</sub> tozlarında bozunma reaksiyonları görülmüştür.
2. Seramikler basınçsız sıcak şekillendirme, kuru pres, döküm ve soğuk izostatik olmak üzere dört farklı yöntemle başarı ile üretilmiştir.
3. Basınçsız sıcak şekillendirme yöntemiyle başarılı bir şekilde numunelerin şekillendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Karışım hazırlamada en uygun akışkanlık ve kalıplanabilme özelliklerini, hacimce %60 oranında bağlayıcı içeren karışımın verdiği görülmüştür. Herhangi bir kalıplama problemi olmaksızın çok sayıda parça üretilmiştir. Şekillendirme esnasında karışım, kalıbı kolaylıkla doldurmuştur. Soğuma sonrası parçalar, kalıptan kolaylıkla çıkarılmıştır. Bu işlem esnasında, kalıp yüzeyine yapışma gibi bir problemle de karşılaşmamıştır. Kalıptan çıkarılmış parçaların, bir sonraki işlem olan bağlayıcı giderme için yeteri kadar mukavemetli oldukları ve deforme olmadan taşınabildikleri görülmüştür.
4. Sinterleme sıcaklığının ve zamanının artmasıyla m-ZrO<sub>2</sub> fazında bir azalma ve t-ZrO<sub>2</sub> ve c-ZrO<sub>2</sub> fazlarında bir artma görülmüştür. Yaşlandırma işlemide t-ZrO<sub>2</sub> ve c-ZrO<sub>2</sub> fazlarında yaklaşık hacimce %10 kadar bir artışa sebep olmuştur.
5. Bütün şekillendirme yöntemlerinde yapıdaki CaO miktarı arttıkça m-ZrO<sub>2</sub> fazı miktarında bir azalma görülmektedir. Buna karşılık doğal olarak diğer taraftan t, c -ZrO<sub>2</sub> fazlarının oluşturduğu miktar artmaktadır.
6. Sinterleme sonrası numunelerin renklerinde değişimler olmuştur. MgO ile stabilize edilen numunelerde seramik açık kahverengi renkte iken bileşime CaO girdikçe renk açılmış ve CaO ile stabilize edilen numunelerde fildişi rengi halini almıştır.

# **AN INVESTIGATION ON PHYSICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF CaO/MgO-STABILIZED ZIRCONIA CERAMICS FORMED WITH DIFFERENT METHODS**

## **SUMMARY**

Nowadays ceramic materials are attractive due to their high temperature and chemical resistance, high hardness, being lighter than metals (low specific weight), abundance and cheapness of the raw materials, resistance to erosion and wear, high oxidation resistance, low coefficient of friction and high compression strength.

Chemical resistance properties of the ceramics are generally good. They are not affected by acids (excluding HF), alkalis, bases and corrosion. From the point of physical properties, due to hardness, easy scratch and wear is not observed. (corundum, SiC, TiC, WC, synthetic diamond etc.). Their mechanical strengths are not high. Despite their high compression strengths, their tensile strengths are low. Easy fracture occurs upon tensile stress because of their brittleness. They are brittle against impact.

They generally exhibit electrical insulation properties. Thus they are used for high and low voltage isolators. They do not conduct electricity but rather react to the electrical field. Due to polarization in the effect of electrical field, many electrons can be stored on their surface. High dielectric properties ceramics are used in capacitor production. Besides, ceramics showing semi-conducting properties at high temperature such as  $ZrO_2$ , are used for electrical properties for instance, oxygen sensing applications.

Ceramic fabrication process is generally explained by preparing, homogeneous mixing, forming and sintering the powder.

The mixture, which is weighed, is homogenized by dry and wet ball-mixing grinding according to the raw material recipe. Thus, the best interaction between components can be supplied.

The general methods used for forming the ceramic powders are; dry or semi-dry pressing applied dry and cold isostatic pressing, concentrate suspension or slip casted tape and wet casting, plastic forming applied extrusion and injection moulding.

Simple-shaped parts are obtained by using powder or free granulated materials in dry pressing, which is a simple and cheap method. Forming by dry pressing requires some moisture. The materials, which are formed by cold isostatic pressing, are in the form of brittle granules. There is a direct relationship between applied hydrostatic pressure and density.

The material, which will be formed by wet-casting, is a fluid mud with low binding agent. Shrinkage at some rate is seen in materials formed with this method. Also small and complex parts are produced.

The material, formed in injection moulding, consists of granulated powder mixture and solid binding agents. By injection moulding, small and complex parts are produced. Pressureless hot forming method is based on mixturing the ceramic powders, prepared by different powder preparation methods, with proper binding systems and forming by hot-casting. Binding system consists of two components, a main binder and a surfactant. This method has a low cost and easier fabrication process than the other methods. But this methos has some disadvantages like binder usage and binder removal usage.

Sintering is the process of powders of the main phase turning into solid below melting temperature. Mainly it can be explained as pore removal from porous body and formation of strong bonding between grains. Usually a shrinkage occurs during sintering. Required driving force for sintering is the removal of surface energy. Important sintering parameters are grain size, viscosity and surface energy. Finer the grain size lesser the sintering time.

Raw materials, which are used for ceramic fabrication and production parameters, have many effects on the properties of final products. That is why production parameters are quite important.

Electrical properties of materials are related to electron structures and electron mobilities. Electron behaviours due to electrical field, magnetic field, electro-magnetic radiation and temperature effects cause electrical properties. The main parameters in this interaction are valence electrons. Electrons located at outer orbitals of materials are called valence electrons or free electrons. Good electrical conductivity of materials is due to valence electrons moving freely.

Potential difference applied to the material causes an electrical field in the material. Due to Coulomb forces formed by electrical field, long-order orientated movement of the electrons or ions through the material provides electrical conductivity.

Electrical conductivity is a flow of orientated movement of electrical charges. Electrical charges are made up of ions or electrons with changing mobilities according to the specific material. Electrical conductivity in oxide ceramic materials is explained by electronic or ionic conductivity. For ionic conductivity, negative or positive ions become charge carriers while electrons or electron holes become charge carriers for electronic conductivity.

The conductivity of metallic materials in an effect of electrical field are related to electrons. However, ions are limited because of crystal structure. Each positive ion (cation) is surrounded by negative ions (anions). Throughout the structure charge is balanced and all ions become stable. Before becoming stable, energy is required for the ions. Some solutions conduct electricity. In the solution, electricity is conducted by ions, instead of electrons. These type of solutions are called electrolyte or ionic solutions. In electrolytes, solute is present as dissociated (ionized) in ions (anions and

cations). In solutions ions move freely. The ions in the solution are surrounded by oppositely-charged ions and an ionic atmosphere is formed. Thus ion mobility is decreased and as concentration of the solution increases, mobility is further decreased.

High energy is required for ions in lattice to change into its new position. The thermal energy can be enough for ions to pass the energy barrier. With this thermal energy, the ions will travel freely in the gaps and substitutional fields. When the electrical field is applied, the ions are promoted to move in field direction.

Most of ceramic materials have high ionic conductivity. Zirconia based ceramics are used in temperatures over 600 °C.

Zirconia based ceramics have wide range of applications due to their superior properties shown below.

- (a) High melting temperature
- (b) Thermal shock resistance
- (c) Corrosion, erosion and wear resistance
- (d) High chemical resistance against acids, slags and glass
- (e) High fracture index
- (f) Ionic conductivity at high temperatures

Pure  $\text{ZrO}_2$  has three well-known crystal polymorphs. Monoclinic (m), tetragonal (t) and cubic (c). The type of the  $\text{ZrO}_2$  polymorph depends on temperature and pressure. At atmospheric pressure, m-phase is stable until 1170°C. At this temperature, m-phase transforms into t-phase and t-phase formed is stable until 2300°C. Between 2300°C and 2700°C,  $\text{ZrO}_2$  exhibits c-phase. Besides these three phases, at high temperatures, an orthorhombic (o) phase forms.

Cubic  $\text{ZrO}_2$ , is a stable phase between 2300-2700°C. The crystal form of this phase is similar to cubic  $\text{CaF}_2$ , when each  $\text{Zr}^{+2}$  atom is coordinated with 8 oxygen at the same distance. Transformation in t- $\text{ZrO}_2$  occurring as diffusionless and with lattice parameter changes less than atomic distance. For transformation from t- $\text{ZrO}_2$  to c- $\text{ZrO}_2$ , oxygen atoms must be arranged at a small distance along c-axis. These arrangements cause a decrease in c-axis. Since the lattice parameters of c- $\text{ZrO}_2$  and t- $\text{ZrO}_2$  phases are similar, quantitative analysis by XRD is difficult for the materials consisting of these two phases.

m- $\text{ZrO}_2$  transforms into t- $\text{ZrO}_2$  between 1170-2300°C upon heating. Transformation is reversible. For heating and cooling cycles, between initial and final transformation temperatures, differences are present until 300°C. t- $\text{ZrO}_2$  is defined as simply distorted  $\text{CaF}_2$ . Lattice parameters are defined for surface centered tetragonal symmetry. This phase has coordination with 8 oxygen.

Monoclinic  $\text{ZrO}_2$ , thermodynamically stable phase of  $\text{ZrO}_2$  from room temperature to 1170°C, is a form of baddeleyite mineral and consists of some amounts of  $\text{HfO}_2$ . m- $\text{ZrO}_2$  is a distortion of fluorite unit cell. Thus coordination number of  $\text{CaF}_2$  is 8 and that of m- $\text{ZrO}_2$  is 7. Another property of m- $\text{ZrO}_2$  polymorph is twinning behaviour. This behaviour is related to the amount of deformation by t-m phase transformation.

The initial powders used in partially stabilized  $\text{ZrO}_2$  production, are generally high pure  $\text{ZrO}_2$  and fine grained stabilizer oxides. The oxides used for stabilization are added to the system in carbonate form to supply homogenizing in high percentage. The main impurity in initial powders, especially in  $\text{ZrO}_2$  is  $\text{SiO}_2$ .  $\text{SiO}_2$  reacts with stabilizer and causes destabilization of c- $\text{ZrO}_2$  matrix. To compensate negative effects of  $\text{SiO}_2$ , various additives are employed. Three main steps of PSZ production are sintering, rapid cooling and aging.

MgO-partially stabilized  $\text{ZrO}_2$  is preferred with regards to  $\text{ZrO}_2$ -CaO binary systems, due to superior thermal and mechanical properties and well-known microstructure-property relationships. On the other hand, at high temperatures crystal defects of cubic  $\text{ZrO}_2$  phase are observed to be present in  $\text{ZrO}_2$ -MgO binary system. However, in  $\text{ZrO}_2$ -CaO binary system, crystal defects form at low temperature differences. The defect type in  $\text{ZrO}_2$ -CaO binary system is substitutional defect.

In the present study, the forming of  $\text{ZrO}_2$ -CaO-MgO based ceramics by hot pressureless forming, dry pressing, cold isostatic pressing and casting studies were done. Also production and characterization studies were done. The raw materials, which are used in ceramic production, are ceramic powders, polymeric materials, as binder and grinding materials.

In hot pressureless forming method, besides ceramic powders, two component binding system was preferred. Binding agent consists of paraffin by 95% wt. and oleic acid by 5% wt. Paraffin is the main binding component. Oleic acid was used for improving the wetting properties between powder and binding. Due to easy binder removal, low cost and easy abundance, sufficient strength at room temperature for preventing deformation of the parts, softening range (40–80°C) to prevent shrinkage upon cooling and low viscosity, present binding system was preferred. For cold isostatic pressing method, silicon moulds were used for shaping the ceramic powders. The media was boron oil added water. In casting method, slip casting was carried out with slurry preparation.

In ceramics formed with method of hot pressureless forming, after binder removal by thermal pyrolysis, sintering process was done continuously. Binder removal was done at 1250°C for 2 hours with Nabertherm furnace (enabling rapid heating and cooling rates) using 2°C/min. heating rate. Ceramics formed by dry pressing, cold isostatic pressing, casting methods were sintered at identical sintering conditions after preparation. Ceramics were sintered on alumina plates using 5°C/min. heating rate until 1300-1730°C and in this temperature the ceramic soaked for 1,3,5 hours and then were cooled to room temperature using 5 °C/min. cooling rate. Some of the sintered ceramics were finally subjected to aging heat treatment. For this purpose, ceramics cooled to room temperature were heated using 5 °C/min. heating rate at 1420°C and soaked for 4 hours and subjected to post-eutectoid aging treatment.

Later characterization tests of the fabricated ceramics were done and results were given briefly below.

1. As a result of thermal analysis of raw materials used for the experiments, weight loss in pure  $\text{ZrO}_2$  powder occurred due to moisture removal. The degradation reactions of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  were observed.
2. Ceramics were fabricated successfully by hot pressureless forming, dry pressing, casting and cold isostatic pressing methods.
3. Ceramics were formed successfully by hot pressureless forming method. Optimum viscosity and moulding properties were supplied by the mixture containing binding agent by 60 % vol. Many parts were fabricated without any moulding obstacles. During forming, mixture can easily occupy the moulds. After cooling, removal of the parts from the moulds was also done easily. During this method, adhesion to mould surface was not observed. The parts removed from the moulds were observed to have sufficient strength and did not show deformation for binder removal process.
4. As the sintering temperature and time increased, a decrease in m- $\text{ZrO}_2$  phase and an increase in t- $\text{ZrO}_2$  and c- $\text{ZrO}_2$  phases occurred. Aging process also caused an increase in t- $\text{ZrO}_2$  and c- $\text{ZrO}_2$  phases by approximately 10% vol.
5. For all forming methods, as the amount of CaO increased, the amount of m- $\text{ZrO}_2$  phase decreased. On the other hand, the amounts of t and c - $\text{ZrO}_2$  phases increased.
6. After sintering, color changes for ceramics were observed. Although light brown is observed in MgO stabilized ceramics, the color become lighter as the CaO has taken part in the component. Also, ivory color has been observed in CaO stabilized ceramics.

## 1. GİRİŞ

### 1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada ilk önce sırayla Seramikler konusuna girilecektir. Burada seramiklere genel bir bakıştan sonra seramik üretim prosesi anlatılacaktır. Seramik proseslerde hammadde hazırlama, şekillendirme ve sinterleme konularına girilecek ve şekillendirme yöntemlerinden basınçsız sıcak şekillendirme, slip döküm, soğuk izostatik pres ve kuru presle şekillendirmeye detaylı değinilecektir. Sonraki bölümde  $ZrO_2$  Esaslı Seramikler anlatılacaktır. Bu bölümün detayında da zirkonya seramikler, zirkonyanın fazları, toklaştırma, stabilize zirkonya üretimi ve özelliklerine değinildikten sonra literatür çalışmaları sonlandırılacaktır.

Daha sonra da deneysel çalışmalar ve karakterizasyon çalışmaları ile devam edecek olan tez çalışmaları deneysel sonuçların ve karakterizasyon testlerinin değerlendirilmesi ve bunun neticesi olarak da sonuç ve önerilerle sona erecektir.

Yüksek sıcaklık dayanımı, kimyasal kararlılığın yüksek olması, çok sert olmaları, metallerden hafif olmaları (özellik ağırlıkları düşük), hammaddenin bol ve ucuz olması, erozyon ve aşınmaya karşı dayanım, oksidasyon direncinin yüksek olması, sürtünme katsayısının düşük olması, basma kuvvetinin yüksek olması gibi özelliklerinden dolayı seramikler ilgiyi çekmektedir.

Seramiklerin üretim prosesini genel olarak tozların hazırlanması, homojen bir şekilde karıştırılması, şekillendirilmesi ve sinterlenmesi şeklinde ifade edebiliriz. Hammadde reçetesi doğrultusunda tartılıp harman haline getirilen karışım, bilyeli değirmende sulu veya susuz öğütmeye tabi tutulup homojen hale getirilir. Bileşenlerin birbirleriyle en iyi şekilde etkileşimi sağlanmış olur. Seramik tozların şekillendirilmesi için kullanılan genel yöntemler; kuru veya yarı kuru preslemenin uygulandığı kuru ve soğuk izostatik presleme, konsantre süspansiyon veya çamur

dökümünün uygulandığı şerit ve yaş döküm, plastik şekillendirmenin uygulandığı ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplamadır.

Basit ve ucuz bir yöntem olan kuru preslemede toz veya serbest haldeki granül malzemeler kullanılarak basit şekilli parçalar elde edilir. Kuru presle şekillendirmede bir miktar rutubete ihtiyaç vardır. Soğuk izostatik preslemede şekillendirilecek malzemeler kırılgan granüller halindedir. Uygulanan hidrostatik basınç ile yoğunluk arasında doğrusal bir ilişki vardır. Bu yöntem, büyük hacimli ve karmaşık şekilli parçaların şekillendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Yaş döküm yoluyla şekillendirilecek malzeme az bağlayıcı içeren akışkan bir çamurdur. Yaygın olarak kullanılan bu yöntemde alçı kalıplar kullanılır. Bu yöntem ile şekillendirilen parçalar belirli oranda çekme gösterir. Bu yöntemde ince karmaşık şekiller üretilir.

Enjeksiyon kalıplamada şekillendirilecek malzeme granüle edilmiş toz karışımı ve katı bağlayıcıdan ibarettir. Enjeksiyon kalıplama ile küçük, karmaşık şekiller elde edilir. Basıncsız sıcak şekillendirme yöntemi ise, çeşitli toz hazırlama yöntemleri ile hazırlanmış seramik tozlarının uygun bir bağlayıcı sistemiyle karıştırılarak sıcak olarak döküm yoluyla şekillendirilmesi esasına dayanır. Bağlayıcı sistemi temel bağlayıcı ve yüzey işlemci olmak üzere iki bileşenden oluşur. Diğer şekillendirme yöntemlerine nazaran daha düşük maliyetli ve daha kolay bir üretim prosesine sahiptir. Bu yöntemde bağlayıcı kullanılması ve bağlayıcı uzaklaştırma işleminin yapılması ise bazı yöntemlere göre bir dezavantajdır.

Sinterleme, tozları oluşturan temel fazın ergime sıcaklığının altında tozların katı bir maddeye dönüşümüdür. Temelde poroz bir yapıdan porların uzaklaştırılması ve aynı zamanda taneler arasında güçlü katı bir bağın oluşması olarak ta ifade edilebilir. Genelde bu esnada çekilme meydana gelir. Sinterleme için gerekli itici güç, yüzey enerjisinin giderilmesidir. Sinterleme de önemli parametreler; tane boyutu, viskozite ve yüzey enerjisi' dir. Tane boyutu ne kadar küçükse sinterleşme zamanı o kadar kısalmır. Üretilen seramiklerin yukarda saydığımız bütün kademelerinde uygulanan yöntem ve metotlar, seramiklerin özellikleri üzerinde çok etkilidirler.

Zirkonya esaslı seramikler aşağıda belirtilen birtakım üstün özelliklerinden dolayı birçok uygulama alanı bulmuştur.

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

Saf  $ZrO_2$ , üç adet iyi bilinen kristal yapıya sahiptir. Monoklinik (m), tetragonal (t) ve kübik (c).  $ZrO_2$  yapısında hangi polimorfun bulunacağı, sıcaklığa ve basınca bağlıdır. Atmosferik basınçta, m-faz 1170 °C'ye kadar kararlıdır. Bu sıcaklıkta m-faz, t-faza dönüşür ve oluşan t-faz, 2300 °C'ye kadar kararlıdır. 2300 °C'den ergime sıcaklığı olan 2700 °C'ye kadar ise  $ZrO_2$ , c-faz şeklinde bulunur. Bu üç faza ilaveten, yüksek sıcaklıklarda ortorombik (o) fazı da oluşmaktadır.

Kübik  $ZrO_2$ , 2300 °C'den ergime noktası 2700 °C' ye kadar kararlı olan bir fazdır. Bu fazın kristal yapısı, her bir  $Zr^{+2}$  atomuna eşit uzaklıktaki 8 oksijen ile koordine olan, kübik  $CaF_2$  kristal yapısına benzer. Dönüşüm, t-  $ZrO_2$ 'da hücrede bir atom mesafesinden daha az olan latis parametre değişiklikleriyle difüzyonsuz olarak gerçekleşir. t- $ZrO_2$ 'nın, c- $ZrO_2$  yapısına dönüşmesi için, c eksenini boyunca oksijen atomlarının küçük bir oranda yer değiştirmeleri gerekir. Bu yer değiştirmeler, c ekseninin uzunluğunda bir düşüşe yol açar. c- $ZrO_2$  fazın latis parametresi, t- $ZrO_2$  fazına yakın olduğundan; her iki fazı da içeren malzemelerde X-ışınları yoluyla kantitatif analiz yapmak zordur.

Tetragonal  $ZrO_2$  (t- $ZrO_2$ ) ısıtma esnasında m- $ZrO_2$ , 1170–2300 °C sıcaklık aralığında t- $ZrO_2$ 'ya dönüşür. Dönüşüm tersinirdir. Isıtma ile soğutma çevrimlerinde, dönüşümün başlangıç ve bitiş sıcaklıkları arasında 300 °C'ye kadar farklılıklar söz konusudur. t- $ZrO_2$  basit olarak, distore olmuş  $CaF_2$  yapısı şeklinde tanımlanır. Latis sabitleri, yüzey merkezli tetragonal simetride tanımlanmıştır. Bu faz, 8 oksijen ile koordineli yapıya sahiptir.

Monoklinik  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2$ 'nın termodinamik olarak oda sıcaklığından 1170 °C'ye kadar kararlı fazı olan m- $ZrO_2$ , doğal olarak oluşan badeleyit mineralinin yapısıdır ve belirli oranlarda  $HfO_2$  içerir. m- $ZrO_2$ , florit yapı birim hücresinin bir distorsiyonudur. Zira  $CaF_2$  yapısında 8'li olan koordinasyon, m- $ZrO_2$ 'da 7'lidir. m- $ZrO_2$

polimorfunun önemli bir özelliği de, ikizlenme davranışı göstermesidir. Bu davranış, t-m faz dönüşümünün meydana getirdiği şekil değişiminin miktarıyla ilgilidir.

Kısmen stabilize  $ZrO_2$  üretiminde kullanılan başlangıç tozları, genellikle yüksek saflıktaki  $ZrO_2$  ve ince boyutlu stabilleştirici oksitlerdir. Stabilizasyon için kullanılan oksitler sisteme, daha yüksek oranda homojenleşmeyi elde etmek amacıyla karbonatlar şeklinde ilave edilmektedir. Başlangıç tozlarındaki ve özellikle  $ZrO_2$ 'daki temel empürite,  $SiO_2$ 'dir.  $SiO_2$ , stabilleştirici ile reaksiyona girerek c- $ZrO_2$  matriksin destabilizasyonuna neden olmaktadır.  $SiO_2$ 'nin olumsuz etkilerini azaltmak için sisteme çeşitli ilaveler yapılmaktadır.. KSZ üretiminin üç temel aşaması, Sinterleme, Hızlı soğutma, Yaşlandırmadır.

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

Bu çalışmada,  $ZrO_2$ -CaO-MgO esaslı seramikler Basıncsız Sıcak Şekillendirme, Kuru Presleme, Soğuk İzostatik Presleme ve Boş Kalıba Döküm yöntemleriyle şekillendirilmesi, üretimi ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Seramiklerin üretiminde kullanılan hammaddeler, seramik tozları, bağlayıcı olarak kullanılan polimerik malzemeler ve ortam malzemeleridir.

Sinterlenmiş seramiklerin bir kısmı, son olarak bir yaşlandırma ısı işlemine tabi tutulmuştur. Bu amaçla, oda sıcaklığında soğutulmuş seramikler 5 °C/dak.'lık bir ısıtma hızında 1420 °C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 4 saat tutularak ötektoid üstü yaşlandırma işlemine tabi tutulmuştur.

## 2. SERAMİKLER

Günümüzde seramik malzemeler; Yüksek sıcaklık dayanımı, kimyasal kararlılığın yüksek olması, çok sert olmaları, metallere hafif olmaları (özgül ağırlıkları düşük), hammaddenin bol ve ucuz olması, erozyon ve aşınmaya karşı dayanım, oksidasyon direncinin yüksek olması, sürtünme katsayısının düşük olması, basma kuvvetinin yüksek olması gibi özelliklerinden dolayı ilgiyi çekmektedir.

Kimyasal dayanım özellikleri genelde iyidir. Asitlerden (HF hariç), alkalilerden, bazlardan ve korozyondan etkilenmezler. Fiziksel özellikleri incelendiğinde; sert malzemeler oldukları için kolay çizilme ve aşınmanın olmadığı görülür. Aşındırıcı amaçla üretilmiş seramikler diğer metal ve malzemeleri aşındırma ve kesmede kullanılacak kadar sert özelliğe sahiptirler (korund, SiC, TiC, WC, sentetik elmas vb.). Mekanik dayanıklılıkları fazla değildir. Basma mukavemeti yüksek olmakla beraber çekme mukavemeti düşüktür. Gevrek olduklarından çekme etkisinde kolay kırılır. Darbelere karşı kırılmalıdır.

Elektriksel açıdan genellikle yalıtkan özellik gösterirler. Bu özelliği nedeniyle alçak ve yüksek gerilim izolatörlerinde kullanılır. Buna karşın fırınlar için özel direnç malzemeleri olarak kullanılan iletken seramikler de vardır (SiC, MoSi<sub>2</sub> gibi). Elektriği iletmez fakat elektrik alanına tepki gösterirler. Elektriksel alan etkisinde oluşan kutuplaşma nedeni ile yüzeylerinde büyük ölçüde elektron depo edilebilir. Yüksek dielektrik özelliğe sahip seramikler kapasitör üretiminde kullanılır.

Özel olarak üretilen yüksek poroziteli seramikler ısı izolasyon malzemesi olarak kullanılır. Isıyı iyi iletmesi için üretilen seramikler, fırınlarda ve metal ergitme kaplarında kullanılmaktadır (SiC, grafit). Isıya dayanıklı malzemelerdir. Isıl şok dayanımı yüksektir. Soba, fırın, şömine, sanayi fırınlarında kullanılan tek malzeme seramiktir. Kuru, yarı yaş ve sulu olmak üzere çok çeşitli metotlar ile şekillenebilme özelliğine sahiptir.

## **2.1 Seramiklerin Üretimi**

### **2.1.1 Toz Hazırlama**

Hammadde reçetesi doğrultusunda tartılıp harman haline getirilen karışım, bilyeli değirmende sulu veya susuz öğütmeye tabi tutulup homojen hale getirilir. Bileşenlerin birbirleriyle en iyi şekilde etkileşimi sağlanmış olur. Öğütme, bilye yüzeylerine tanelerin çarpması ve bilye yüzeyi üzerinde kayması işlemidir. İyi bir öğütme için bilye boyutunun toz boyutuna oranının % 25 olması istenir. Değirmen hacminin % 50' si bilyedir. Kuru öğütmede toz, değirmen hacminin % 25' i, yaş öğütmede hacmin % 30-40' ıdır. Genellikle kullanılan bilye alümina esaslıdır. Ama en uygunu öğütülecek malzeme ile kullanılan bilyenin aynı malzemeden olmasıdır. Böylece karışımın kirliliği önlenmiş olur.

Bilyeli değirmende öğütme kademeleri; hafif öğütme sonucu aglomera ve agregaların kırılması, partiküllerin kırılması, oluşan ince tanelerin tekrar aglomerasyonu' dur. Partiküllerin kırılarak öğütülmeleri, partikül-bilye çarpışmalarının frekansı ve enerjisi ile partiküllerin kırılma direnci aracılığıyla kontrol edilir. Bilyeli değirmenler, yüksek kapasiteli öğütmelerde ve geniş tane boyut dağılımının tanelere minimum zarar verecek şekilde yapılmasının gerekli olduğu durumda kullanılır. Bununla birlikte titreşimli değirmenler, atritor ve sıvı enerji değirmenleri de öğütme için kullanılır. Titreşimli ve atritor değirmenler, dar tane boyut dağılımına sahip tozları hızlı şekilde öğütmek üzere kullanılır.

### **2.1.2 Şekillendirme**

Seramik tozların şekillendirilmesi için kullanılan genel yöntemler; kuru veya yarı kuru preslemenin uygulandığı kuru ve soğuk izostatik presleme, konsantre süspansiyon veya çamur dökümünün uygulandığı şerit ve yaş döküm, plastik şekillendirmenin uygulandığı ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplamadır.

Basit ve ucuz bir yöntem olan kuru preslemede toz veya serbest haldeki granül malzemeler kullanılarak basit şekilli parçalar elde edilir. Kuru presle şekillendirmede bir miktar rutubete ihtiyaç vardır [1,2]. Soğuk izostatik preslemede şekillendirilecek malzemeler kırılğan granüller halindedir. Uygulanan hidrostatik basınç ile yoğunluk arasında doğrusal bir ilişki vardır. Bu yöntem, büyük hacimli ve karmaşık şekilli

parçaların şekillendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kuru presleme, hızlı ve ucuz bir yöntem olup yüksek yoğunlukta ve kalitede ürün elde edilir[1,3].

Yaş döküm yoluyla şekillendirilecek malzeme az bağlayıcı içeren akışkan bir çamurdur. Yaygın olarak kullanılan bu yöntemde alçı kalıplar kullanılır. Bu yöntem ile şekillendirilen parçalar belirli oranda çekme gösterir. Bu yöntemde ince karmaşık şekiller üretilir. [4-6]. Şerit dökümde şekillendirilecek malzeme yüksek bağlayıcı içeren akışkan bir süspansiyondur. Bu yöntem ile ince ve plaka şekilli ürünler elde edilir [7,8].

Ekstrüzyon yolu ile şekillendirilecek malzeme yeterli plastisiteyi sağlayacak bağlayıcı ile karıştırılmış toz karışımıdır. Bu yöntemde rutubet en etkin parametre olarak göze çarpmaktadır. Bu yöntem düzgün kesitli tüp, çubuk gibi ürünlerin üretimi için uygundur [9,10]. Enjeksiyon kalıplamada şekillendirilecek malzeme granüle edilmiş toz karışımı ve katı bağlayıcıdan ibarettir. Enjeksiyon kalıplama ile küçük, karmaşık şekiller elde edilir[11].

Basıncsız sıcak şekillendirme yöntemi ise, çeşitli toz hazırlama yöntemleri ile hazırlanmış seramik tozlarının uygun bir bağlayıcı sistemiyle karıştırılarak sıcak olarak döküm yoluyla şekillendirilmesi esasına dayanır. Bağlayıcı sistemi temel bağlayıcı ve yüzey işlemci olmak üzere iki bileşenden oluşur. Diğer şekillendirme yöntemlerine nazaran daha düşük maliyetli ve daha kolay bir üretim prosesine sahiptir. Bu yöntemde bağlayıcı kullanılması ve bağlayıcı uzaklaştırma işleminin yapılması ise bazı yöntemlere göre bir dezavantajdır[12].

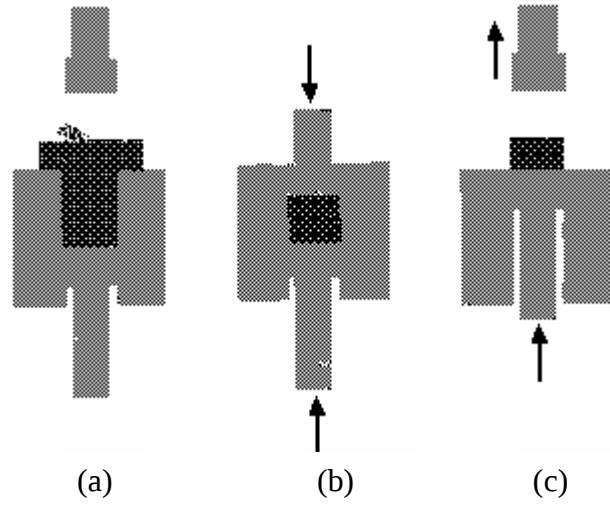
### **2.1.2.1 Kuru Yöntem ile Şekillendirme**

Basit ve ucuz bir yöntem olan kuru preslemede toz veya serbest haldeki granül malzemeler kullanılarak basit şekilli parçalar elde edilir. Kuru presle şekillendirmede bir miktar rutubete ihtiyaç vardır [1-3]

Toz haline getirilmiş bulunan toz halindeki hamur, çelik kalıplı hidrolik veya mekanik preslerde preslenerek şekillendirilebilir. Bu metotla yer ve duvar kaplama, elektro porselen, ufak boyutlarda kullanıma ve süs eşyası seramikleri üretilmektedir. Yer ve duvar kaplama seramiklerinde toz hamur %5-8 rutubetlendirilerek preslenirken, elektro porselen ve süs eşyası seramikleri %6-10 kadar katkı maddeleri

ile karıştırılarak preslenebilirler. İster mekanik, ister hidrolik, preslerde genellikle şekillendirme iki tabla arasında yapılır. Bunlar üst baskı ve alt doldurma tablalarıdır. Şekil 2.1’de toz presleme yöntemi şematik olarak gösterilmiştir [2].

Şekillendirme suyunun azlığı nedeni ile, kuru olarak şekillendirilmiş parçaların kuru küçülmeleri çok küçük olur. Bu da toplu küçülmeyi etkilediğinden, üretilen parçaların mümkün olduğu kadar istenen boyutlarda fırından çıkması sağlanır. Şekillendirme suyunun az olması, bazı kurutma avantajlarını da getirir. Kurutma süresi ve kurutma hatalarının çok az oluşu gibi [18].



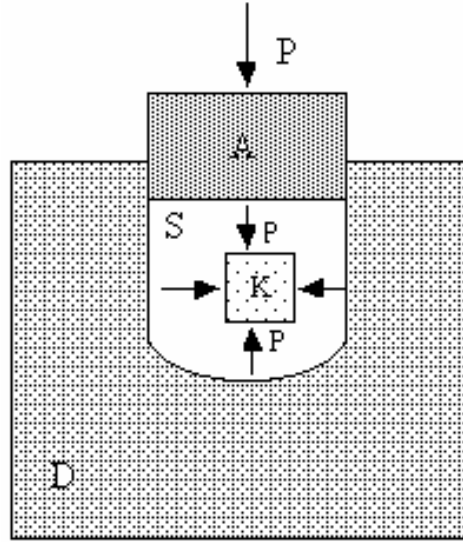
**Şekil 2.1 :** Toz presleme işlem kademeleri (a: Tozların kalıba yerleştirilmesi, b:Tozların sıkıştırılması, c:Şekillenmiş tozların kalıptan çıkarılması) [2]

#### 2.1.2.2 Soğuk izostatik presleme

Soğuk izostatik preslemede şekillendirilecek malzemeler kırılğan granüller halindedir. Uygulanan hidrostatik basınç ile yoğunluk arasında doğrusal bir ilişki vardır. Bu yöntem, büyük hacimli ve karmaşık şekilli parçaların şekillendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kuru presleme, hızlı ve ucuz bir yöntem olup yüksek yoğunlukta ve kalitede ürün elde edilir[3].

Sıvıların kendilerine yapılan basıncı, her tarafa aynı şekilde iletmesi prensibinden yararlanılarak geliştirilen bu preslerde üretilen basınç, çamurun her tarafına aynı eşit basıncı yaptığından, elde edilen ürün hatasız olur. Bu yöntemde toz malzemeler, kalıp olarak hizmet eden esnek bir elastik kap içersine yerleştirilir. Kalıp basınç kabının içindeki bir sıvı ortama daldırılır ve böylece sıvıya uygulanan yüksek basınç sıvı yardımıyla sıkıştırılarak tozlara iletilir. Daha sonra kalıp basınç kalıbından

ıkarılarak her bir parçanın kalıptan boşaltılması sağlanır. Sıvı ortam olarak su, yağ veya gaz kullanılabilir. Genellikle bu yöntem büyük hacimli parçaların yaygın Őekillerinin (kare, dikdörtgen, hegzagonal tüp veya çubukların) retilmesinde kullanılmaktadır. Bu yöntemde sürtünme olmadığından herhangi bir bağlayıcı veya yağlayıcı ilavesine de gerek yoktur. Şekil 2.2’de soğuk izostatik presleme yöntemiyle toz presleme Şematik olarak gösterilmiştir [3,18].



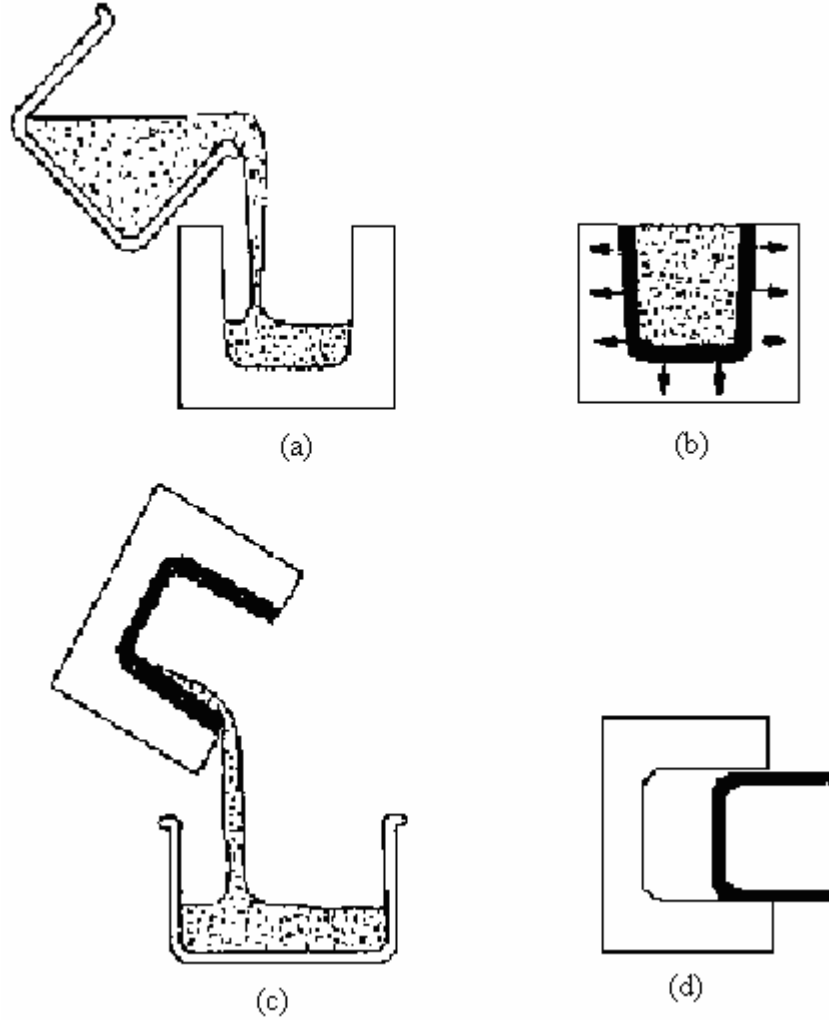
**Şekil 2.2 :** İzostatik pres rneği A: Piston S: Sıvı dolu bölme D: Dış kalıp P: Piston Basıncı K: Lastik mantolu içi kuru pres çamuru dolu parça [3,18].

#### 2.1.2.3 Yaş yöntem ile Şekillendirme

Yaş döküm yoluyla Şekillendirilecek malzeme az bağlayıcı içeren akışkan bir çamurdur. Yaygın olarak kullanılan bu yöntemde alçı kalıplar kullanılır. Bu yöntem ile Şekillendirilen parçalar belirli oranda çekme gösterir. Bu yöntemde ince karmaşık Şekiller retilir [4–6].

Yaş yöntem ile Şekillendirmede kalıp olarak, alçıdan yapılan tek veya çok parçalı alçı kalıplar kullanılır. Kalıp Şekline getirilmiş alçı maddesinin gözenekli oluşu nedeni ile, kalıpta oluşan su emme yeteneği, kalıbın içine dökülen döküm çamurunun suyunu emerek, Şekillendirme işlemini, herhangi bir yardımcı alet olmaksızın sürdürür. Kalıpta Şekillendirme için gerekli kalınlık sağlandığı zaman, kalıp içindeki çamur geri boşaltılır. Böylelikle kalınlık alma işlemi durmuş olur. Kalıp içinde henüz yaş ve belli bir yumuşaklığa sahip olan çamurun, kalıp tarafından sürekli suyu emildiğinden, Şekillendirilen parça bir süre sonra kalıptan alınacak kadar sertleşir [7,8].

Şekil 2.3’de yaş yöntem ile şekillendirme kademeleri şematik olarak gösterilmiştir. Şekilde; a: kalıbın içine çamurun doldurulması, b: Alçı kalıbın çamurdaki sıvıyı emmesi, c: çamurun fazlasının kalıptan alınması, d: şekillendirilmiş ürünün kalıptan çıkartılması aşamalarını göstermektedir.



**Şekil. 2.3 :** Yaş yöntem ile şekillendirme kademeleri [4,6]

#### 2.1.2.4 Enjeksiyon kalıplama yöntemi

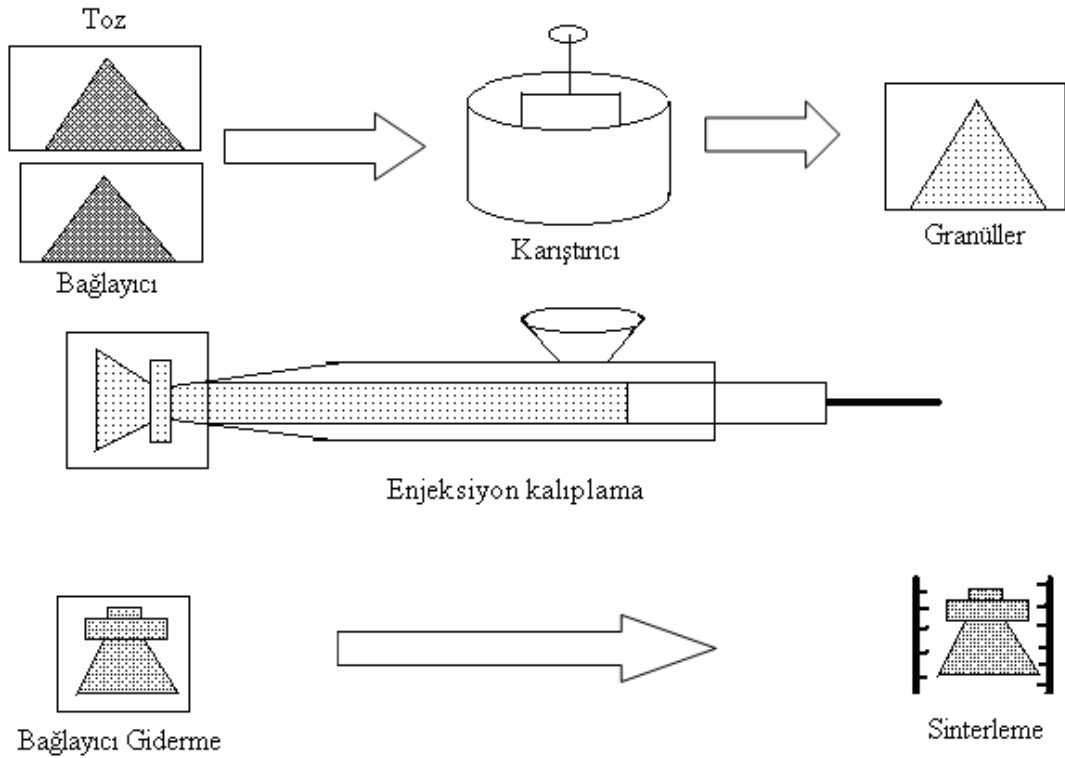
Enjeksiyon kalıplamada şekillendirilecek malzeme granüle edilmiş toz karışımı ve katı bağlayıcıdan ibarettir. Enjeksiyon kalıplama ile küçük, karmaşık şekiller elde edilir [11].

Seramik malzemelerde enjeksiyon kalıp ile şekillendirme işleminin temel prensibi, ergitilmiş termoplastik esaslı polimerik malzemeler içerisinde homojen şekilde dağıtılmış seramik partiküllerinin basınç altında istenen şekildeki kalıp boşluğu

içersine doldurulması ve doldurulduktan sonra soğumaya başlayarak dişi ve erkek tarafların oluşturduğu katılaştırılmış polimer-seramik karışımından polimerin kontrollü şartlar altında uzaklaştırılması ile sinterlemeye hazır, nihai şekilli parçalar elde edilmesidir [17].

Şekil 2.4’de enjeksiyon kalıplama prosesinin kademeleri şematik olarak gösterilmiştir. Enjeksiyon kalıplama yönteminin başlıca kademeleri şöyledir.

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



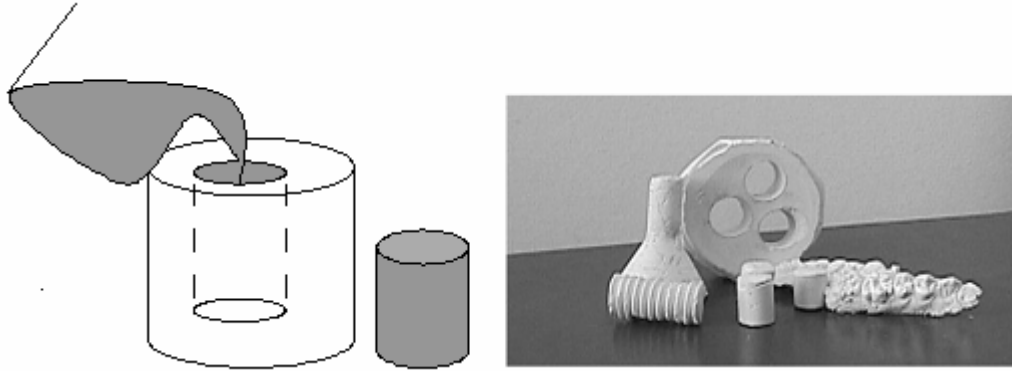
**Şekil 2.4 :** Enjeksiyon kalıplama prosesinin şematik gösterilişi [1]

Yöntemin dezavantajları olarak; şekillendirilmeyi sağlayan bağlayıcıların yapıdan uzaklaştırılması, kalıp ve makine maliyetlerinin çok yüksek olması, işlemin kontrolü için pahalı elektronik sistemlerin gerekliliği, bu sistemlerin çevre şartlarına olan hassaslığı ve tamirleri için uzman personel gerektirmeleri söylenebilir. Bu dezavantajların yanı sıra hızlı üretim kapasitelerine olan uygunluğu ve karışık şekilli

parçaların kolaylıkla üretilmesine olan yatkınlığı başlıca avantajları arasında sayılabilir[16].

#### 2.1.2.5 Basıncsız Sıcak Şekillendirme

Şekil 2.5’de gösterilen basıncsız sıcak şekillendirme yöntemi ise, çeşitli toz hazırlama yöntemleri ile hazırlanmış seramik tozlarının uygun bir bağlayıcı sistemiyle karıştırılarak sıcak olarak döküm yoluyla şekillendirilmesi esasına dayanır. Bağlayıcı sistemi temel bağlayıcı ve yüzey işlemci olmak üzere iki bileşenden oluşur. Diğer şekillendirme yöntemlerine nazaran daha düşük maliyetli ve daha kolay bir üretim prosesine sahiptir. Bu yöntemde bağlayıcı kullanılması ve bağlayıcı uzaklaştırma işleminin yapılması ise bazı yöntemlere göre bir dezavantajdır[12,19].



**Şekil 2.5 :** Basıncsız sıcak şekillendirme yöntemi ve bu yöntemle şekillendirilmiş parçalar.

#### 2.1.3 Kurutma

Kurutma, poroz bir malzemeden sıvının buharlaştırılarak uzaklaştırılmasıdır. Proses sıvılarının buharlaştırılması enerji yoğun olduğu için, kurutma verimi önemli bir faktördür. Aynı zamanda, değişken büzülme ve buharlaşmadan dolayı gaz basıncı üründe hatalara yol açabileceğinden kurutma çok dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir.

Yaş granüler malzemenin sabit bir ortam içinde (nem miktarı ve sıcaklık sabit) kuruması iki ya da üç kademe meydana gelir. İlk kademe buharlaşma oranı sabittir. Ancak kurutmanın ileri aşamasında yani su uzaklaştıkça belli bir noktadan sonra kurutma oranı düşer ve buharlaşmanın sonuna kadar da düşmeye devam eder.

Taneler arası su uzaklaştıkça, taneler birbirine daha çok yaklaştığı için boyutsal büzülme görülür. Büzülme miktarı, az sıvı içeren parça üretilerek azaltılabilir [8].

#### **2.1.4 Pişirme (Sinterleme)**

Sinterleme, tozları oluşturan temel fazın ergime sıcaklığının altında tozların katı bir maddeye dönüşümüdür. Temelde poroz bir yapıdan porların uzaklaştırılması ve aynı zamanda taneler arasında güçlü katı bir bağın oluşması olarak ta ifade edilebilir. Genelde bu esnada çekilme meydana gelir. Sinterleme için gerekli itici güç, yüzey enerjisinin giderilmesidir. Sinterleme de önemli parametreler; tane boyutu, viskozite ve yüzey enerjisi' dir. Tane boyutu ne kadar küçükse sinterleşme zamanı o kadar kısalmır [8].

### **2.2 Seramiklerin İletkenlik Özellikleri**

#### **2.2.1 Malzemelerin elektriksel özellikleri**

Malzemelerin elektriksel özellikleri elektron yapıları ve elektronların hareketleri ile ilgilidir. Elektriksel alan, manyetik alan, elektro manyetik radyasyon ve sıcaklık etkisinde elektronların gösterecekleri davranışlar elektriksel özellikleri oluşturur. Bu etkileşimde en önemli etken valans elektronlarıdır. Malzemenin en dış yörüngesinde yerleşmiş elektronlara valans elektronları veya serbest elektronlar denir. Malzemelerin elektrik iletkenliğinin iyi olması valans elektronlarının serbestçe hareket edebilmesindendir.

Malzemenin iki ucuna uygulanan potansiyel farkı malzeme içersinde bir elektriksel alan meydana getirir. Bu elektriksel alanın oluşturduğu Coulomb kuvvetlerinin etkisiyle, elektronların veya iyonların malzeme içindeki uzun mesafeli yönlenmiş hareketi elektriksel iletkenliği sağlar.

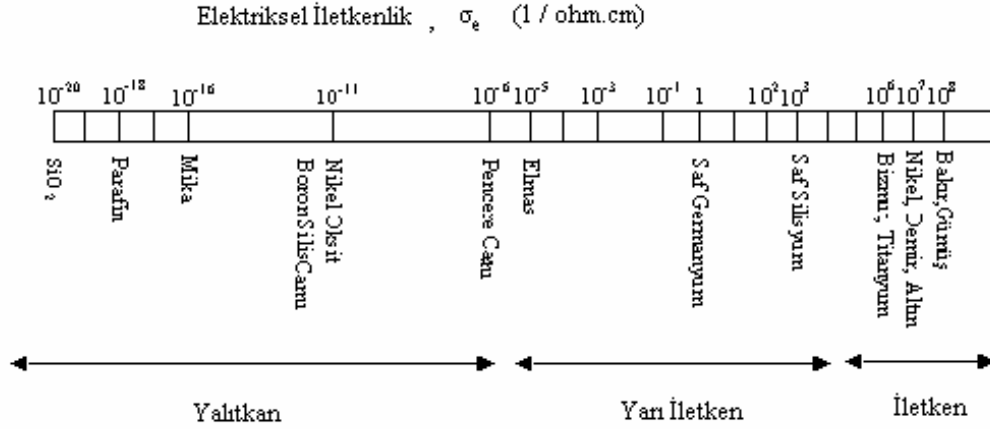
Boyut  $L$  (cm) ve kesiti  $A$  (cm<sup>2</sup>) olan bir iletkenin  $V$  (volt) gerilimi etkisinde geçen  $I$  akımı (Amper) gerilim ile orantılıdır.

$$V = I R \quad (2.1)$$



### 2.2.2 Seramik Malzemelerde Elektrik İletkenlik Mekanizmaları

Elektrik iletkenliği, elektrik yüklerinin yönlenmiş bir akışıdır. Elektrik yükleri, malzemeye göre hareket kabiliyeti değişen iyon ve elektronlardan oluşur. Şekil 2.7'deki gibi malzemeleri, elektriksel iletkenliklerine göre sınıflandırabiliriz.



Şekil 2.7 : Elektriksel iletkenliklerine göre malzemelerin sınıflandırılması

Genel ifade ile oksit seramik malzemelerde elektronik iletkenliği ile veya iyon iletkenliği ile açıklanır. İyon iletkenliğinde negatif veya pozitif iyonlar taşıyıcı olurken elektronik iletkenliğinde elektron veya elektron boşlukları taşıyıcı olur.

Oksit seramik malzemelerin elektriksel iletkenliği elektronik iletkenlik ( $\sigma_e$ ) ile iyonik iletkenliğin ( $\sigma_{iyon}$ ) toplamı olarak ifade edilir.

$$\sigma = \sigma_{iyon} + \sigma_{el} = \sigma_{iyon} + \sigma_e + \sigma_p \quad (2.5)$$

$$\sigma_{iyon} = \eta_{iyon} Z e \mu_{iyon} \quad (2.6)$$

$$\sigma_e = \eta_e Z e \mu_e \quad (2.7)$$

$$\sigma_p = \eta_p Z e \mu_p \quad (2.8)$$

$$\sigma = \eta_{iyon} Z e \mu_{iyon} + \eta_e Z e \mu_e + \eta_p Z e \mu_p \quad (2.9)$$

şeklinde gösterilen eşitlik, oksit seramik malzemelerin iyonik ve elektronik iletkenliklerinin tanımlanmasını mümkün kılmaktadır. (2.6) eşitliğinin soldan ilk terimi baskın ve diğer terimlerin ihmal edildiği durumda, malzeme iyonik iletken olarak adlandırılır. Aynı eşitliğin ortasındaki terim baskın olduğu durumda malzeme n-tipi yarı iletken olurken; son terimin baskın olduğu durumda ise malzeme p-tipi yarı iletkenidir. Bu eşitlik yardımıyla: oksit malzemelerin iletkenliğinin sıcaklıkla, oksijen basıncıyla ve oksitlerin kimyasal bileşimiyle değişimini tespit etmek mümkündür. Zira yük taşıyıcıların mobilitesi ve konsantrasyonu, sıcaklığa ve oksijen basıncına bağlı olduğu için oksit malzemenin iletkenliği, bu değişkenlerin bir fonksiyonu olarak açıklanabilir.

### **2.2.3 Elektronik İletkenlik**

#### **2.2.3.1 Elektron iletkenliği**

Bir atomun çekirdeğine bağlı bir elektron ancak kesin bir şekilde belirlenmiş enerji düzeyleri içinde bulunur. Bir elektron enerjisini değiştirmek için bir düzeyden diğer düzeye sıçramak zorundadır. Bu süreç içinde bir elektro manyetik radyasyon fotonu yayar veya emer. Elektronların enerji düzeyleri için ileri sürülen elektron teorileri;

Ø Elektron gaz teorisi

Ø Serbest elektron teorisi

Ø Elektron bant teorisi

Bu teoriler iki veya daha çok atomlu moleküllerin veya katıların elektrik özelliğinin açıklanmasında önemli rol oynarlar. Bu bakımdan kısaca bu teorilerden bahsetmek yararlı olacaktır.

Oksit seramik malzemelerdeki elektronik iletkenlik (2.2) eşitliğinde olduğu gibi elektron iletkenliği ( $\sigma_e$ ) ve boşluk iletkenliği ( $\sigma_p$ ) toplam olarak ifade edilir.

İçteki elektronlara çekirdek elektronları, dıştaki düzeylerde bulunan elektronlar bağ oluşturmaya katıldıklarından valans elektronları adını alır.

Elektron gaz modeli; elektron gaz modeline göre bir iletkenin içerisindeki valans elektronlar tıpkı bir kab içerisindeki gaz atomları gibi davranırlar. Diğer bir ifadeyle,

elektronlar katı içerisinde hareket ederler ve bu hareketleri süresinde birbirleriyle çarpışırlar. Elektron gaz modelinden saptanan husus sadece elektronların herhangi bir voltaj uygulanması öncesi çok yüksek hızda hareket ettikleridir. Ancak elektronların, voltaj uygulanması durumunda hızlarında çok az da olsa bir değişme meydana gelmekte ve elektronlar yavaşça belli bir yönde toplanarak akmaktadırlar. İşte belli yönlerde akan elektronlar elektrik akımını oluşturmaktadırlar.

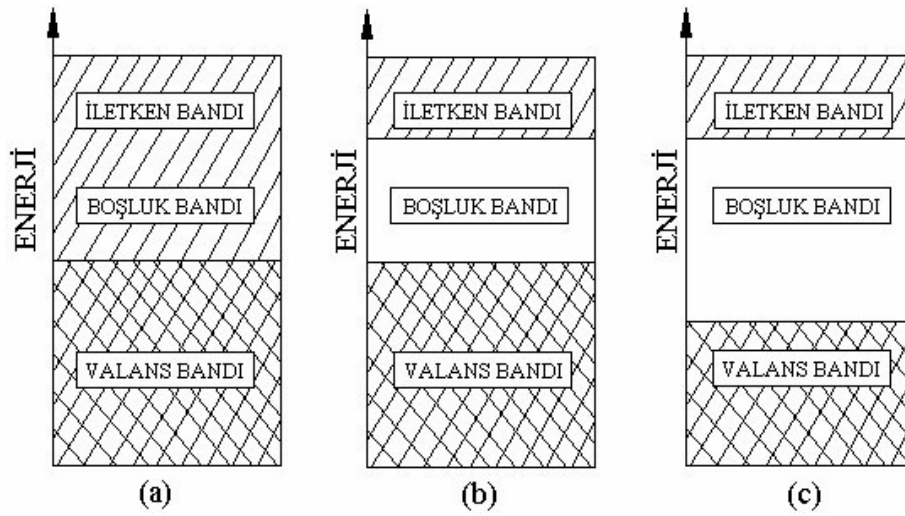
Serbest elektron teorisi; serbest elektron teorisi ilk defa 1928'de Sammerfeld tarafından ortaya atılmıştır. Metal katı içerisinde bulunan valans elektronların serbest olduğu varsayımına dayanır. Kuantum mekanik modeli olan bu modele elektronların hareketi bir dalga fonksiyonu olarak tanımlanır. Serbest elektron modeli, valans elektronların katı dışında değil, aynı zamanda katı içerisinde herhangi bir yere hareket edebileceği varsayımına dayanır. Kuantum mekaniğinde atomlar veya elektronlar üzerindeki kuvveti veya baskıyı enerji açısından tartışmak çok faydalıdır. Kuantum mekaniğinde elektronlar (veya atomlar) dalga fonksiyonuyla ve enerjiyle karakterize edilirler. Elektronlar eğer dış elektrik alan veya kuvvete reaksiyon göstererek hızlarını arttırsalarsa, enerjide artmış olur. Kuantum mekaniğinde bu durum (elektronun enerjisinin artması) katı içerisinde elektronun hareket edebileceği boş bir enerji seviyesinin mevcut olduğunu ifade eder. Elektronun bulunduğu enerji seviyesinden, bir üst enerji seviyesine sıçraması (hareketi) ise ancak katıya uygulanan dış elektrik alandan veya kuvvet absorbladığı enerjiyle gerçekleşebilir. Elektrik alanın şiddetine bağlı olarak eğer elektron bu sıçrama olayına devam edebiliyorsa bu birçok boş enerji seviyelerinin mevcut olduğunu gösterir.

Elektron bant teorisi; elektronların katı içerisinde belli enerji seviyelerinde bulundukları ve seviyelerini değiştirme suretiyle iletkenlik sağlar. Bu teori elektron bant teorisi olarak adlandırılır. Bir katı içerisindeki elektronların oda sıcaklığındaki termal enerjinin 0,04 eV olduğu bilinmektedir. Eğer elektron seviyeleri bu değer kadar farkla birbirlerinden ayrılmışlarsa, elektronların bir seviyeden diğerine rasgele atlayabilecekleri beklenebilir. Elektronların enerji aralığından sıçrayarak atlamaları termal enerjilerine bağlanır.

0 °K'de bir metalin elektronlarını bulunduran en yüksek enerji bandında ki en yüksek doldurulmuş seviyesinin enerjisine Fermi düzeyi veya Fermi enerjisi ( $E_F$ ) denir.  $E_F$ 'nin büyüklüğü katıdaki birim hacmine düşen elektron sayısına bağlıdır. Ve bu

bantlara kaç tane elektronun gitmek zorunda olduğunu belirler. Dolayısıyla, bir elektrona  $E_F$ 'nin üzerine gelecek şekilde yeterli enerji verilmezse enerji düzeyini değiştiremez. Bazı malzemelerde (metallerde), valans bantı bulunur; fakat dağa yüksek boş bantla ast üste gelir. Bu tür metallerde Fermi düzeyine yakın elektronlar fazla bant boş düzeyler sağladığından hareket etmekte serbesttirler.

Valans bandının tamamen dolu ve bir üsteki bandının tamamen boş olduğu ve bantların üst üste gelmediği var sayılsın. Elektronlar yüksek banttaki boş düzeylere ulaşmadıkları sürece uygulanan bir elektrik alanına karşılık veremezler. Bunu yapmak için bantların arasındaki aralığı atlamaları gerekir. Eğer aralık birkaç elektron volt genişliğinde ise, elektronları boş yüksek banda getirmek için çok yüksek elektriksel alana gerek vardır. Bu durumda serbest elektronsuz yalıtkan bir malzeme elde edilir. Eğer enerji aralığı yeterli derecede küçük ise, ısı enerjisinin yüksek sıcaklık etkisi ile boş yüksek bantta birkaç elektron gönderebilir ve dolayısıyla valans bantında birkaç boş düzey meydana gelebilir. Yukarıda açıklanan üç duruma ait basit bant şemaları Şekil 2.8'de gösterilmiştir.



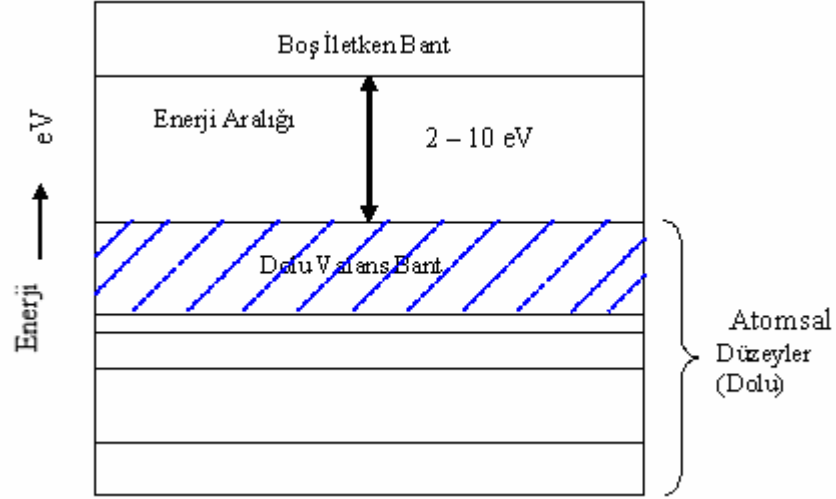
**Şekil 2.8 :** İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri a) İletken, b) Yarı iletken, c) Yalıtkan

### 2.2.3.2 Boşluk iletkenliği

Şekil 2.8'de görüldüğü gibi eğer enerji aralığı yeteri kadar dar ise, çok sayıda elektron dolu valans bandından iletken banda geçirilebilir. Bu tür malzemenin

elektiriksel iletkenliği bir yalıtkan ile bir iletkenin arasında yer alır. İletken banda geçen her elektron arkasında valans bandında boğ bir düzey veya boğluk bırakır.

Elektron boğluğu da hareket etmekte serbesttir. Gerđekte eksi ylık bulunmasına rağmen artı ylık taşıyıcısı olarak rol oynar. Bir boğluğu hareketi bir elektronun sola doğru hareketine eğdeğerdir. Bir elektrik alan uygulandığında, elektronlar bir yönde, boğluklar ise zıt yönde hareket ederler.



**Şekil 2.9 :** Elektronların enerji bant şeması

### 2.2.3.3 İyonik iletkenlik

Her ne kadar bant modeli iyon sal katılara da uygulanıyorsa da bunların iletken bandında düzeyleri dolduran elektronların sayısı küçüktür ve akım akıyorsa bunun elektronlardan ziyade iyonların yayılma yoluyla hareketinden ileri gelmesi daha olasıdır. İyon sal kafes köşeleri bulunmadığı takdirde iyonların yayını mı olanaksızdır. İyon sal iletkenlik göz önüne alınan iyonun yayınma katsayısından, aşığıdaki şekilde bir iyon sal iletkenlik denkle mi kullanılarak hesaplanabilir. Burada Q yayınma aktivasyon enerjisi ve N hacim başına bir tür işare tli iyon sal kafes köşelerinin yoğunluğudur.

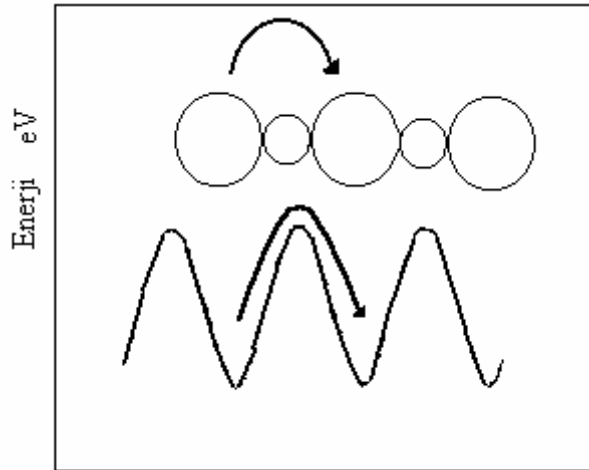
$$s_i = Ne^2 \frac{D}{kT} = \frac{Ne^2}{kT} \cdot D_0 e^{-\frac{Q}{kT}} \quad (2.10)$$

## 2.2.4 İyonik İletkenlik

### 2.2.4.1 İyon iletkenliği mekanizması

Elektrik alan etkisi altındaki metallik malzemelerin iletkenliği elektronlarla ilişkilidir. Fakat iyonlar, kristal yapıdan dolayı sınırlıdır. Her pozitif iyon (Katyon), negatif iyon (Anyon) tarafından çevrilidir. Baştanbaşa yük dengelenir ve bütün iyonlar kararlı olur. İyonlar kararlı olmadan önce enerjiye ihtiyaç vardır. Şekil 2.10'daki gibi enerji bariyerini geçmesi gerekir. Bazı çözeltiler elektriği iletirler. Çözeltide elektrik elektronlarla değil, iyonlarla iletilir. Bu tür çözeltilere elektrolit veya iyonik çözelti adı verilir. Elektrolitlerde çözünen madde iyonlar (anyon ve katyonlar) olarak ayrılmış (iyonlaşmış) halde bulunur. Çözeltide iyonlar serbestçe hareket eder. Çözeltideki iyonların çevresi ters yüklü iyonlarla çevrilerek bir iyon atmosferi oluşur. Bunun sonucunda iyonun hareket etmesi güçleşir ve çözelti konsantrasyonu arttıkça, güçlük artar.

Latis içindeki iyonun yeni pozisyonuna geçebilmesi için yüksek enerjiye ihtiyaç vardır. Sıcaklığın arttırılması gibi, iyonun bu enerji bariyerini geçmesi için termal enerji yeterli olacaktır. Bu termal enerji ile iyon boşluk içinde veya arayer alanlarda rasgele gezinecektir. Elektrik alan uygulandığında; iyon, alan yönünde hareketine teşvik edilir.



Şekil 2.10 : Enerji bariyeri

#### 2.2.4.2 Seramik Malzemelerde İyon İletkenliği

Çoğu seramik malzemelerin iyon iletkenliği yüksektir. Aşağıda yüksek iyon iletkenliğine sahip seramik malzemelerinin grupları verilmiştir.

1. Alkali halidlerde ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{AgCl}$  vb.) elektrik iletkenliği %100 iyoniktir. Taşıyıcılar ise pozitif iyonlardır.
2. Flourit yapısındaki ( $\text{BaF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$ , %7  $\text{CaO}$  ile stabilize edilmiş  $\text{Zr}$ ) malzemelerin elektrik iletkenliği %100 iyoniktir. Taşıyıcılar negatif iyonlardır.
3. Beta- Alüminanın ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ) elektrik iletkenliği %100 iyoniktir. Taşıyıcılar sodyum iyonlarıdır.
4.  $\text{FeO}$ ,  $\text{ReO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}$ ,  $\text{TiO}$ 'nun elektrik iletkenliği %100 elektrondur. Taşıyıcılar elektron ve elektron boşluklarıdır.
5.  $\text{ZrO}_2$ 'te  $\text{CeO}$  ilavesinin elektrik iletkenliği iyonik ve elektronik iletkenliktir.
6. Bazı camlar iyonik iletkenliktir. Na içeren camlarda sodyum iyonları taşıyıcı olur.
7. Bazı camlar multivalent geçişli metal iyonları ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$  veya  $\text{V}$ ) içerenler elektronik iletkenliktir.
8. Zirkon esaslı kompozisyonlarda  $600^\circ\text{C}$  üzerindeki sıcaklık uygulamalarında tercih edilir. Zirkonya esaslı seramikler özellikle yitriya ile stabilize edilmiş zirkonyalar iyonik iletken malzemelerdir. Zirkonyanın stabilizörleri iletkenlik üzerinde etkilidir [26,27].

### 3. ZrO<sub>2</sub> ESASLI SERAMİKLER

#### 3.1 Giriş

Zirkonya, Alman kimyacı M. H. Klaproth tarafından 1789'da, Sri Lanka'da bir oksit üretmek için zirkon taşlarını alkaliler ile reaksiyona soktuğu çalışmasında keşfetmiştir. Zirkonyum elementi periyodik tabloda 4. grupta Titanyum ve Hafniyum metalleri arasında yer alır. HfO<sub>2</sub> ile ZrO<sub>2</sub>'nin kristal yapıları çok benzerdir. Hafniyum, 1923'de D. Coster ve G. C. de Hevesey' in zirkonya mineralinin spektroskopik çalışması sırasında saptanmıştır. X-Ray ile saptanmış ilk mineraldir. Yapıda HfO<sub>2</sub>'in bulunması, ZrO<sub>2</sub>'nin özelliklerinde herhangi bir değişikliğe yol açmaz. Zirkonya, yerkabuğunda % 0.028 oranında bulunur. İki önemli kaynağı vardır; zirkon kumu (ZrO-SiO<sub>2</sub>) ve baddeleyit (ZrO<sub>2</sub>). Hafniyum, doğal kaynakların tümünde genellikle zirkonyumun % 1.5-3' ü ağırlığındadır [28].

Ülkemizde bugüne kadar zirkonya kaynakları hakkında yaygın ve ayrıntılı incelemeler yapılmamıştır. Ancak bazı yöre kumlarının ağır mineral bakımından değerlendirilmesi ile ilgili çalışmalarda, İstanbul Şile civarında, Çanakkale'de ve Menderes masifinde Zirkon kaynaklarına rastlanmıştır [29].

**Tablo 3.1:** ZrO<sub>2</sub> ve HfO<sub>2</sub> içeren mineraller (% ağırlıkça) [29]

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

Zirkonya içeren seramiklerin İleri-Teknoloji malzemeleri olarak kabul edilmelerinin nedeni aşağıda belirtilen özelliklerden kaynaklanır [30].

- g) Ergime sıcaklığın yüksek olması
- h) Termal şoka dayanıklı olması
- i) Korozyon, erozyon ve aşınmaya karşı dayanıklı olması
- j) Asidik kimyasal maddelere, curufa ve cam' a karşı direncinin yüksek olması
- k) Kırılma indisinin yüksek olması
- l) Yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenliğe sahip olması

### 3.2 Zirkonya' nın Kullanım Alanları

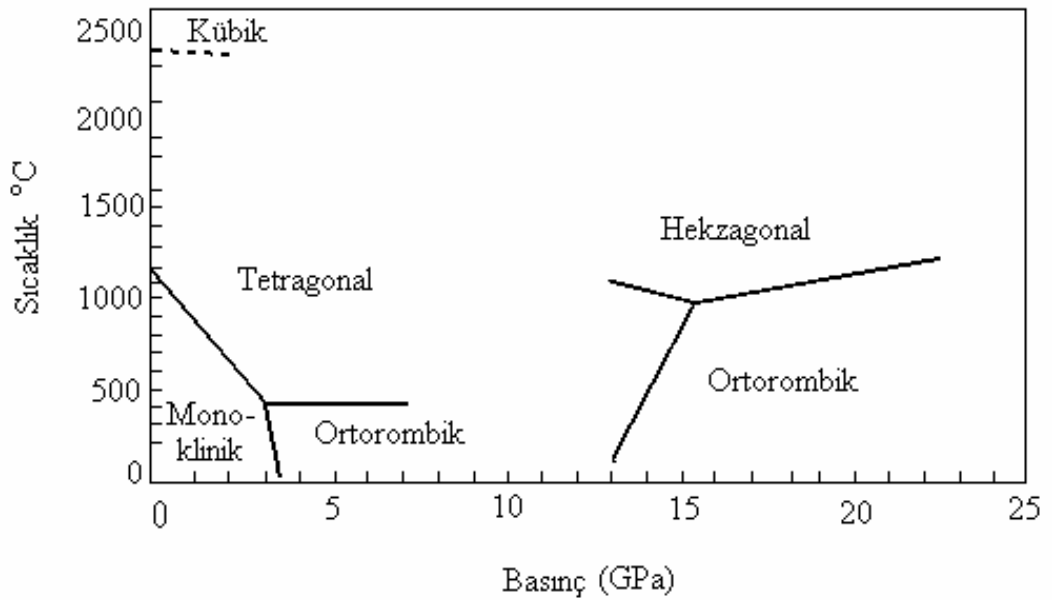
Zirkonya, telsiz lambalarında, elektrotlarda, aydınlatma fişeklerinde, kesici aletler yapımında çelik endüstrisinde kullanılır. Aşınmaya dayanımı, yüksek erime noktası ve az da olsa ağır nötronları absorbe etme kabiliyeti nedeniyle  $ZrO_2$ , nükleer reaktör tasarımlarında aranılan bir materyal durumundadır.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

$ZrO_2$ , kimyasalları yapıştırıcılarda, terletmeyen maddelerde, sulu polimerlerde, katalizör olarak, seramik boyasında, elektro ve mühendislik seramiklerinde, optik camları parlatmada, deri tabaklamada, kurutucu ve pas önleyici olarak boyalarda, kağıt ve foto grafik jelatin sertleştiricisi olarak, refrakterlerde, sabun ve diş macunlarında, sentetik kıymetli taş yapımında, tekstil sanayinde su alıcı olarak, fotoğraf makinesi flaş lambalarında ve koruyucu titan kaplama olarak kullanılır [31].

Bütün bu uygulamalarda  $ZrO_2$  kullanımı, 1975 yılında Garvie, Hannink ve Pascoe''in  $ZrO_2$ 'da dönüşüm toklaşmasını (seramik çelik) keşfetmeleriyle ivme kazanmıştır. Zira ileri mühendislik uygulamalarında  $ZrO_2$  kullanımını sınırlayan temel etken,  $ZrO_2$ 'nın düşük tokluğu. Dönüşüm toklaşmasıyla tokluk özelliğinin artırılması,  $ZrO_2$ 'ya olan ilgiyi artırmıştır [28].

### 3.3 ZrO<sub>2</sub> 'nın Kristal Kimyası

Saf ZrO<sub>2</sub>, üç adet iyi bilinen kristal yapıya sahiptir. Monoklinik (m), tetragonal (t) ve kübik (c). Bu üç polimorf hemen hemen aynı kristal yapıya ve benzer kimyasal bileşimlere sahiptir. ZrO<sub>2</sub> yapısında hangi polimorfun bulunacağı, sıcaklığa ve basınca bağlıdır. Şekil 3.1'de saf ZrO<sub>2</sub>'nin sıcaklık basınç faz diyagramı verilmiştir. Atmosferik basınçta, m-faz 1170 °C'ye kadar kararlıdır. Bu sıcaklıkta m-faz, t-faza dönüşür ve oluşan t-faz, 2370 °C'ye kadar kararlıdır. 2370 °C'den ergime sıcaklığı olan 2680 °C'ye kadar ise ZrO<sub>2</sub>, c-faz şeklinde bulunur. Bu üç faza ilaveten, yüksek sıcaklıklarda ortorombik (o) fazı da oluşmaktadır [32].

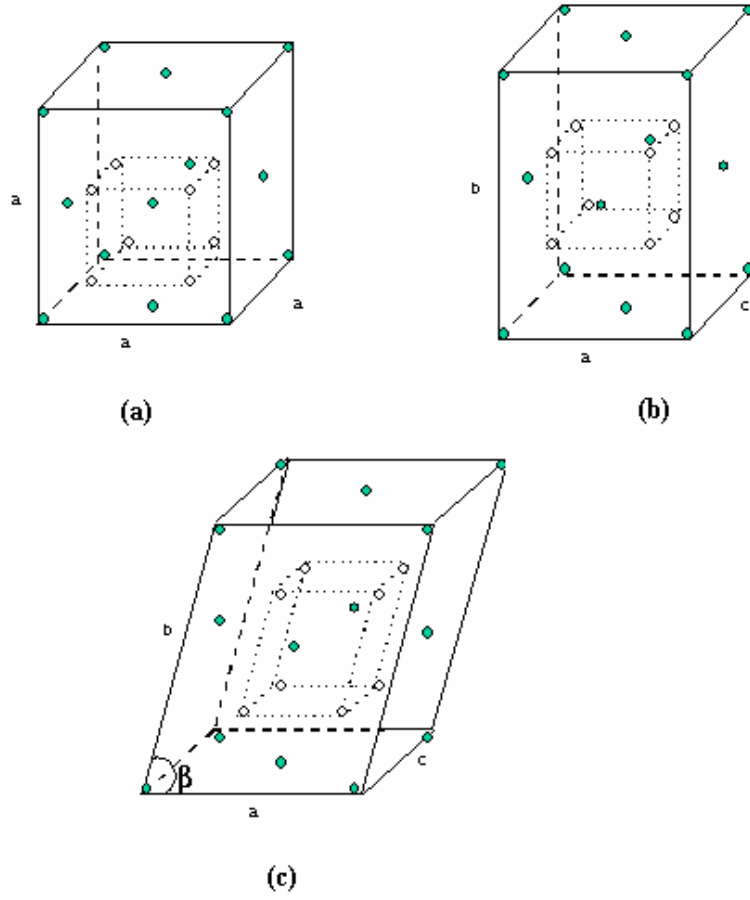


**Şekil 3.1 :** Saf ZrO<sub>2</sub>'nin sıcaklık basınç faz diyagramı [32]

ZrO<sub>2</sub> polimorfları, Şekil 3.2'de verildiği gibi kübik florit tipi yapı (CaF<sub>2</sub>) referans alınarak açıklanmaktadır. m-ZrO<sub>2</sub> ve t- ZrO<sub>2</sub>, florit yapısının distorsiyonları olarak düşünülmektedir. Tablo 3.2'de bu polimorflara ait latis parametreleri verilmiştir [33].

**Tablo 3.2:** ZrO<sub>2</sub> polimorfların latis parametreleri [33]

| Polimorf   | a(A°)  | b(A°)  | c(A°)  | $\beta^0$ | Yoğ.(g/c <sup>3</sup> ) |
|------------|--------|--------|--------|-----------|-------------------------|
| Kübik      | 5,117  | 5,117  | 5,117  | 90        | 6,090                   |
| Tetragonal | 5,074  | 5,074  | 5,188  | 90        | 6,100                   |
| Monoklinik | 5,1507 | 5,2028 | 5,3156 | 99,194    | 5,830                   |



**Şekil 3.2 :** a) k-ZrO<sub>2</sub> fazının kristal yapısının şematik gösterilişi, b) t-ZrO<sub>2</sub> fazının kristal yapısının şematik gösterilişi, c) m-ZrO<sub>2</sub> fazının kristal yapısının şematik gösterilişi [32]. (●: Zirkonya, ○ : Oksijen)

### 3.3.1 Kübik ZrO<sub>2</sub>

2377 °C'den ergime noktası 2710 °C' ye kadar kararlı olan bir fazdır. Bu fazın kristal yapısı, her bir Zr<sup>+2</sup> atomuna eşit uzaklıktaki 8 oksijen ile koordine olan, kübik CaF<sub>2</sub> kristal yapısına benzer. Dönüşüm, t- ZrO<sub>2</sub>'da hücrede bir atom mesafesinden daha az olan latis parametre değişiklikleriyle difüzyonsuz olarak gerçekleşir. t-ZrO<sub>2</sub>'nın, c-ZrO<sub>2</sub> yapısına dönüşmesi için, c eksenı boyunca oksijen atomlarının küçük bir oranda yerdeğıştirmeleri gerekir. Bu yer değıştirmeler, c ekseninin uzunluğunda bir düşüşe yol açar. c-ZrO<sub>2</sub> fazın latis parametresi, t-ZrO<sub>2</sub> fazına yakın olduğundan; her iki fazı da içeren malzemelerde X-ışınları yoluyla kantitatif analiz yapmak zordur [34, 35].

### 3.3.2 Tetragonal ZrO<sub>2</sub>

Isıtma esnasında m-ZrO<sub>2</sub>, 1170 -2300 °C sıcaklık aralığında t-ZrO<sub>2</sub>'ya dönüşür. Dönüşüm tersinirdir. Isıtma ile soğutma çevrimlerinde, dönüşümün başlangıç ve bitiş sıcaklıkları arasında 300 °C'ye kadar farklılıklar söz konusudur. t-ZrO<sub>2</sub> basit olarak, distore olmuş CaF<sub>2</sub> yapısı şeklinde tanımlanır. Latis sabitleri, yüzey merkezli tetragonal simetride tanımlanmıştır. Bu faz, 8 oksijen ile koordineli yapıya sahiptir [34, 35].

### 3.3.3 Monoklinik ZrO<sub>2</sub>

ZrO<sub>2</sub>'nın termodinamik olarak oda sıcaklığından 1170 °C'ye kadar kararlı fazı olan m-ZrO<sub>2</sub>, doğal olarak oluşan badeleyit mineralinin yapısıdır ve belirli oranlarda HfO<sub>2</sub> içerir. m-ZrO<sub>2</sub>, florit yapı birim hücresinin bir distorsiyonudur. Zira CaF<sub>2</sub> yapısında 8'li olan koordinasyon, m-ZrO<sub>2</sub>'da 7'lidir. m-ZrO<sub>2</sub> polimorfunun önemli bir özelliği de, ikizlenme davranışı göstermesidir. Bu davranış, t-m faz dönüşümünün meydana getirdiği şekil değişiminin miktarıyla ilgilidir [34, 35].

## 3.4 ZrO<sub>2</sub>'da Faz Dönüşümleri

ZrO<sub>2</sub>'da soğutma esnasında yer alan c-t ve t-m faz dönüşümleri, difüzyonsuz veya martenzitik dönüşümler olarak tanımlanırlar. Bu reaksiyonlar tersinir bir karakter gösterirler. Endüstriyel önemi nedeniyle ZrO<sub>2</sub>'da en fazla çalışılan faz değişikliği, t-m dönüşümü olmuştur.

Martenzitik dönüşüm genelde belirli özellikler gösterir. Dönüşüm difüzyonsuzdur. Yani dönüşümde, mevcut atomların hareketi atomlar arası mesafeden daha azdır. Atomik yer değiştirme, bir kayma prosesiyle çok sayıdaki atomun beraber hareket etmesiyle meydana gelir. Bu gibi bir dönüşüm, fazın kimyasal bileşiminde herhangi bir değişikliğe yol açmaz. Difüzyonsuz dönüşümün bir başka sonucu da, başlangıç fazındaki belirli kristalografik düzlem ve yönlerin dönüşümle oluşan fazda da yaygın olarak mevcut olmasıdır. Böylece dönüşüm, habit düzlemiyle ve yönleriyle tanımlanabilir. Dönüşümün hızı, kristal içerisinde ses hızına yaklaşır [28].

ZrO<sub>2</sub>'da t-m dönüşümü farklı şekillerde meydana gelebilir. Ör: t-ZrO<sub>2</sub>, tek bir partikül veya kristal olarak serbest halde olabileceği gibi; çökelti disperse fazı olarak bir matriks içerisinde sıkıştırılmış halde da olabilir. t-ZrO<sub>2</sub>'nın boyutuna, gerilme

durumuna ve partikülün konumuna bağlı olarak dönüşüm, her iki halde de kolay veya zor olabilir. Dönüşüm aynı zamanda birçok fiziksel ve kimyasal faktöre de bağlıdır.  $t\text{-ZrO}_2$  partikül boyutu ve bu partiküllerin sıkıştırıldığı matriks, en önemli faktörlerdir.  $\text{ZrO}_2$ 'da kritik bir  $t\text{-ZrO}_2$  partikül boyutu belirlenmiştir. Partikül boyutu bu kritik değeri geçtiği zaman, sürekli olarak veya bir gerilme uygulanmasıyla t-m dönüşümü meydana gelecektir [36].

### 3.5 Seramik Malzemelerde Dönüşüm Toklaşması

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

Dönüşüm toklaşması: bir malzemede mevcut çatlakları ilerleten itici gücü azaltan ve gerilmenin neden olduğu bir faz dönüşümü esasına dayanan bir prosestir. Bu enerji absorblayıcı proses, bir çeşit plastizite olarak düşünülebilir. Zira uygulanan yüke karşı bir şekil değişimi söz konusudur. Bugün için dönüşüm toklaşmasının başarıyla uygulandığı tek malzeme,  $\text{ZrO}_2$ 'dır.  $\text{ZrO}_2$ 'da t-m faz dönüşümüyle üretilen hacim değişikliği ve kayma genlemesi, çatlak ilerlemesini engelleyerek malzemenin kırılmaya direncini arttırmaktadır.

Seramik malzemelerin kırılma tokluğunu arttırmak için dört yöntem mevcuttur.

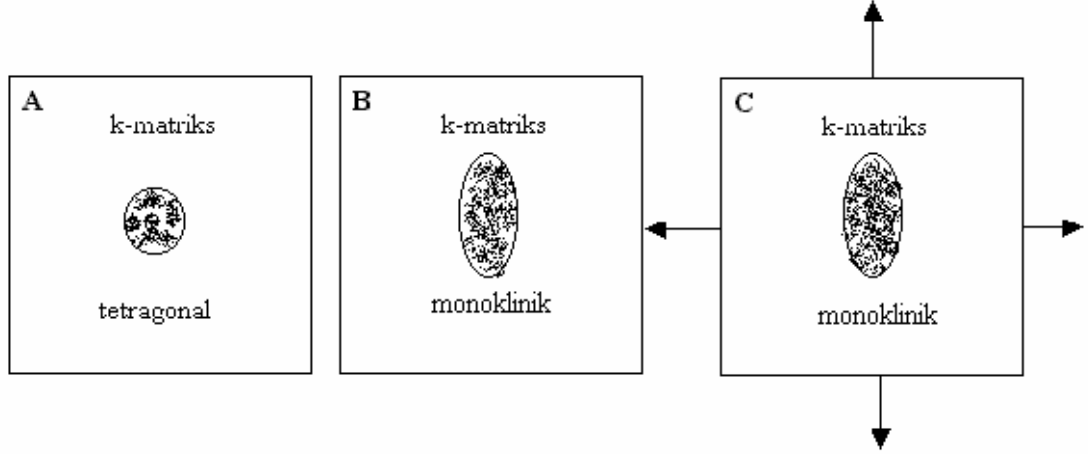
- I. En basit yöntem hataların sayılarını ve boyutlarını küçültmektir. Bu seramik üretimdeki proses parametrelerinde daha dikkatli olmak ile sağlanır.
- II. Çok kristalli seramikler ile uygulanan bir diğer yöntem taneler arası fazın özelliklerini iyileştirmektedir. Bu malzemeler seramik olmayan tane sınırı malzemesi ile seramik ana fazın tanelerinden oluştuğundan tane sınırı malzemesini geliştirerek bütün malzemenin özelliğini geliştirmek mümkündür. Nikel veya Kobalt ile bağlanmış seramik Volfram karbür bu tür malzemelere bir örnektir.

- III. Kırılma tokluğunun arttırmanın bir diğer yöntemi seramik-seramik bir karma yapı oluşturmaktadır. Seramik viskerler veya tanecikler seramik ana faza katılarak dayanım ve toklukta artırma sağlanır. Bu yöntem ilerlemekte olan çatlağa fiziksel engel oluşturmak esasına dayanır. Çok kristalli malzemeden çok daha yüksek çekme dayanımına sahip olan viskerler ilerleyen çatlağa iyi bir engel oluşturur.
- IV. Seramik ana faza katılan zirkonya dönüşüm toklaşması özelliği ile kırılma tokluğunun arttırmada rol oynar.

### 3.6 ZrO<sub>2</sub>' da Dönüşüm Toklaşması

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

Şekil 3.3'de ZrO<sub>2</sub>'da t-m faz değişiminin dönüşüm toklaşmasını nasıl meydana getirdiği şematik olarak verilmiştir. Normalde yüksek sıcaklıklarda t-ZrO<sub>2</sub> içeren bileşimler, soğutmada m-ZrO<sub>2</sub>'ya dönüşecektir. Şekildeki t-ZrO<sub>2</sub> tanesinin (A), m-ZrO<sub>2</sub>'ya dönüştüğü sıcaklıkta olduğunu düşünelim. Faz dönüşümü, partikülün hacmini arttıran ve şeklini değiştiren dönüşüm genlemelerine yol açar. Eğer tane, izole edilmiş halde (B) ise; çekirdekleşme şartlarını sağlar sağlamaz dönüşecektir. Bununla beraber tane t-ZrO<sub>2</sub> gibi bir matrikse gömülmüş halde (C) ise; dönüşümün karşısında olacak ve tane ile taneyi saran matriks, bir gerilme enerjisi üretecektir. Partikülün sıkışık halde olmasının neden olduğu gerilme enerjisi, sistemin serbest enerjisine ekstra bir terim şeklinde ilave olarak dönüşümün karşısında olacak ve dönüşümü daha da zorlaştıracaktır. Böyle bir durumda dönüşümün gerçekleşebilmesi için sistem, daha düşük bir sıcaklığa aşırı soğutulmalıdır. Zira aşırı soğutma, dönüşüm için gerekli kimyasal itici gücü arttırmaktadır. Dolayısıyla t-ZrO<sub>2</sub> fazının dönüşmeden kalması, dönüşüm toklaşması için temel şarttır. t-ZrO<sub>2</sub> fazının oda sıcaklığında dönüşmeden muhafaza edilmesi tane boyutu ve alaşım içeriği gibi birçok mikro yapısal ve kimyasal faktörün kontrol edilmesiyle mümkündür [37-39].



**Şekil 3.3 :**  $ZrO_2$ 'da t-m faz dönüşümünün şematik gösterilişi [38]

### 3.7 $ZrO_2$ 'nın Stabilizasyonu

m- $ZrO_2$  fazından, t- $ZrO_2$  fazına dönüşümüyle meydana gelen hacim artışının neden olduğu hasar, saf  $ZrO_2$ 'dan parça üretimini imkansız hale getirir. Bu nedenle  $ZrO_2$ 'nın bütün mühendislik uygulamaları, kısmen veya tamamen stabilize edilmiş bir mikroyapıya ihtiyaç duyar. Stabilizasyon terimi esas olarak düşük sıcaklıklarda c- $ZrO_2$  fazını kararlı hale getirmek için kullanılır. Dolayısıyla kısmen stabilize edilmiş  $ZrO_2$ , diğer polimorfları da içerir. İlave oksit malzemeler, genellikle t- $ZrO_2$  çökeltilerinin mevcut olduğu c- $ZrO_2$  yapısını stabilize etmek için yapılır. Temel ilaveler, oda sıcaklığından erime sıcaklığına kadar c- $ZrO_2$  fazının kararlı olmasını sağlayan ve  $ZrO_2$  ile katı çözeltiler oluşturan MgO, CaO ve  $Y_2O_3$ 'tür. Bu ilaveler sayesinde malzemede yer alan t-m faz dönüşümünün neden olduğu hacim genişmesi, önemli oranda azaltılabilir [40].

Çözücü iyonun katı çözeltilisinde çözünebilirlik ve uygun bir atomik yarıçap değeri, t- $ZrO_2$  ve c- $ZrO_2$  fazlarının üretilmesi için gerekli şartları oluştururlar.  $ZrO_2$ 'da ise durum, mevcut düzensiz kristalografik ve yüksek koordinasyon numaraları nedeniyle basit değildir. Periyodik tablo incelendiğinde, iyonik yarıçap kriterini sağlayan birçok malzeme söz konusudur. Katı çözeltili olmayışı, yüksek buhar basıncı v.s. nedenlerden dolayı,  $ZrO_2$ 'nın stabilizasyonunda sadece nadir toprak ve toprak alkali elementlerinin oksitleri kullanılabilir. Bütün nadir toprak elementlerinin oksitleri,  $ZrO_2$  ile bir katı çözeltili oluştururlar.  $Zr^{+4}$  iyonu 8'li bir koordinasyona sahip olduğundan iyonik yarıçapları  $Zr^{+4}$  iyonunkinden % 40'a kadar küçük veya büyük

olan iyonlar,  $\text{ZrO}_2$ 'yı stabilize etmektedir. Tablo 3.3'de,  $\text{ZrO}_2$ 'ya yaygın olarak ilave edilen bazı maddelerin iyonik yarıçap değerleri verilmiştir. Tablodan,  $\text{ZrO}_2$ 'da mevcut  $\text{HfO}_2$ 'in niçin malzeme özelliklerini değiştirmedeği kolaylıkla görülebilir.  $\text{Sr}^{+2}$  gibi iyonik yarıçapı  $\text{Zr}^{+4}$  iyonunun yarıçap değerinden % 40'dan fazla olan malzemeler,  $\text{Zr}^{+4}$  ile katı çözelti oluşturamazlar ve mikroyapıda tane sınırı fazı olarak bulunurlar. Nadir toprak elementlerinin oksitleri, stabilizasyon için  $\text{ZrO}_2$ 'ya büyük miktarlarda katıldıkları için ekonomik açıdan pek tercih edilmezler. Dolayısıyla  $\text{ZrO}_2$ 'nın kütsel uygulamaları, daha ucuz olan  $\text{MgO}$  ve  $\text{CaO}$  ile stabilize edilmiş malzeme esastır.

**Tablo 3. 3.**  $\text{ZrO}_2$ 'ya ilave edilen katyonların iyon yarıçapları [40]

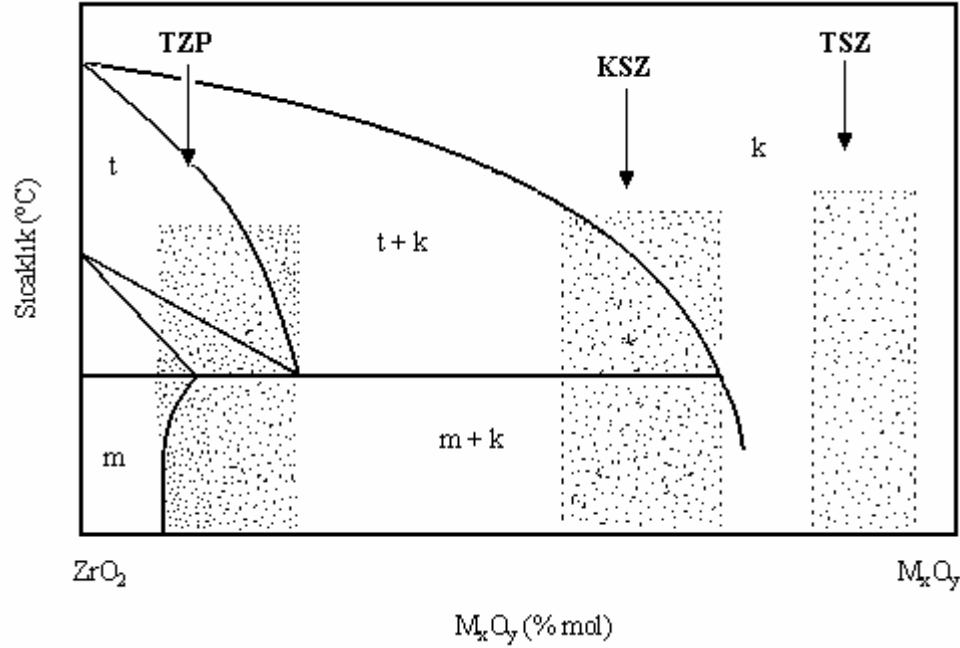
| Element          | İyonik yarıçap (nm) | $\text{Zr}^{+4}$ 'e göre Farklılık (%) |
|------------------|---------------------|----------------------------------------|
| $\text{Zr}^{+4}$ | 0,084               | -                                      |
| $\text{Hf}^{+4}$ | 0,083               | -1   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

Stabilizasyon mekanizmasıyla, iyonik bağlanma oranının artırıldığı belirtilmiştir. İyonik bağlanma oranının artırılması, c- $\text{ZrO}_2$  yapısını kararlı hale getirmektedir [40].

### 3.7.1 $\text{ZrO}_2$ Mikroyapıları

$\text{ZrO}_2$ , çeşitli metal oksit ilaveleriyle florit tipi bir c- $\text{ZrO}_2$  fazı oluşturabilir ve bu faz düşük sıcaklıklarda muhafaza edilebilir. c- $\text{ZrO}_2$  fazını stabilize etmek için kullanılan alaşım oksitleri,  $\text{ZrO}_2$ 'daki faz dönüşüm sıcaklıklarını düşürücü etki yaparlar. Böylece c- $\text{ZrO}_2$  ve m- $\text{ZrO}_2$  (veya t- $\text{ZrO}_2$ ) fazlarının karışımından meydana gelen malzemeler üretmek mümkündür. Şekil 3.4'de örnek bir  $\text{ZrO}_2$  stabilize edici oksit faz diyagramı verilmiştir. Bu diyagramdan, saf  $\text{ZrO}_2$ 'daki m-t dönüşümünün  $1200^\circ\text{C}$  civarında meydana geldiği görülür. Stabilize edici oksit ilave edildikçe, t- $\text{ZrO}_2$  ve m- $\text{ZrO}_2$  fazları için katı çözelti bölgeleri oluşur ve ötektoid sıcaklık düşer. Daha fazla

stabilleştirici oksit ilave edildiğinde ise, c-ZrO<sub>2</sub> katı çözelti fazı oluşur ve bu faz oda sıcaklığının altındaki sıcaklıklara kadar kararlı hale gelir. Tek faz katı çözelti bölgeleri: c-t, c-m ve t-m gibi iki fazlı bölgeler tarafından ayrılır. Yine verilen faz diyagramından anlaşılabacağı gibi, üç adet alaşımlı ZrO<sub>2</sub> seramiği mevcuttur: Tamamen Stabilize Edilmiş ZrO<sub>2</sub> (TSZ), Kısmen Stabilize Edilmiş ZrO<sub>2</sub> (KSZ) ve Tetragonal ZrO<sub>2</sub> polikristali (TZP) [28].



**Şekil 3.4 :** Üç farklı mikroyapıya sahip ZrO<sub>2</sub> alaşımlarının üretim şekillerini gösteren şematik ZrO<sub>2</sub> metal oksit ikili faz denge diyagramı [28]

**1) Tamamen Stabilize Zirkonya (TSZ),** toz karışımlarının yada ön alaşımlı tozların homojen k-ZrO<sub>2</sub> bölgesinde belli bir süre sinterlenmesi ve soğutulması ile üretilir.

**2) Kısmen Stabilize Zirkonya (KSZ),** özel bir sinterleme programı ile üretilir. Bu tip malzemeler, homojen c-ZrO<sub>2</sub> bölgesinde sinterlendikten sonra hızlı bir şekilde soğutulurlar ve ardından malzemedeki istenen özelliklere bağlı olarak faz diyagramının ötektoid üstü veya altı sıcaklıklarında belli bir süre yaşlandırma ısıl işlemine tabi tutulurlar.

**3) Tetragonal Zirkonya Polikristalleri (TZP),** çok ince boyutlu tozlardan şekillendirilmiş parçaların TSZ ve KSZ'ye nazaran daha düşük sıcaklıklarda t-ZrO<sub>2</sub> faz alanında sinterlenmesinin ardından soğutulmalarıyla üretilirler.

Şekil 3.5'te üç farklı  $ZrO_2$  alaşımına ait mikro yapılar şematik olarak verilmiştir. TSZ tipi malzemeler,  $ZrO_2$ 'ya toprak alkali element oksitlerinin ilavesiyle üretilir. Şekil 3.5a'da verildiği gibi, mikro yapı iri c- $ZrO_2$  tanelerinden meydana gelir. c- $ZrO_2$  taneler basitçe, ilave edilen stabilizatörün önemli bir bölümünü içeren katı çözeltiler olarak düşünülebilir.

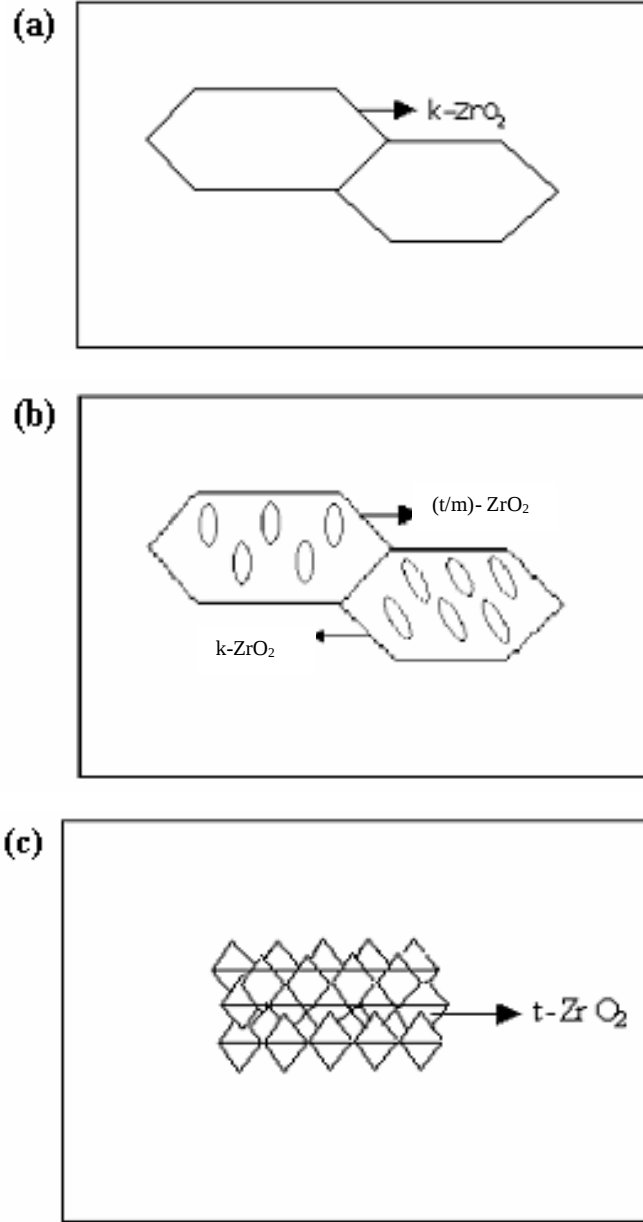
Mikroyapıda, kullanılan başlangıç hammaddesinin empürite (temel olarak  $SiO_2$ ) içeriğine veyahut ta üretim prosesi esnasında sinterlemeye yardımcı olmak amacıyla yapılan ilavelere bağlı olarak taneler arası camsı bir faz mevcut olabilir. Bu camsı faz, empüriteler ve özellikle  $SiO_2$  ile stabilizatör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

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

Şekil 3.5c'de gösterilmiş TZP esaslı malzemelerde mikroyapı ise, oda sıcaklığında yarı kararlı olarak bulunan ince boyutlu ( $<2 \mu m$ ) t- $ZrO_2$  tanelerinden meydana gelir. Bu tip malzemelerin üretiminde stabilizatör olarak genellikle  $Y_2O_3$  kullanılır [28].

### 3.7.2 İkili $ZrO_2$ Sistemleri

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

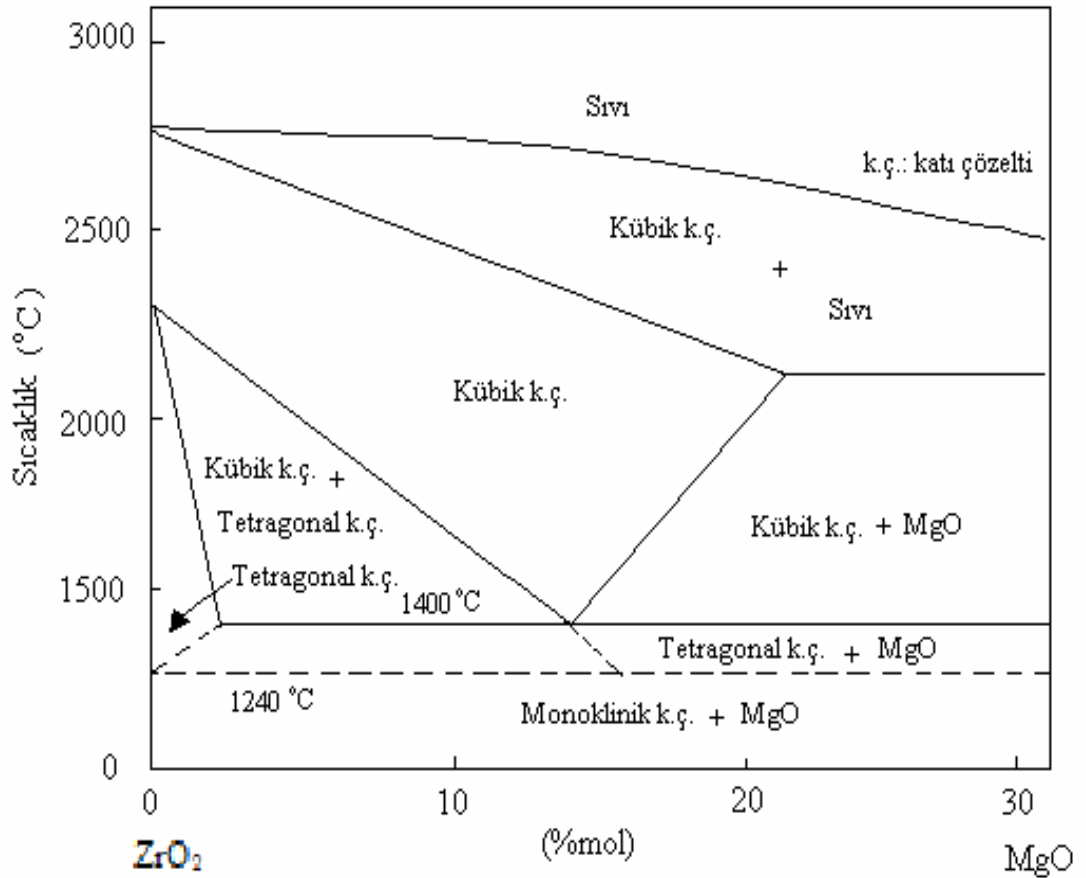


**Şekil 3.5 :** a) TSZ tipi  $ZrO_2$  alaşımına ait mikroyapının şematik olarak gösterilişi, b) KSZ tipi  $ZrO_2$  alaşımına ait mikroyapının şematik olarak gösterilişi, c) TZP tipi  $ZrO_2$  alaşımına ait mikroyapının şematik olarak gösterilişi [28].

### 3.7.2.1 $ZrO_2$ – MgO sistemi

$ZrO_2$  – MgO sistemi, birçok araştırmalara konu olmuş ve dolayısıyla çok sayıda faz diyagramı önerilmiştir. Bu diyagramlar içerisinde Grain'in çalışması en fazla kabul görmüştür. Şekil 3.6'da bu çalışma sonucu ortaya konan faz diyagramının teknolojik olarak önemli  $ZrO_2$ 'ca zengin kısmı verilmiştir [41].

Diyagramda görülebileceği gibi, t-ZrO<sub>2</sub> dönüşüm sıcaklığına kadar m-ZrO<sub>2</sub>'da MgO çözünürlüğü azdır. MgO, t-ZrO<sub>2</sub>'da daha fazla bir çözünürlüğe sahiptir. Çözünürlük sıcaklıkla az miktarda artar ve 1400 °C'de % 1,7 mol gibi maksimum değere ulaşır. 1400 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda c-ZrO<sub>2</sub> katı çözeltisi kararlı hale gelir. Aynı sıcaklıkta %14 mol (ağ. ≈ %5) MgO içeren bileşimde, bir ötektoid reaksiyon gerçekleşir. 1400 °C'nin üzerinde bu ötektoid bileşimde homojen bir florit yapıya sahip c-ZrO<sub>2</sub> katı çözeltisi bulunur ve bileşim aralığı, sıcaklıkla artar [42].



**Şekil 3.6 :** ZrO<sub>2</sub>'ca zengin ZrO<sub>2</sub>-MgO sistemine ait faz denge diyagramı [41].

ZrO<sub>2</sub>-MgO sisteminin teknolojik olarak önemli bir özelliği, c-ZrO<sub>2</sub> ve t-ZrO<sub>2</sub> katı çözelti faz alanlarının iyi bir şekilde tespit edilmiş olmasıdır. Bu katı çözelti alanları kullanılarak, farklı ZrO<sub>2</sub> alaşımları üretmek oldukça kolaydır. Diğer yandan sistemde yer alan ötektoid dönüşüm mekanizması, önemli oranda anlaşılmıştır. Ötektoid parçalanma reaksiyonunun çekirdeklenme kontrollüdür ve c-ZrO<sub>2</sub> katı çözeltisi, 1400 °C'nin altında MgO ve ZrO<sub>2</sub> bileşenlerine ayrılmaktadır. Bu reaksiyonla boru şekilli MgO ve sıcaklığa bağlı olarak t-ZrO<sub>2</sub> veya m-ZrO<sub>2</sub> fazı büyümeye başlar. Bununla

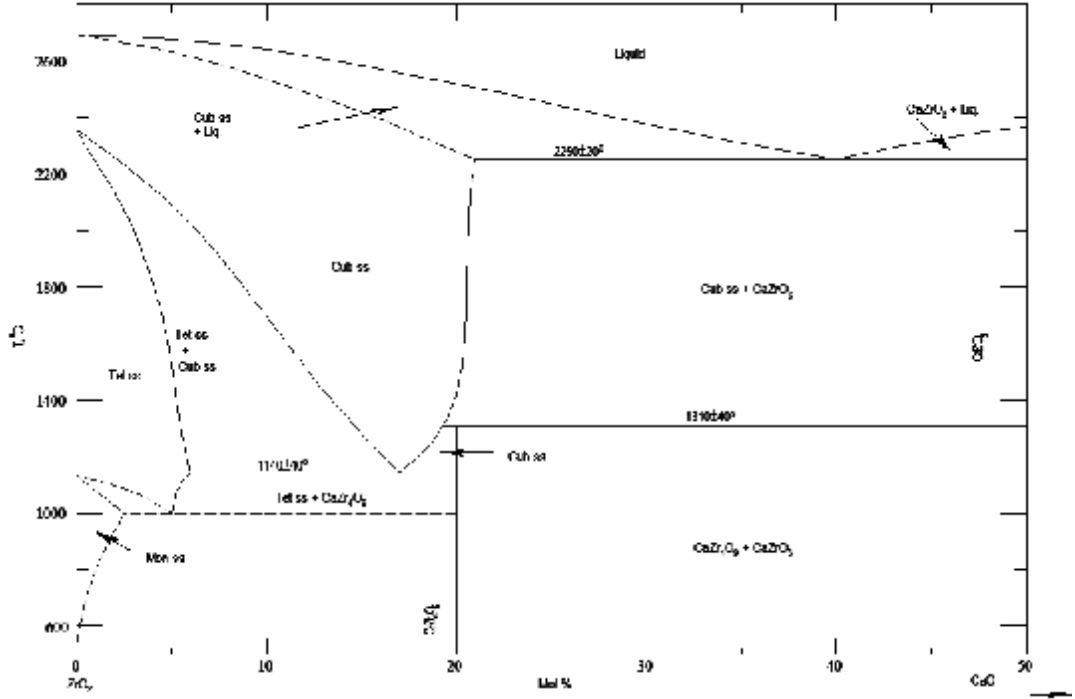
beraber MgO'in büyümesinin oluşması zor olduğundan; ötektoid reaksiyon sadece tane sınırlarında meydana gelir. Ötektoid parçalanma reaksiyonu esnasında,  $\delta$ - $\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}$  gibi düzenli bir ara bileşik oluşumu da söz konusudur. Özellikle ötektoid ve ötektoid altı bileşimlerde mikro domeinler olarak oluşan bu faz, malzeme tokluğunu önemli oranda artırır.

Faz diyagramında: t- $\text{ZrO}_2$  ile MgO'in beraber olduğu, 1240 °C'nin altındaki sıcaklıklarda ise t- $\text{ZrO}_2$  yerine m- $\text{ZrO}_2$ 'nin mevcut olduğu bir bölge mevcuttur. En hızlı dönüşüm kinetikleri, 1200 °C civarında bulunmuştur.

Normal olarak TSZ veya KSZ tipi seramik malzeme üretmek için c- $\text{ZrO}_2$  veya c- $\text{ZrO}_2$  + t- $\text{ZrO}_2$  faz alanlarında katı çözeltiye alma yada diğer bir deyişle sinterleme işlemi uygulanır ve daha sonra hızlı soğutma işlemi gerçekleştirilir. Soğutma esnasında yukarıda detayları verilen ötektoid parçalanma reaksiyonu gerçekleşmez ve diyagramda gösterilen fazlar oluşmaz. Zira ötektoid reaksiyon için gerekli itici güç, belirtilen sıcaklıklarda çok düşüktür. Reaksiyonun oluşumu ve dengeye erişim kinetiği için çok uzun sürelerle ihtiyaç duyulur [43].

### 3.7.2.2 $\text{ZrO}_2$ -CaO sistemleri

CaO,  $\text{ZrO}_2$  ile katı çözelti oluşturmak için en yaygın kullanılan oksit malzemelerdendir. Sistem,  $\text{ZrO}_2$ -MgO faz sistemine çok benzer özellikler gösterir.  $\text{ZrO}_2$ -CaO faz diyagramında ilgi çeken üç bölge mevcuttur. 2000 °C'nin altında %6 mol CaO'e kadar t- $\text{ZrO}_2$  kararlıdır ve soğutulduğunda t- $\text{ZrO}_2$  + m- $\text{ZrO}_2$  iki fazlı bölgesinden geçer. Daha düşük sıcaklıklara soğutmada m- $\text{ZrO}_2$  +  $\text{CaZr}_4\text{O}_9$  ürünleri meydana gelir. %6 mol CaO' in üzerindeki bileşimlerde t- $\text{ZrO}_2$  + c- $\text{ZrO}_2$  iki fazlı bölgesi mevcuttur ve bu bölge 1140 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda %17 mol CaO' e kadar uzar. Bu faz alanı içinde üretilen malzemeler, KSZ tipi seramiklerdir. 1140 °C'de %15 mol CaO içeren bileşimde bir ötektoid nokta söz konusudur.  $\text{ZrO}_2$ -CaO sisteminde geniş bir c- $\text{ZrO}_2$  faz alanı mevcuttur. Hızlı soğutma ile oda sıcaklığında tamamen k- $\text{ZrO}_2$  yapısından oluşan TSZ tipi  $\text{ZrO}_2$  üretilir [43–45].



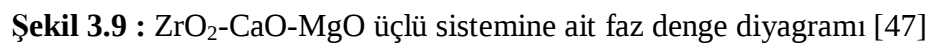
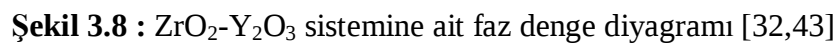
Şekil 3.7 :  $ZrO_2$ -CaO sistemine ait faz denge diyagramı [43–45]

### 3.7.2.3 $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ sistemleri

$ZrO_2$ 'yi stabilize etmede yaygın olarak kullanılan son malzeme ise  $Y_2O_3$ 'tür.  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  faz diyagramı incelendiğinde, diğer ikili sistemlere nazaran iki temel farkın olduğu görülür. Birincisi, t- $ZrO_2$  katı çözelti alanının oldukça geniş olmasıdır. %2,5 mol' e kadar  $Y_2O_3$ , 1400–1500 °C sıcaklık aralıklarında katı çözeltiye alınabilir ve tamamen t- $ZrO_2$ 'dan oluşan TZP tipi seramik malzeme üretilebilir. İkinci önemli farklılık ise, t-m ötektoid faz dönüşüm sıcaklığının çok düşük olmasıdır ve sistemde KSZ tipi malzemeler ise, %3-6 mol aralığında  $Y_2O_3$  içeren bileşimlerde 1700 °C gibi sıcaklıklarda sinterleme ile üretilebilir [32, 43].

### 3.7.3 $ZrO_2$ -CaO-MgO üçlü sistemleri

MgO ve CaO ile stabilize edilen zirkonya 1975 yılından beri aşınmaya dirençli malzemeler olarak kullanılmaktadır. Toplam stabilize içeriği ağırlıkça %3' tür. CaO ve MgO ile stabilize edilmiş zirkonya' nın kübik fazının latis parametresi  $a_0 = 0,50920$  nm' dir. CaO ile MgO' nun bileşimdeki stabilize içeriği 50:50' dir. Stabilize toplam mol içeriği % 9,175 mol' dür. İdeal ticari bileşim optimum %14 mol' dür. Vegard' ın yaptığı çalışma sonucunda dönüşüm toklaşmasının %90-95 kübik, %5-10 tetragonal ve <%5 monoklinik faz alanları bulmuştur. Şimdiye kadar yapılan



çalışmalarda stabilize edilmiş zirkonya da katyonların homojen yayılmadığı görülmüştür. Yaşlandırma sonrası çökeltilerin, düzensiz şekiller oluşturarak Ca-KSZ' kine benzerlik göstermiştir. Yaşlandırma 1400 °C'de yapılmıştır. Düşük ötektoid sıcaklıkları için ilave yapılması gerekliliği bilinir. Bu yüzden yüksek sıcaklıklarda stabilize etmede CaO-MgO KSZ bileşimi kullanmak yararlı olacaktır [28].

### 3.8 Kısmen stabilize ZrO<sub>2</sub>

Kısmen stabilize ZrO<sub>2</sub> (KSZ) üretiminde yaygın olarak kullanılan oksitler, k-ZrO<sub>2</sub>'yi stabilize eden CaO ve MgO'tir. Bu oksitlerin ZrO<sub>2</sub> ile yaptıkları ikili denge diyagramları incelendiğinde, k-ZrO<sub>2</sub> fazını stabilize etmek için yapılan ilavelerin faz dönüşüm sıcaklıklarını dönüştördükleri görülecektir. Böylece k-ZrO<sub>2</sub>, t-ZrO<sub>2</sub> ve/veya m-ZrO<sub>2</sub> fazlarının karışımından meydana gelen KSZ tipi seramik üretmek mümkün olacaktır. KSZ'nin üretilebilmesi için aşağıdaki şartların sağlanması gereklidir:

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

KSZ tipi seramikler, üstün mekanik ve termal özellikleri nedeni ile yaygın kullanım alanı bulmuşlardır [28, 32].

#### 3.8.1 Kısmen stabilize ZrO<sub>2</sub> üretimi

KSZ üretiminde kullanılan başlangıç tozları, genellikle yüksek saflıktaki ZrO<sub>2</sub> ve ince boyutlu stabilize edici oksitlerdir. Stabilizasyon için kullanılan oksitler sisteme, daha yüksek oranda homojenleşmeyi elde etmek amacıyla karbonatlar şeklinde ilave edilmektedir. Başlangıç tozlarındaki ve özellikle ZrO<sub>2</sub>'daki temel empürite, SiO<sub>2</sub>'dir. SiO<sub>2</sub>, stabilize edici ile reaksiyona girerek c-ZrO<sub>2</sub> matriksin destabilizasyonuna neden olmaktadır. SiO<sub>2</sub>'nin olumsuz etkilerini azaltmak için sisteme çeşitli ilaveler yapılmaktadır [28, 32].

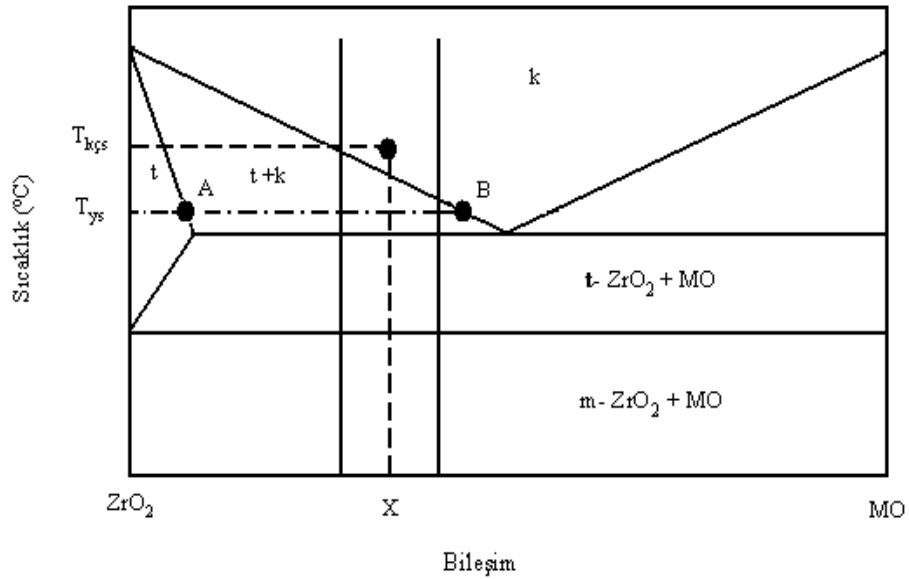
KSZ üretimini, Şekil 3.10’da verilen bir  $ZrO_2$ -stabilleştirici oksit (MO) diyagramı üzerinde şematik olarak açıklamak mümkündür [14]. KŞZ üretiminin üç temel aşaması,

- Ø Sinterleme
- Ø Hızlı soğutma
- Ø Yaşlandırmadır.

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

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

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



**Şekil 3.10 :** KŞZ üretiminde kullanılan  $ZrO_2$ -MO faz denge diyagramının şematik gösterilişi [28, 32]

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

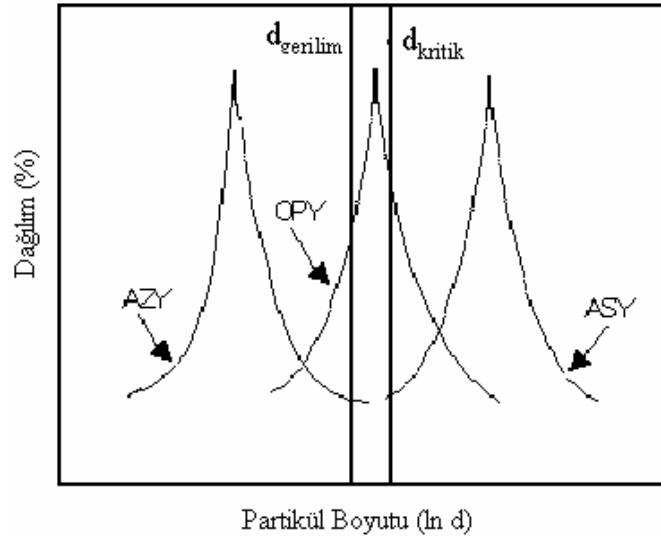
1. Hızlı soğutma
2. Kontrollü yavaş soğutma
3. İzotermal tutma

500 °C/saat'ten daha fazla hızda yapılan bir soğutma, hızlı soğutma olarak bilinir. Geniş hacimli parçalarda termal şok çatlamasına yol açtığı için pratik değildir. Bu soğutma hızında c-ZrO<sub>2</sub> matriksteki t-ZrO<sub>2</sub> çökeltileri, 30-60 nm arasında değişen bir boyuta sahip olacaktır. Bu çökeltilerin t-m faz dönüşüm başlangıç sıcaklıklarını, oda sıcaklığının altındadır ve oda sıcaklığında yarı kararlı olabilmeleri için bir yaşlandırma ısı işlemine ihtiyaç duyarlar. Kontrollü yavaş soğutma, sinterlenmiş parçaların yavaş soğutulması için ekonomik açıdan daha uygun bir metot olarak gözükmektedir. Basitçe fırının kapatılmasıyla gerçekleştirilen soğutma işlemi, boyutları taneden taneye geniş bir aralıkta değişen t-ZrO<sub>2</sub> çökeltilere sahip malzemelerin üretilmesine yol açmıştır. Bu durumun nedeni, t-ZrO<sub>2</sub> denge hacim oranının tutturulmaması ve malzemede mevcut termal gradyenttir. Sinterleme sonrası soğutma işlemi için malzemeyi sinterleme sıcaklığından yaşlandırma sıcaklığına soğutmak ve belli bir süre sonra yaşlandırma işlemi bitince sıcaklığı oda sıcaklığına düşürmek için soğutma işlemi uygulamak olarak adlandırılan izotermal tutma ise, özellikle MgO ile üretilmiş KSZ'de çalışılmıştır. İzotermal tutma ile soğutulmuş malzemelerde, farklı çökelti oluşumlarına rastlanmıştır.

Yaşlandırma; KSZ üretiminde son kademe, soğutma sonrası c-ZrO<sub>2</sub> matrikte oluşmuş çok küçük boyutlu t-ZrO<sub>2</sub> çökeltilerinin boyutlarını, malzemenin oda sıcaklığında yarı kararlı hale geldiği ve üstün özelliklerin elde edildiği, kritik boyut değerlerine büyüten yaşlandırma ısı işlemidir. Bu işlem genellikle malzemenin şekil 3.10'da verilen faz diyagramındaki (X) bileşimi için ötektoid üstü bir yaşlandırma sıcaklığında (T<sub>ys</sub>) belli bir süre tutulmasıyla gerçekleştirilir. Yaşlandırma işlemi ile c-ZrO<sub>2</sub> matriksteki t-ZrO<sub>2</sub> çökeltilerinin boyutları büyüyecek ve aynı zamanda t fazın denge hacim oranı A-B hattı boyunca artacaktır. Faz hacim oranları levye kuralına göre belirtilebilir. Yaşlandırma işlemi, aşağıdaki faktörler göz önüne alınarak gerçekleştirilmelidir:

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

Şekil 3.11’de yaşlandırma işlem süresi ile t-ZrO<sub>2</sub> çökelti boyutunda meydana gelen değişim verilmiştir. Soğutma sonrası malzemedeki çökelti boyutları, gerilmenin neden olduğu dönüşüm için gerekli olan kritik boyut değerinden ( $d_{gerilme}$ ) az olacaktır. Bu duruma, az yaşlandırma (AZY) denir. Ötektoid sıcaklığın üstünde partikül büyümesine ve t-ZrO<sub>2</sub> miktarının optimuma ulaşmasına imkan sağlayan yaşlandırma işlemine optimum yaşlandırma (OPY) denir. Verilen şekilde  $\Delta d$  ile gösterilen alanın maksimum olduğu bu işlemde çökelti boyutları, kritik değerin hemen altındadır ve bu çökelti yarı kararlı haldedir. Eğer yaşlandırma işlemi çok uzun süre yapılırsa çökelti boyutları kritik değeri aşacaktır. Aşırı yaşlandırma (AŞY) olarak bilinen durum, t-ZrO<sub>2</sub> çökeltilerinin t-m dönüşümünün başlangıç sıcaklığının oda sıcaklığının üzerinde olmasına ve soğutmada sürekli olarak m-ZrO<sub>2</sub>’ya dönüşmelerine neden olacaktır [28, 32].



**Şekil 3.11 :** Yaşlandırma işlem sürelerine bağlı olarak t-ZrO<sub>2</sub> çökelti boyutlarının ve dağılımlarının değişimi [28].

### 3.8.2 Kısmen stabilize ZrO<sub>2</sub>’nın özellikleri

Mühendislik uygulamalarında KSZ’nin kullanımı, dönüşüm toklaşması ile elde edilen üstün özelliklere dayanır. Tablo 3.4’te üç farklı KSZ’ye ait mekanik özellikler verilmiştir. Bütün KSZ sistemlerinde özellikler, malzemenin stabilleştirici içeriğine

ve üretim pratiğine göre geniş bir aralıkta değişmektedir [18]. Mekanik özelliklerin yanında; KSZ'lerin özellikle termal iletkenlik ve termal genleşme karakteristikleri de yüksek sıcaklık uygulamaları için önem arz etmektedir. KSZ'nin termal iletkenliği, diğer seramiklere nazaran çok düşüktür ve sıcaklıkla çok fazla değişmez. Dolayısıyla yüksek sıcaklık parçaları ve termal izolasyon amacıyla çok kullanılır. KSZ'nin termal genleşme özelliği ise, diğer yaygın kullanılan seramiklerden daha yüksektir ve metallere yakındır.

**Tablo 3. 4.** Farklı KSZ seramiklerin mekanik özellikleri [28]

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

#### 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

MgO ile kısmen stabilize edilmiş  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2$ -CaO ikili sistemlerine nazaran: daha üstün termal ve mekanik özellikleri ile mikroyapı-özellik ilişkilerinin çok iyi bir şekilde bilinmesi nedeniyle tercih edilmektedir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda kübik  $ZrO_2$  fazında kristal hataların,  $ZrO_2$ -MgO ikili sisteminde olduğu görülmüştür. Fakat  $ZrO_2$ -CaO ikili sisteminde ise düşük sıcaklık aralıklarında kristal hataları oluşmaktadır.

Bu çalışmada,  $ZrO_2$ -CaO-MgO esaslı seramikler Basıncsız Sıcak Şekillendirme, Kuru Presleme, Soğuk İzostatik Presleme ve Boş Kalıba Döküm yöntemleriyle şekillendirilmesi, üretimi ve karakterizasyon çalışmaları amaçlanmıştır. Şekil 4.1’de gerçekleştirilen deneysel çalışmalara ait akım şeması verilmiştir.

##### 4.1 Seramiklerin Şekillendirilmesi ve Üretimi

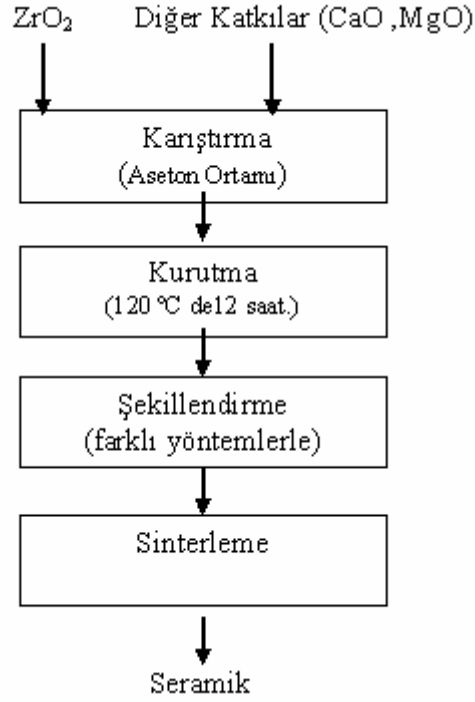
###### 4.1.1 Kullanılan hammaddeler

Seramiklerin üretiminde kullanılan hammaddeler, seramik tozları, bağlayıcı olarak kullanılan polimerik malzemeler ve ortam malzemeleri olmak üzere gruplandırılabilir.

Mikronaltı tane boyutuna sahip  $ZrO_2$  tozları, SERP (Fransa) firmasından temin edilmiş olup; zirkon kumunun ( $ZrO_2.SiO_2$ ) kimyasal olarak parçalanmasıyla üretilmiştir.  $ZrO_2$ ’yi kısmen stabilize etmek için  $Ca(OH)_2$  ve  $Mg(OH)_2$  tozları (Merck, Almanya) kullanılmıştır.

Basıncsız Sıcak Şekillendirme yöntemiyle üretilen seramiklerde seramik tozlara ilaveten iki bileşenli bir bağlayıcı sistemi seçilmiştir. Bağlayıcı, ağırlıkça %95 parafin (Merck, Almanya) ve %5 oleik asit (Merck, Almanya) içermektedir. Parafin temel bağlayıcı bileşenidir. Oleik asit ise, toz ve bağlayıcı arasındaki ıslatma özelliklerini geliştirmek için kullanılmıştır. Kolay bağlayıcı giderme, düşük maliyet

ve kolay temin edilmesi, Oda sıcaklığında parçaların deforme olmadan taşınmasını sağlayan yeterli mukavemet, soğuma ile büzülmeyi azaltan bir yumuşama aralığına (40-80 °C ) sahip olması ve düşük viskoziteye sahip olma özelliklerinden dolayı bu bağlayıcı sistemi seçilmiştir.



**Şekil 4.1 :** Deneysel çalışmaların genel akış diyagramı.

Kuru Presleme yöntemiyle üretilen seramiklerde,  $ZrO_2$  tozları,  $Ca(OH)_2$  ve  $Mg(OH)_2$  tozları kullanılmıştır.

Soğuk İzostatik Presleme yöntemiyle üretilen seramiklerde,  $ZrO_2$  tozları,  $Ca(OH)_2$  ve  $Mg(OH)_2$  tozları kullanılmıştır. Numuneleri şekillendirmek için silikon kalıplar kullanılmıştır. Bor yağı katkılı su ortamında çalışılmıştır.

Boş Kalıba Döküm yöntemiyle üretilen seramiklerde,  $ZrO_2$  tozları,  $Ca(OH)_2$  ve  $Mg(OH)_2$  tozları kullanılmıştır. Slip döküm şartlarında sulu çamur hazırlanmıştır..

#### 4.1.2 Karışım hazırlama ve şekillendirme

Stabilize zirkonya tozlarının hazırlanmasında çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunların bazıları emülsiyon yöntemi, yağ kimyasal yöntem, solvent ekstraksiyon yöntemi ve mekanik alaşımlamadır. Bizim çalışmamızda kullandığımız mekanik

alaşımlama yöntemiyle tozların hazırlanmasında zirkonya bilye ve aseton ortamı kullanılmıştır. Homojen bir şekilde karışmasını sağlamak için gezegen tipi değirmen (planetary ball milling) kullanılmıştır.

Gezegen tipi değirmende hazırlana karışımlar etüvde 120 °C de 12 saat bekletilerek kurutulmuş ve böylece temel toz karışımları hazırlanmıştır. Hazırlanan bu karışımların bileşim ve kodlanması Tablo 4.1’ de verilmiştir.

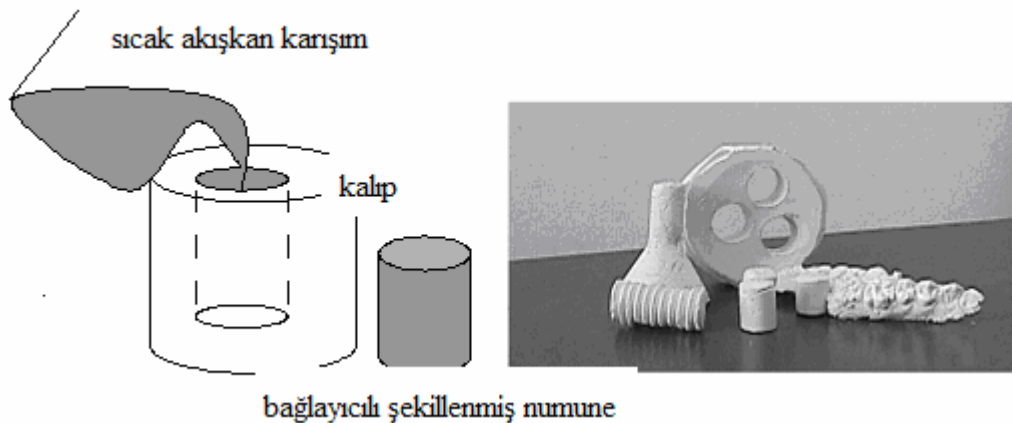
**Tablo 4.1:** Hazırlanan  $ZrO_2 - CaO - MgO$  tozların bileşimleri

| Bileşim Kodu | Seramik Sistemi | Kimyasal Bileşim (% mol) |      |      |
|--------------|-----------------|--------------------------|------|------|
|              |                 | $ZrO_2$                  | CaO  | MgO  |
| <b>C0</b>    | $ZrO_2-MgO$     | 90,5                     | -    | 9,5  |
| <b>C50</b>   | $ZrO_2-CaO-MgO$ | 90,5                     | 4,75 | 4,75 |
| <b>C100</b>  | $ZrO_2-CaO$     | 90,5                     | 9,5  | -    |

Basıncsız Sıcak Şekillendirme yöntemiyle şekillendirilen seramik tozları uygun bir bağlayıcı sistemiyle homojen bir şekilde karıştırılarak belirli bir sıcaklıkta kalıplara dökülür. Şekil 4.2’ de gösterilen bu yöntemle çeşitli şekillerdeki parçalar ekonomik olarak kolaylıkla üretilebilir. Tablo 4.2’ de basıncsız sıcak şekillendirme yönteminde kullanılan karışımların bileşimleri verilmektedir. Bu bileşimlere göre hazırlanmış karışımlar Şekil 4.2’ ye göre şekillendirilmiştir.

**Tablo 4.2:** Basıncsız sıcak şekillendirme yönteminde kullanılan karışımlar

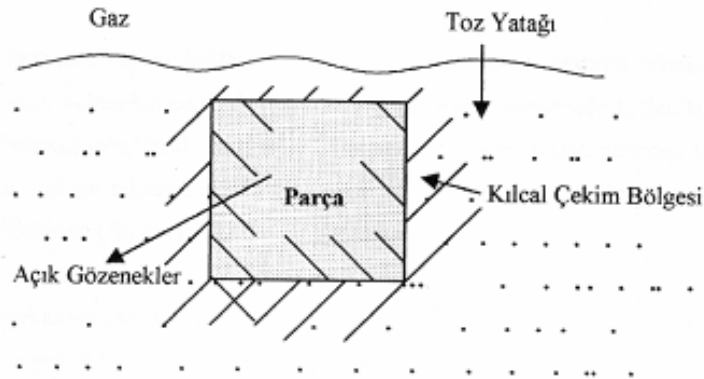
| Malzeme                          | (Ağ. %) | (Hac. %) | Miktarı (gr) |
|----------------------------------|---------|----------|--------------|
| Toz Karışım ( $ZrO_2-CaO-MgO$ )  | 79      | 40       | 197,5        |
| Parafin ( $C_4H_{10}$ )          | 19,95   | 57       | 49,875       |
| Oleik asit ( $C_{18}H_{34}O_2$ ) | 1,05    | 3        | 2,625        |



**Şekil 4.2 :** Basıncsız sıcak şekillendirme yöntemi ve bu yöntemle şekillendirilmiş numuneler.

Bundan sonra bağlayıcı giderme çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar Şekil 4.3 'de de şematik olarak gösterilmiştir. Şekillendirilmiş numunelerde bağlayıcı giderme çalışmaları iki aşamalı bir yöntemle gerçekleştirilmiştir. 1. Kılcal çekim mekanizması (toz yatak metodu) 2. Termal piroliz (ayırıştırma). Bağlayıcı gidermede ilk işlem, numunelerin absorblayıcı yatak tozu içine gömülmesidir. Bağlayıcının genellikle %40'a kadar olan kısmı giderilmektedir. Bu istenen bir durumdur. Zira yatak tozundan çıkarıldıktan sonra parçanın yüzeylerinin temizlenmesi ve taşınması için yeteri kadar mukavemete sahip olması gerekir ki; bünyede kalan bağlayıcı bu işlevi görür. Geri kalan bağlayıcı, ikinci aşamada sıcaklığın yükseltilmesiyle buharlaştırılarak bünyeden uzaklaştırılır.

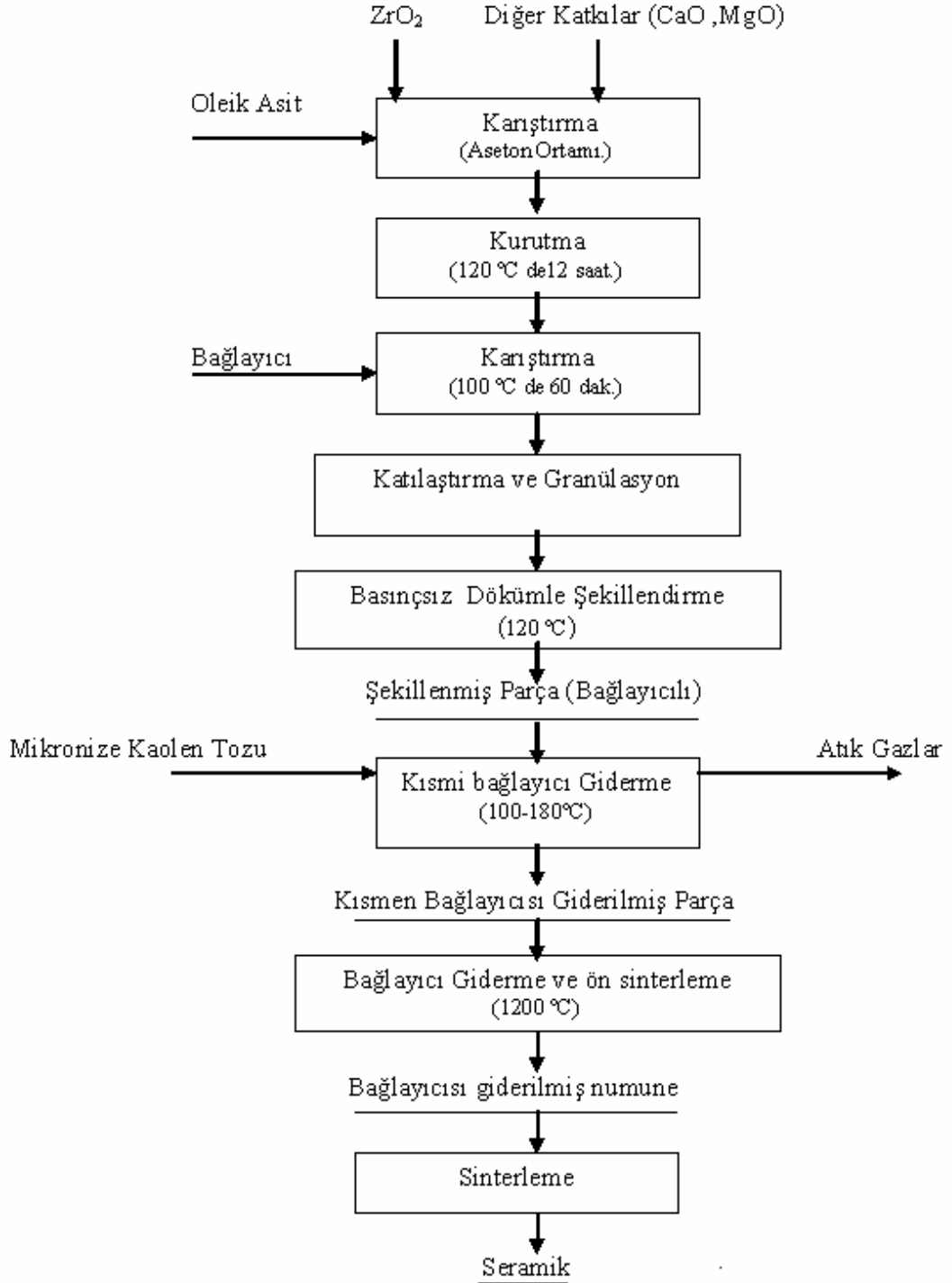
Bağlayıcı gidermede ilk işlem, numunelerin absorblayıcı yatak tozu içine gömülmesidir. Yatak tozu olarak, kaolen tozu kullanılmıştır. Bağlayıcı giderme işlemi öncesi yatak tozunun nemi giderilmiştir. Yatak tozu bir kap içerisine konarak numuneler 5 cm. aralıkla dizilmiş ve üstleri yine yatak tozuyla örtülmüştür. Şekil 4.3'de de şematik olarak gösterilen bu çalışmada 1 °C/dak. 'lık bir ısıtma hızı kullanılmıştır. Numuneler 100.120.150 ve 180°C sıcaklıklarda 1.3.5 ve 10 saat süreyle tutularak bağlayıcıları kısmen giderilmiştir.



**Şekil 4.3 :** Kılcal çekim kuvvetiyle bağlayıcı giderme mekanizmasının şematik gösterilişi.

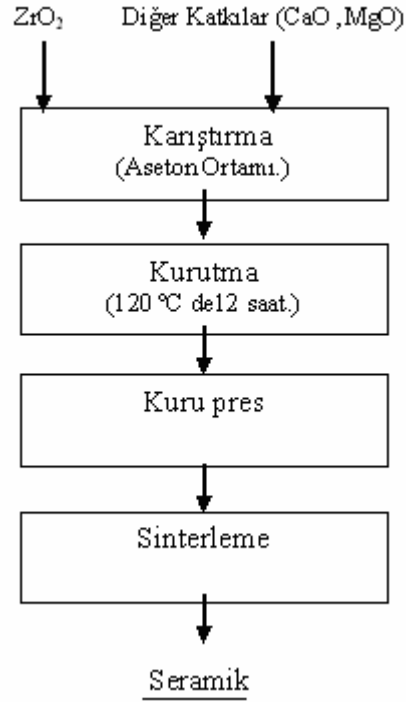
Sıvı haldeki bağlayıcı kılcal çekim kuvvetiyle emilirken, bağlayıcının hepsi giderilemez. Bu durumun birinci nedeni, bağlayıcı emilirken bazı küçük gözeneklerde sıvı kütleyle ilişkisiz bağlayıcının kalması olup diğer nedeni ise seramik toz yüzeylerini ıslatan çok iyi bir bağlayıcı film tabakasının mevcut olmasıdır. Kalan bağlayıcı, parçayı sinterlemek için sıcaklık arttırıldığında bünyeden giderilir. Kısmen bağlayıcısı giderilmiş parçalar yatak tozundan alınarak yüzey

temizliği yapıp alümina plakalar üzerine dizilerek ön sinterlemeye tabi tutulmuştur. 600 °C'ye kadar parçadaki bağlayıcının tamamen uzaklaştığı gözlenmiştir. Şekil 4.4' de basınçsız sıcak şekillendirme yöntemiyle seramiklerin üretiminin akış diyagramı görülmektedir.

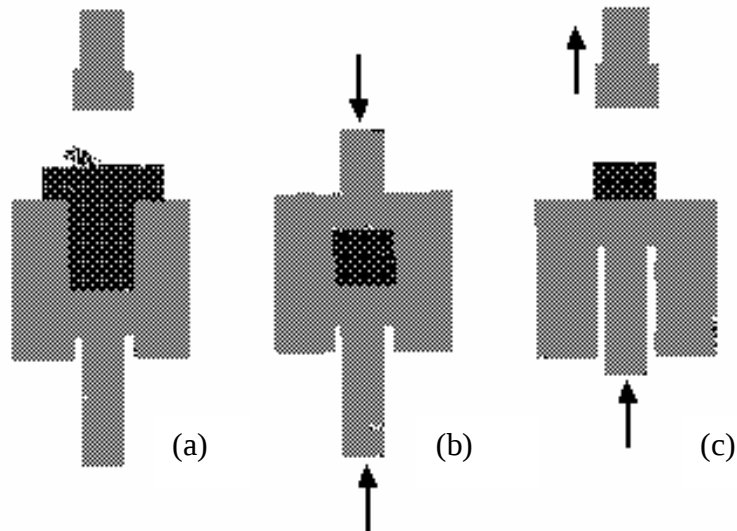


**Şekil 4.4 :** Basınçsız sıcak şekillendirme yöntemiyle seramik üretimi akış diyagramı.

Kuru presleme yöntemiyle üretilen seramiklerde,  $ZrO_2$  tozları,  $Ca(OH)_2$  ve  $Mg(OH)_2$  tozlarından hazırlanan C0, C50 ve C100 karışımları kullanılmıştır. Bu yöntemle üretilen seramiklerin üretim akış diyagramı Şekil 4. 5. de görülmektedir.  $8 \times 1 \text{ cm}^2$  lik toz yüzeyine 8 ton yük uygulanmıştır. Yük altında 1 dakika bekledikten sonra yük yavaş yavaş kaldırılmıştır. Bir hidrolik presle yapılan şekillendirme iki tabla arasında yapılır. Bunlar üst baskı ve alt doldurma tablalarıdır. Şekil 4. 6.'de kuru toz presleme yöntemi şematik olarak gösterilmiştir.



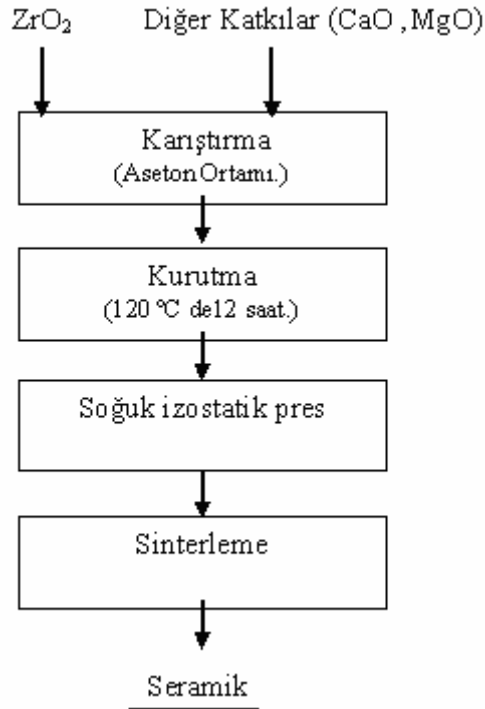
**Şekil 4.5 :** Kuru presleme yöntemiyle seramik üretimi akış diyagramı



**Şekil 4.6 :** Kuru presleme yöntemiyle seramiklerin üretimi (a: Tozların kalıba yerleştirilmesi, b: Tozların sıkıştırılması, c: Şekillenmiş tozların kalıptan çıkarılması).

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

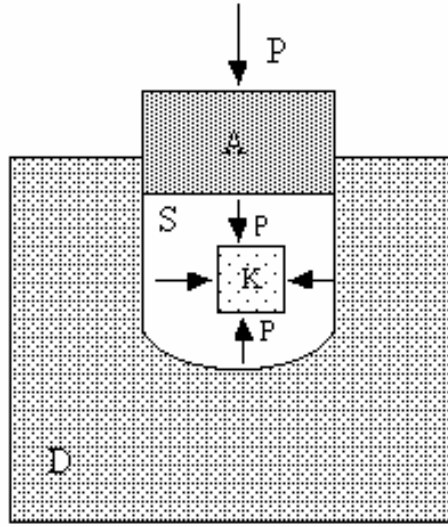
Soğuk İzostatik Presleme yöntemiyle üretilen seramiklerde,  $ZrO_2$  tozları,  $Ca(OH)_2$  ve  $Mg(OH)_2$  tozlarından hazırlanan C0, C50 ve C100 karışımları kullanılmıştır. Numuneleri şekillendirmek için silikon kalıplar kullanılmıştır. Bor yağı katkılı su ortamında çalışılmıştır. Bu yöntemle üretilen seramiklerin üretim akış diyagramı Şekil 4. 7. de görülmektedir. 200 MPa çıkılıp 5 dakika yük altında bekletilmiştir. Daha sonra yük aşama aşama kaldırılmıştır.



**Şekil 4.7 :** Soğuk izostatik presleme yöntemiyle seramik üretimi akış diyagramı

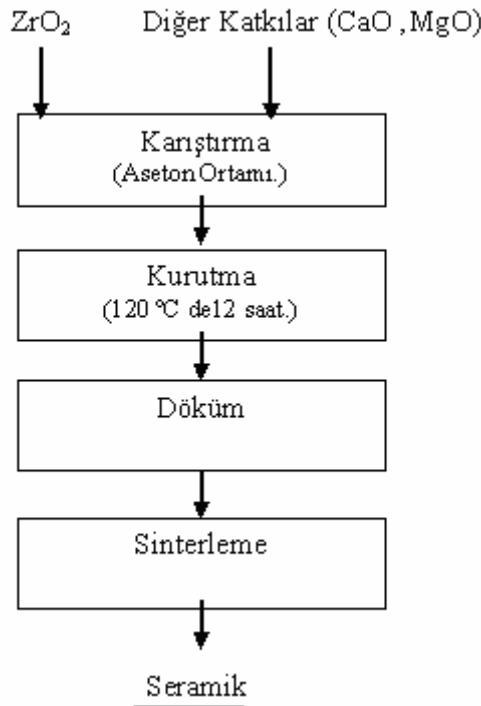
Sıvıların kendilerine yapılan basıncı, her tarafa aynı şekilde iletmesi prensibinden yararlanılarak geliştirilen bu preslerde üretilen basınç, silikon kalıptaki numunenin her tarafına aynı eşit basıncı yaptığından, elde edilen ürün hatasız olur. Sıvı ortam olarak su ve bor yağı karışımı kullanılmıştır. Bu yöntemde sürtünme olmadığından herhangi bir bağlayıcı veya yağlayıcı ilavesine de gerek duyulmamıştır. Şekil 4. 8.'de

soğuk izostatik presleme yöntemiyle seramiklerin üretimi şematik olarak gösterilmektedir.



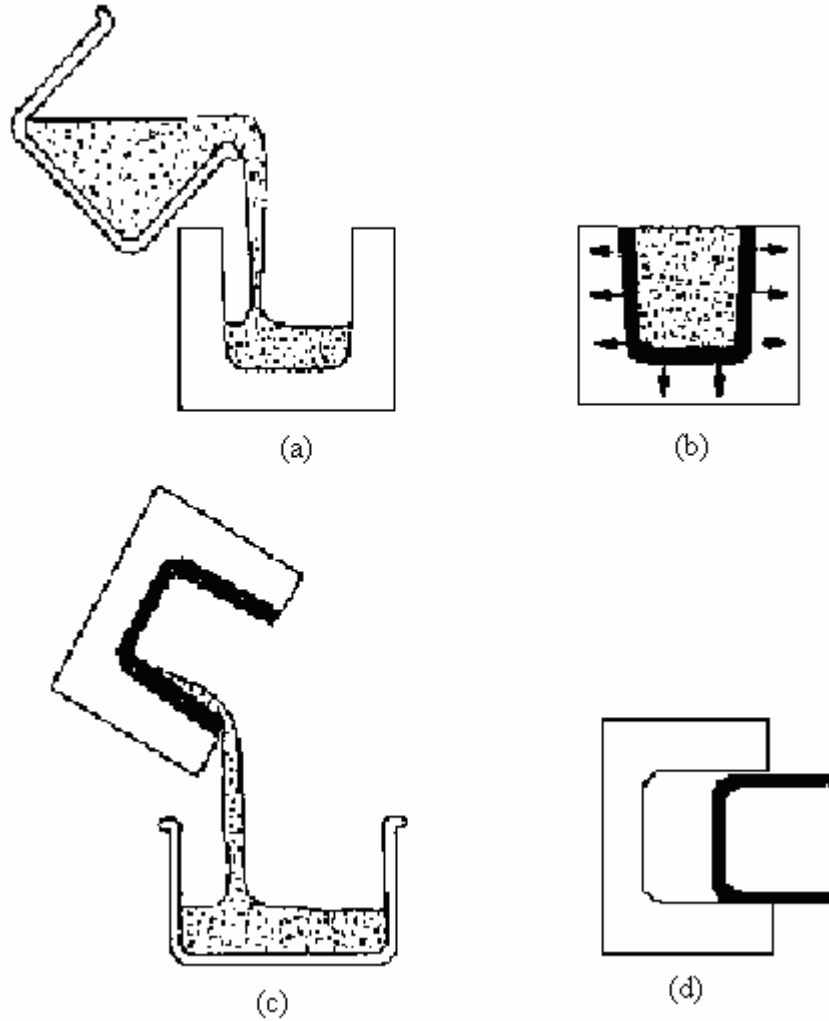
**Şekil 4.8 :** Soğuk İzostatik Presleme yöntemiyle seramiklerin üretimi.  
(A: Piston, S: Sıvı dolu bölme, D: Dış kalıp, P: Piston Basıncı, K: Silikon kalıpta toz)

Boş kalıba döküm yöntemiyle üretilen seramiklerde,  $ZrO_2$  tozları,  $Ca(OH)_2$  ve  $Mg(OH)_2$  tozlarından hazırlanan C0, C50 ve C100 karışımları kullanılmıştır. Slip döküm şartlarında sulu çamur hazırlanmıştır. Bu yöntemle üretilen seramiklerin üretim akış diyagramı Şekil 4.9’da ve şematik döküm prosesi Şekil 4.10’da görülmektedir.



**Şekil 4.9 :** Boş kalıba döküm yöntemiyle seramik üretimi akış diyagramı

Yaş yöntem ile şekillendirmede kalıp olarak, alçıdan yapılan tek veya çok parçalı alçı kalıplar kullanılır. Kalıp şekline getirilmiş alçı maddesinin gözenekli oluşu nedeni ile, kalıpta oluşan su emme yeteneği, kalıbın içine dökülen döküm çamurunun suyunu emerek, şekillendirme işlemini, herhangi bir yardımcı alet olmaksızın sürdürür. Kalıpta şekillendirme için gerekli kalınlık sağlandığı zaman, kalıp içindeki çamur geri boşaltılır. Böylelikle kalınlık alma işlemi durmuş olur. Kalıp içinde henüz yaş ve belli bir yumuşaklığa sahip olan çamurun, kalıp tarafından sürekli suyu emildiğinden, şekillendirilen parça bir süre sonra kalıptan alınacak kadar sertleşir. Şekil 4.10'da yaş yöntem ile şekillendirme kademeleri şematik olarak gösterilmiştir. Şekilde; a: kalıbın içine çamurun doldurulması, b: Alçı kalıbın çamurdaki sıvıyı emmesi, c: çamurun fazlasının kalıptan alınması, d: şekillendirilmiş ürünün kalıptan çıkartılması aşamalarını göstermektedir.



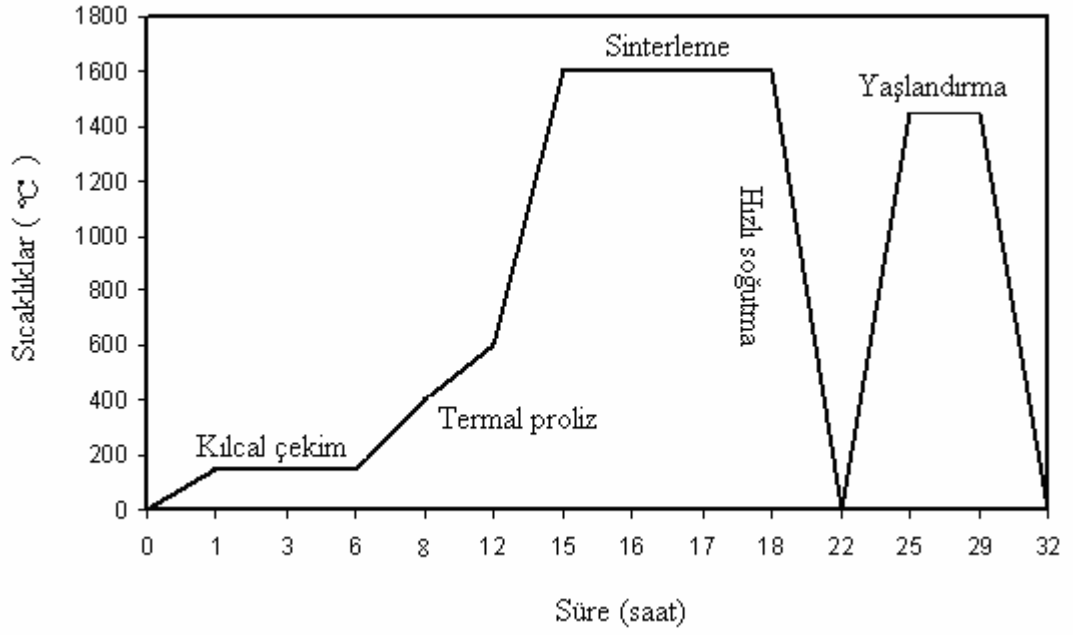
**Şekil 4.10 :** Boş kalıba döküm yöntemiyle seramiklerin üretimi

#### 4.1.3 Sinterleme ve yaşlandırma

Basınçsız sıcak şekillendirme yöntemiyle şekillendirilen seramiklerde sinterleme işlemi, termal pirolizle numunelerde kalan bağlayıcının giderilmesinden sonra kesintisiz olarak yapılmıştır. Hızlı ısıtma ve soğutma imkânlarına sahip Nabertherm marka fırında 2 °C/dak.'lık ısıtma hızında 1250 °C'de 2 saat tutularak bağlayıcısı tamamen giderilmiştir. Kuru presleme yöntemiyle üretilen seramikler, Soğuk izostatik presleme yöntemiyle üretilen seramikler ve boş kalıba döküm yöntemiyle üretilen seramikler de hazırlandıktan sonra aynı şartlarda nihai sinterleme yapılmıştır.

Alümina plakalar üzerinde Protherm<sup>TM</sup> marka fırında 5 °C/dak.'lık bir ısıtma hızında 1300 -1730 °C'ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1,3,5 saat süreyle tutularak farklı sıcaklık ve farklı zaman şartlarında sinterlenmiştir. Daha sonra numuneler 5 °C/dak soğutma hızıyla oda sıcaklığına soğutulmuştur. Daha önce belirtildiği üzere, c-ZrO<sub>2</sub> taneleri içinde oluşan t-ZrO<sub>2</sub> çökeltilerini homojen olarak dağıtabilecek ve boyutlarına çok küçük değerlerde tutabilmek için sinterleme işlemi sonrası numuneler yaklaşık 9 °C/dak.'lık bir hızda 1000 °C'nin altına soğutulmuştur. Daha sonra fırın kapatılarak sıcaklık, oda sıcaklığına düşürülmüştür.

Sinterlenmiş seramiklerin bir kısmı, son olarak bir yaşlandırma ısıl işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemin amacı, ZrO<sub>2</sub>-CaO-MgO mikroyapısındaki c-ZrO<sub>2</sub> çökeltilerinin boyutlarını kontrollü bir şekilde artırmak suretiyle; başta termal özellikler olmak üzere mikroyapı ve termomekanik özelliklerde iyileşmeler meydana getirmektir. Bu amaçla, oda sıcaklığında soğutulmuş seramikler 5 °C/dak.'lık bir ısıtma hızında 1420 °C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 4 saat tutularak ötektoid üstü yaşlandırma işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 4. 11.'de bağlayıcı giderme işleminden başlayıp yaşlandırma işlemiyle sona eren proses için sıcaklık-zaman çevrimi verilmiştir. Tablo 4. 3. de ise sinterlenmiş numunelerin sinterleme şartları ve kodlanması görülmektedir.



**Şekil 4.11 :** Bağlayıcı giderme işleminden başlayıp yaşlandırma işlemiyle sona eren proses için sıcaklık-zaman çevrimi

**Tablo 4.3:** Sinterlenmiş numunelerin sinterleme şartları ve kodlanması

| Numune Kodu | Şekillendirme yöntemi    | Sıcaklık °C | Zaman saat | Yapılan ısıtım işlemi |
|-------------|--------------------------|-------------|------------|-----------------------|
| S163C0      | Basınçsız sıcak (S)      | 1600        | 3          | Sinterleme            |
| S163C50     | Basınçsız sıcak (S)      | 1600        | 3          | Sinterleme            |
| S163C100    | Basınçsız sıcak (S)      | 1600        | 3          | Sinterleme            |
| C163C0      | Soğuk izostatik pres (C) | 1600        | 3          | Sinterleme            |
| C163C50     | Soğuk izostatik pres (C) | 1600        | 3          | Sinterleme            |
| C163C100    | Soğuk izostatik pres (C) | 1600        | 3          | Sinterleme            |
| D163C0      | Döküm (D)                | 1600        | 3          | Sinterleme            |
| D163C50     | Döküm (D)                | 1600        | 3          | Sinterleme            |
| D163C100    | Döküm (D)                | 1600        | 3          | Sinterleme            |
| P163C0      | Kuru pres (P)            | 1600        | 3          | Sinterleme            |
| P163C50     | Kuru pres (P)            | 1600        | 3          | Sinterleme            |
| P163C100    | Kuru pres (P)            | 1600        | 3          | Sinterleme            |
| P131C0      | Kuru pres (P)            | 1300        | 1          | Sinterleme            |
| P141C0      | Kuru pres (P)            | 1400        | 1          | Sinterleme            |
| P151C0      | Kuru pres (P)            | 1500        | 1          | Sinterleme            |
| P151C50     | Kuru pres (P)            | 1500        | 1          | Sinterleme            |
| P153C50     | Kuru pres (P)            | 1500        | 3          | Sinterleme            |
| P155C50     | Kuru pres (P)            | 1500        | 5          | Sinterleme            |
| P155C50Y    | Kuru pres (P)            | 1500        | 5          | Yaşlandırma           |

## 4.2 Karakterizasyon

### 4.2.1 Partikül boyut dağılımı

ZrO<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> ve Mg(OH)<sub>2</sub> tozlarının partikül boyutlarının ve boyut dağılımlarının belirlenmesinde Malvern Instruments firmasının Mastersizer 2000 Cihazı cihazıyla partikül boyut analizi gerçekleştirilmiştir. 0,1-1000 µm aralığında partikül boyut ölçümleri yapabilen bu yöntemle, optik ve laser difraksiyonu kullanılmakta ve sonuçlar bir bilgisayar tarafından analiz edilmektedir. Çalışmada toz ve suyun karıştırılmasıyla numuneler hazırlanmış ve bu karışım daha sonra taşıyıcı akışkan suya ilave edilmiştir. Dispersant olarak saf su kullanılmıştır.

### 4.2.2 Yüzey alan ölçümü

Branuer, Emmett ve Teller (BET) adsorbsiyon için basit bir model geliştirmiş ve bu modeli yüzey alanının elde edilmesinde de kullanmışlardır. ZrO<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> ve Mg(OH)<sub>2</sub> tozlarının partikül boyutlarının ve boyut dağılımlarının belirlenmesinde Malvern Instruments firmasının Mastersizer 2000 Cihazı cihazıyla tanecik boyut analizi gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda bu cihazda tozların yüzey alan ölçümleri de yapılmıştır. Diğer taraftan BET yüzey alanı analizinde Micromeritics marka FlowSorb 2300 model BET cihazı kullanılmıştır.

### 4.2.3 Termal analizler

ZrO<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> ve Mg(OH)<sub>2</sub> tozlarının termal özellikleri üzerine yapılan çalışmalardır. Rikagu marka DTA-TG cihazıyla 1300 °C'ye kadar 10 °C/da ısıtma hızıyla ve 25 µV voltajla her bir hammaddenin DTA grafikleri elde edilmiştir. Grafiklerdeki ekzotermik ve endotermik piklerin hangi reaksiyonları simgelediği XRD paternlerinden de yararlanılarak açıklanmaya çalışılmıştır. DTA grafiklerinde endotermik pikler sisteme ısı verildiğini ve genellikle karbonatların ve sülfatların bozunarak ayrışması ve yapıda suyun sistemden uzaklaştırılması olaylarını gösterir. Ekzotermik pikler ise sistemden bir ısı çıkışı olduğunu, yeni faz oluşumları olduğunu gösterir.

C, C50 ve C100 karışım tozlarının termal davranışları Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) cihazı ile incelenmiştir. Normal atmosfer şartlarında yapılmıştır.

#### 4.2.3 Bağlayıcı giderme çalışması

Basıncsız Sıcak Şekillendirme yöntemiyle şekillendirilen seramik tozları uygun bir bağlayıcı sistemiyle homojen bir şekilde karıştırılarak belirli bir sıcaklıkta kalıplara dökülür. Bundan sonra bağlayıcı giderme çalışmaları yapılmıştır. Basıncsız Sıcak Şekillendirme yöntemiyle şekillendirilen kalıplanmış parçaların bağlayıcı giderme çalışması parçaların bir etüvde 120 -180 °C sıcaklıklarda 1 -10 saat süreyle tutulmasıyla gerçekleştirilmiştir. Giderilen bağlayıcının ağırlık % oranı:

$$\% \text{Giderilen Bağlayıcı} = [(W_{\text{ilk}} - W_{\text{son}}) / W_b] \cdot 100 \quad (4,1)$$

eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır. Bu eşitlikte W numune ağırlığı ve W<sub>b</sub> ise şekillendirme sonrası her bir numunede mevcut bağlayıcı miktarını göstermektedir. Böylece, yeterli yaş mukavemete sahip parçaya herhangi bir zarar vermeden en kısa sürede bağlayıcı giderme işlemini mümkün kılan sıcaklık ve süre tespit edilmiştir.

#### 4.2.4 X-ışınları difraksiyon analizi

Başlangıç tozları ile sinterlenmiş ve yaşlandırılmış numunelerin faz analizleri, bir XRD-DMAX 2000 Rigaku marka cihaz ile ve Co K<sub>α</sub> radyasyonu kullanılarak 20-90° aralığındaki 2θ değerlerinde gerçekleştirilmiştir. X-ışınları analizlerinde şekillendirilmiş ve sinterlenmiş parçalar ile toz şeklindeki numuneler kullanılmıştır. Diğer yandan t-ZrO<sub>2</sub> ve k-ZrO<sub>2</sub> fazları, aynı 2θ değerlerinde difraksiyon vermektedir. Özellikle m-ZrO<sub>2</sub> faz oranının tespit edilmesi, sinterleme sonrası yapılan yaşlandırma işleminin malzemenin termal özelliklerine etkisinin belirlenmesinde önemlidir. Tablo 4.4'te farklı ZrO<sub>2</sub> polimorflarına ve diğer bileşenlere (Ca(OH)<sub>2</sub>, CaO, Mg(OH)<sub>2</sub> ve MgO) ait XRD PDF kart numaraları verilmiştir.

ZrO<sub>2</sub>'nin polimorfik karışımlarının kantitatif analizi oldukça zor bir işlemdir. Özellikle (111)<sub>k</sub> ve (111)<sub>t</sub> difraksiyon pikleri arasındaki küçük açısal farklılıklar nedeniyle pratikte bu pikler üst üste çakışır ve birbirinden ayrılamaz. ZrO<sub>2</sub>'nin kübik, tetragonal ve monoklinik polimorfları içeren üçlü sistemlerden X-ışınları difraksiyon yardımıyla şiddetler alındığında, herhangi bir polimorfun hacim oranını belirlemek mümkündür. Bunun için polimorfik metod ve matriks metodu olmak üzere iki alternatif metod mevcuttur. Matriks metodunda, malzemeden alınan (111)<sub>m</sub> pikinin entegre edilmiş şiddetinin: saf m-ZrO<sub>2</sub>'dan alınmış pike oranı kullanılarak m-ZrO<sub>2</sub>

faz içeriği belirlenir. Bu metotta, kütle absorpsiyon katsayılarının doğru olarak belirlenmesi önemlidir. Polimorfik metod ise, gerek kolay uygulanabilir olması ve gerekse daha güvenilir sonuçlar vermesi nedeniyle tercih edilir. Bu metotta k-ZrO<sub>2</sub> + t-ZrO<sub>2</sub> + m-ZrO<sub>2</sub> fazlarını içeren bir numuneden alınan X-ışınları difraksiyon paterni yardımıyla monoklinik oranı (X<sub>m</sub>):

$$X_m = [I(111)_m + I(11-1)_m] / [I(111)_m + I(11-1)_m + I(111)_{k,t}] \quad (4.2)$$

eşitliğinden belirlenebilir. Bu eşitlikte I, pik altındaki entegre edilmiş şiddeti vermektedir. X<sub>m</sub>, monokliniğin hacim oranı (V<sub>m</sub>)'ye:

$$V_m = [P \cdot X_m] / [1 + (P-1) \cdot X_m] \quad (4.3)$$

**Tablo 4.4:** ZrO<sub>2</sub> polimorflarına ve diğer bileşenlere ait XRD PDF kart numaraları

| Faz                 | PDF Kart Numarası |
|---------------------|-------------------|
| m-ZrO <sub>2</sub>  | 37-1484           |
| t-ZrO <sub>2</sub>  | 50-1089           |
| k-ZrO <sub>2</sub>  | 49-1642           |
| Ca(OH) <sub>2</sub> | 48-1467           |
| CaO                 | 28-0775           |
| Mg(OH) <sub>2</sub> | 07-0239           |
| MgO                 | 45-0946           |

şeklinde bir eşitlik yardımıyla dönüştürülebilir. Eşitlikte P, fazın gerçek hacim oranıyla difrakte edilmiş x-ışını şiddeti arasındaki lineerlikten sapmayı gösterir ve

$$P = H(111)_k / [H(111)_m + H(11-1)_m] \quad (4.4)$$

eşitliğiyle belirlenir. H(hkl), hkl yansımasını hesaplanmış şiddetini verir. Parametresi, hesaplamada kullanılır ve k-ZrO<sub>2</sub> + m-ZrO<sub>2</sub> sistemi için p=1,293 olarak bulunmuştur. Yapılan düzeltmeler sonucu V<sub>m</sub>:

$$V_m = \{1,603[I(11-1)_m] / 1,603[I(11-1)_m] + I(111)_k\} \quad (4.5)$$

halini almıştır. Eşitlikte şiddetler piklerin altındaki alanlar olarak hesaplanmıştır.

#### 4. 2. 5. Yoğunluk ölçümü

Suda kaynatma metodu, sinterlenmiş seramik numunelerin Arşimed prensibi ile yoğunluk, su emme ve gözeneklilik değerlerinin hesaplanmasında ilk safhayı teşkil etmektedir. Deiyonize su dolu kaba her iki kompozisyondan tüm çalışılan sıcaklıklar için beşer tane pelet ve çubuk numune konulmuş ve numuneler elektrikli ısıtıcı üzerine konularak 4 saat süreyle suda kaynaması sağlanmıştır. Bu deney TSE 4633 standardına göre yapılmıştır .

##### 4. 2. 5. 1. Yoğunluk ölçümleri

Suda kaynatma metodu deneyi ile ölçülen yaş haldeki numune ağırlığı ile kuru haldeki numune ağırlığı değerleri aşağıdaki formülde yerine konulmuş her bir sıcaklıktaki numune için yoğunluk değerleri bulunmuştur.

$$d = \frac{M_1}{M_3 - M_2} \rho_{\text{siv}} \quad (4.6)$$

Formülde; d = yoğunluk,  $M_1$  = kuru haldeki numune ağırlığı,  $M_2$  = su içinde askıdaki ağırlığı,  $M_3$  = yaş haldeki numune ağırlığıdır.

##### 4.2.5.1. Su emme deneyi

Suda kaynatılmış ve soğutularak bekletilmiş numuneler, su dolu kaptan çıkarılıp, Arşimet prensibine göre suda dengeli olan hassas terazide tartılmış, sonra bu numuneler bir kağıt havlu ile silinip, tekrar hassas terazide tartılmıştır. Buradan elde edilen değerler aşağıdaki formülde yerine konularak % su absorbisyon değerleri bulunmuştur.

$$\% A = \frac{(M_3 - M_1)}{(M_1)} * 100 \quad (4.7)$$

Formülde; A = % su absorbisyonu,  $M_3$  = kaynatma sonrası ağırlık ve  $M_1$  = kaynatma öncesi ağırlıktır.

#### 4.2.5.2 Gözeneklilik ölçüm deneyi

Suda kaynatılmış ve soğutulmuş numunelerin sudaki ağırlıkları ve sudan çıkarılıp silindikten sonraki ağırlıkları 4. 2. 5. 1 de bulunmuştur. Bu değerler aşağıdaki formülde yerine konulmuş ve % gözeneklilik değerleri bulunmuştur.

$$\% \text{ Gözeneklilik} = \frac{(M_3 - M_1)}{(M_3 - M_2)} * 100 \quad (4.8)$$

Formülde;  $M_1$  = kuru haldeki ( sinterlenmiş ) numune ağırlığı,  $M_2$  = su içindeki numune ağırlığı,  $M_3$  = yaş haldeki (silinmiş ) numune ağırlığıdır.

#### 4.2.6 Lineer büzülme ölçümü

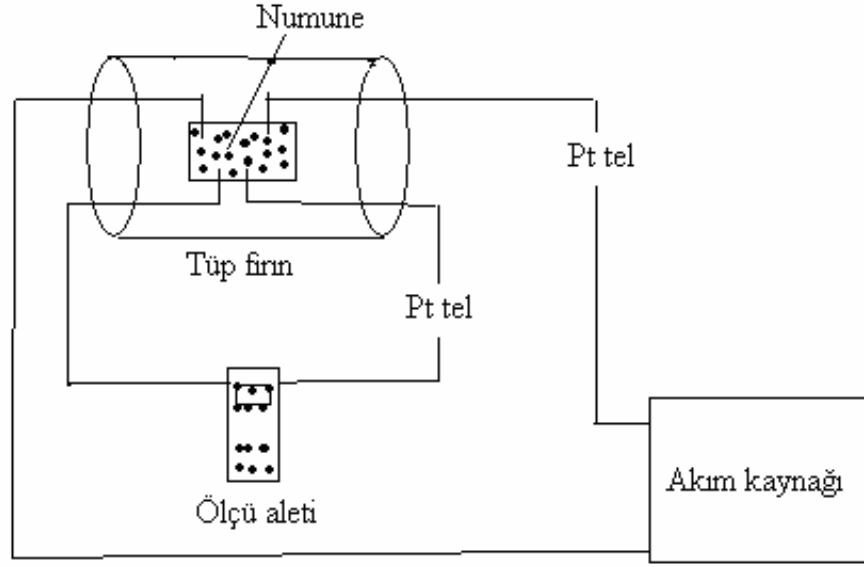
Bağlayıcı giderme ve sinterleme işlemleri esnasında numunelerde meydana gelen lineer büzülme belirlenmesi, seramiklerin üretimi ve karakterizasyonu açısından önemlidir. Bu amaçla, numune boyutları dijital bir mikrometre kullanılarak ölçülmüştür ve lineer büzülme (S):

$$S = \delta L / L_0 \quad (4.9)$$

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

#### 4.2.7 İletkenlik Ölçümü

Farklı yöntemlerle üretilmiş seramiklerde iletkenlik çalışmaları ve ölçümleri normal atmosfer şartlarında farklı sıcaklıklarda yapılmıştır. Şekil 4.12'de verilen düzenek gereği ölçümler yapılmıştır. Numuneler bir tüp fırın içine yerleştirilmiştir. İletkenlik Pt teller vasıtasıyla sağlanmıştır. Numuneye iki tanesi ölçü aletine iki tanesi de akım kaynağına olmak üzere 4 Pt tel bağlanmıştır. Farklı sıcaklıklarda 600–1100 °C arasında ve farklı bileşimlerdeki numuneler için ölçümler yapılmıştır.



**Şekil 4.12 :** Elektrik iletkenliği ölçüm düzeneği

#### 4.2.8 Mikroyapı Analizi

Seramiklerin mikroyapısal karakterizasyonu, Jeol840 marka bir taramalı elektron mikroskop (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SEM, enerji dağılım spektrometresine (EDS) sahiptir ve ikincil elektron (SEI) ile geri saçılmalı elektron (BS) görüntüleme modlarında çalışılabilmektedir. Mikroyapı incelemelerinde EDS, SEI ve BS teknikleri kullanılmıştır.

SEM çalışmaları için tozlar, parlatılmamış numune yüzeyleri, kırılma yüzeyleri ve parlatıldıktan sonra termal olarak dağlanmış kesitler olmak üzere farklı tipte numuneler hazırlanmıştır.  $ZrO_2$ ,  $Ca(OH)_2$  ve  $Mg(OH)_2$  tozları, Al altlıklar üzerindeki çift taraflı yapışkan C filmler üzerine küçük miktarlarda yapıştırılarak ve fazlası dökülerek hazırlanmıştır. Daha sonra toz numune yüzeyleri, ince bir C tabakasıyla kaplanmıştır. Tozlar üzerinde EDS analizi yapılacağından, C kaplama seçilmiştir. Numune kenarlarına iletken bir gümüş (Ag) pasta uygulanmasıyla, numunede elektriksel yüklenme önlenmiştir. Kırılma yüzeylerinin incelenmesi amacıyla kullanılan numunelerde de benzer bir şekilde hazırlanmıştır.

Zımparalama, parlatma ve dağlama kademelerini içeren metalografik numune hazırlama yöntemi, numunelerde aynı şartlarda üretilmiş kare şekilli küçük blok yüzeylerine uygulanmıştır. Bu blokların kullanımının temel nedeni, seramik şeklinin metalografik olarak hazırlama ve ardından termal olarak dağlama işlemlerine uygun

olmasıdır. Numune yüzeyleri sırasıyla 120, 240, 400, 800, 1000 ve 1200 gridlik silisyum karbür (SiC) zımpara kullanımıyla 200 devir/dak. hızda zımparalanmış ve daha sonra 6, 3 ve 1  $\mu\text{m}$ 'luk elmas pasta kullanımıyla aynı hızda parlatılmıştır. Parlatılmış yüzeyler, Nabertherm marka bir yüksek sıcaklık fırınında 5  $^{\circ}\text{C}/\text{dak.}$ 'lık bir ısıtma hızında 1420  $^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtmak ve bu sıcaklıkta 30 dak. tutmak suretiyle termal olarak dağlanmış. Termal dağlama işlemine maruz kalmış yüzeyler, son olarak C ile kaplanmıştır.

## 5. DENEYSEL SONUÇLAR

### 5.1 Seramik Tozlarının Özellikleri

#### 5.1.1 Kimyasal bileşim

ZrO<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> ve Mg(OH)<sub>2</sub> [(Mg(OH)<sub>2</sub> +MgO karışımı] tozlarının kimyasal bileşimleri Tablo 5. 1. de verilmiştir. Elde edilen analiz sonuçlarına göre tozun %97,64' ü ZrO<sub>2</sub> den meydana gelmiştir. ZrO<sub>2</sub> de en önemli empürite ağırlıkça %1,89 oranında bulunan HfO<sub>2</sub> dir. ZrO<sub>2</sub> tozunun HfO<sub>2</sub> içeriği, ZrO<sub>2</sub> üretiminde kullanılan hammaddeyle ilgilidir. Zira deneylerde kullanılan ZrO<sub>2</sub> tozu ,%2–22 arasında değişen oranlarda HfO<sub>2</sub> içeren ZrO<sub>2</sub>.SiO<sub>2</sub> cevherinden üretilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, çok düşük oranda ağırlıkça %0,18 SiO<sub>2</sub> içerdiği tesbit edilmiştir.

**Tablo 5.1:** Deneysel çalışmalarda kullanılan seramik tozlarının kimyasal bileşimleri

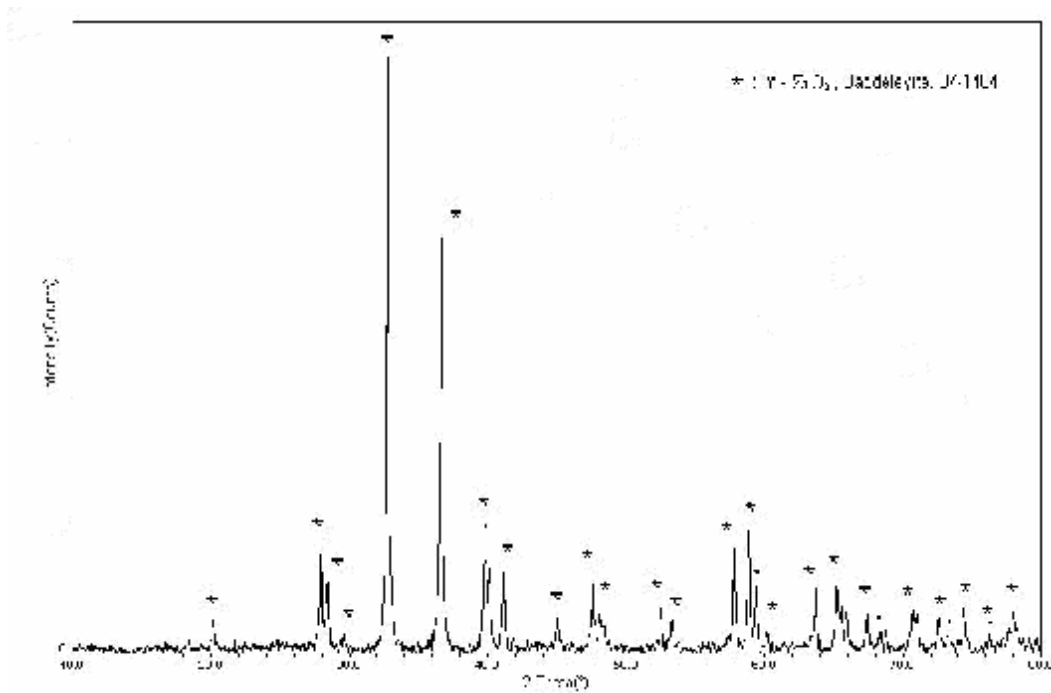
| Kimyasal bileşim (ağırlık %) |                  |                  |     |     |                  |     |
|------------------------------|------------------|------------------|-----|-----|------------------|-----|
| Toz                          | ZrO <sub>2</sub> | HfO <sub>2</sub> | CaO | MgO | SiO <sub>2</sub> | İk* |
| ZrO <sub>2</sub>             | 97,64            | 1,89             | -   | -   | 0,18             | -   |
| Ca(OH) <sub>2</sub>          | -                | -                | 76  | -   | -                | 24  |
| Mg(OH) <sub>2</sub>          | -                | -                | -   | 69  | -                | 31  |

\*: Isıtma kaybı

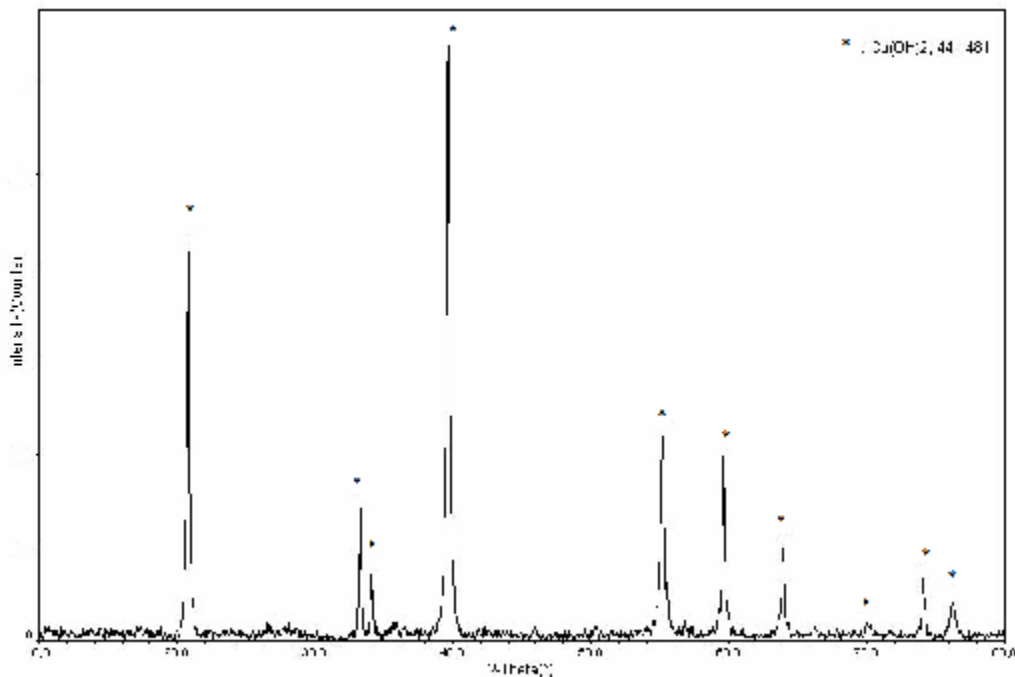
Deneysel çalışmalarda seramik tozlar ve bağlayıcı sistemi olmak üzere iki türlü hammadde kullanılmıştır. Mikronaltı tane boyutuna sahip ZrO<sub>2</sub> tozları, SERP (Fransa) firmasından temin edilmiştir. ZrO<sub>2</sub>'yi kısmen stabilize etmek için CaO ve MgO tozları (Merck, Almanya) kullanılmıştır. Bu çalışma için iki bileşenli bir bağlayıcı sistemi seçilmiştir. Bağlayıcı, ağırlıkça %95 parafin (Merck, Almanya) ve %5 oleik asit (Merck, Almanya) içermiştir. Parafin temel bağlayıcı bileşenidir. Oleik asit ise, toz ve bağlayıcı arasındaki ıslatma özelliklerini geliştirmek için kullanılmıştır.

### 5.1.2 Faz analizi

Şekil 5.1’de verilen difraksiyon paternine göre  $ZrO_2$  tozu %100 oranında m- $ZrO_2$  fazından meydana gelmiştir. Elde edilen paternde, tozun karakteristik pikleri açık bir şekilde görülmektedir.  $ZrO_2$  içerisinde mevcut  $HfO_2$  ‘in en önemli pikleri,  $ZrO_2$  ile aynı 2 $\theta$  değerlerinde pik verdiğiinden birbirinden ayrılmaları mümkün olmamaktadır.



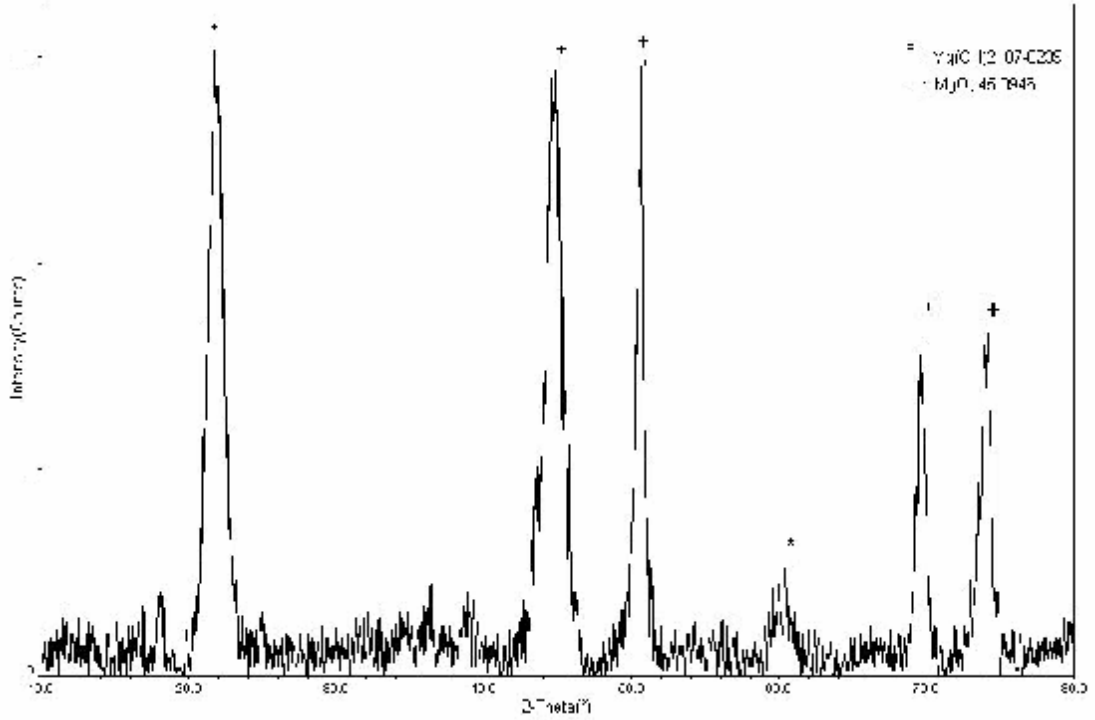
**Şekil 5.1 :** Deneylerde kullanılan  $ZrO_2$  tozunun x – ışınları difraksiyon paterni



**Şekil 5.2 :** Deneylerde kullanılan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  tozunun x – ışınları difraksiyon paterni

Şekil 5.2’ de verilen difraksiyon paternine göre ise  $\text{Ca(OH)}_2$  tozu %100 oranında  $\text{Ca(OH)}_2$  fazından meydana gelmiştir. Daha sonra sinterleme sırasında  $\text{Ca(OH)}_2$  tozu  $\text{CaO}$  ‘e dönüşecektir.

Şekil 5.3’ de ise  $\text{Mg(OH)}_2$  tozunun difraksiyon paterni görülmektedir.  $\text{Mg(OH)}_2$  tozu %100 olmayıp içerisinde  $\text{MgO}$ ’de bulunmaktadır. Daha sonra sinterleme sırasında  $\text{Mg(OH)}_2$  tozu da  $\text{MgO}$  ‘e dönüşecektir.



Şekil 5.3 : Deneylerde kullanılan  $\text{Mg(OH)}_2$  tozunun x – ışınları difraksiyon paterni

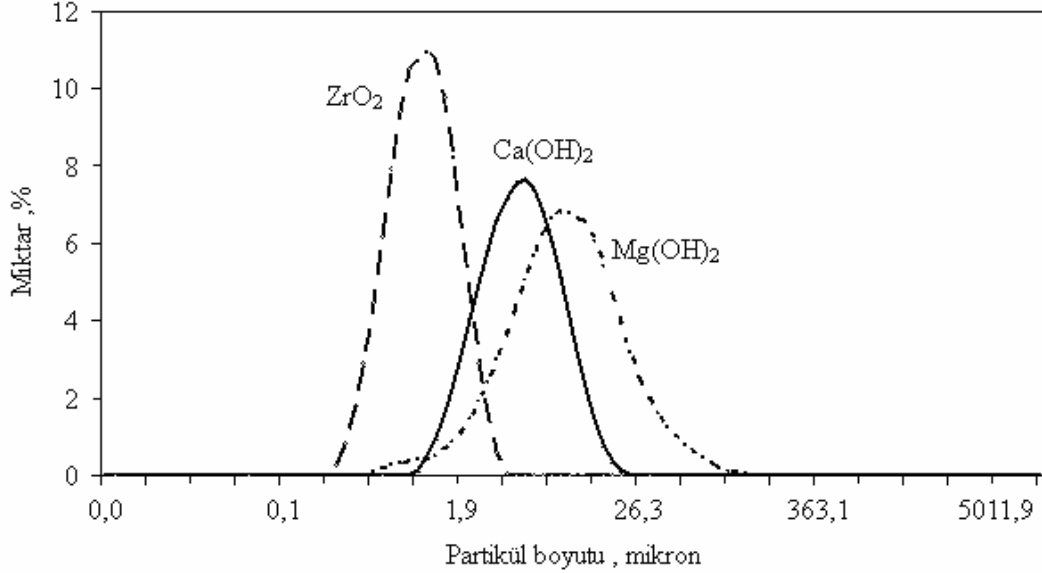
### 5. 1. 3. Tane boyutu dağılımı ve yüzey alanı

$\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  ve  $\text{Mg(OH)}_2$  tozlarının partikül boyutlarının ve boyut dağılımlarının belirlenmesinde Malvern Instruments firmasının Mastersizer 2000 Cihazı cihazıyla tanecik boyut analizi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada toz ve suyun karıştırılmasıyla numuneler hazırlanmış ve bu karışım daha sonra taşıyıcı akışkan suya ilave edilmiştir. Dispersant olarak saf su kullanılmıştır. Şekil 5.4’de deneylerde kullanılan başlangıç tozlarının partikül boyutu dağılımı görülmektedir.

$\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  ve  $\text{Mg(OH)}_2$  tozlarının partikül boyutu analizinden elde edilen  $d_{(0.5)}$  değerleri ve aynı cihazdan elde edilmiş tozların yüzey alanı sonuçları Tablo 5. 2. da verilmiştir.

**Tablo 5.2:** Deneylerde kullanılan tozların partikül özellikleri

|                                               | ZrO <sub>2</sub> | Ca(OH) <sub>2</sub> | Mg(OH) <sub>2</sub> |
|-----------------------------------------------|------------------|---------------------|---------------------|
| <b>Partikül boyutu (μm)</b>                   | 1,18             | 6,189               | 9,597               |
| <b>Spesifik yüzey Alanı (m<sup>2</sup>/g)</b> | 5,71             | 3,83                | 0,933               |



**Şekil 5.4 :** Deneylerde kullanılan başlangıç tozlarının partikül boyutu dağılımı

Çalışmada kullanılan Mg(OH)<sub>2</sub> tozlarının partikül boyut dağılımı ortalama yaklaşık 10 μm civarındadır. Ca(OH)<sub>2</sub> tozlarının partikül boyut dağılım ortalaması 6 μm civarındadır iken ZrO<sub>2</sub> tozunun partikül boyut dağılımı ise 1 μm civarındadır. ZrO<sub>2</sub> tozunun partikül boyutu mikron altı olarak da ifade edebiliriz.

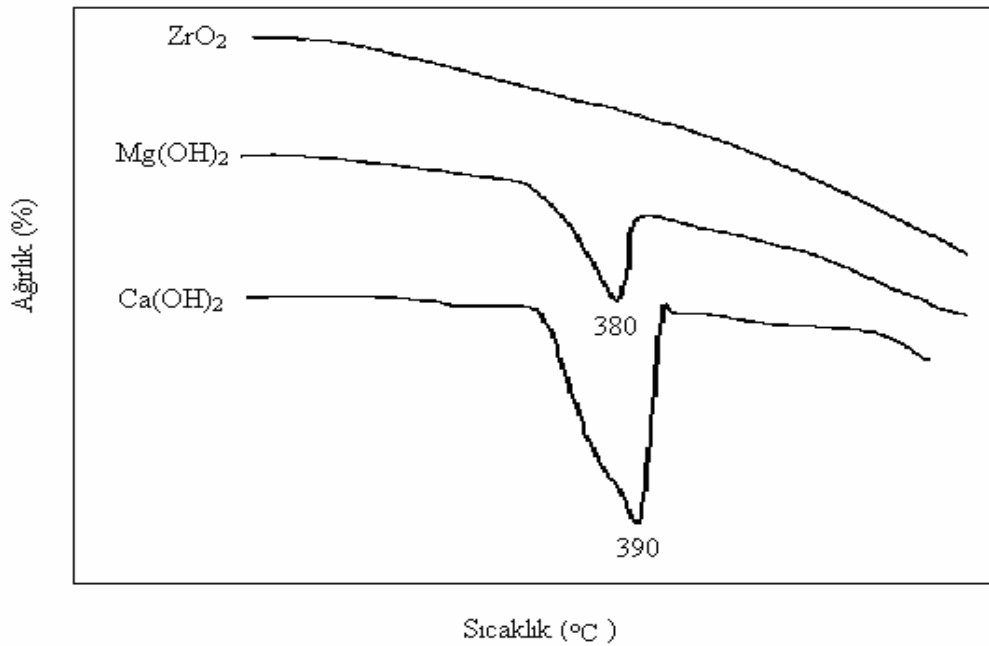
Tozların spesifik yüzey alanlarına baktığımızda ise partikül boyutu en düşük olanın yüzey alanının en büyük olduğu görülmektedir. 1 μm civarında ortalama partikül boyuta sahip ZrO<sub>2</sub> tozunun yüzey alanı 5.71 m<sup>2</sup>/g olarak ölçülmüştür. 6 μm civarında ortalama partikül boyuta sahip Ca(OH)<sub>2</sub> tozunun yüzey alanı 3.83 m<sup>2</sup>/g olarak ve 10 μm civarında ortalama partikül boyuta sahip Mg(OH)<sub>2</sub> tozunun yüzey alanı 0.933 m<sup>2</sup>/g olarak ölçülmüştür.

## 5.2 Termal özelliklerin incelenmesi

Termal analiz yöntemleri, numunenin fiziksel özelliğindeki bazı değişikliklerin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü tekniklerdir. Bu fiziksel işlemlerden bazıları, erime noktası, kaynama noktası, dehidrasyon noktası ve izomer geçiş noktasıdır. Değişken parametreler, ısıtma hızı ve belli bir sıcaklıkta tutma süresidir. Isıtma hızı,

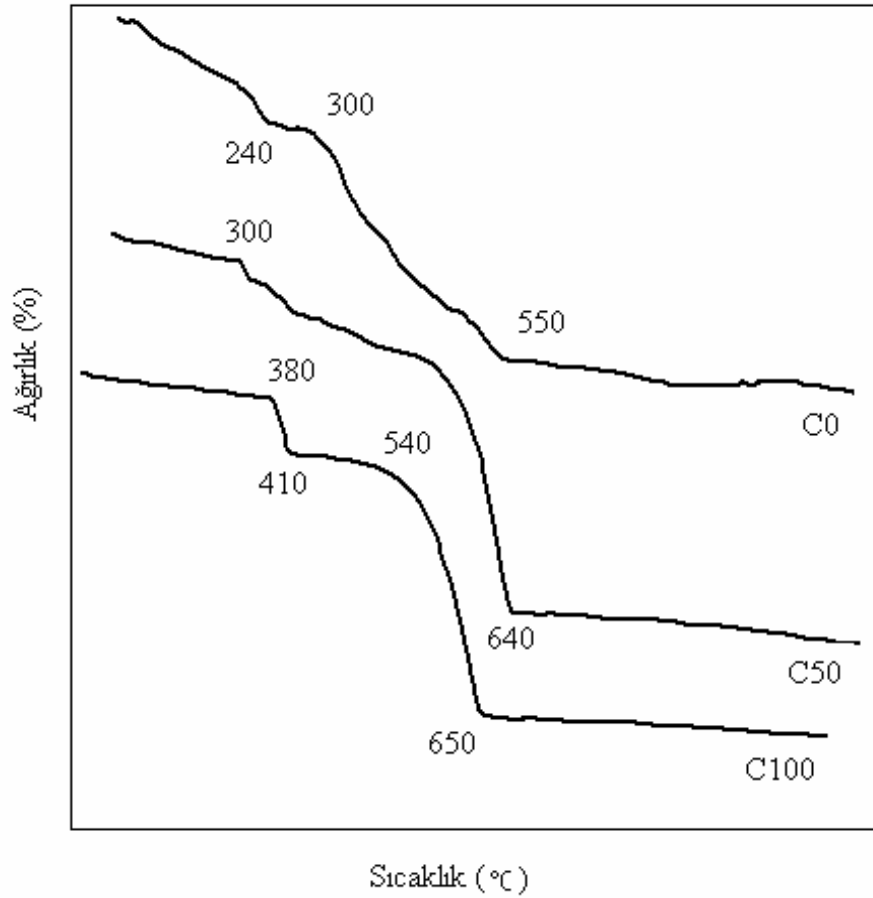
farklı sıcaklık bölgelerinde farklı olabilir Tarama sıcaklığı çoğu cihazlarda 20 - 1200 °C arasındadır. Termal tepkiler hücredeki atmosferlere göre farklılık gösterir. Bilinen en yaygın üç termal analiz yöntemi, diferansiyel tarama kalorimetrisi, (DSC), diferansiyel termal analiz(DTA) ve termogravimetrik(TGA) analizdir. DSC veya DTA termogramlarında ekzotermik pikler genellikle kimyasal reaksiyonlara, polimerleşme veya kristallenme işlemleri ile endotermik pikler ise faz değişimleri, dehidrasyon, indirgenme ve bozunmalarla ilgilidir.

ZrO<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> ve Mg(OH)<sub>2</sub> tozlarının termal özellikleri üzerine yapılan çalışmalardır. Rikagu marka DTA-TGA cihazıyla 1300 °C'ye kadar 10 °C/da ısıtma hızıyla ve 25 µV voltajla her bir hammaddenin DTA grafikleri elde edilmiştir. Grafiklerdeki ekzotermik ve endotermik piklerin hangi reaksiyonları simgelediği XRD paternlerinden de yararlanılarak açıklanmaya çalışılmıştır. DTA grafiklerinde endotermik pikler sisteme ısı verildiğini ve genellikle karbonatların ve sülfatların bozunarak ayrışması ve yapıda suyun sistemden uzaklaştırılması olaylarını gösterir. Ekzotermik pikler ise sistemden bir ısı çıkışı olduğunu, yeni faz oluşumları olduğunu gösterir. C, C50 ve C100 karışım tozlarının termal davranışları Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) cihazı ile incelenmiştir. Normal atmosfer şartlarında yapılmıştır.



**Şekil 5.5 :** Deneylerde kullanılan başlangıç tozların DTA eğrisi.

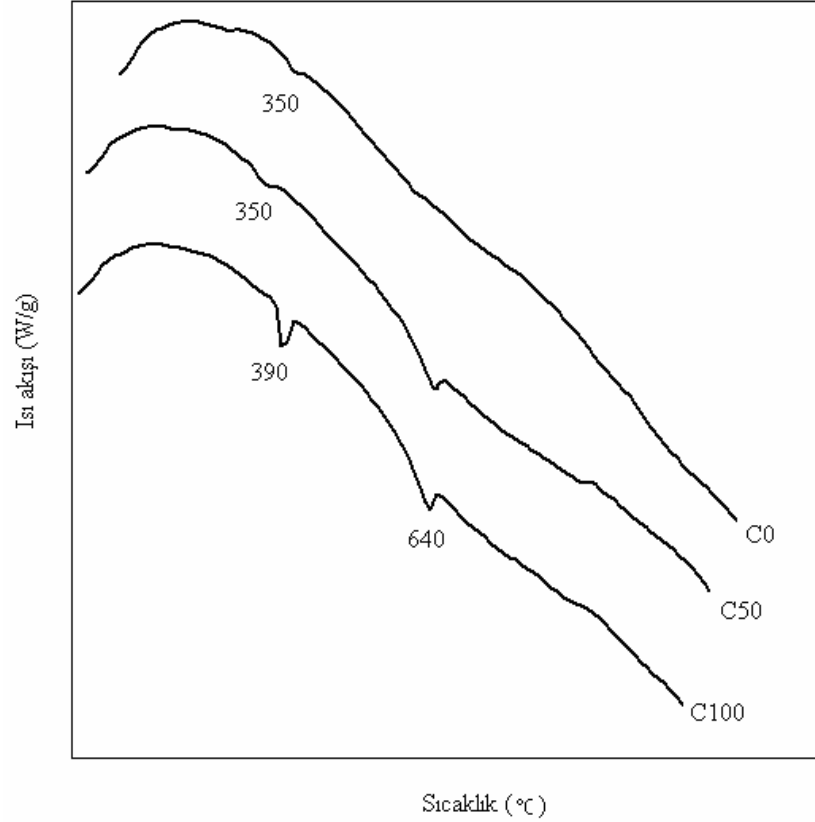
Şekil 5.5’de deneylerde kullanılan başlangıç toz karışımlarının DTA eğrileri verilmiştir. Saf  $ZrO_2$  tozundaki ağırlık kaybı sadece yapıdaki nemin uçmasından meydana gelmektedir.  $Mg(OH)_2$  tozlarında  $380\text{ }^{\circ}C$  civarına kadarki kayıplar yine nem ve suyun uzaklaşması şeklindedir.  $380\text{ }^{\circ}C$  civarında ise  $Mg(OH)_2$  parçalanıp  $MgO$ ’e dönüşmesi nedeniyledir.  $Ca(OH)_2$  tozlarında da benzer bir durum vardır.  $Ca(OH)_2$  tozlarında  $390\text{ }^{\circ}C$  civarına kadarki kayıplar yine nem ve suyun uzaklaşması şeklindedir.  $390\text{ }^{\circ}C$  civarında ise  $Ca(OH)_2$  parçalanıp  $CaO$ ’e dönüşür.



**Şekil 5.6 :** Deneylerde kullanılan başlangıç toz karışımlarının TGA eğrisi.

Şekil 5.6.’da deneylerde kullanılan başlangıç toz karışımlarının TGA eğrileri görülmektedir. Burada C0 (  $ZrO_2 + Mg(OH)_2$  ), C50 (  $ZrO_2 + Mg(OH)_2 + Ca(OH)_2$  ) ve C100 (  $ZrO_2 + Ca(OH)_2$  ) şeklinde değerlendirilmiştir. Her üç bileşimde de Bünyede ki suyun uzaklaşmalarının dışında meydana gelen ağırlık kayıpları  $Mg(OH)_2$  ve  $Ca(OH)_2$  in parçalanma yani  $CaO$  ve  $MgO$  oluşma kayıplarıdır. Toplam ağırlık kayıpları değerlendirildiğinde C0 için ağırlık kaybı % 2.214, C50 için ağırlık kaybı %2.248 ve C100 için ise ağırlık kaybı %2.280 civarındadır.

Bu kayıpların 600 °C civarlarında hızı olduğunu görüyoruz ki buda yukarda bahsettiğimiz bozunma reaksiyonlarının bir sonucudur. 650 °C civarında ise özellikle C50 ve C100 bileşimlerinde yani  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ilavesinin arttığı bileşimlerde görülen pikler ise bu sıcaklıklarda  $\text{CaZrO}_3$  gibi  $\text{ZrO}_2$  ve  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bileşenlerinin kristalin fazları oluşturmaya başladığı görülmektedir. Şekil 5.7’de de deneylerde kullanılan başlangıç toz karışımlarının DSC eğrileri görülmektedir.



**Şekil 5.7 :** Deneylerde kullanılan başlangıç toz karışımlarının DSC eğrisi

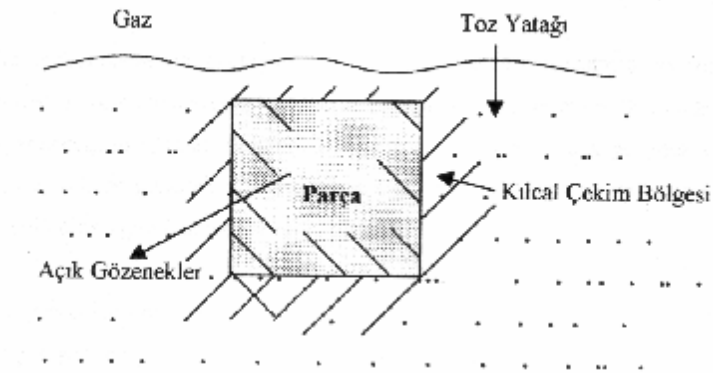
### 5.3 Şekillendirme

#### 5.3.1 Basınçsız sıcak şekillendirme

Basınçsız Sıcak Şekillendirme işleminde, herhangi bir kalıplama problemi olmaksızın çok sayıda parça üretilmiştir. Şekillendirme esnasında karışım, kalıbı kolaylıkla doldurmuştur. Soğuma sonrası parçalar, kalıptan kolaylıkla çıkarılmıştır. Bu işlem esnasında, kalıp yüzeyine yapışma gibi bir problemle de karşılaşılmamıştır. Kalıptan çıkarılmış parçaların, bir sonraki işlem olan bağlayıcı giderme için yeteri kadar mukavemetli oldukları ve deforme olmadan taşınabildikleri görülmüştür.

### 5.3.1.1 Bağlayıcı giderme

Şekillendirilmiş numunelerde bağlayıcı giderme çalışmaları iki aşamalı bir yöntemle gerçekleştirilmiştir. 1. Kılcal çekim mekanizması (toz yatak metodu) 2. Termal piroliz (ayırıştırma). Bağlayıcı gidermede ilk işlem, numunelerin absorblayıcı yatak tozu içine gömülmesidir. Yatak tozu olarak, kaolen tozu kullanılmıştır. Bağlayıcı giderme işlemi öncesi yatak tozunun nemi giderilmiştir. Yatak tozu bir kap içerisine konarak numuneler 5 cm. aralıkla dizilmiş ve üstleri yine yatak tozuyla örtülmüştür. Şekil 5. 8. 'de de şematik olarak gösterilen bu çalışmada 1 °C/dak. 'lık bir ısıtma hızı kullanılmıştır. Numuneler 100, 120, 150 ve 180°C sıcaklıklarda 1,3,5 ve 10 saat süreyle tutularak bağlayıcıları kısmen giderilmiştir.



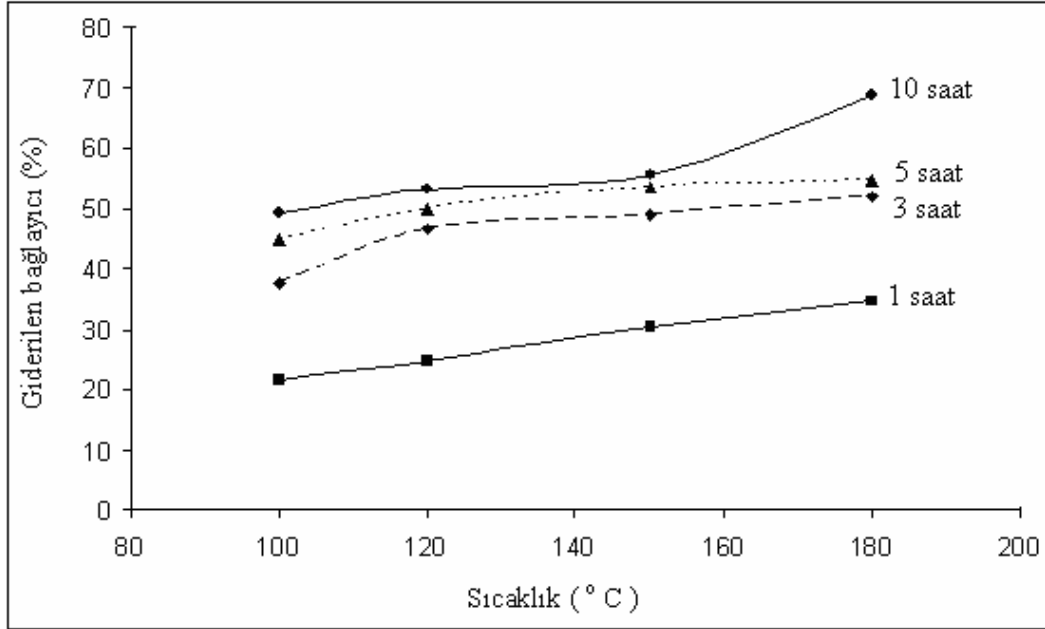
**Şekil 5.8 :** Kılcal çekim kuvvetiyle bağlayıcı gidermenin şematik gösterilişi.

Tablo 5.3 'de, farklı sıcaklıklarda farklı süreler için numunelerden giderilen bağlayıcı miktarının değişimi verilmiştir. Aynı sonuçlar grafik olarak Şekil 5.9'da gösterilmiştir.

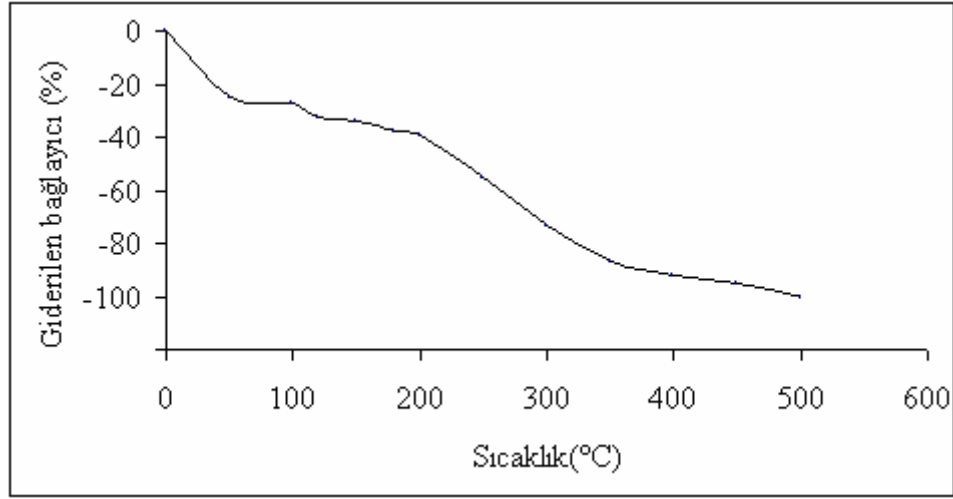
Sıvı haldeki bağlayıcı kılcal çekim kuvvetiyle emilirken, bağlayıcının hepsi giderilemez. Bu durumun birinci nedeni, bağlayıcı emilirken bazı küçük gözeneklerde sıvı kütleyle ilişkisiz bağlayıcının kalması olup diğer nedeni ise seramik toz yüzeylerini ıslatan çok iyi bir bağlayıcı film tabakasının mevcut olmasıdır. Kalan bağlayıcı, parçayı sinterlemek için sıcaklık arttırıldığında bünyeden giderilir. Kısmen bağlayıcısı giderilmiş parçalar yatak tozundan alınarak yüzey temizliği yapıp alümina plakalar üzerine dizilerek ön sinterlemeye tabi tutulmuştur. 600 °C'ye kadar parçadaki bağlayıcının tamamen uzaklaştığı gözlenmiştir. Bağlayıcı giderme işleminin tamamı grafik halinde Şekil 5.10 'da verilmiştir.

**Tablo 5.3:** Farklı sıcaklıklarda farklı süreler için parçalardan giderilen bağlayıcı miktarının değişimi

| İşlem sıcaklığı (°C) | Kimyasal bileşim | Süreye (saat) göre giderilen bağlayıcı oranı (%) |       |       |       | Süreye (saat) göre giderilen ortalama bağlayıcı oranı (%) |       |       |       |
|----------------------|------------------|--------------------------------------------------|-------|-------|-------|-----------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
|                      |                  | 1                                                | 3     | 5     | 10    | 1                                                         | 3     | 5     | 10    |
| 100                  | C-0              | 19,16                                            | 25,24 | 29,74 | 38,13 | 21,50                                                     | 24,80 | 30,45 | 34,64 |
|                      | C-50             | 21,35                                            | 24,67 | 31,15 | 39,51 |                                                           |       |       |       |
|                      | C-100            | 23,98                                            | 24,49 | 30,45 | 38,65 |                                                           |       |       |       |
| 120                  | C-0              | 34,17                                            | 46,99 | 47,78 | 50,57 | 37,67                                                     | 46,57 | 49,02 | 52,02 |
|                      | C-50             | 38,07                                            | 45,92 | 50,04 | 52,39 |                                                           |       |       |       |
|                      | C-100            | 42,76                                            | 45,59 | 48,92 | 51,25 |                                                           |       |       |       |
| 150                  | C-0              | 41,81                                            | 46,27 | 50,42 | 51,89 | 44,79                                                     | 49,96 | 53,29 | 54,50 |
|                      | C-50             | 43,60                                            | 46,25 | 49,0  | 52,12 |                                                           |       |       |       |
|                      | C-100            | 46,59                                            | 52,27 | 53,59 | 51,56 |                                                           |       |       |       |
| 180                  | C-0              | 45,78                                            | 48,02 | 56,09 | 64,20 | 49,28                                                     | 53,25 | 55,46 | 68,60 |
|                      | C-50             | 46,62                                            | 51,86 | 50,14 | 67,78 |                                                           |       |       |       |
|                      | C-100            | 49,09                                            | 53,54 | 54,01 | 75    |                                                           |       |       |       |



**Şekil 5.9 :** Kılcal çekim mekanizması ile kısmi bağlayıcı giderme işlemi sonucu giderilen numunelerde %bağlayıcı – sıcaklık ilişkisi



**Şekil 5.10 :** Termal piroliz ile bünyede kalan bağlayıcının tamamen giderilmesi

Basınçsız sıcak şekillendirme yöntemiyle başarılı bir şekilde numunelerin şekillendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Karışım hazırlamada en uygun akışkanlık ve kalıplanabilme özelliklerini, hacimce %60 oranında bağlayıcı içeren karışımın verdiği görülmüştür. Şekillendirilmiş numunelerde iki kademeli bir bağlayıcı giderme işlemi uygulanması ile, parçalara herhangi bir zarar vermeden bağlayıcı giderilmiştir. Yatak tozu olarak kaolen kullanılmış ve kılcal çekim mekanizması ile bağlayıcı giderme işleminde uygun bir yatak tozundan beklenen özellikleri vermiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen bağlayıcı giderme oranları ve özellikle bağlayıcı giderme sonrası parçaların yüzey temizleme ve sinterleme için fırına dizilmesi amacıyla taşıma gibi işlemlerde gerekli mukavemet özellikleri düşünülerek; bağlayıcı giderme işleminin 120 °C’de 5 saat olarak uygulanmasına karar verilmiş ve daha sonraki çalışmalar için numuneler bu şartlarda bağlayıcı giderme işlemine tabi tutulmuştur.

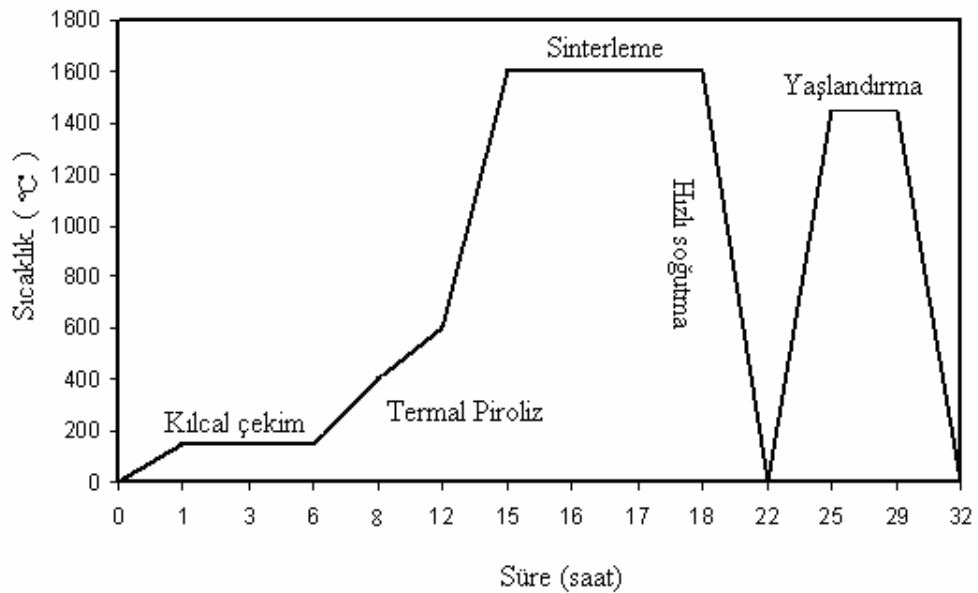
#### 5.4 Sinterleme ve yaşlandırma

Basınçsız sıcak şekillendirme yöntemiyle şekillendirilen seramiklerde sinterleme işlemi, termal pirolizle numunelerde kalan bağlayıcının giderilmesinden sonra kesintisiz olarak yapılmıştır. Hızlı ısıtma ve soğutma imkânlarına sahip Nabertherm marka fırında 2 °C/dak.’lık ısıtma hızında 1250 °C’de 2 saat tutularak bağlayıcısı tamamen giderilmiştir. Kuru presleme yöntemiyle üretilen seramikler, Soğuk izostatik presleme yöntemiyle üretilen seramikler ve boş kalıba döküm yöntemiyle üretilen seramikler de hazırlandıktan sonra aynı şartlarda nihai sinterleme

yapılmıştır. Alümina plakalar üzerinde Protherm<sup>TM</sup> marka fırında 5 °C/dak.'lık bir ısıtma hızında 1300 -1730 °C'ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1,3,5 saat süreyle tutularak farklı sıcaklık ve farklı zaman şartlarında sinterlenmiştir. Daha sonra numuneler 5 °C/dak soğutma hızıyla oda sıcaklığına soğutulmuştur.

Daha önce belirtildiği üzere, c-ZrO<sub>2</sub> taneleri içinde oluşan t-ZrO<sub>2</sub> çökeltilerini homojen olarak dağıtabilecek ve boyutlarına çok küçük değerlerde tutabilmek için sinterleme işlemi sonrası numuneler yaklaşık 9 °C/dak.'lık bir hızda 1000 °C'nin altına soğutulmuştur. Daha sonra fırın kapatılarak sıcaklık, oda sıcaklığına düşürülmüştür.

Sinterlenmiş seramiklerin bir kısmı, son olarak bir yaşlandırma ısıl işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemin amacı, ZrO<sub>2</sub>-CaO-MgO mikroyapısındaki k-ZrO<sub>2</sub> çökeltilerinin boyutlarını kontrollü bir şekilde artırmak suretiyle; başta termal özellikler olmak üzere mikroyapı ve termomekanik özelliklerde iyileşmeler meydana getirmektir. Bu amaçla, oda sıcaklığında soğutulmuş seramikler 5 °C/dak.'lık bir ısıtma hızında 1420 °C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 4 saat tutularak ötektoid üstü yaşlandırma işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 5.11'de bağlayıcı giderme işleminden başlayıp yaşlandırma işlemiyle sona eren proses için sıcaklık-zaman çevrimi verilmiştir.



**Şekil 5.11 :** Bağlayıcı giderme işleminden başlayıp yaşlandırma işlemiyle sona eren proses için sıcaklık-zaman çevrimi.

### 5.4.1 Faz analizi

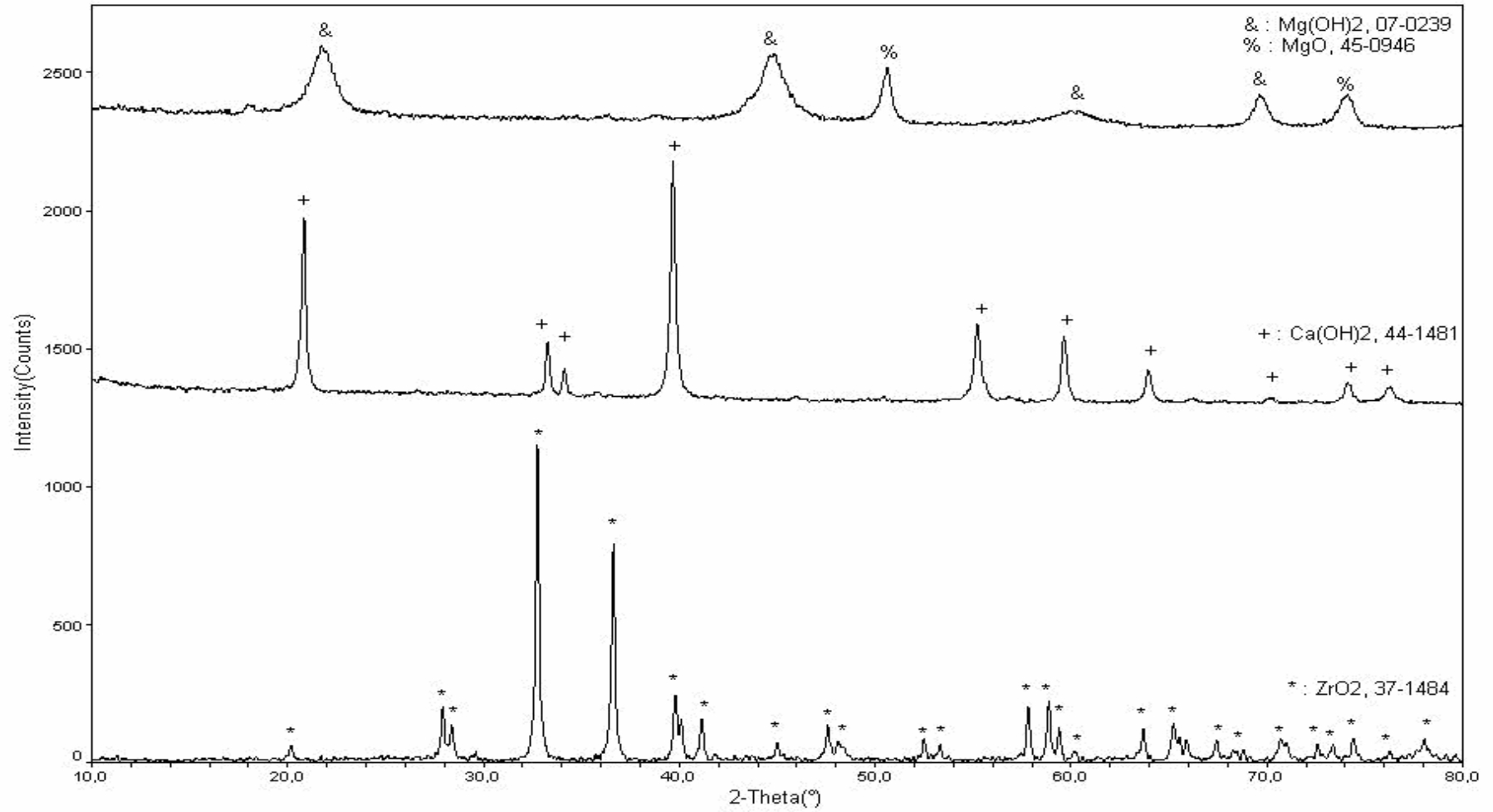
Başlangıç tozları ile sinterlenmiş ve yaşlandırılmış numunelerin faz analizleri, bir XRD-DMAX 2000 Rigaku marka cihaz ile ve Co K $\alpha$  radyasyonu kullanılarak 20-90 $^{\circ}$  aralığındaki 2 $\theta$  değerlerinde gerçekleştirilmiştir. X-ışınları analizlerinde şekillendirilmiş ve sinterlenmiş parçalar ile toz şeklindeki numuneler kullanılmıştır. Diğer yandan t-ZrO $_2$  ve c-ZrO $_2$  fazları, aynı 2 $\theta$  değerlerinde difraksiyon vermektedir. Özellikle m-ZrO $_2$  faz oranının tespit edilmesi, sinterleme sonrası yapılan yaşlandırma işleminin malzemenin termal özelliklerine etkisinin belirlenmesinde önemlidir. Tablo 5. 4.'te farklı ZrO $_2$  polimorflarına ve diğer bileşenlere (Ca(OH) $_2$ , CaO, Mg(OH) $_2$  ve MgO )ait XRD PDF kart numaraları verilmiştir. ZrO $_2$ 'ya ilave edilen MgO'in katı çözelti oluşturması sonucu, yapıda ayrıca bir Mg esaslı faza rastlanmamıştır. Yine sisteme sinterlemeye yardımcı madde ilave edilmemesi sonucu, mikroyapıda herhangi bir tane sınırı fazı da tesbit edilmemiştir.

ZrO $_2$ 'nin polimorfik karışımlarının kantitatif analizi oldukça zor bir işlemdir. Özellikle (111) $_c$  ve (111) $_t$  difraksiyon pikleri arasındaki küçük açısal farklılıklar nedeniyle pratikte bu pikler üst üste çakışır ve birbirinden ayrılamaz. ZrO $_2$ 'nin c, t ve m polimorları içeren üçlü sistemlerden X-ışınları difraksiyon yardımıyla şiddetler alındığında, herhangi bir polimorfun hacim oranını belirlemek mümkündür. Bunun için polimorfik metod ve matriks metodu olmak üzere iki alternatif metod mevcuttur. Matriks metodunda, malzemedan alınan (111) $_m$  pikinin entegre edilmiş şiddetinin: saf m-ZrO $_2$ 'dan alınmış pike oranı kullanılarak m-ZrO $_2$  faz içeriği belirlenir. Bu metodda, kütle absorpsiyon katsayılarının doğru olarak belirlenmesi önemlidir. Polimorfik metod ise, gerek kolay uygulanabilir olması ve gerekse daha güvenilir sonuçlar vermesi nedeniyle tercih edilir. Bu metodda c-ZrO $_2$  + t-ZrO $_2$  + m-ZrO $_2$  fazlarını içeren bir numuneden alınan X-ışınları difraksiyon paterni yardımıyla monoklinik oranı ( $X_m$ ):

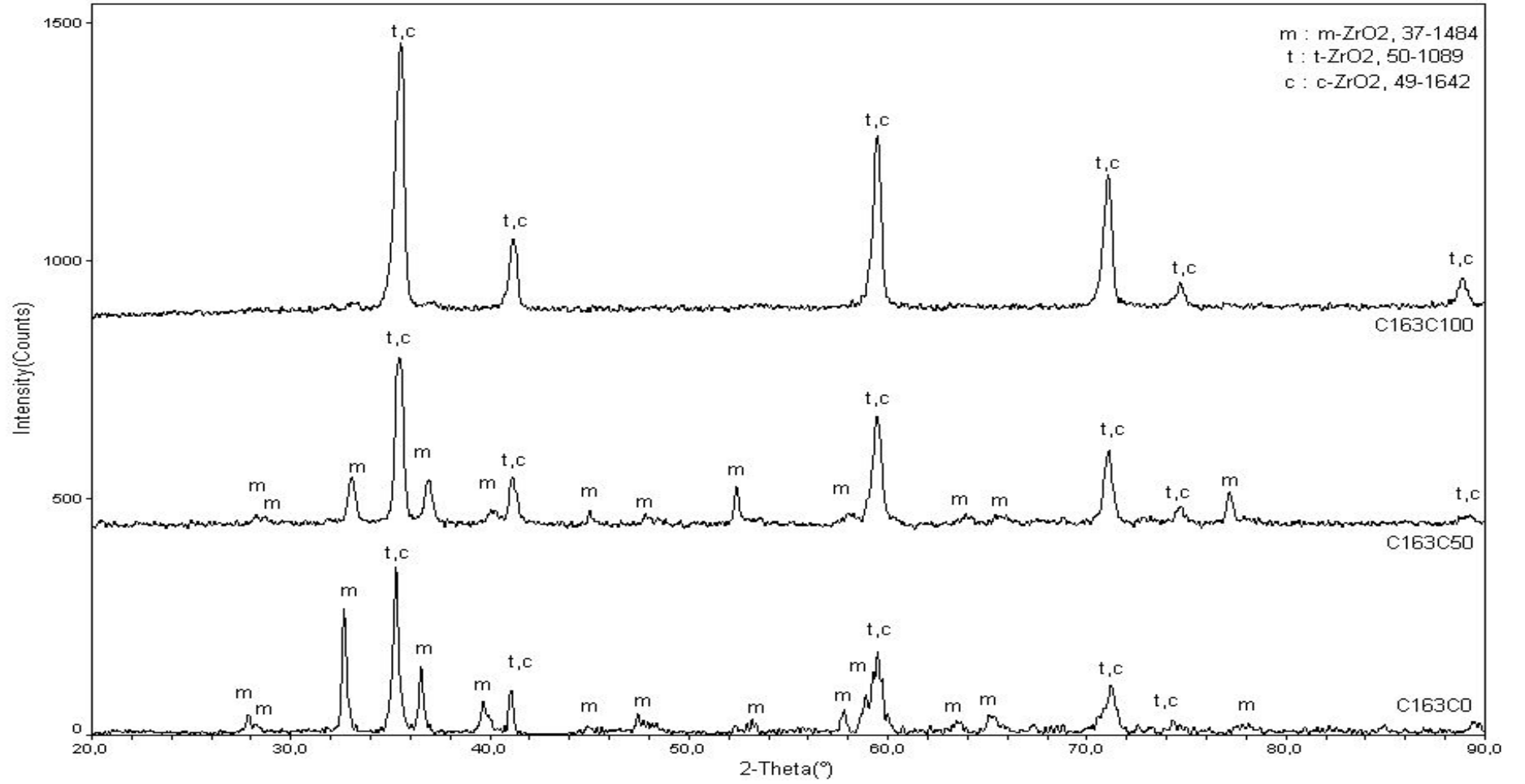
$$X_m = [I(111)_m + I(11-1)_m] / [I(111)_m + I(11-1)_m + I(111)_{c,t}] \quad (5.1)$$

eşitliğinden belirlenebilir. Bu eşitlikte I, pik altındaki entegre edilmiş şiddeti vermektedir.  $X_m$ , monokliniğin hacim oranı ( $V_m$ )'ye:

$$V_m = [P.X_m] / [1 + (P-1).X_m] \quad (5.2)$$



Şekil 5.12 : Başlangıç tozlarının XRD paternleri



**Şekil 5.13 :** C163 ( CIP ile şekillendirilmiş 1600 °Cde 3 saat sinterlenmiş) üretim şartlarında bileşime göre difraksiyon paternlerindeki değişim

şeklinde bir eşitlik yardımıyla dönüştürülebilir. Eşitlikte P, fazın gerçek hacim oranıyla difrakte edilmiş x-ışını şiddedi arasındaki lineerlikten sapmayı gösterir ve

$$P=H(111)c/[H(111)_m + H(11-1)_m] \quad (5.3)$$

eşitliğiyle belirlenir.  $H(hkl)$ ,  $hkl$  yansımasını hesaplanmış şiddetini verir. Parametresi, hesaplamada kullanılır ve  $c\text{-ZrO}_2 + m\text{-ZrO}_2$  sistemi için  $p=1,293$  olarak bulunmuştur. Yapılan düzeltmeler sonucu  $V_m$ :

$$V_m = \{1,603[I(11-1)_m] / 1,603[I(11-1)_m] + I(111)c\} \quad (5.4)$$

halini almıştır. Eşitlikte şiddetler piklerin altındaki alanlar olarak hesaplanmıştır.

**Tablo 5.4:**  $\text{ZrO}_2$  polimorflarına ve diğer bileşenlere ait XRD PDF kart numaraları

| Faz               | PDF Kart Numarası |
|-------------------|-------------------|
| m- $\text{ZrO}_2$ | 37-1484           |
| t- $\text{ZrO}_2$ | 50-1089           |
| k- $\text{ZrO}_2$ | 49-1642           |
| $\text{Ca(OH)}_2$ | 48-1467           |
| CaO               | 28-0775           |
| $\text{Mg(OH)}_2$ | 07-0239           |
| MgO               | 45-0946           |

Şekil 5.12’de verilen ve Ek A.1. olarak da eklere konulan başlangıç tozları olan  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  ve  $\text{Mg(OH)}_2$  tozlarına ait difraksiyon paternleri bir arada görülmektedir. Bu patern sonuçlarına göre  $\text{ZrO}_2$  tozu %100 oranında m- $\text{ZrO}_2$  fazından meydana gelmiştir.  $\text{Ca(OH)}_2$  tozu %100 oranında  $\text{Ca(OH)}_2$  fazından ve meydana gelmiştir ve daha sonra sinterleme sırasında  $\text{Ca(OH)}_2$  tozu CaO ‘e dönüşecektir.  $\text{Mg(OH)}_2$  tozu %100 olmayıp içerisinde MgO’de bulunmaktadır. Daha sonra sinterleme sırasında  $\text{Mg(OH)}_2$  tozu da MgO ‘e dönüşecektir.

Şekil 5.13’de Soğuk izostatik presleme yöntemiyle şekillendirilmiş  $1600^\circ\text{C}$  de 3 saat sinterlenmiş seramiklerin bileşime göre difraksiyon paternlerindeki değişimi görülmektedir. Ek A.2’de tekrar verilmiştir. Burada bileşime göre değerlendirdiğimizde C0 bileşiminden C100 bileşimine gidildikçe  $\text{ZrO}_2$  faz dönüşümünde bariz bir sonuç ortaya çıkmaktadır. Burada C163C0 bileşiminde m-

ZrO<sub>2</sub> fazı görülürken C163C50 de yine m- ZrO<sub>2</sub> görülüyor bileşim C163C100 olduğunda ise m-ZrO<sub>2</sub> fazı tamamen t-ZrO<sub>2</sub> ve c-ZrO<sub>2</sub> fazına dönüşmektedir. Buradan da anlaşıyor ki CaO ilavesi ZrO<sub>2</sub> seramiklerde faz dönüşümlerini etkilemektedir. Diğer taraftan diğer difraksiyon pikleri de incelendiğinde şekillendirme yönteminin de çok etkili olduğu görülmektedir. Yani soğuk izostatik presleme (CIP) ile şekillendirilen seramikler daha yoğun ve faz dönüşümleri neredeyse tam olmuştur.

Eklerde çeşitli karşılaştırma XRD difraksiyon paternleri verilmiştir. Ek A.3'de Döküm ile şekillendirilmiş 1600 °C'de 3 saat sinterlenmiş numunelerde bileşime göre difraksiyon paternlerindeki değişimi verilmiştir. Burada D163C0, D163C50 ve D163C100 bileşiminde m- ZrO<sub>2</sub> fazı görülmektedir. Fakat CaO ilavesi artışıyla m-ZrO<sub>2</sub> fazı tamamen t-ZrO<sub>2</sub> ve c-ZrO<sub>2</sub> fazına dönüşmemesine rağmen m-ZrO<sub>2</sub> fazında bir azalma ve t-ZrO<sub>2</sub> ve c-ZrO<sub>2</sub> fazlarında bir artma görülmektedir.

Ek A.4'de Basınçsız Sıcak şekillendirilmiş 1600 °C'de 3 saat sinterlenmiş numunelerde bileşime göre difraksiyon paternlerindeki değişim verilmiştir. Burada S163C0, S163C50 ve S163C100 bileşiminde m- ZrO<sub>2</sub> fazı görülmektedir. Fakat CaO ilavesi artışıyla m-ZrO<sub>2</sub> fazı tamamen t-ZrO<sub>2</sub> ve c-ZrO<sub>2</sub> fazına dönüşmemesine rağmen m-ZrO<sub>2</sub> fazında bir azalma ve t-ZrO<sub>2</sub> ve c-ZrO<sub>2</sub> fazlarında bir artma görülmektedir

Ek A.5'de Kuru Pres ile şekillendirilmiş 1600 °C'de 3 saat sinterlenmiş numunelerde bileşime göre difraksiyon paternlerindeki değişim verilmiştir. Burada P163C0, P163C50 ve P163C100 bileşiminde m- ZrO<sub>2</sub> fazı görülmektedir. Fakat CaO ilavesi artışıyla m-ZrO<sub>2</sub> fazı tamamen t-ZrO<sub>2</sub> ve c-ZrO<sub>2</sub> fazına dönüşmemesine rağmen m-ZrO<sub>2</sub> fazında bir azalma ve t-ZrO<sub>2</sub> ve c-ZrO<sub>2</sub> fazlarında bir artma görülmektedir

Ek A.6' da P15C50 Kuru presle şekillendirilmiş 1500 °C farklı sürelerde sinterlenmiş C50 bileşime ait difraksiyon paternlerindeki değişim verilmiştir. Burada P151C50, P153C50 ve P155C50 bileşiminde m- ZrO<sub>2</sub> fazı görülmektedir. 1, 3 ve 5 saat yapılan sinterlemeler sonucunda da sinterleme zamanının artmasıyla m-ZrO<sub>2</sub> fazında bir azalma ve t-ZrO<sub>2</sub> ve c-ZrO<sub>2</sub> fazlarında bir artma görülmektedir

Ek A.7’de Kuru presle şekillendirilmiş farklı sıcaklıklarda 1 saat sinterlenmiş C50 bileşime ait difraksiyon paternlerindeki değişim verilmiştir. Burada P131C50, P141C50 ve P151C50 bileşiminde m-  $ZrO_2$  fazı görülmektedir. 1300, 1400 ve 1500 °C lerde yapılan sinterlemeler sonucunda da sinterleme sıcaklığının artmasıyla m-  $ZrO_2$  fazında bir azalma ve t- $ZrO_2$  ve c- $ZrO_2$  fazlarında bir artma görülmektedir

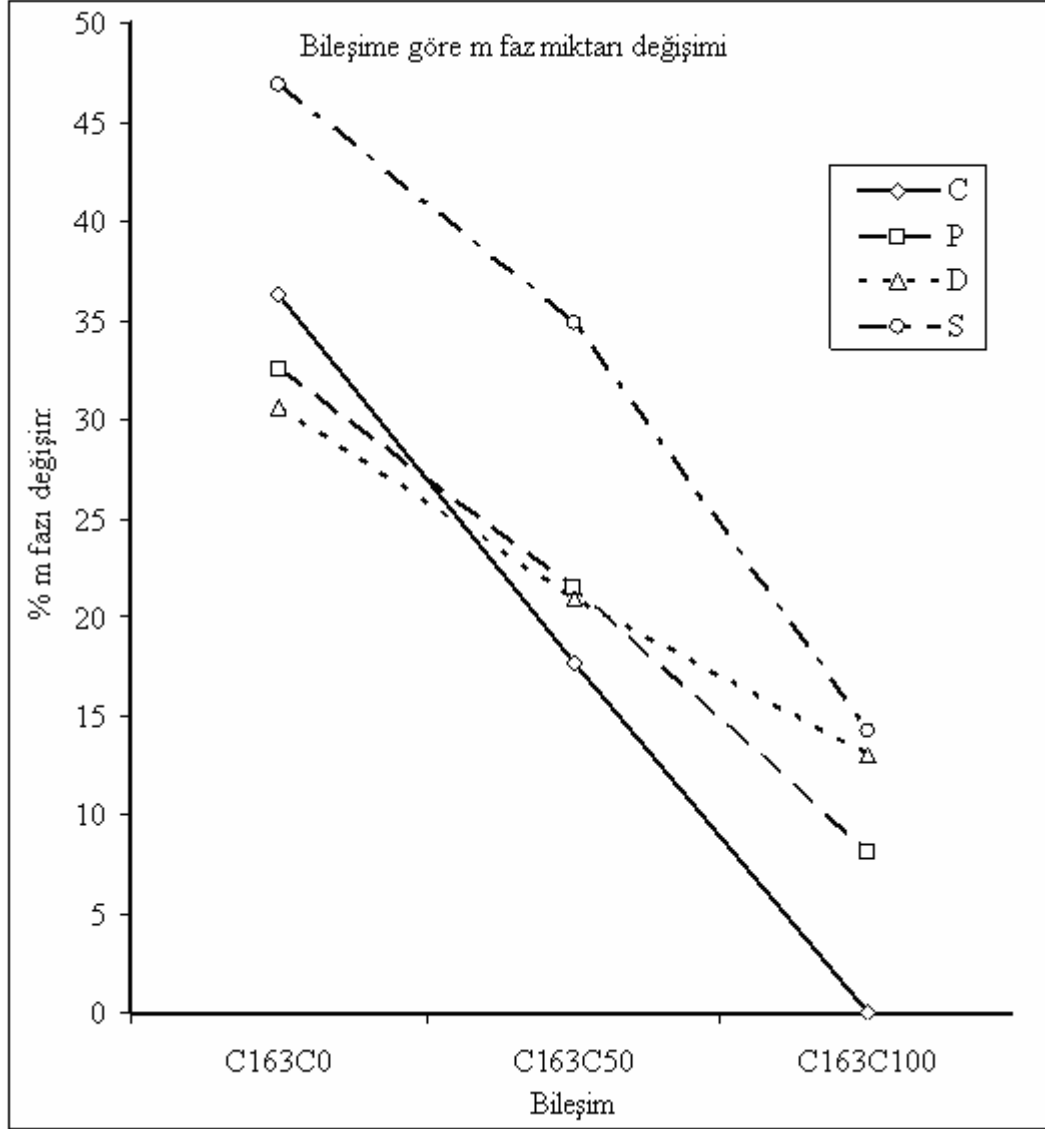
Ek A.8’de P155C50 Kuru presle şekillendirilmiş 1500 °C de 5 saat sinterlenmiş C50 numunesinde yaşlandırma etkisini ait difraksiyon paternlerindeki değişim görülmektedir. Aynı şartlarda üretilmiş iki numuneden birisi daha sonra yaşlanmaya tabi tutulmuştur. Burada da benzer şekilde yaşlanma etkisini m- $ZrO_2$  fazında bir azalma ve t- $ZrO_2$  ve c- $ZrO_2$  fazlarında bir artma olarak göstermiştir.

Ek A.9’ da 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş C0 bileşimli numunelerde şekillendirme yönteminin etkisine ait difraksiyon paternlerindeki değişim görülmektedir. D163C0, S163C0, P163C0 ve C163C0 numunelerine ait paternlerde görüldüğü gibi şekillendirme yönteminin seramiklerin faz yapısı üzerindeki etkisi görülmektedir. Soğuk izostatik presleme ile üretilen seramiklerin faz değişimleri m- $ZrO_2$  fazında bir azalma ve t- $ZrO_2$  ve c- $ZrO_2$  fazlarında bir artma daha fazla olmuştur. CO bileşimi yalnız MgO ile stabilize zirkonyayı ifade etmektedir.

Ek A.10’ da 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş C50 bileşimli numunelerde şekillendirme yönteminin etkisine ait difraksiyon paternlerindeki değişim görülmektedir. D163C50, S163C50, P163C50 ve C163C50 numunelerine ait paternlerde görüldüğü gibi şekillendirme yönteminin seramiklerin faz yapısı üzerindeki etkisi görülmektedir. Soğuk izostatik presleme ile üretilen seramiklerin faz değişimleri m- $ZrO_2$  fazında bir azalma ve t- $ZrO_2$  ve c- $ZrO_2$  fazlarında bir artma daha fazla olmuştur. C50 bileşimi MgO ve CaO ile eşit %mol oranlarında stabilize zirkonya seramikleri ifade etmektedir.

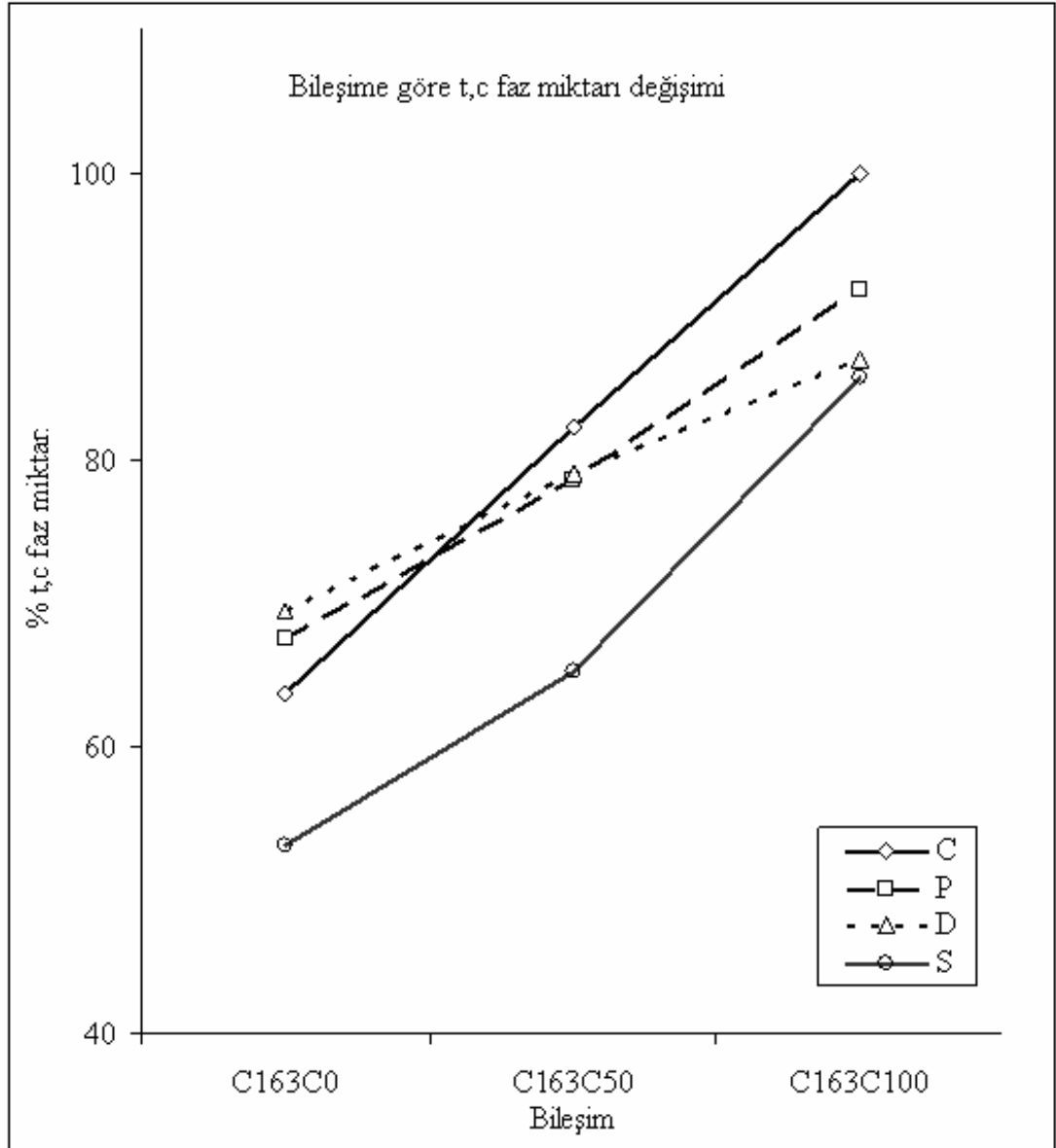
Ek A.11’de 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş C100 bileşimli numunelerde şekillendirme yönteminin etkisine ait difraksiyon paternlerindeki değişim görülmektedir. D163C100, S163C100, P163C100 ve C163C100 numunelerine ait paternlerde görüldüğü gibi şekillendirme yönteminin seramiklerin faz yapısı üzerindeki etkisi görülmektedir. Soğuk izostatik presleme ile üretilen seramiklerin faz değişimleri m- $ZrO_2$  fazında bir azalma ve t- $ZrO_2$  ve c- $ZrO_2$  fazlarında bir artma

daha fazla olmuştur. C100 bileşimi sadece CaO ile stabilize zirkonya seramikleri ifade etmektedir. Özellikle bileşim C163C100 olduğunda ise m-ZrO<sub>2</sub> fazı tamamen t-ZrO<sub>2</sub> ve c-ZrO<sub>2</sub> fazına dönüşmektedir.



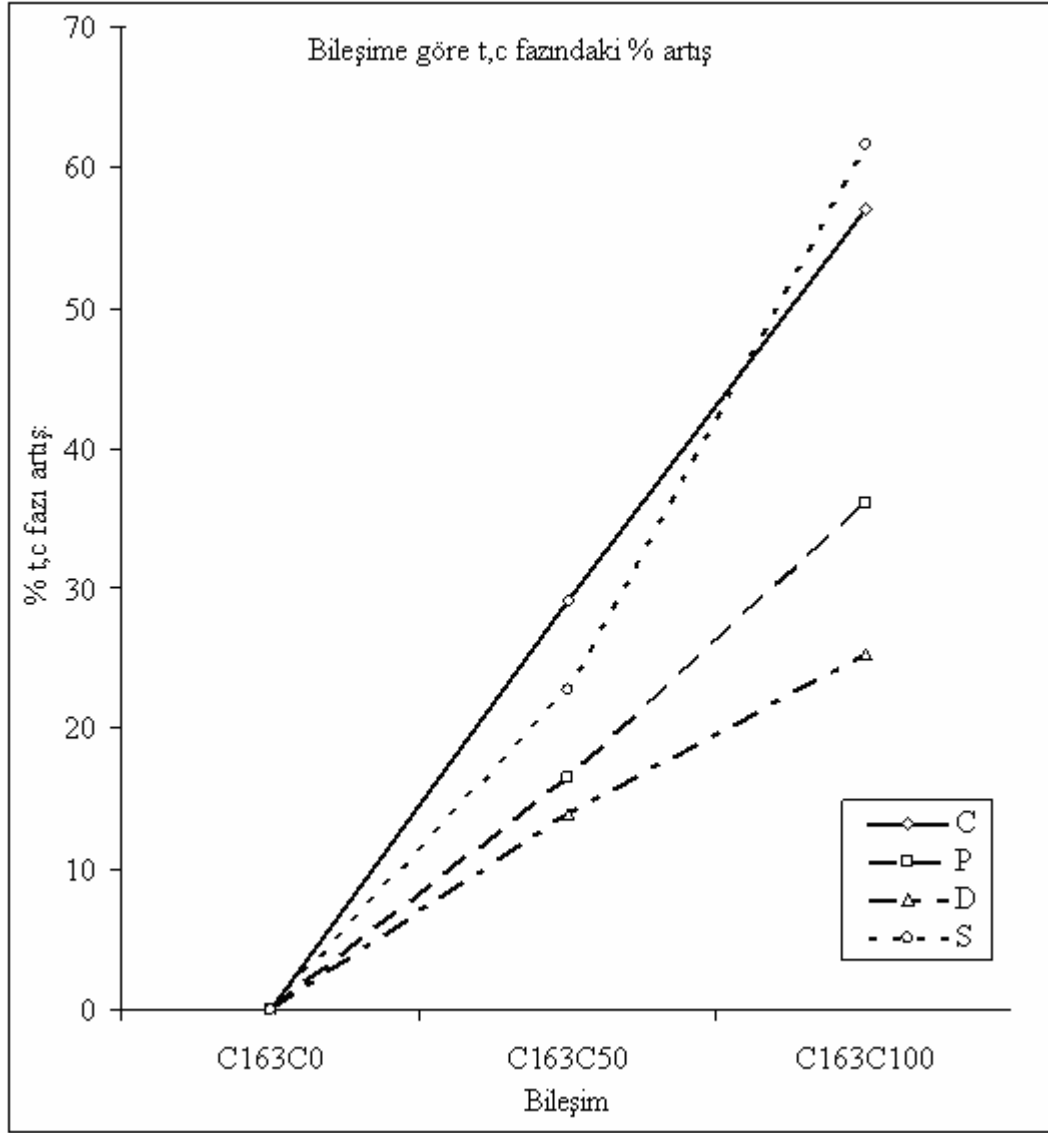
**Şekil 5.14 :** 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş numunelerde farklı şekillendirme yöntemlerinde bileşim - % m-ZrO<sub>2</sub> faz değişimi grafiği

Şekil 5.14'de 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş numunelerde farklı şekillendirme yöntemlerinde bileşim - % m-ZrO<sub>2</sub> faz değişimi grafiği görülmektedir. Şekilden de görüleceği gibi bütün şekillendirme yöntemlerinde yapıdaki CaO miktarı arttıkça m-ZrO<sub>2</sub> fazı miktarında bir azalma görülmektedir. Burada C163C0 MgO ile stabilize zirkonyayı, C163C100 ise CaO ile stabilize zirkonyayı göstermektedir.



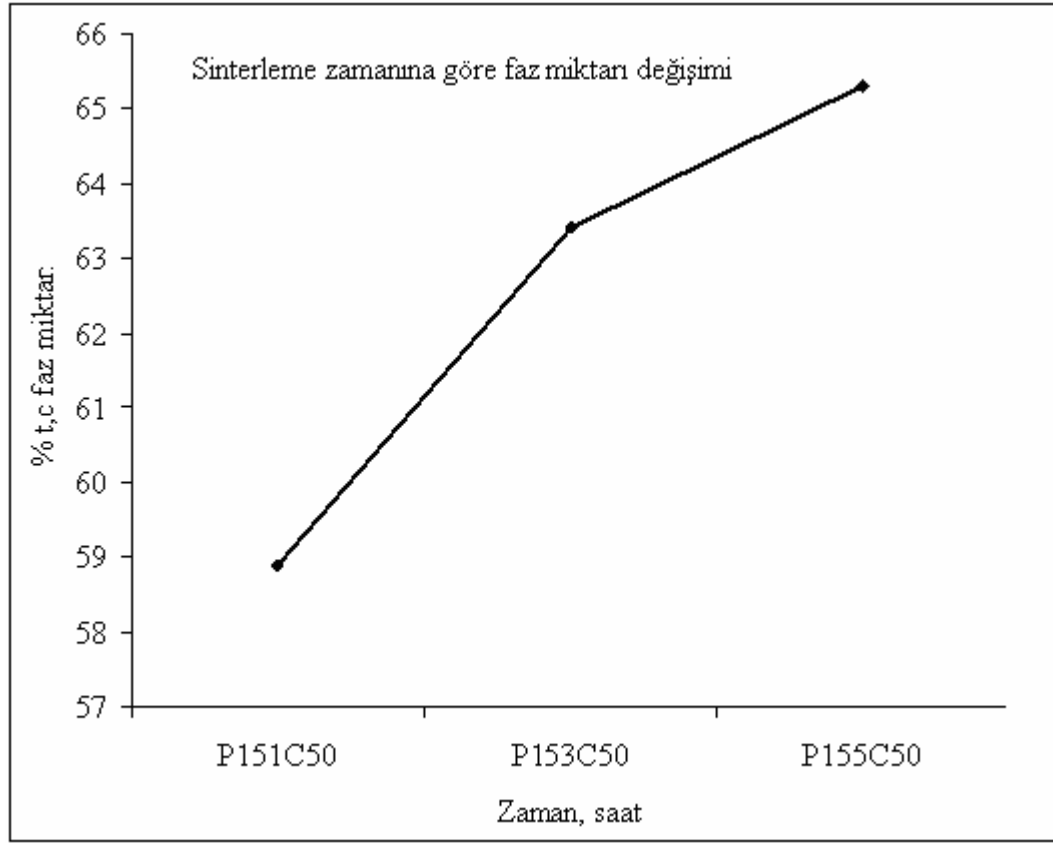
**Şekil 5.15 :** 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş numunelerde farklı şekillendirme yöntemlerinde bileşim - % t, c -ZrO<sub>2</sub> faz değişimi grafiği

Şekil 5.15’de 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş numunelerde farklı şekillendirme yöntemlerinde bileşim - % t, c -ZrO<sub>2</sub> faz değişimi grafiği görülmektedir. Şekilden de görüleceği gibi bütün şekillendirme yöntemlerinde yapıdaki CaO miktarı arttıkça m-ZrO<sub>2</sub> fazı miktarında bir azalma görülmektedir. Buna karşılık doğal olarak diğer taraftan t, c -ZrO<sub>2</sub> fazlarının oluşturduğu miktarı artmaktadır. Burada C163C0 MgO ile stabilize zirkonyayı, C163C100 ise CaO ile stabilize zirkonyayı göstermektedir. C163C0 bileşiminde % t, c -ZrO<sub>2</sub> faz oranı %63,7 iken C163C100 bileşiminde % 100 değerine ulaşılmıştır.



**Şekil 5.16 :** 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş numunelerde farklı şekillendirme yöntemlerinde bileşim - t, c -ZrO<sub>2</sub> fazındaki % artış değişimi grafiği

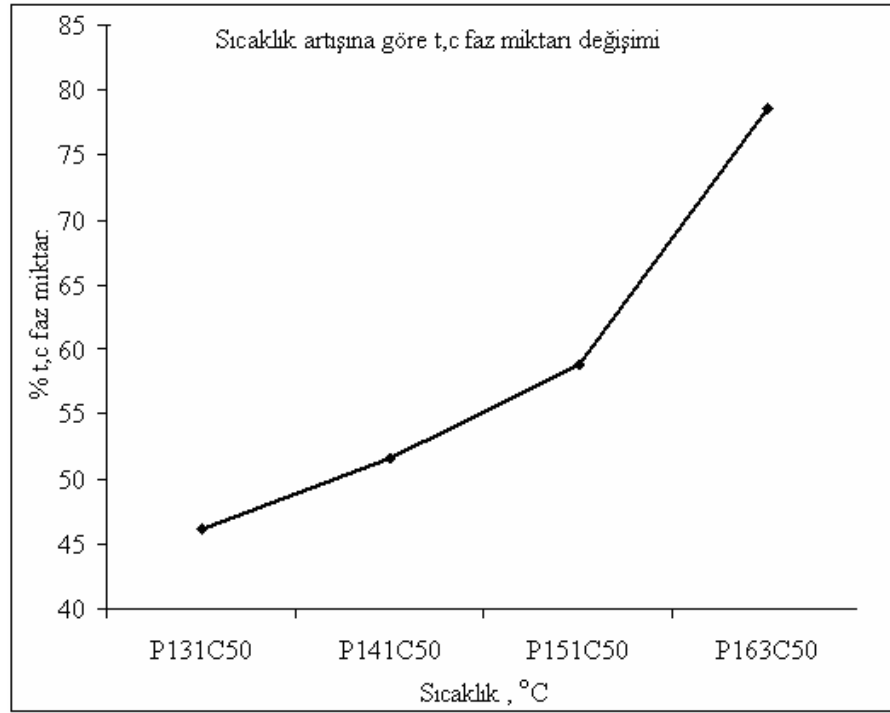
Şekil 5.16'de 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş numunelerde farklı şekillendirme yöntemlerinde bileşim - t, c -ZrO<sub>2</sub> fazındaki % artış değişimi grafiği görülmektedir. Şekilden de görüleceği gibi bütün şekillendirme yöntemlerinde yapıdaki CaO miktarı arttıkça m-ZrO<sub>2</sub> fazı miktarında bir azalma görülmektedir. Buna karşılık doğal olarak diğer taraftan t, c -ZrO<sub>2</sub> fazlarının oluşturduğu miktarı artmaktadır. Burada C163C0 MgO ile stabilize zirkonyayı, C163C100 ise CaO ile stabilize zirkonyayı göstermektedir. C163C0 bileşiminde % t, c -ZrO<sub>2</sub> faz artış oranı %29,2 iken C163C100 bileşiminde % 57.0 değerine ulaşılmıştır.



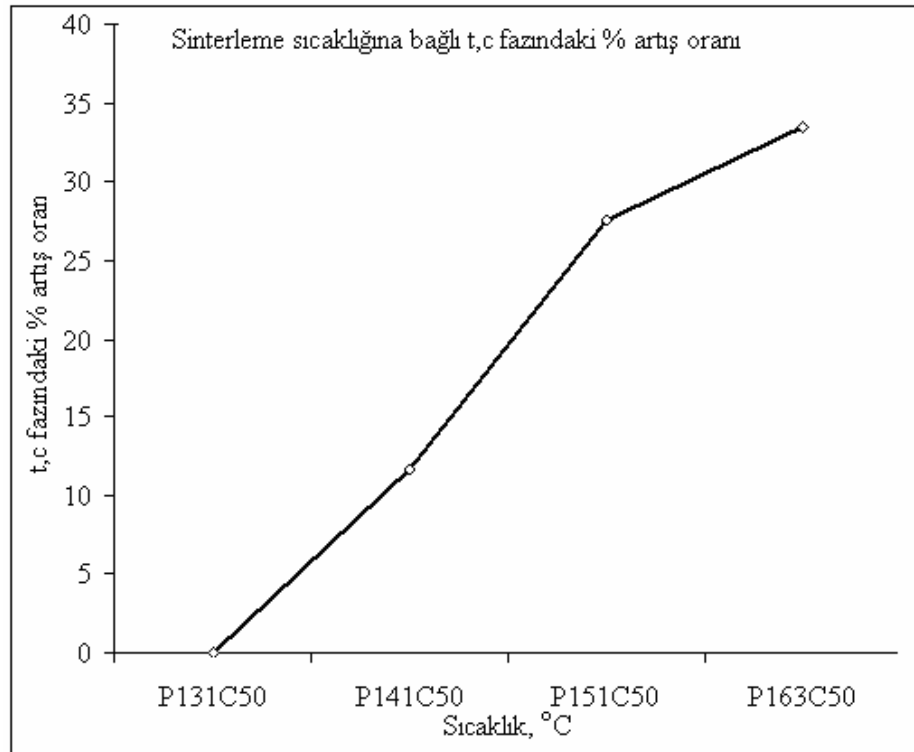
**Şekil 5.17 :** 1500 °C de farklı sürelerde sinterlenmiş ve kuru presle şekillendirilmiş numunelerde zaman - % t, c -ZrO<sub>2</sub> faz değişimi grafiği

Şekil 5.17’ de 1500 °C de farklı sürelerde sinterlenmiş ve kuru presle şekillendirilmiş numunelerde zaman - % t, c -ZrO<sub>2</sub> faz değişimi grafiği görülmektedir. Sinterleme zamanı arttıkça t, c -ZrO<sub>2</sub> faz miktarıda artmaktadır. 1 saat sinterlemede t, c -ZrO<sub>2</sub> faz miktarı %58,9, 3 saat sinterlemede %63,4 ve 5 saat sinterlemede % 65,3 dür.

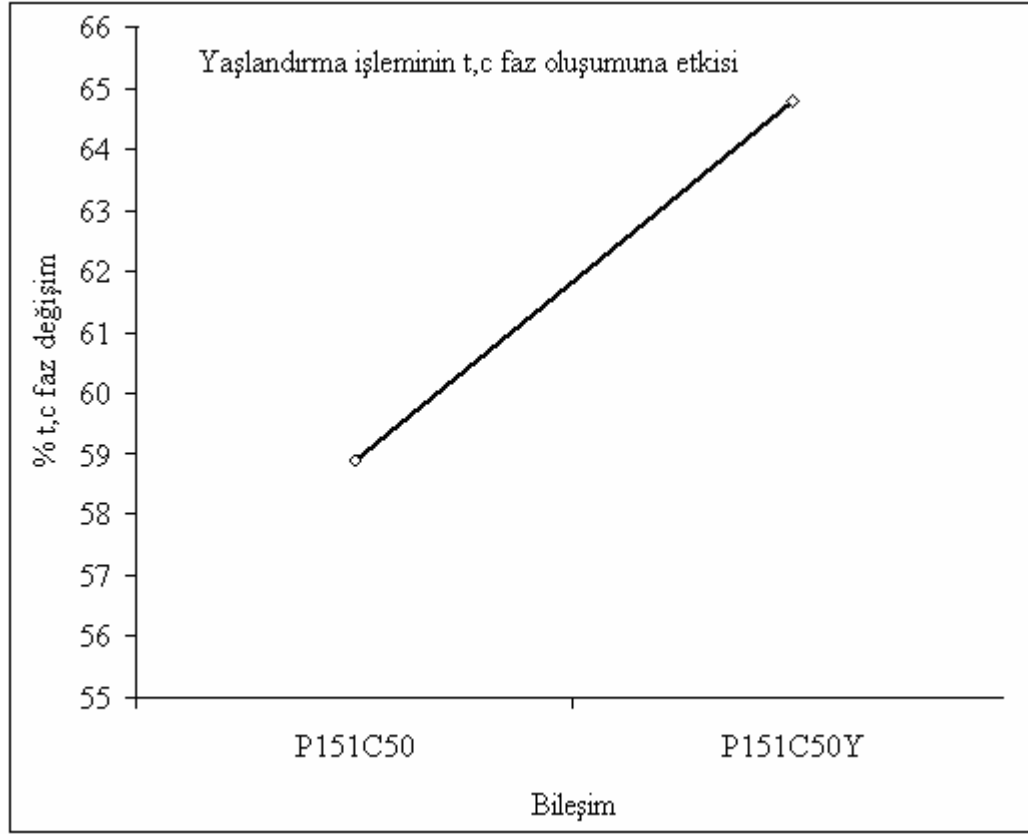
Şekil 5.18’de farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş ve kuru presle şekillendirilmiş numunelerde sıcaklık- % t, c -ZrO<sub>2</sub> faz değişimi grafiği verilmiştir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça t, c -ZrO<sub>2</sub> faz miktarıda artmaktadır. 1300 °C de 1 saat sinterlemede t, c -ZrO<sub>2</sub> faz miktarı %46,2, 1400 °C de 1 saat sinterlemede t, c -ZrO<sub>2</sub> faz miktarı %51,6, 1500 °C de 1 saat sinterlemede t, c -ZrO<sub>2</sub> faz miktarı %58,9 olmuş bu sıcaklık 1600 °C de 3 saat sinterlemeye ulaşınca ise miktar %78,6 değerine ulaşılmıştır. t, c -ZrO<sub>2</sub> fazındaki % artış oarnı ise yine bileşimle birlikte bir artış göstermektedir. Şekil 5.19’ da farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş ve kuru presle şekillendirilmiş numunelerde bileşim - t, c -ZrO<sub>2</sub> fazındaki % artış değişimi grafiği verilmiştir.



**Şekil 5.18 :** Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş ve kuru presle şekillendirilmiş numunelerde sıcaklık- % t, c -ZrO<sub>2</sub> faz değişimi grafiği



**Şekil 5.19 :** Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş ve kuru presle şekillendirilmiş numunelerde bileşim - t, c -ZrO<sub>2</sub> fazındaki % artış değişimi grafiği

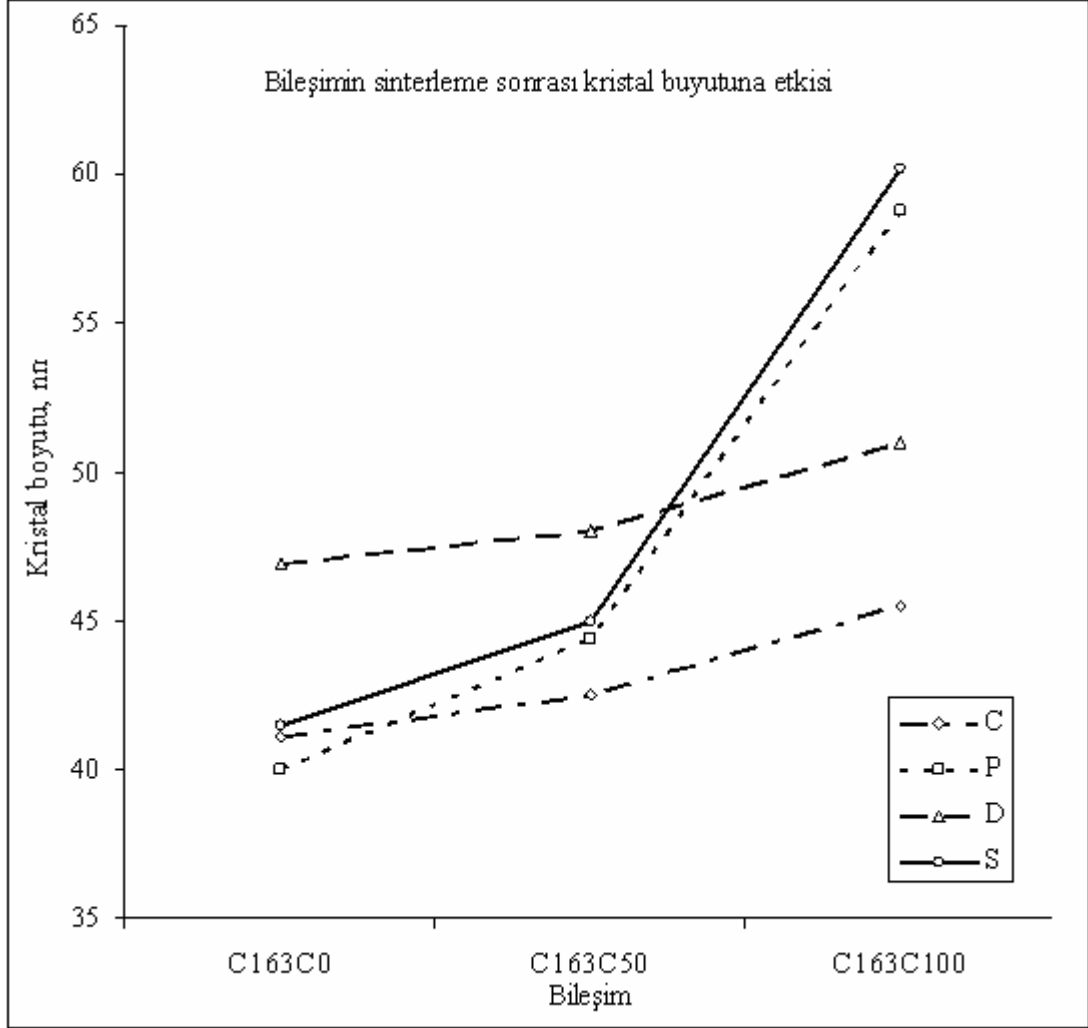


**Şekil 5.20 :** 1500 °C de 1 saat sinterlenmiş ve kuru presle şekillendirilmiş numunelerde bileşim – % t, c -ZrO<sub>2</sub> faz değişiminde yaşlandırmanın etkisi grafiği

Şekil 5.20 de 1500 °C de 1 saat sinterlenmiş ve kuru presle şekillendirilmiş numunelerde bileşim – % t, c -ZrO<sub>2</sub> faz değişiminde yaşlandırmanın etkisi grafiği verilmiştir. 5 °C/dak.'lık bir ısıtma hızında 1420 °C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 4 saat tutularak ötektoid üstü yaşlandırma işlemine tabi tutulan seramiklerde bu işlemin t, c -ZrO<sub>2</sub> faz dönüşümüne etkisinin ne olduğu açıkça görülmektedir. P151C50 bileşiminde t,c--ZrO<sub>2</sub> miktarı %58,9 iken yaşlandırma işlemi sonrası bu oran %64,8 olmuştur. Yaklaşık %10 luk bir artış söz konusudur.

Şekil 5.21'de 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş ve farklı şekillendirme yöntemlerinde şekillendirilmiş numunelerde bileşim – kristal boyutu değişimi grafiği verilmiştir. S163C0 numunesinde kristal tane boyutu 41,5 nm iken S163C100 numunesinde 60,2 nm seviyelerine çıkmıştır. Yani yaklaşık %45 oranında CaO ilavesi kristal boyutunu büyötmüştür. C163C0 numunesinde kristal tane boyutu 41,1 nm iken C163C100 numunesinde 45,5 nm seviyelerine çıkmıştır. Yani yaklaşık %10,7 oranında CaO ilavesi kristal boyutunu büyötmüştür. D163C0 numunesinde kristal tane boyutu 46,9 nm iken D163C100 numunesinde 51,0 nm seviyelerine çıkmıştır. Yani yaklaşık %8,7

oranında CaO ilavesi kristal boyutunu büyötmüştür. P163C0 numunesinde kristal tane boyutu 40,0 nm iken P163C100 numunesinde 58,8 nm seviyelerine çıkmıştır. Yani yaklaşık %47,0 oranında CaO ilavesi kristal boyutunu büyötmüştür.



**Şekil 5.21 :** 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş ve farklı şekillendirme yöntemlerinde şekillendirilmiş numunelerde bileşim – kristal boyutu değışimi grafiğı

#### 5.4.2 Pişme Rengi

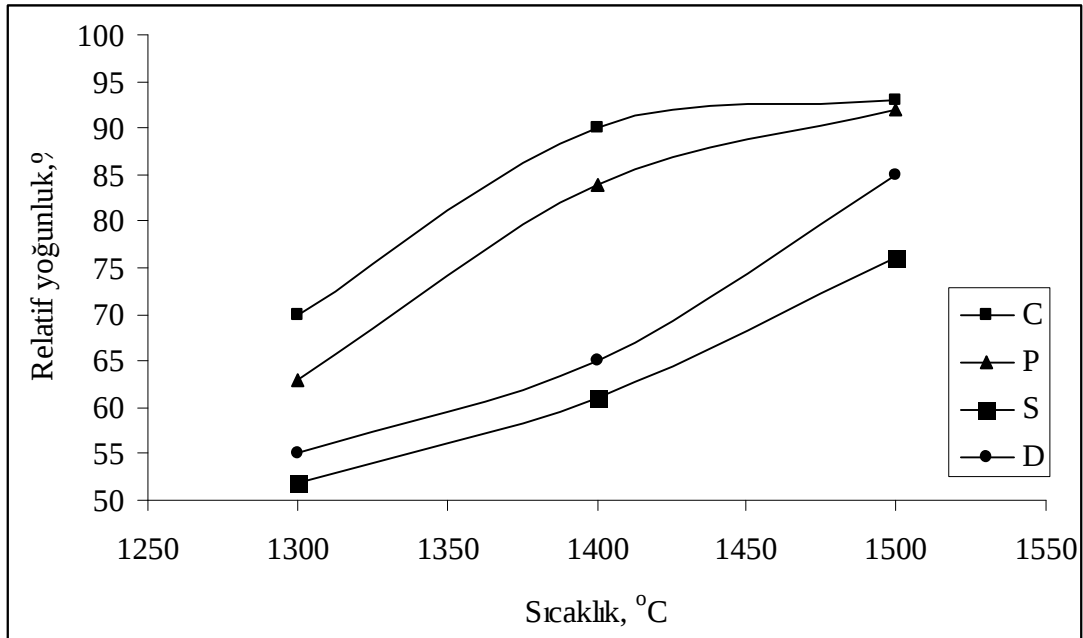
Sinterleme sonrası numunelerin renklerinde değışimler olmuştur. C0 numuneleri yani  $ZrO_2$  ve  $Mg(OH)_2$  karışımı numunelerde yani Magnezya ile stabilize edilen numunelerde seramik açık kahverengi renkte iken bileşime Kalsia girdikçe renk açılmış ve Kalsiya ile stabilize edilen numunelerede C100 yani  $ZrO_2$  ve  $Ca(OH)_2$  karışımı numuneler sinterlendikten sonra fildişi rengi halini almıştır.

### 5.4.3 Yoğunluk Ölçümleri

Suda kaynatma metodu deneyi ile ölçülen yaş haldeki numune ağırlığı ile kuru haldeki numune ağırlığı değerleri aşağıdaki formülde yerine konulmuş her bir sıcaklıktaki numune için yoğunluk değerleri bulunmuştur.

$$d = \frac{M_1}{M_3 - M_2} \quad (5.5)$$

Formülde; d = yoğunluk,  $M_1$  = kuru haldeki numune ağırlığı,  $M_2$  = su içinde askıdaki ağırlığı,  $M_3$  = yaş haldeki numune ağırlığıdır.

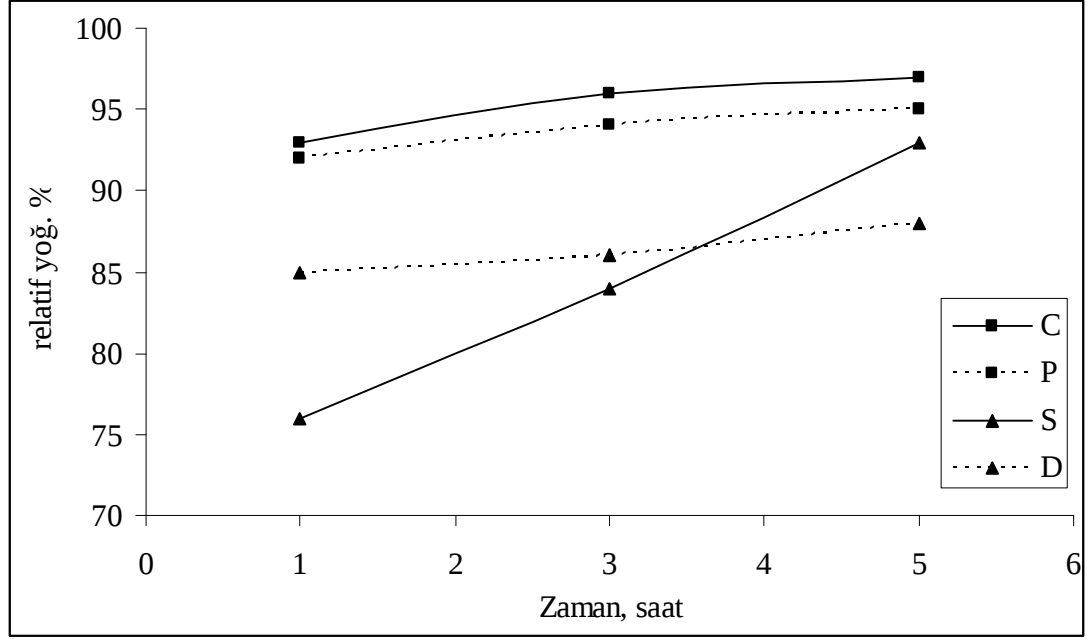


**Şekil 5.22 :** Seramiklerin şekillendirme yöntemlerine bağlı olarak sinterleme sıcaklığı ile % relatif yoğunluk ilişkisi

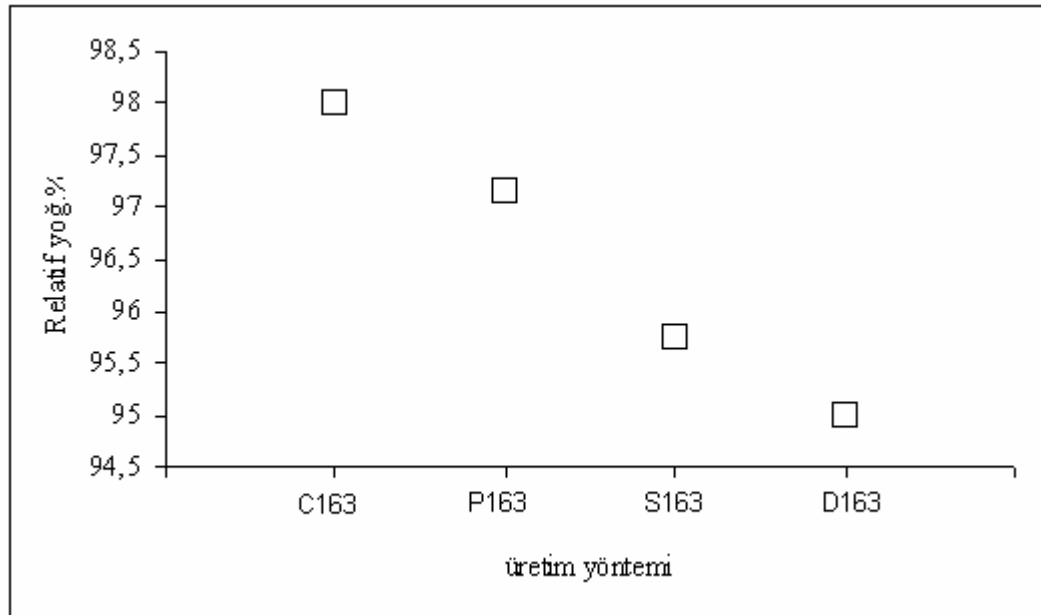
Şekil 5.22’de seramiklerin şekillendirme yöntemlerine bağlı olarak sinterleme sıcaklığı ile % relatif yoğunluk ilişkisi görülmektedir. Şekildende açıkça görüleceği gibi soğuk izostatik yöntemle şekillendirilen seramiklerde sinterleme sonrası daha yoğun malzeme elde edilmiştir. 1300 °C de % 70 civarında olan yoğunluk 1500 °C de % 93 seviyesine çıkmıştır. Burada sinterleme sıcaklığı 1 saat olarak değerlendirilmiştir.

Şekil 5.23’de seramiklerin şekillendirme yöntemlerine bağlı olarak sinterleme zamanı ile % relatif yoğunluk ilişkisi verilmiştir. Sinterleme zamanı arttıkça relatif

yoğunluk miktarıda doğal olarak artmıştır. Şekildende açıkça görüleceği gibi soğuk izostatik yöntemle şekillendirilen seramiklerde sinrterleme sonrası daha yoğun malzeme elde edilmiştir. Burada sinterleme sıcaklığı 1500 °C olarak değerlendirilmiştir. 1saat de % 93 civarında olan yoğunluk 5 saat de % 97 seviyesine çıkmıştır.



**Şekil 5.23 :** Seramiklerin şekillendirme yöntemlerine bağlı olarak sinterleme zamanı ile % relatif yoğunluk ilişkisi



**Şekil 5.24 :** Seramiklerin şekillendirme yöntemlerine bağlı olarak sinterleme sıcaklığı ile % relatif yoğunluk ilişkisi

Şekil 5.24’de seramiklerin şekillendirme yöntemlerine bağlı olarak sinterleme sıcaklığı ile % relatif yoğunluk ilişkisi gösterilmiştir. Buradan da açıkça görülmüştür ki soğuk izostatik yöntemle şekillendirilen seramiklerde sinterleme sonrası daha yoğun malzeme elde edilmiştir. 1600 °C de 3 saat sinterlenerek elde edilen CIP le şekillendirilmiş seramiklerde %98 relatif yoğunluğa ulaşılmıştır.

#### 5.4.4 Lineer büzülme ölçümü

Basıncsız sıcak şekillendirme ile üretilmiş numunelerde çeşitli kademelerinde parça boyutlarında meydana gelen değişiklikler ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.5’de verilmiştir Basıncsız sıcak kalıplamayla 45 mm uzunluğunda üretilen seramiklerin bağlayıcı giderme işlemi sonrası boyutlarındaki değişiklik, %11,2 civarında gerçekleşmiştir. Sinterleme sonrası ise %20,71 civarında bir lineer küçülme meydana geldiği hesaplanmıştır.

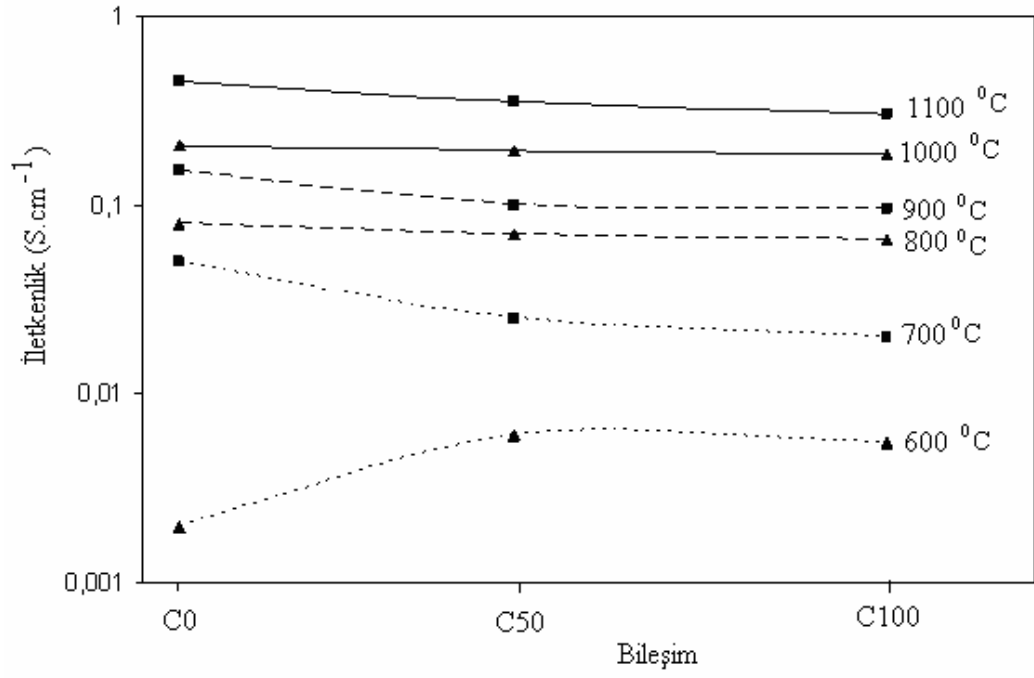
**Tablo 5.5:** Üretilen seramiklerde meydana gelen boyut küçülmeleri

| Üretim Kademesi           | Uzunluk | Lineer Büzülme (%) |
|---------------------------|---------|--------------------|
| Basıncsız sıcak Kalıplama | 45      | -                  |
| Bağlayıcı giderme         | 39,96   | 11,2               |
| Sinterleme                | 35,68   | 20,71              |

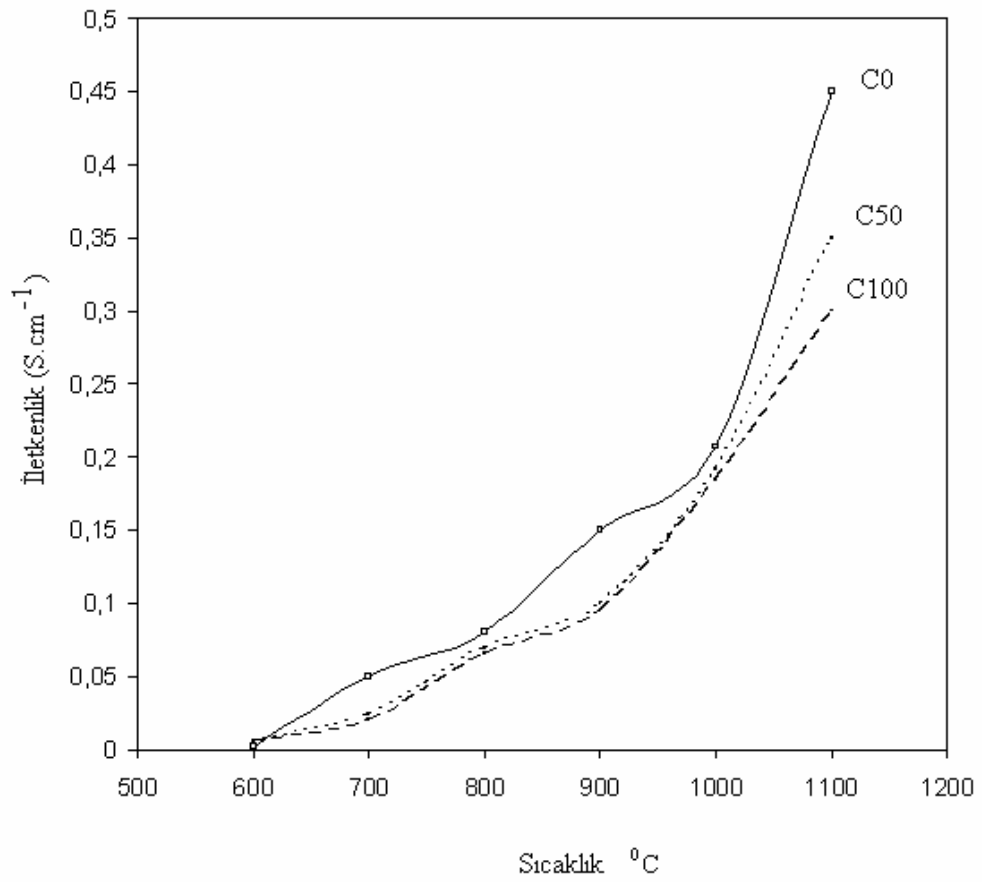
#### 5.5 İletkenlik Ölçümleri

Farklı yöntemlerle üretilmiş seramiklerde iletkenlik çalışmaları ve ölçümleri normal atmosfer şartlarında farklı sıcaklıklarda yapılmıştır. Şekil 4. 12 da verilen düzenek gereği ölçümler yapılmıştır. Numuneler bir tüp fırın içine yerleştirilmiştir. İletkenlik Pt teller vasıtasıyla sağlanmıştır. Numuneye iki tanesi ölçü aletine iki tanesi de akım kaynağına olmak üzere 4 Pt tel bağlıdır. Farklı sıcaklıklarda 600–1100 °C arasında ve farklı bileşimlerdeki numuneler için ölçümler yapılmıştır.

Şekil 5.25 ve Şekil 5.26’de farklı bileşimdeki seramiklerin bileşim ve sıcaklık değişkenlerine göre iletkenlik değişimleri verilmiştir. CaO ilavesinin MgO ilavesine göre iletkenliğe az da olsa etkisi azdır. 1000 °C de C0 bileşimi için iletkenlik 0,207 S/cm iken C100 bileşimi için 0,185 S/cm dir. 700 °C de C0 bileşimi için ise bu değer 0,05 S/cm civarındadır. Stabilize zirkonya esaslı seramikler yaklaşık 600 °C den sonra yarı iletken gibi davranır. Çalışma ortam sıcaklığı arttıkça iletkenlik ölçüm değeride artmaktadır. Diğer taraftan Magnezya ile stabilize edilmiş zirkonya seramikler kalsiyale stabilize edilene göre biraz daha iyi iletken olduğu görülmüştür.



**Şekil 5.25 :** Farklı sıcaklıklarda bileşime - iletkenlik değişimi.



**Şekil 5.26 :** Farklı bileşimde sıcaklık - iletkenlik değişimi

## 5.6 Mikroyapı İncelemesi

Seramiklerin mikroyapısal karakterizasyonu, Jeol marka bir taramalı elektron mikroskop (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SEM, enerji dağılım spektrometresine (EDS) sahiptir ve ikincil elektron (SEI) ile geri saçılmalı elektron (BEI) görüntüleme modlarında çalışılabilmektedir. Mikroyapı incelemelerinde EDS, SEI ve BEI teknikleri kullanılmıştır.

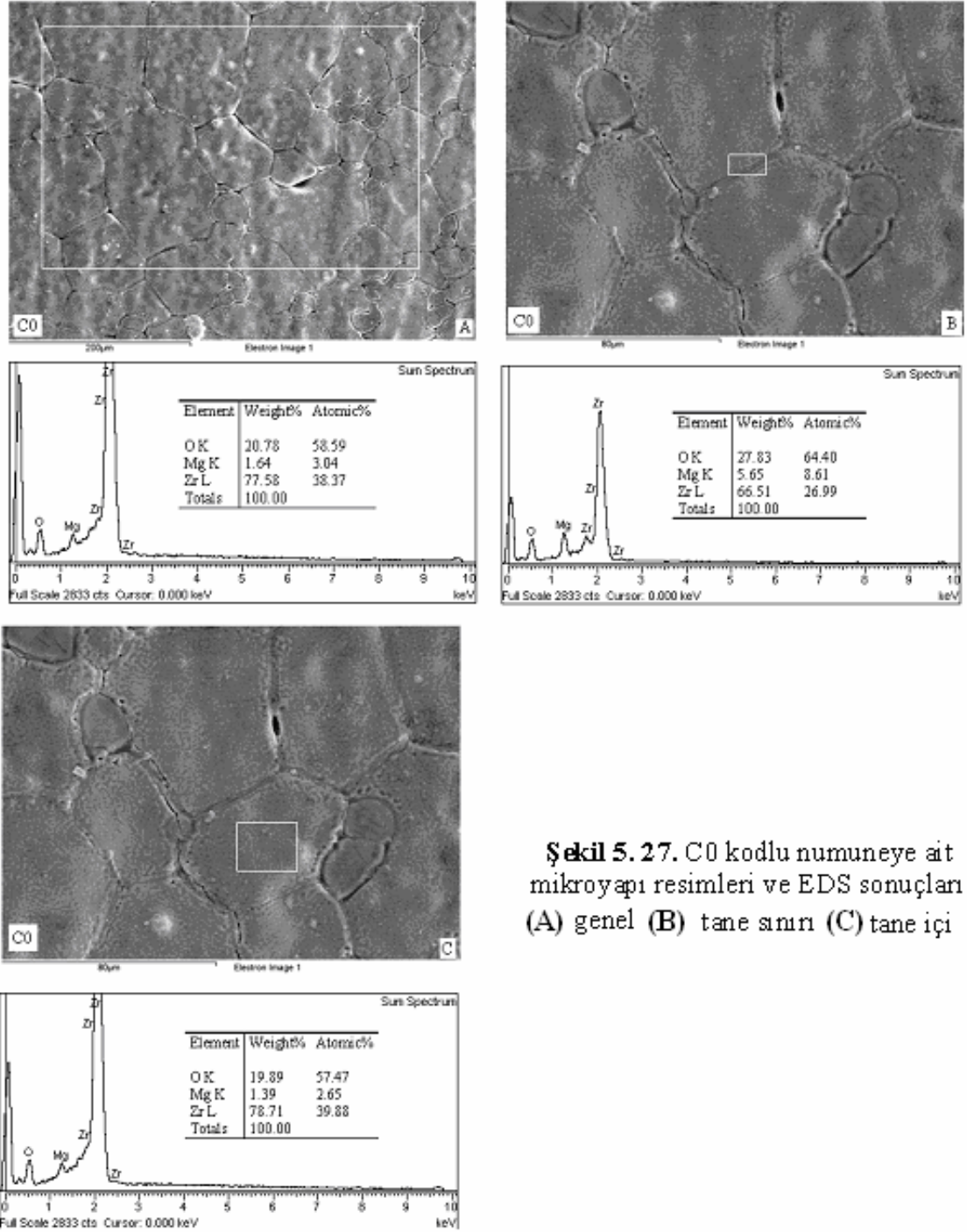
SEM çalışmaları için tozlar, parlatılmamış numune yüzeyleri, kırılma yüzeyleri ve parlatıldıktan sonra termal olarak dağlanmış kesitler olmak üzere farklı tipte numuneler hazırlanmıştır.  $ZrO_2$ ,  $Ca(OH)_2$  ve  $Mg(OH)_2$  tozları, Al altlıklar üzerindeki çift taraflı yapışkan C filmler üzerine küçük miktarlarda yapıştırılarak ve fazlası dökülerek hazırlanmıştır. Daha sonra toz numune yüzeyleri, ince bir C tabakasıyla kaplanmıştır. Tozlar üzerinde EDS analizi yapılacağından, C kaplama seçilmiştir. Numune kenarlarına iletken bir gümüş (Ag) pasta uygulanmasıyla, numunede elektriksel yüklenme önlenmiştir.

Zımparalama, parlatma ve dağlama kademelerini içeren metalografik numune hazırlama yöntemi, numunelerde aynı şartlarda üretilmiş kare şekilli küçük blok yüzeylerine uygulanmıştır. Bu blokların kullanımının temel nedeni, seramik şeklinin metalografik olarak hazırlama ve ardından termal olarak dağlama işlemlerine uygun olmasıdır. Numune yüzeyleri sırasıyla 120, 240, 400, 800, 1000 ve 1200 gridlik silisyum karbür (SiC) zımpara kullanımıyla 200 devir/dak. hızda zımparalanmış ve daha sonra 6, 3 ve 1  $\mu m$ 'luk elmas pasta kullanımıyla aynı hızda parlatılmıştır. Parlatılmış yüzeyler, Yüksek sıcaklık fırınında 5  $^{\circ}C/dak.$ 'lık bir ısıtma hızında 1420 ve 1680  $^{\circ}C$ 'ye ısıtmak ve bu sıcaklıkta 30 dak. tutmak suretiyle termal olarak dağlanmıştır. Termal dağlama işlemine maruz kalmış yüzeyler, son olarak C ile kaplanmıştır.

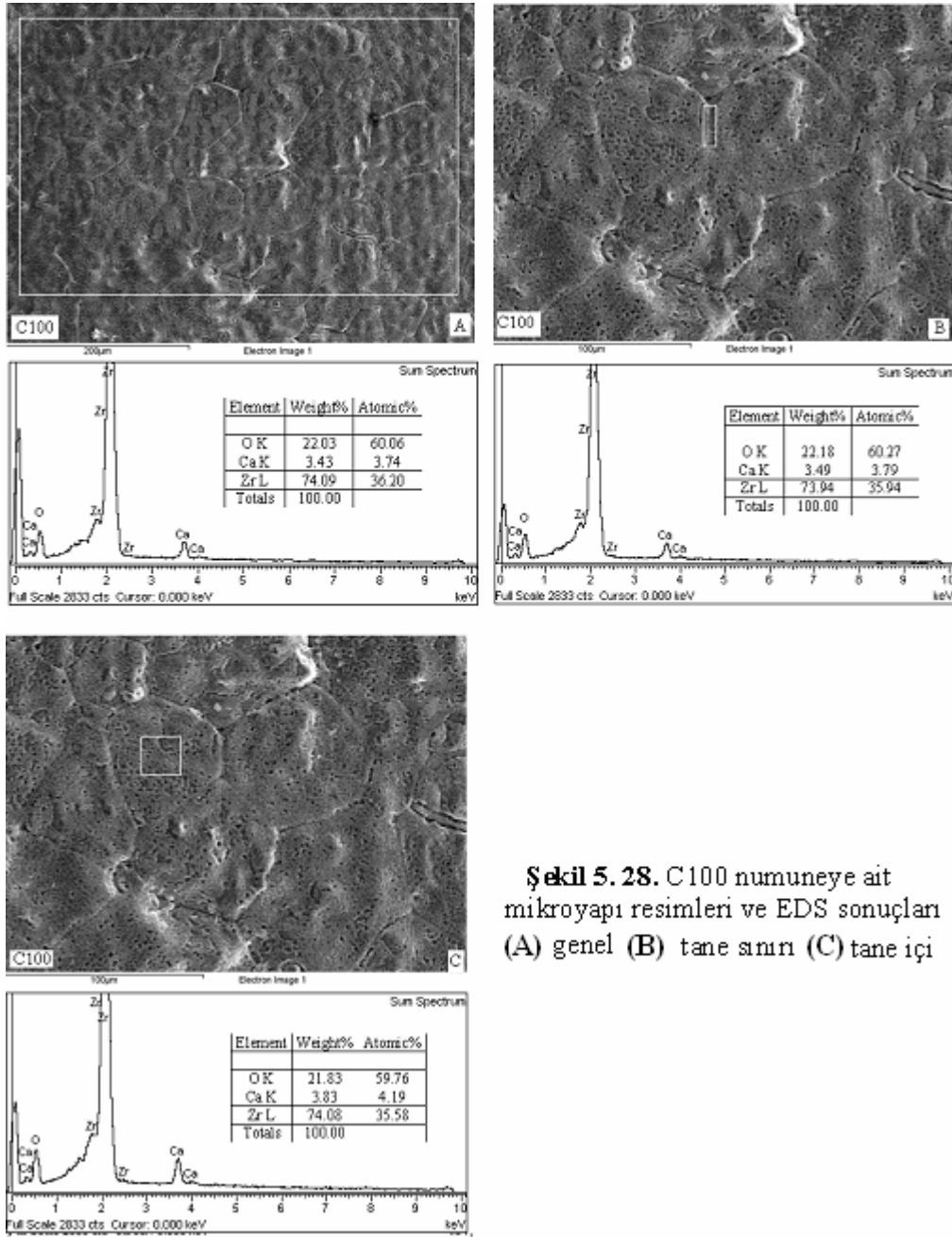
### 5.6.1 Sinterlenmiş Mikroyapılar

Mikroyapı görüntüleri, parlatılmış blokların yüzeylerinden alınmıştır. Seramikler 1420  $^{\circ}C$ 'de 4 saat yaşlandırılmış fakat tane sınırlarını SEM' de görmek yeterli olmamıştır. Bazı numuneler 1680  $^{\circ}C$ 'de 30 dakika termal dağlama yapılmıştır. Bu numunelerin SEM görüntülerine bakıldığında çökeltilerin olduğu görülmüştür. Bu çökeltiler tetragonal zirkonya' dır . Tane büyüklükleri ortalama 40  $\mu m$  dur. Tane içi

porozite vardır. Şekil 5.27 C0 ve Şekil 5.28’de C100 bileşimlerine ait basınçsız sıcak şekillendirilmiş bağlayıcısı giderilmiş seramikler, 1750 °C’de 5 saat sinterlenmiş, 1420 °C’de 4 saat yaşlandırılmış ve 1680 °C’de 30 dak. termal dağlanmış seramiklerin mikroyapı resimleri ve EDS analiz sonuçları görülmektedir. EDS analizleri genel, tane sınırı ve tane, içi olmak üzere üç farklı yerden alınmıştır.



**Şekil 5.27.** C0 kodlu numuneye ait mikroyapı resimleri ve EDS sonuçları (A) genel (B) tane sınırı (C) tane içi



**Şekil 5.28.** C100 numuneye ait mikroyapı resimleri ve EDS sonuçları (A) genel (B) tane sınırı (C) tane içi

Şekil 5.27’de magnezya(MgO) ile stabilize edilmiş zirkonya seramik numunenin mikroyapı ve EDS sonuçları verilmiştir. C0 bileşimini EDS sonuçlarına göre incelediğimizde başlangıç Mg içeriği ağı.% 2.00 civarında iken, genel olarak alınan EDS analizi sonucunda ağı.%1.64, tane sınırından alınan EDS sonucuna göre Mg ağı.%5.65 ve tane içinder ise Mg ağı. %1.39 olarak bulunmuştur. Buradan görüldüğü gibi tane sınırlarında Mg miktarında artma var.

Şekil 5.28’de kalsiya (CaO) ile stabilize edilmiş zirkonya seramik numunenin mikroyapı ve EDS sonuçları verilmiştir. C100 bileşimini EDS sonuçlarına göre

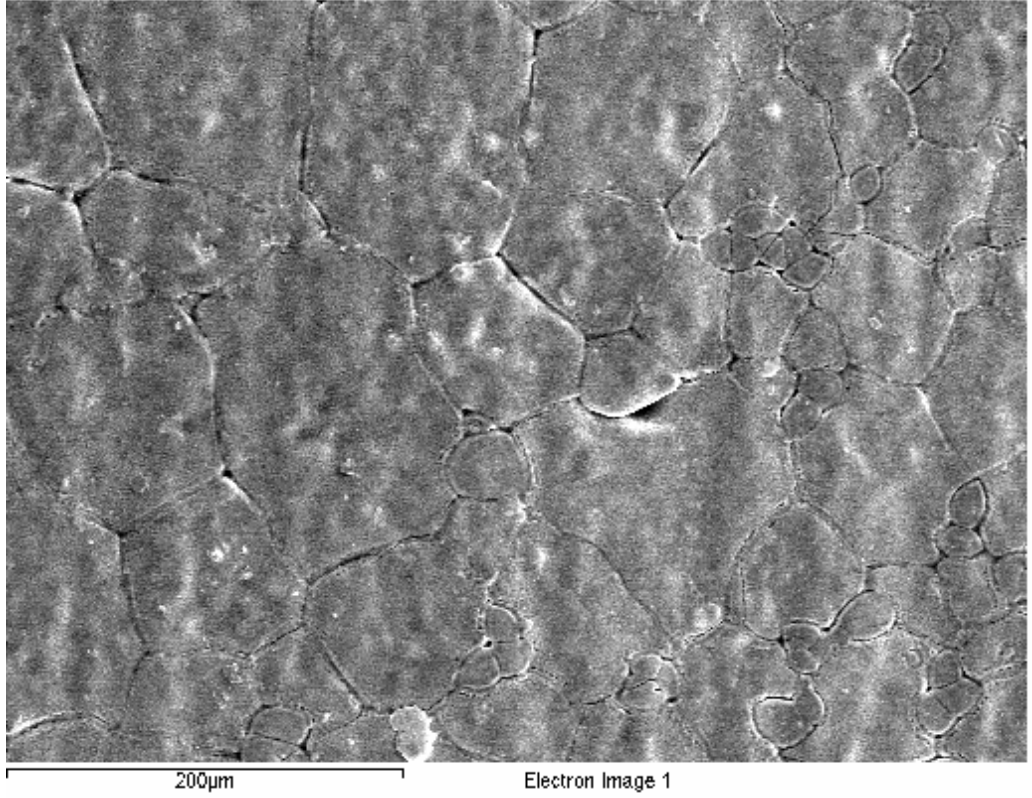
incelediğimizde başlangıç Ca içeriği ağırlık % 3.57 civarında iken, genel olarak alınan EDS analizi sonucunda ağırlık % 3.43, tane sınırından alınan EDS sonucuna göre Ca ağırlık % 3.49 ve tane içi ise Ca ağırlık % 3.83 olarak bulunmuştur. Buradan görülmüştür ki Ca yapıya eşit ve homojen olarak dağılmıştır.

ZrO<sub>2</sub>-MgO sisteminin teknolojik olarak önemli bir özelliği, c-ZrO<sub>2</sub> ve t-ZrO<sub>2</sub> katı çözelti faz alanlarının iyi bir şekilde tesbit edilmiş olmasıdır. Bu katı çözelti alanları kullanılarak, farklı ZrO<sub>2</sub> alaşımları üretmek oldukça kolaydır. Diğer yandan sistemde yer alan ötektoid dönüşüm mekanizması, önemli oranda anlaşılmıştır. Ötektoid parçalanma reaksiyonunun çekirdeklenme kontrollüdür ve c-ZrO<sub>2</sub> katı çözeltisi, 1400 °C'nin altında MgO ve ZrO<sub>2</sub> bileşenlerine ayrılmaktadır. Bu reaksiyonla boru şekilli MgO ve sıcaklığa bağlı olarak t-ZrO<sub>2</sub> veya m-ZrO<sub>2</sub> fazı büyümeye başlar. Bununla beraber MgO'nin büyümesinin oluşması zor olduğundan; ötektoid reaksiyon sadece tane sınırlarında meydana gelir.

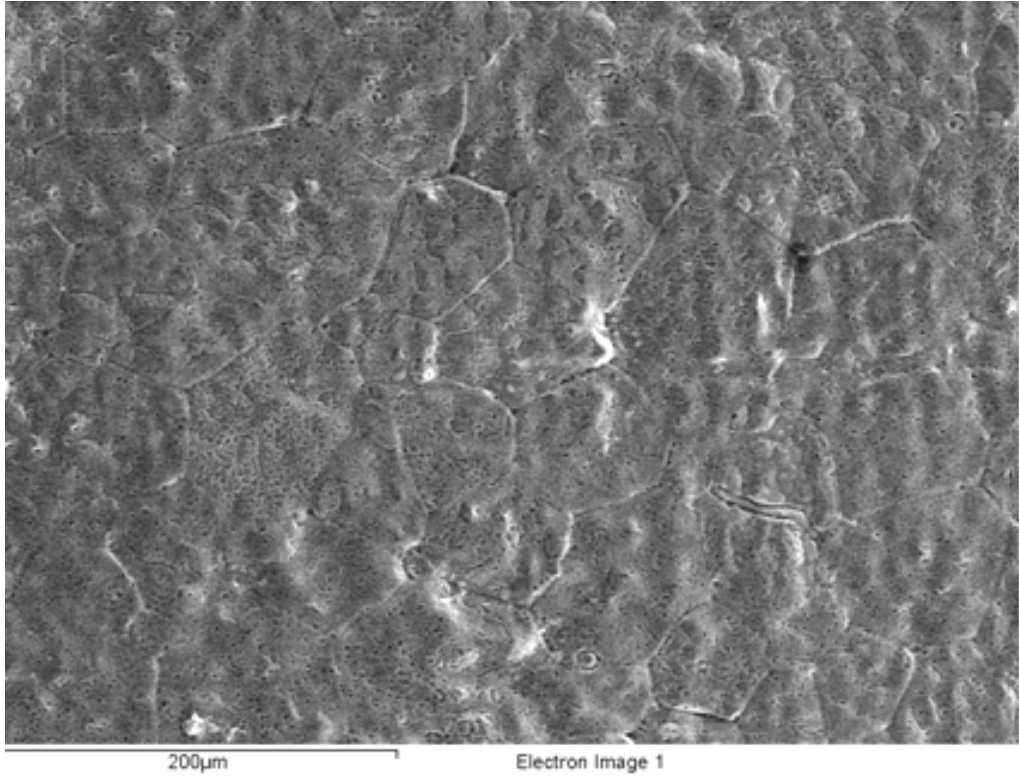
Mikroyapıda, kullanılan başlangıç hammaddesinin empürite (temel olarak SiO<sub>2</sub>) içeriğine veya üretim prosesi esnasında sinterlemeye yardımcı olmak amacıyla yapılan ilavelere bağlı olarak taneler arası camsı bir faz mevcut olabilir. Bu camsı faz, empüriteler ve özellikle SiO<sub>2</sub> ile stabilleştirici oksit arasındaki reaksiyonların bir sonucu olarak üretilir.

Yukarıda değinildiği gibi mikroyapıda bazen taneler arası camsı bir fazda bulunabilir. c-ZrO<sub>2</sub> + t-ZrO<sub>2</sub> ikili faz bölgesinde yapılan kontrollü yaşlandırma ısı işleminin bir sonucu olarak, c-ZrO<sub>2</sub> taneleri içinde uyumlu t-ZrO<sub>2</sub> çökeltileri meydana gelir. Bu çökeltiler soğutma esnasında, hem ZrO<sub>2</sub>'ya dönüşebilir. c-ZrO<sub>2</sub> esaslı matriks taneleri, t-ZrO<sub>2</sub> çökeltilerine göre daha yüksek oranda stabilleştirici malzeme içerirler. KSZ tipi malzeme, oda sıcaklığında ZrO<sub>2</sub>'nin üç polimorfuna da sahip olabilir.

Şekil 5.29'de C0 bileşimlerine ait basınçsız sıcak şekillendirilmiş bağlayıcısı giderilmiş 1750 °C'de 5 saat sinterlenmiş, yaşlandırılmış ve termal dağlanmış seramiklerin SEM görüntüsü verilmiştir.



**Şekil 5.29 :** C0 bileşimlerine ait basınçsız sıcak şekillendirilmiş bağlayıcısı giderilmiş 1750 °C’de 5 saat sinterlenmiş, yaşlandırılmış ve termal dağlanmış seramiklerin SEM görüntüsü



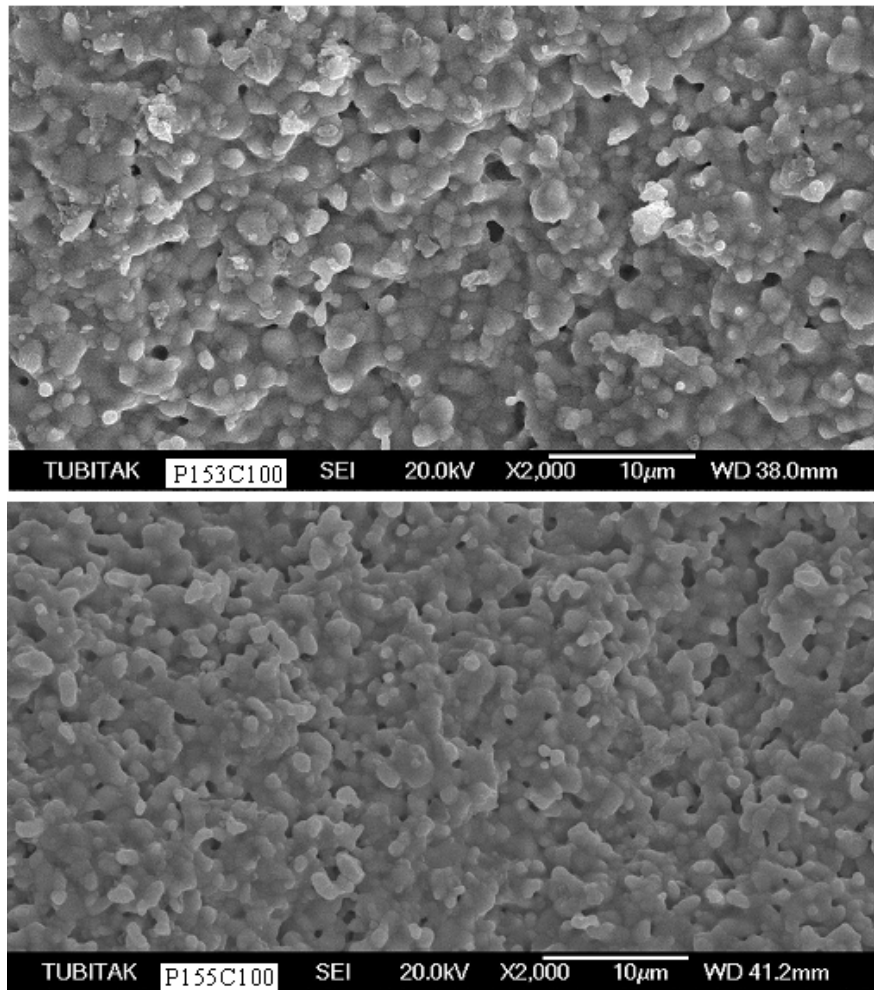
**Şekil 5.30 :** C100 bileşimlerine ait basınçsız sıcak şekillendirilmiş bağlayıcısı giderilmiş 1750 °C’de 5 saat sinterlenmiş, yaşlandırılmış ve termal dağlanmış seramiklerin SEM görüntüsü

Şekil 5.30'de C100 bileşimlerine ait basınçsız sıcak şekillendirilmiş bağlayıcısı giderilmiş 1750 °C'de 5 saat sinterlenmiş, yaşlandırılmış ve termal dağlanmış seramiklerin SEM görüntüsü verilmiştir.

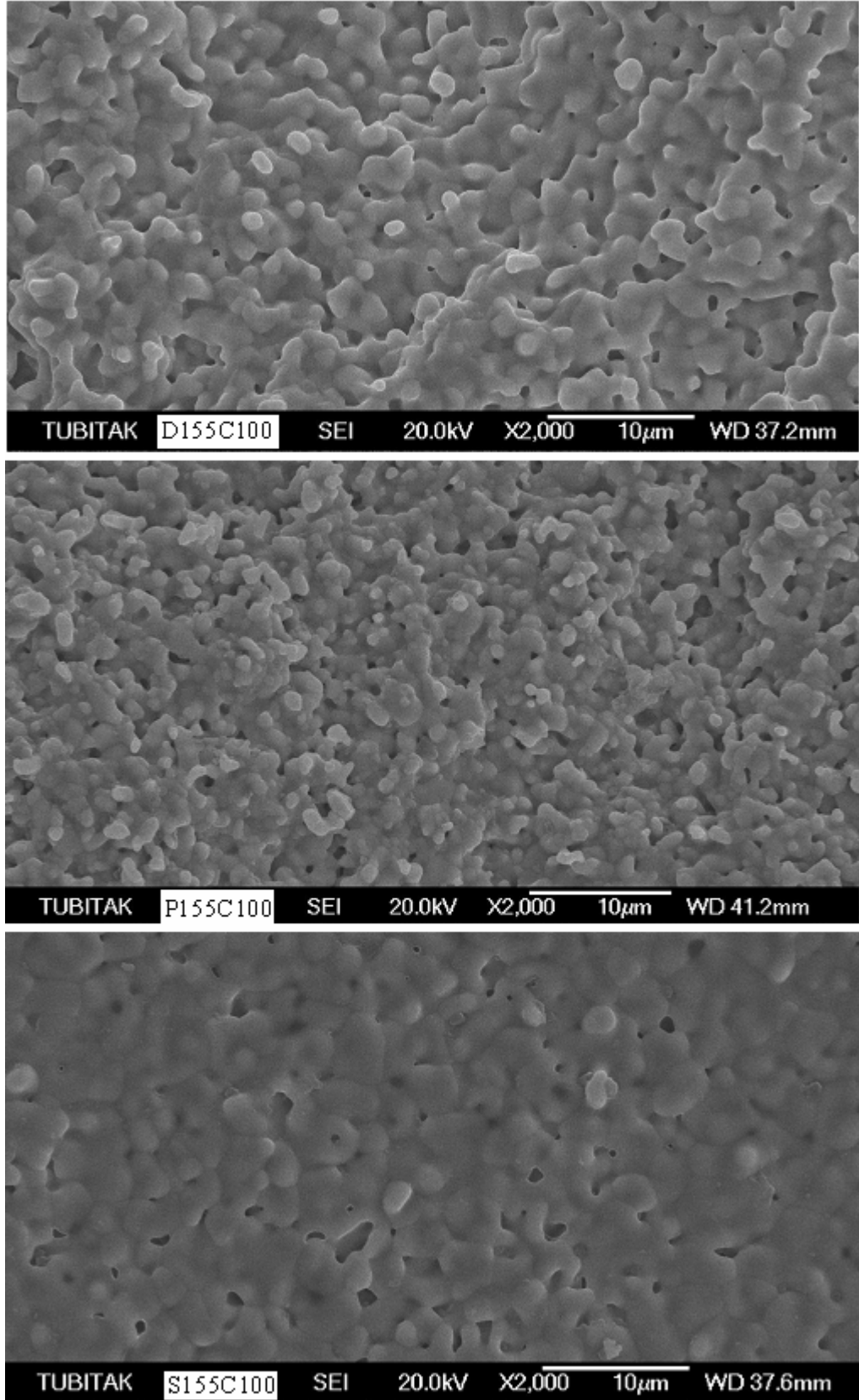
C0 bileşimine ait mikro yapı iri c-ZrO<sub>2</sub> tanelerinden meydana gelmiştir. Yapılarda önemli miktarda porozite vardır. Bu porozitenin önemli bir bölümü tane sınırlarında bulunmakla beraber, tane içlerinde de porozite görünmektedir. Görülen poroziteler şekillendirme yönteminden kaynaklanmaktadır. Burada incelenen seramikler basınçsız sıcak şekillendirme ile üretilmiş numunelerdir. C0 bileşiminin mikroyapıda bir homojenlik yoktur. Mikroyapı irili ufaklı c-ZrO<sub>2</sub> tanelerinden meydana gelmiştir. c-ZrO<sub>2</sub> tane içlerinde ince çökelti oluşumu gözlenmiştir. Bu çökelti sinterleme sonrası soğuma esnasında oluşumu t- ZrO<sub>2</sub> / m-ZrO<sub>2</sub> çökeltileridir. Çökeltilerin boyutları genellikle mikron altı olduğu için mikroyapıda ağ yapısı şeklinde görülmektedir. C0 bileşimleri için, mikroyapıda herhangi bir tane sınırı fazına rastlanmamıştır. Gerek başlangıç tozunun çok düşük oranlarda da olsa SiO<sub>2</sub> içermesi ve gerekse hazırlanan sistemlere sinterlemeye yardımcı herhangi bir oksit malzeme ilave edilmemesi, tane sınırı fazı oluşumunu önlemiştir.

C100 yani ZrO<sub>2</sub>-CaO sistemi, 2365°C'ye kadar kararlı bir ara bileşik olan CaZrO<sub>3</sub> bileşiğini içermektedir. Bu sistem için diğer başka ara bileşiklerin varlığı da belirlenmekle birlikte söz konusu bu bileşiklerin kararlılık aralıkları halen tartışma konusudur. Sistem, iki sabit ötektik nokta (Sıvı = c-ZrO<sub>2</sub> + CaZrO<sub>3</sub> ve Sıvı = CaO + CaZrO<sub>3</sub>) ve c-ZrO<sub>2</sub>, t-ZrO<sub>2</sub> fazlarının ayrıştığı bir ötektoid nokta göstermektedir. c-ZrO<sub>2</sub> ve t-ZrO<sub>2</sub> fazları içinde CaO büyük ölçüde katı eriyik oluşturabilmekte ancak CaO fazı içerisinde katı eriyik oluşumu son derece sınırlı hatta m-ZrO<sub>2</sub>, CaZrO<sub>3</sub> fazı içinde ihmal edilebilir düzeyde olmaktadır. CaO, ZrO<sub>2</sub> ile katı çözelti oluşturmak için en yaygın kullanılan oksit malzemelerdendir. Sistem, ZrO<sub>2</sub>-MgO faz sistemine çok benzer özellikler gösterir. ZrO<sub>2</sub>-CaO faz diyagramında ilgi çeken üç bölge mevcuttur. 2000 °C'nin altında %6 mol CaO'e kadar t-ZrO<sub>2</sub> kararlıdır ve soğutulduğunda t-ZrO<sub>2</sub> + m-ZrO<sub>2</sub> iki fazlı bölgesinden geçer. %6 mol CaO'in üzerindeki bileşimlerde t-ZrO<sub>2</sub> + c-ZrO<sub>2</sub> iki fazlı bölgesi mevcuttur ve bu bölge 1140 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda %17 mol CaO'e kadar uzar. Bu faz alanı içinde üretilen malzemeler, ZrO<sub>2</sub>-CaO sisteminde geniş bir c-ZrO<sub>2</sub> faz alanı mevcuttur.

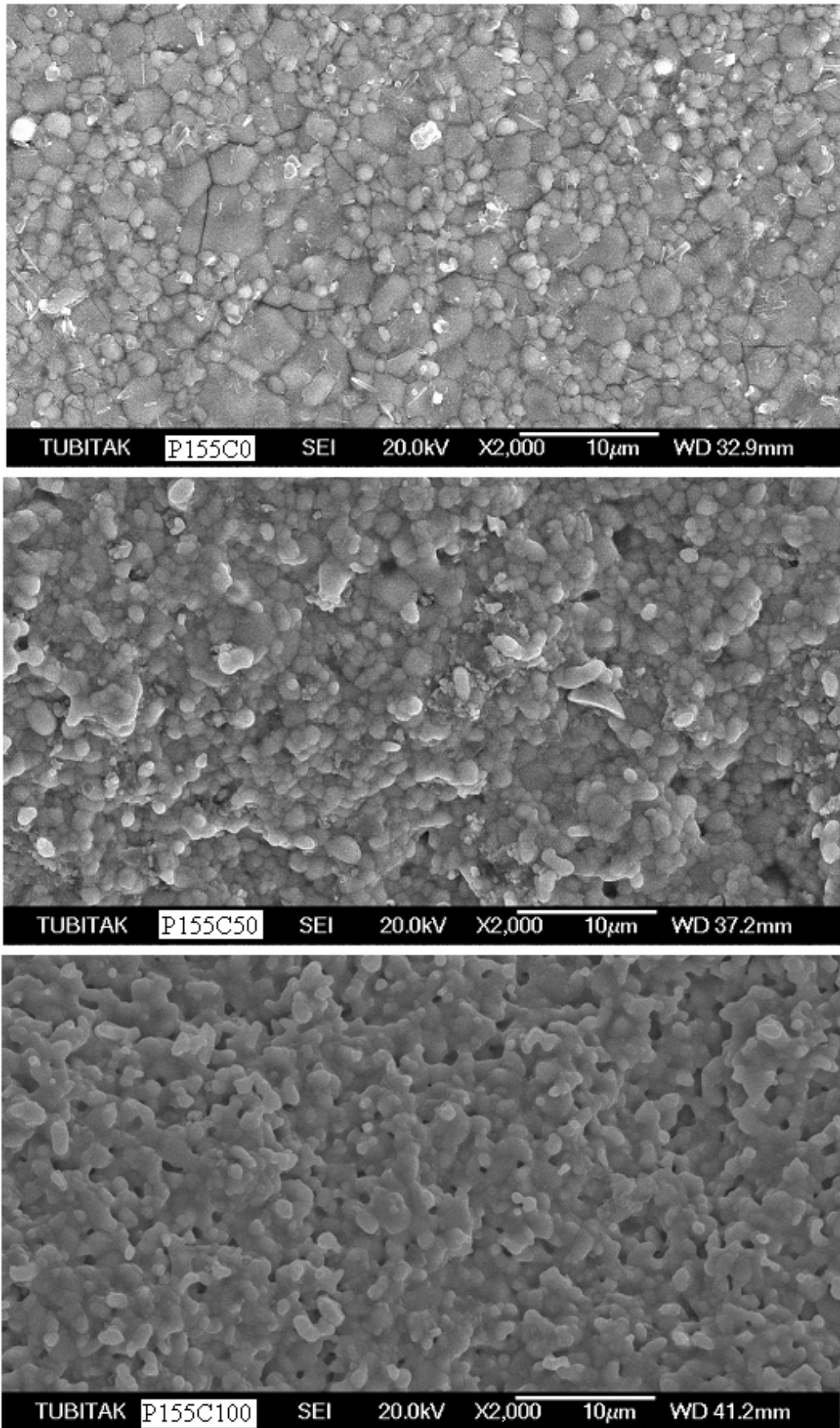
ZrO<sub>2</sub>-CaO-MgO üçlü sistemine ait çok az deneysel veri mevcuttur. Bu çalışmanın sonuçları, sistemde kararlı üçlü bileşik bulunmadığı ve kübik zirkonyanın CaO ve MgO ile katı eriyik halinde bulunduğudur. Kübik zirkonyanın CaO ve MgO ile katı eriyik halinde bulunması, herhangi bir yapısal değişiklik olmaksızın CaO ve MgO'nun kübik zirkonya içerisinde birbirleri ile yer değiştirebileceklerini göstermektedir. ZrO<sub>2</sub>'nin Halite fazları içerisinde sınırlı çözünürlüğü açıkça görülmüştür. Farklı ortak faz bölgelerinin sınırları ve kübik-ZrO<sub>2</sub> ve CaZrO<sub>3</sub> fazlarının birlikte bulunmaları göz önüne alınarak 1600–1750°C izotermal bölgeleri deneysel verilerle uyumludur. Kübik-ZrO<sub>2</sub>-CaZrO<sub>3</sub>-MgO faz denge üçgeninde kübik-ZrO<sub>2</sub> fazının hesaplanan bileşimleri de hata sınırları içerisinde deneysel sonuçlarla uygunluk göstermektedir. MgO-CaZrO<sub>3</sub> Bu bölgede, MgO ve CaZrO<sub>3</sub> fazlarının ilk kristalleşme bölgesi ve ötektik nokta da gösterilmiştir. MgO ve CaZrO<sub>3</sub> fazlarında az miktarda katı eriyik oluşumu, bu bölgenin ötektik nokta içeren basit bir ikili sistem olarak düşünülebileceğini göstermiştir.



Şekil 5.31 : P153C100 ve P155C100 bileşimlerine ait seramiklerin SEM görüntüsü



Şekil 5.32 : D155C100, P155C100 ve S155C100 bileşimlerine ait seramiklerin SEM görüntüsü



Şekil 5.33 : P155C0, P155C50 ve P155C100 bileşimlerine ait seramiklerin SEM görüntüsü

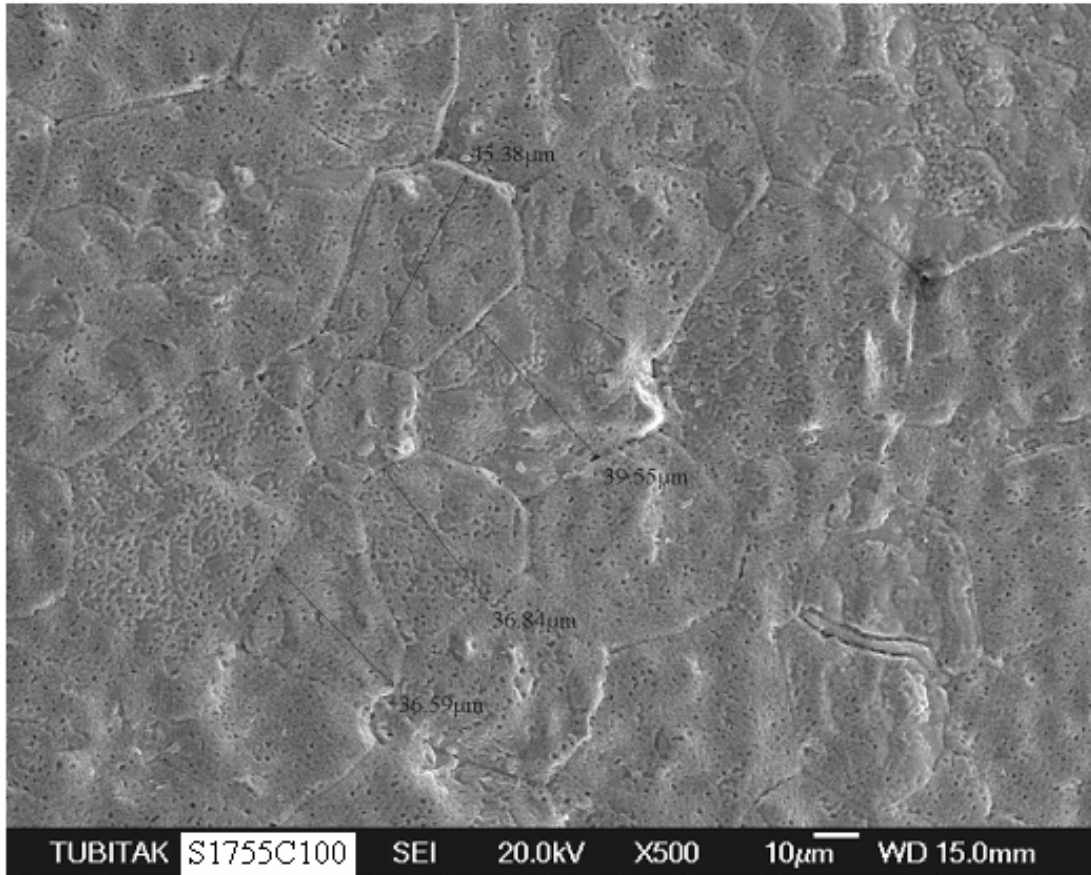
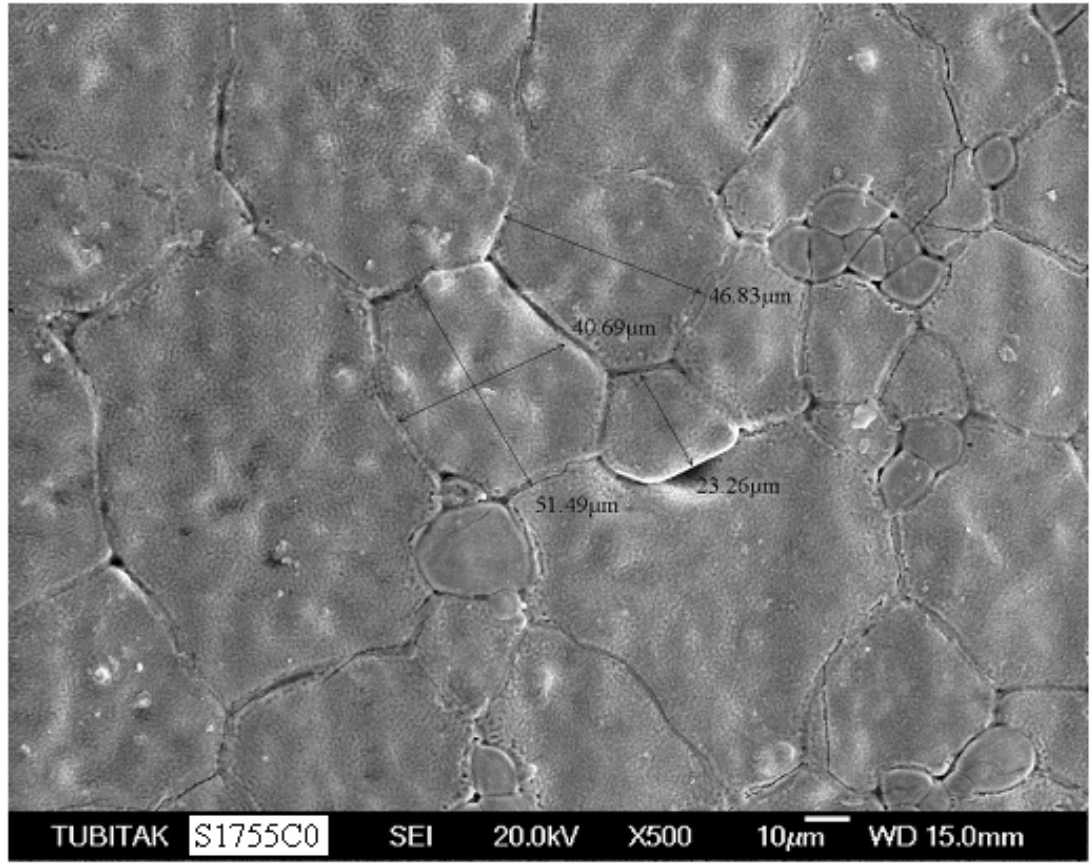
Şekil 5.3’de P153C100 ve P155C100 bileşimlerine ait seramiklerin SEM görüntüsü görülmektedir. Burada P153C100 kodu kuru presle şekillendirilmiş ve 1500 °C de 3 saat sinterlenmiş C100 bileşimli yani %100 CaO ile stabilize edilmiş zirkonya seramik numuneyi göstermektedir. P155C100 kodu ise aynı seramiğin 5 saat sinerlenmiş halini göstermektedir. Yani bu şekil bize sinterleme sıcaklığının mikroyapıya etkisini göstermektedir.

Şekil 5.32’de D155C100, P155C100 ve S155C100 bileşimlerine ait seramiklerin SEM görüntüsü görülmektedir. Burada D155C100 dökümle şekillendirilmiş ve 1500 °C de 5 saat sinterlenmiş C100 bileşimli yani %100 CaO ile stabilize edilmiş zirkonya seramik numuneyi göstermektedir. P155C100 kodu ise aynı seramiğin kuru presle şekillendirilmiş halini göstermektedir. S155C100 kodu ise aynı seramiğin basınçsız sıcak şekillendirilmiş olduğunu göstermektedir. Bu şekil bize şekillendirme yönteminin mikroyapıya etkisini göstermektedir.

Şekil 5.33’de P155C0, P155C50 ve P155C100 bileşimlerine ait seramiklerin SEM görüntüsü görülmektedir. Burada P155C0 kodu kuru presle şekillendirilmiş ve 1500 °C de 5 saat sinterlenmiş C0 bileşimli yani %100 MgO ile stabilize edilmiş zirkonya seramik numuneyi göstermektedir. P155C50 kodu kuru presle şekillendirilmiş ve 1500 °C de 5 saat sinterlenmiş C50 bileşimli yani %50 MgO + %50 CaO ile stabilize edilmiş zirkonya seramik numuneyi göstermektedir. P155C100 kodu kuru presle şekillendirilmiş ve 1500 °C de 5 saat sinterlenmiş C100 bileşimli yani %100 CaO ile stabilize edilmiş zirkonya seramik numuneyi göstermektedir. Yani bu şekil bize bileşimin sinterleme sonrası mikroyapıya etkisini göstermektedir.

### **5.6.2 Tane Büyümesi**

Şekil 5.34’de S1755C0 ve S1755100 bileşimlerine ait seramiklerin SEM görüntüsü görülmektedir. Basınçsız sıcak şekillendirilmiş 1750 °C de 5 saat sinterlenmiş C0 ve C100 bileşimlerine sahip seramiklere ait görüntülerdir. Buradan hem sinterleme sonrası tane boyutu hakkında hem de bileşimin tane boyutuna etkisi görülmektedir. Değerlendirilmesi yapılacak olursa C0 bileşimine ait seramiklerde tane boyut ortalaması 45 mikron hatta 50 mikron üzerindedir. C100 bileşiminde ise bu değer 35-40 mikron civarlarındadır. Buradanda görülüyorki MgO ile stabilize edilen seramiklerde tane büyümesi daha fazladır.



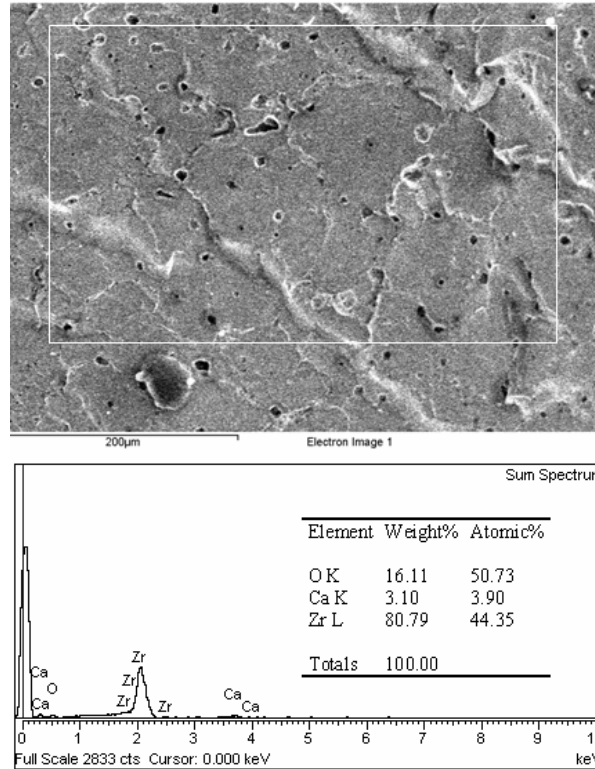
Şekil 5.34 : S1755C0 ve S1755100 bileşimlerine ait seramiklerin SEM görüntüsü

Buna karşılık MgO daha karmaşık yani daha homojenliği aaneler topluluğu oluştururken CaO daha homojen bir tane büyümesi sağlamıştır. CaO tane boyutu daha küçük ama homojen bir büyüme sağlamıştır.

### 5.6.3 Yaşlandırma işleminin Mikroyapısal Etkisi

Yaşlandırma işlemi, c-  $ZrO_2$  tanelerinin şeklinde ve boyutunda herhangi bir değişikliğe yol açmamıştır. Yaşlandırma işlemiyle mikroyapıda meydana gelen temel değişiklik, t- $ZrO_2$  çökelti boyutlarındaki artıştır.

### 5.6.4 Kırılma Yüzeylerinin İncelenmesi



**Şekil 5.35 :** S1755100 bileşimlerine ait seramiğin kırık yüzey SEM görüntüsü ve EDS analiz sonucu

Şekil 5.35’de S1755100 kodlu seramiğin kırık yüzey SEM görüntüsü ve EDS analiz sonucu görülmektedir. % Ca içeriği 3.10 olarak ölçüldüğü görülmektedir. Başlangıç bileşiminde de yaklaşık % 3.5 Ca içeriği bulunmaktadır. Buradan görülmüştür ki Ca yapı içerisinde homojen olarak dağılmıştır. Kırılmalar tane içi ve tane sınırı kırılma şeklindedir. Kırılma yüzeyi normaldir. Tane içi poroziteler açık olarak görülmektedir ve homojen olarak dağılmıştır.

## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu bölümde deneysel çalışmaların sonuçlarının kısa ve genel bir özeti yapılacak aynı zamanda ileri çalışmalar için önerilerde bulunulacaktır.

### 6.1 Sonuçlar

1. Deneylerde kullanılan hammaddelerin termal analizleri sonucunda saf  $ZrO_2$  tozundaki ağırlık kaybı sadece yapıdaki nemin uçmasından meydana gelmektedir.  $Mg(OH)_2$  tozlarında  $380\text{ }^{\circ}C$  civarına kadarki kayıplar yine nem ve suyun uzaklaşması şeklindedir.  $380\text{ }^{\circ}C$  civarında ise  $Mg(OH)_2$  parçalanıp  $MgO$ 'e dönüşmesi nedeniyledir.  $Ca(OH)_2$  tozlarında da benzer bir durum vardır.  $Ca(OH)_2$  tozlarında  $390\text{ }^{\circ}C$  civarına kadarki kayıplar yine nem ve suyun uzaklaşması şeklindedir.  $390\text{ }^{\circ}C$  civarında ise  $Ca(OH)_2$  parçalanıp  $CaO$ 'e dönüşür. Karışımlarda ise bünyede ki suyun uzaklaşmalarının dışında meydana gelen ağırlık kayıpları  $Mg(OH)_2$  ve  $Ca(OH)_2$  in parçalanma yani  $CaO$  ve  $MgO$  oluşma kayıplarıdır. Toplam ağırlık kayıpları değerlendirildiğinde C0 için ağırlık kaybı % 2.214, C50 için ağırlık kaybı %2.248 ve C100 için ise ağırlık kaybı %2.280 civarındadır. Bu kayıpların  $600\text{ }^{\circ}C$  civarlarında hızı olduğunu görüyoruz ki buda yukarıda bahsettiğimiz bozunma reaksiyonlarının bir sonucudur.  $650\text{ }^{\circ}C$  civarında ise özellikle C50 ve C100 bileşimlerinde yani  $Ca(OH)_2$  ilavesinin arttığı bileşimlerde görülen pikler ise bu sıcaklıklarda  $CaZrO_3$  gibi  $ZrO_2$  ve  $Ca(OH)_2$  bileşenlerinin kristalin fazları oluşturmaya başladığı görülmektedir.
2. Seramikler basınçsız sıcak şekillendirme, kuru pres, döküm ve soğuk izostatik olmak üzere dört farklı yöntemle başarı ile üretilmiştir.

3. Basıncsız sıcak şekillendirme yöntemiyle başarılı bir şekilde numunelerin şekillendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Karışım hazırlamada en uygun akışkanlık ve kalıplanabilme özelliklerini, hacimce %60 oranında bağlayıcı içeren karışımın verdiği görülmüştür. Herhangi bir kalıplama problemi olmaksızın çok sayıda parça üretilmiştir. Şekillendirme esnasında karışım, kalıbı kolaylıkla doldurmuştur. Soğuma sonrası parçalar, kalıptan kolaylıkla çıkarılmıştır. Bu işlem esnasında, kalıp yüzeyine yapışma gibi bir problemle de karşılaşılmamıştır. Kalıptan çıkarılmış parçaların, bir sonraki işlem olan bağlayıcı giderme için yeteri kadar mukavemetli oldukları ve deforme olmadan taşınabildikleri görülmüştür.
4. Basıncsız sıcak şekillendirilmiş numunelerde bağlayıcı giderme çalışmaları iki aşamalı bir yöntemle gerçekleştirilmiştir.1. Kılcal çekim mekanizması (toz yatak metodu) ile bağlayıcı giderme işlemi 120 °C’de 5 saat olarak uygulanmış ve en iyi sonucu vermiştir. 2. Termal piroliz (ayrıştırma).
5. Soğuk izostatik presleme yöntemiyle şekillendirilmiş 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş seramiklerin faz analizi incelendiğinde bileşime göre değerlendirdiğimizde C0 bileşiminden C100 bileşimine gidildikçe ZrO<sub>2</sub> faz dönüşümünde bariz bir sonuç ortaya çıkmaktadır. Burada C163C0 bileşiminde m- ZrO<sub>2</sub> fazı görülürken C163C50 de yine m- ZrO<sub>2</sub> görülüyor bileşim C163C100 olduğunda ise m-ZrO<sub>2</sub> fazı tamamen t-ZrO<sub>2</sub> ve c-ZrO<sub>2</sub> fazına dönüşmektedir. Buradan da anlaşıyor ki CaO ilavesi ZrO<sub>2</sub> seramiklerde faz dönüşümlerini etkilemektedir. Diğer taraftan diğer difraksiyon pikleri de incelendiğinde şekillendirme yönteminin de çok etkili olduğu görülmektedir.
6. P151C50, P153C50 ve P155C50 bileşiminde m- ZrO<sub>2</sub> fazı görülmektedir.1, 3 ve 5 saat yapılan sinterlemeler sonucunda da sinterleme zamanının artmasıyla m-ZrO<sub>2</sub> fazında bir azalma ve t-ZrO<sub>2</sub> ve c-ZrO<sub>2</sub> fazlarında bir artma görülmüştür.
7. Sinterleme sıcaklığının etkisine bakıldığında, P131C50, P141C50 ve P151C50 bileşiminde m- ZrO<sub>2</sub> fazı görülmektedir fakat sinterleme

sıcaklığının artmasıyla m-ZrO<sub>2</sub> fazında bir azalma ve t-ZrO<sub>2</sub> ve c-ZrO<sub>2</sub> fazlarında bir artma olmuştur.

8. Bütün şekillendirme yöntemlerinde yapıdaki CaO miktarı arttıkça m-ZrO<sub>2</sub> fazı miktarında bir azalma görülmektedir. Buna karşılık doğal olarak diğer taraftan t, c -ZrO<sub>2</sub> fazlarının oluşturduğu miktarı artmaktadır. C163C0 bileşiminde % t, c-ZrO<sub>2</sub> faz oranı % 63,7 iken C163C100 bileşiminde % 100 değerine ulaşmıştır.
9. Sinterleme sıcaklığı arttıkça t, c -ZrO<sub>2</sub> faz miktarıda artmaktadır. 1300 °C de 1 saat sinterlemede t, c -ZrO<sub>2</sub> faz miktarı %46,2, 1400 °C de 1 saat sinterlemede t, c -ZrO<sub>2</sub> faz miktarı %51,6, 1500 °C de 1 saat sinterlemede t, c -ZrO<sub>2</sub> faz miktarı %58,9 olmuş bu sıcaklık 1600 °C de 3 saat sinterlemeye ulaşınca ise miktar %78,6 değerine ulaşmıştır. t, c -ZrO<sub>2</sub> fazındaki % artış oranı ise yine bileşimle birlikte bir artış göstermektedir.
10. Yaşlandırmanın etkisine bakıldığında, P151C50 bileşiminde t,c--ZrO<sub>2</sub> miktarı %58,9 iken yaşlandırma işlemi sonrası bu oran %64,8 olmuştur. Yaklaşık %10 luk bir artış söz
11. Kristal tane boyutu incelemesinde, S163C0 numunesinde kristal tane boyutu 41,5 nm iken S163C100 numunesinde 60,2 nm seviyelerine çıkmıştır. Yani yaklaşık %45 oranında CaO ilavesi kristal boyutunu büyötmüştür. C163C0 numunesinde kristal tane boyutu 41,1 nm iken C163C100 numunesinde 45,5 nm seviyelerine çıkmıştır. Yani yaklaşık %10,7 oranında CaO ilavesi kristal boyutunu büyötmüştür. D163C0 numunesinde kristal tane boyutu 46,9 nm iken D163C100 numunesinde 51,0 nm seviyelerine çıkmıştır. Yani yaklaşık %8,7 oranında CaO ilavesi kristal boyutunu büyötmüştür. P163C0 numunesinde kristal tane boyutu 40,0 nm iken P163C100 numunesinde 58,8 nm seviyelerine çıkmıştır. Yani yaklaşık %47,0 oranında CaO ilavesi kristal boyutunu artırmıştır.
12. Sinterleme sonrası numunelerin renklerinde değişimler olmuştur. C0 numuneleri yani ZrO<sub>2</sub> ve Mg(OH)<sub>2</sub> karışımı numunelerde yani Magnezya ile stabilize edilen numunelerde seramik açık kahverengi renkte iken bileşime Kalsia girdikçe renk açılmış ve Kalsiya ile stabilize edilen numunelerede

C100 yani  $ZrO_2$  ve  $Ca(OH)_2$  karışımı numuneler sinterlendikten sonra fildişi rengi halini almıştır.

13. Soğuk izostatik yöntemle şekillendirilen seramiklerde sinterleme sonrası daha yoğun malzeme elde edilmiştir. 1300 °C de % 70 civarında olan relatif yoğunluk 1500 °C de % 93 seviyesine çıkmıştır. 1500 °C de 1saat de % 93 civarında olan yoğunluk 5 saat de % 97 seviyesine çıkmıştır. 1600 °C de 3 saat sinterlenerek elde edilen Soğuk izostatik pres (CIP) le şekillendirilmiş seramiklerde %98 relatif yoğunluğa ulaşılmıştır.
14. Basıncsız sıcak kalıplamayla üretilen seramiklerin bağlayıcı giderme işlemi sonrası boyutlarındaki değişiklik, %11,2 civarında gerçekleşmiştir. Sinterleme sonrası ise %20,71 civarında bir lineer küçülme meydana geldiği hesaplanmıştır.
15. İletkenlik incelendiğinde, CaO ilavesinin MgO ilavesine göre iletkenliğe etkisidaha azdır. 1000 °C de C0 bileşimi için iletkenlik 0,207 S/cm iken C100 bileşimi için 0,185 S/cm dir. 700 °C de C0 bileşimi için ise bu değer 0,05 S/cm civarındadır. Stabilize zirkonya esaslı seramikler yaklaşık 600 °C den sonra yarı iletken gibi davranır. Çalışma ortam sıcaklığı arttıkça iletkenlik ölçüm değeride artmaktadır. Diğer taraftan Magnezya ile stabilize edilmiş zirkonya seramikler kalsiya ile stabilize edilene göre biraz daha iyi iletken olduğu görülmüştür.
16. Mikroyapı incelemelerinde, C0 bileşimini EDS sonuçlarına göre incelediğimizde başlangıç Mg içeriği ağı.% 2.00 civarında iken, genel olarak alınan EDS analizi sonucunda ağı.%1.64, tane sınırından alınan EDS sonucuna göre Mg ağı.%5.65 ve tane içi ise Mg ağı. %1.39 olarak bulunmuştur. Buradan görülmüştür ki tane sınırlarında Mg miktarında artma var.
17. C100 bileşimini EDS sonuçlarına göre incelediğimizde başlangıç Ca içeriği ağı.% 3.57 civarında iken, genel olarak alınan EDS analizi sonucunda ağı.% 3.43, tane sınırından alınan EDS sonucuna göre Ca ağı.%3.49 ve tane içi ise Ca ağı. %3.83 olarak bulunmuştur. Buradan görülmüştür ki Ca yapıya eşit ve homojen olarak dağılmıştır.

18. S1755C0 ve S1755100 bileşimlerinde, C0 bileşimine ait seramiklerde tane boyut ortalaması 45 mikron hatta 50 mikron üzerindedir. C100 bileşiminde ise bu değer 35- 40 mikron civarlarındadır. MgO ile stabilize edilen seramiklerde tane büyümesi daha fazladır. CaO tane boyutu daha küçük ama homojen bir büyüme sağlamıştır.
19. Yaşlandırma işlemi, c-  $ZrO_2$  tanelerinin şeklinde ve boyutunda herhangi bir değişikliğe yol açmamıştır. Yaşlandırma işlemiyle mikroyapıda meydana gelen temel değişiklik, t- $ZrO_2$  çökelti boyutlarındaki artıştır.
20. Seramiklerin kırık yüzeyi incelendiğinde, % Ca içeriği 3.10 olarak ölçüldüğü görülmektedir. Başlangıç bileşiminde de yaklaşık % 3,5 Ca içeriği bulunmaktadır. Buradan görülüyorki Ca yapı içerisinde homojen olarak dağılmıştır. Kırılmalar tane içi ve tane sınırı kırılma şeklindedir. Kırılma yüzeyi normaldir. Tane içi poroziteler açık olarak görülmektedir ve homojen olarak dağılmıştır.

## 6.2 Öneriler

1. Tozlar şekillendirilmeden önce mekanik alaşımlandırma yöntemiyle hazırlanmıştır. Tozların farklı yöntemlerle özellikle kimyasal yöntemlerle hazırlanması daha yüksek özelliklerde, porozitesiz yapılar elde edilebilir.
2. Basınçsız sıcak şekillendirme de iki bileşenli bağlayıcı sistemine üçüncü bir bileşen ekleyip bağlayıcı miktarı azaltılmaya çalışılmalı.
3. CaO ve MgO ilavesinin yanında daha başka oksitli sistemler ilave edilerek mikro yapı, faz dönüşümleri ve yoğunluk gibi özellikler iyileştirilmeli.
4. Farklı sıcaklıklarda yaşlandırma dağlama işlemleri yapılarak üretilen seramiklerin özelliklerine etkileri incelenmeli.

## KAYNAKLAR

- [1] **German, R.M. and Hens, K. F.**, 1991. *American Ceramic Society Bulletin*, **70**(8),1294.
- [2] **Aydın, I., Briscoe, B.J., Şanlıtürk, K.Y.**, 1997. Dimensional Variation of Die-Pressed Ceramic Green Compacts: Comparison of a Finite Element Modelling with Experiment, *Journal of the European Ceramic Society*, **17**(10), 1201-1212.
- [3] **Henderson, R. J., Chandler, H.W., Akisanya, A.R., Barber, H. and Moriarty, B.**, 2000. Finite element modelling of cold isostatic pressing, *Journal of the European Ceramic Society*, **20** (8), 1121-1128.
- [4] **Geçkinli, E.**, 1992. İleri Teknoloji Malzemeleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, İstanbul.
- [5] **Tsetsekou, A., Agrafiotis, C. and Milias, A.**, 2001. Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications Part I: Slip-casting, *Journal of the European Ceramic Society*, **21**(3), 363-373.
- [6] **Camerucci, M. A. Cavalieri A. L. and Moreno R.** 1998. Slip casting of cordierite and cordierite mullite materials, *Journal of the European Ceramic Society*, **18**(14), 2149-2157.
- [7] **Hotza, D. and Greil, P.**, 1995. Aqueous Tape Casting of Ceramic Powders, *Materials Science and Engineering*, **A202**, 206-217.
- [8] **Tok, A.I.Y., Boey, F.Y.C. and Lam, Y.C.**, 2000. Non Newtonian Fluid Flow Model for Ceramic Tape Casting, *Materials Science and Engineering*, **A280**, 282-288.
- [9] **L. Chevalier, E. Hammond and A. Poitou**, 1997. Extrusion of TiO<sub>2</sub> ceramic powder paste, *Journal of Materials Processing Technology*, **72** (2, 7), 243-248.

- [10] **Besshi, T., Sato, T., Matsui M. and Oosaki, T.,** 1999. The Extrusion of Fiber Dispersion Ceramic Green Bodies and Their Dewax Behavior, *Journal of Materials Processing Technology*, 96(1-3), 157-162.
- [11] **Song, J.H. and Evans , J.R.G.,** 1995. The Injection Moulding of Fine and Ultra-fine Zirconia Powders, *Ceramic International*, 21,325-333.
- [12] **Artır,R., Karakaş,Y. ve Bindal ,C.,** 2000. Processing of Bone Ash Based Dental Implant Material with Zirconia Addition, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 21, 4.
- [13] **Soykan, H.Ş.,** 1999. Seramik Enjeksiyon Kalıplama Yöntemiyle Üretilen ZrO<sub>2</sub> Esaslı Oksijen Sensörleriyle Sıvı Çelikte Oksijen Analizi, *Doktora Tezi*, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [14] **Soykan.H.Ş.ve Karakaş,Y.,** 2001.reparation of Homogeneous Feedstocks for Injection Moulding of Zirconia-Based Ceramics, *Turk. J. Engin. Environ. Sci.*, 25, 315-319.
- [15] **Soykan.H.Ş.ve Karakaş,Y.,** 2001.Quantitative Phase Analysis of Polymorphs in MgO-Partially Stabilized-ZrO<sub>2</sub> using X-Ray Diffraction, *Turk. J. Engin. Environ. Sci.*, 25, 191-197.
- [16] **Lange, F.F.,** 1984, Sinterability of Agglomerated Powders, *J.Amer.Cer. Soc.*, 67, 2, pp:83-89
- [17] **Akkurt ,S.,Demircan,M.,**1999, Plastik Enjeksiyon Kalıplarının İncelenmesi, *Makina ve Metal Teknolojisi*, 88, İstanbul.
- [18] **Arcasoy, A.,** 1983, Seramik teknolojisi, Marmara Ün.v., İstanbul
- [19] **Boyraz, T., Kılıç, A., Addemir, O.,** 2002, Mekanik Alaşımlama Yöntemiyle Hazırlanmış ve Basıncsız Sıcak Şekillendirilmiş Zirkonya Seramiklerden Bağlayıcı Giderme, 11. *Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi ve Fuarı*, 5-9 Haziran, İstanbul
- [22] **Goto, K.S., Pluschkell, W.,** 1972. Oxygen Concentration Cells, Physics Of Electrolytes, Vol 2., Hladik, J., (Editor), Academic Press, London, Pp. 540-623
- [23] **Uğur, A.,** 2002. Elektrik - elektronik mühendisliğinin temelleri, Alfa, İstanbul.

- [24] **Güner, Y.**, 1987, Seramik, Gençlik Kitabevi, İstanbul,
- [25] **Sümer, G.**, 1988, Seramik Sanayi El Kitabı, Anadolu Üniv. Yayınları, Eskişehir,
- [26] **Hui, S.R., Roller, J., Yick, S., Zhang, X., Petit, C. D., Xie, Y., Maric, R., Ghosh, D.**, 2007. A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes, *Journal of Power Sources*, **172**, 493–502.
- [27] **Sukhvinder P.S. Badwal, Fabio T. Ciacchi, Kristine M. Giampietro**, Analysis of the conductivity of commercial easy sintering grade 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> materials, *Solid State Ionics* **176** (2005) 169–178.
- [28] **Sümer, G.**, 1992, Endüstriyel Seramikler, C.2, Anadolu Üniv. Yayınları, Eskişehir.
- [29] **Geçkinli, E.**, 1992, İleri Teknoloji Malzemeleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, İstanbul.
- [30] **Kingery, W.D., Bowen, H.K., Uhlmann, D.R.**, 1960, Introduction To Ceramics, 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley & Sons, New York.
- [31] **Ryan, W., Radford, C.**, 1987, Whitewares: Production, Testing And Quality Control, Pergamon Press, Oxford.
- [32] **Worrall, W.E.**, 1986, Clays And Ceramics Raw Materials, Elsevier Applied Science Publishers, London.
- [33] **Rado, P.**, 1988, An Introduction The Technology Of Pottery, 2<sup>nd</sup> Ed., Pergamon Press, Oxford.
- [34] Ceramic Industry- Materials Handbook, V. 147, 1:46- 176, January, 1997
- [35] **Ahrens, T.J.**, 1995, Mineral Physics & Crystallography, American Geophysical Union, U.S.A.
- [36] **Boyraz, T.**, 1998, Diş Porselen Tozları, *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniv.
- [37] **German, R.M., Hens, K.F.**, 1991, *American Ceramic Society Bulletin*, **70**(8), 1294,
- [38] **Aydin, I., Briscoe, B.J., Şanlıtürk, K.Y.**, 1997, Dimensional Variation Of Die-Pressed Ceramic Green Compacts: Comparison Of A Finite Element

Modelling With Experiment, *Journal Of The European Ceramic Society*, **17**(10), 1201-1212,

- [39] **Lenel, F.V.**, 1980, Powder Metallurgy Principles And Applications, MPIF Princeton, New Jersey,
- [40] **Henderson, R. J., Chandler, H.W., Akisanya, A.R., Barber, H., Moriarty, B.**, 2000, Finite Element Modelling Of Cold Isostatic Pressing, *Journal Of The European Ceramic Society*, **20** (8), 1121-1128,
- [41] **Lange, F.F.**, 1984, Sinterability Of Agglomerated Powders, *J. Amer. Cer. Soc.*, **67** (2), 83-89,
- [42] **Tsetsekou, A., Agraftotis, C. And Miliias, A.**, 2001, Optimization Of The Rheological Properties Of Alumina Slurries For Ceramic Processing Applications Part I: Slip- Casting, *Journal Of The European Ceramic Society*, **21**(3), 363-373,
- [43] **Camerucci, M. A. Cavalieri A. L. And Moreno R.**, 1998, Slip Casting Of Cordierite And Cordierite Mullite Materials, *Journal Of The European Ceramic Society*, **18**(14), 2149-2157,
- [44] **Song, J.H. Evans , J.R.G.**, 1995 , The Injection Moulding Of Fine And Ultra-Fine Zirconia Powders, *Ceramic International*, **21**, 325-333,
- [45] **P.C. Yu, Q.F. Li, J.Y.H. Fuh, T. Li, L. Lu.**, 2007. Two-stage sintering of nano-sized yttria stabilized zirconia process by powder injection moulding, *Journal of Materials Processing Technology*, Volumes **192-193**, Pages 312-318
- [46] **Onaran, K.**, 1995, Malzeme Bilimi, Bilim Teknik Yayınevi,
- [47] **Hotza, D. And Greil, P.**, 1995, Review: Aqueous Tape Casting Of Ceramic Powders, *Materials Science And Engineering*, **A202**, 206-217,
- [48] **Tok, A.I.Y., Boey, F.Y.C. Lam, Y.C.**, 2000, Non Newtonian Fluid Flow Model For Ceramic Tape Casting, *Materials Science And Engineering*, **A280**, 282-288,
- [49] **L. Chevalier, E. Hammond And A. Poitou**, 1997, Extrusion Of Tio<sub>2</sub> Ceramic Powder Paste, *Journal Of Materials Processing Technology*, **72** (2, 7), 243-248,

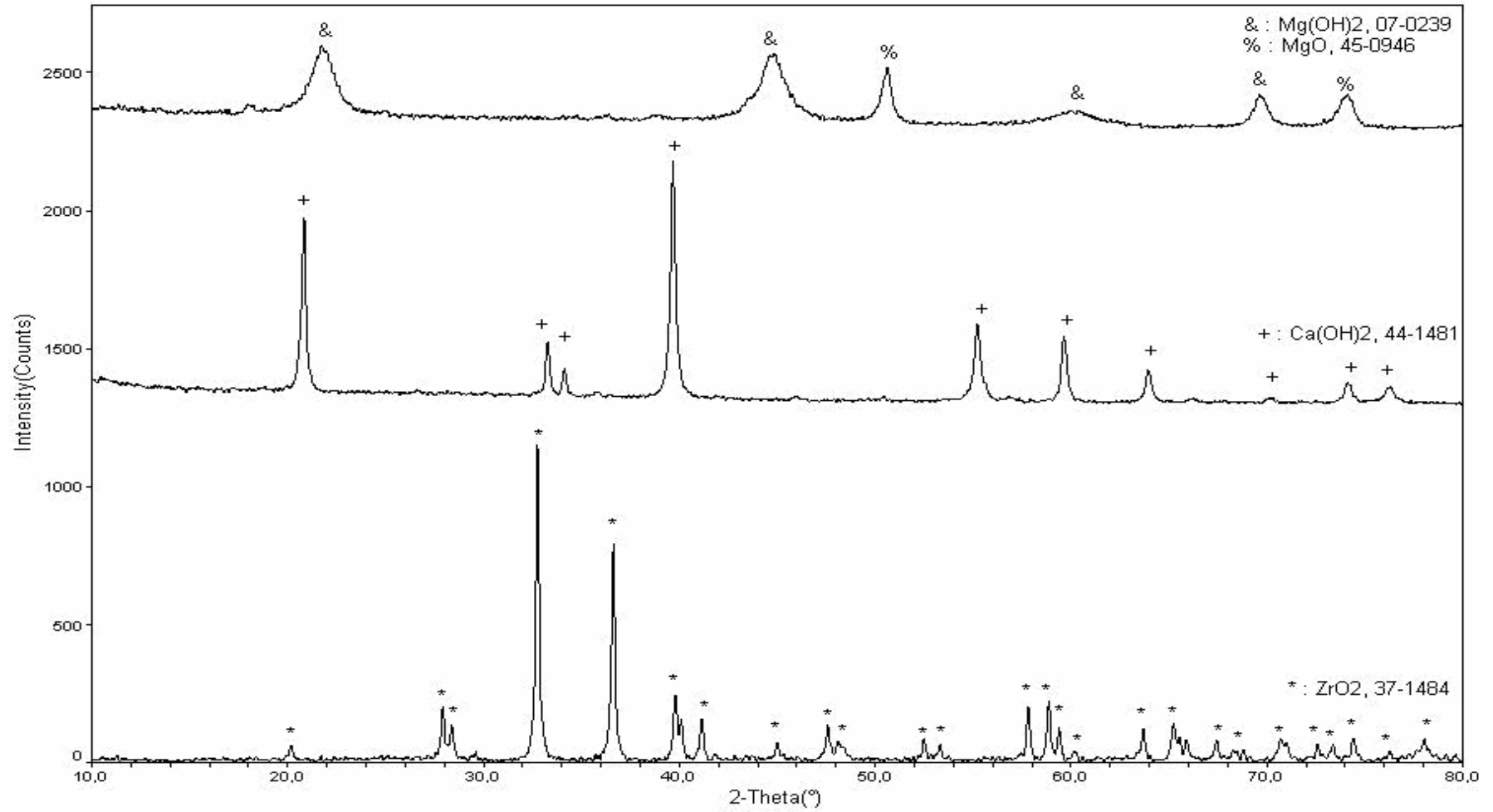
- [50] **Besshi, T., Sato, T., Matsui M. And Oosaki, T.,** The Extrusion Of Fiber Dispersion Ceramic Green Bodies And Their Dewax Behavior, *Journal Of Materials Processing Technology*, **96**(1-3), 157-162, 1999
- [51] **Artır,R., Karakaş,Y. Ve Bindal ,C.,** 2000, Processing Of Bone Ash Based Dental Implant Material With Zirconia Addition, *Ceramic Engineering And Science Proceedings*, 21, 4,
- [52] **Boyraz, T., Kılıç, A., Addemir, O.,** 2002, Mekanik Alaşımlama Yöntemiyle Hazırlanmış Ve Basıncsız Sıcak Şekillendirilmiş Zirkonya Seramiklerden Bağlayıcı Giderme, *11. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi ve Fuarı*, 5-9 Haziran, İstanbul
- [53] **Stookey, S.D.,** Ceramics Made By Nucleation of Glass-Comparison of Microstructure and Properties with Sintered Ceramics, p. 1-4.
- [54] **Lim, L.C., Wong, P.M. and Jan, M.A.,** 2000. Microstructural evolution during sintering of near monosized agglomerate-free submicron alumina powder compacts, *Acta mater.*, **48**, 2263-2275.
- [55] **Brodhag, C. and Thevenot, F.,** Progress In Hot Pressing: Transitory Phenomena During Temperature Changes, *Ceramic Transactions*, 947-953.
- [56] **Poppe, T.,** 2003. Sintering of highly porous silica-particle samples: analogues of early Solar-System aggregates, *Icarus*, 164, 139–148.
- [57] **Scherer, G. W., Calas, S. and Sempere, R.,** 1998. Densification kinetics and structural evolution during sintering of silica aerogel, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **240**, 118-130.
- [58] **Yu, H.H. and Suo, Z.,** 1999. An axisymmetric model of pore-grain boundary separation, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **47**, 1131-1155.
- [59] **Yurkov, A.L., Sarkisyan, T.A., Ivanov, D.A. and Bradt, R.C.,** 1997. Final Stages of Sintering of Ceramic Materials: Effect of Residual Porosity and Microstructure on Mechanical Characteristics of Surface, *Ceramics International*, **23**, 389-399.
- [60] **G.S. Upadhyaya,** 2000. Sintered Metallic and Ceramic Materials: Preparation, properties and applications, 538-539, New York Wiley.

- [61] **Lu, P., Xu, X., Yi, W. and German, R. M.**, 2001. Porosity effect on densification and shape distortion in liquidphase sintering, *Materials Science and Engineering*, **A318**, 111–121.
- [62] **Kim, B.N., Hiraga, K. and Morita, K.**, 2003. Kinetics of Normal Grain Growth Depending on the Size Distribution of Small Grains, *Materials Transactions*, **44**, 2239-2244.
- [63] **Kaysser, W.A.**, 1990. Sintering and HIP With a Liquid Phase, *Ceramic Transactions*, **7**, 955-968.
- [64] **Zhang, G.J., Ando, M., Yang, J.F., Ohji, T. and Kanzaki S.**, 2004. Boron carbide and nitride as reactants for in situ synthesis of boride-containing ceramic composites, *Journal of the European Ceramic Society*, **24** [2] 171-178.
- [65] **Oberacker, R., Künhe, A. and Thümmeler, F.**, 1992. Optimization of Processing Parameters For Consolidation of Silicon Nitride By Means of HIP-Dilatometry, *Solid State Phenomena*, **25**, 393-402.
- [66] **R.M. German**, 1946. Powder Metallurgy Science, Metal Powder Industries Federation, Princeton, N.J. 317-321,
- [67] **Göller, G.**, 1992. B<sub>4</sub>C Oluşumu Koşullarının Belirlenmesi ve Toz Karakterizasyonu, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul.
- [68] **Lidman, W.G. and Moyer, K.H.**, Hot-Pressing of Electrolytic Grade CR Beryllium, Modern Developments in Powder Metallurgy, 60-68.
- [69] **Huard, G., Angers, R. and Krishnadev, M.R.**, Fabrication of SiC/Mg Composites By Hot-Pressing And Extrusion, *Solid State Phenomena*, **25**, 515-522.
- [70] **Koizumi, M., R and D Today**, 1987. Applications Tomorrow, Proceedings of the International Conference on Hot Isostatic Pressing, 287-291.
- [71] **Hannink, R.H., Green, D.J., Swain, M.V.**, 1989. Transformation Toughening of Ceramics, CRC Press, Florida
- [72] **Erich, K.**, 1998. Zirconia Engineering Ceramics, Trans Tech Publications Ltd., Switzerland.

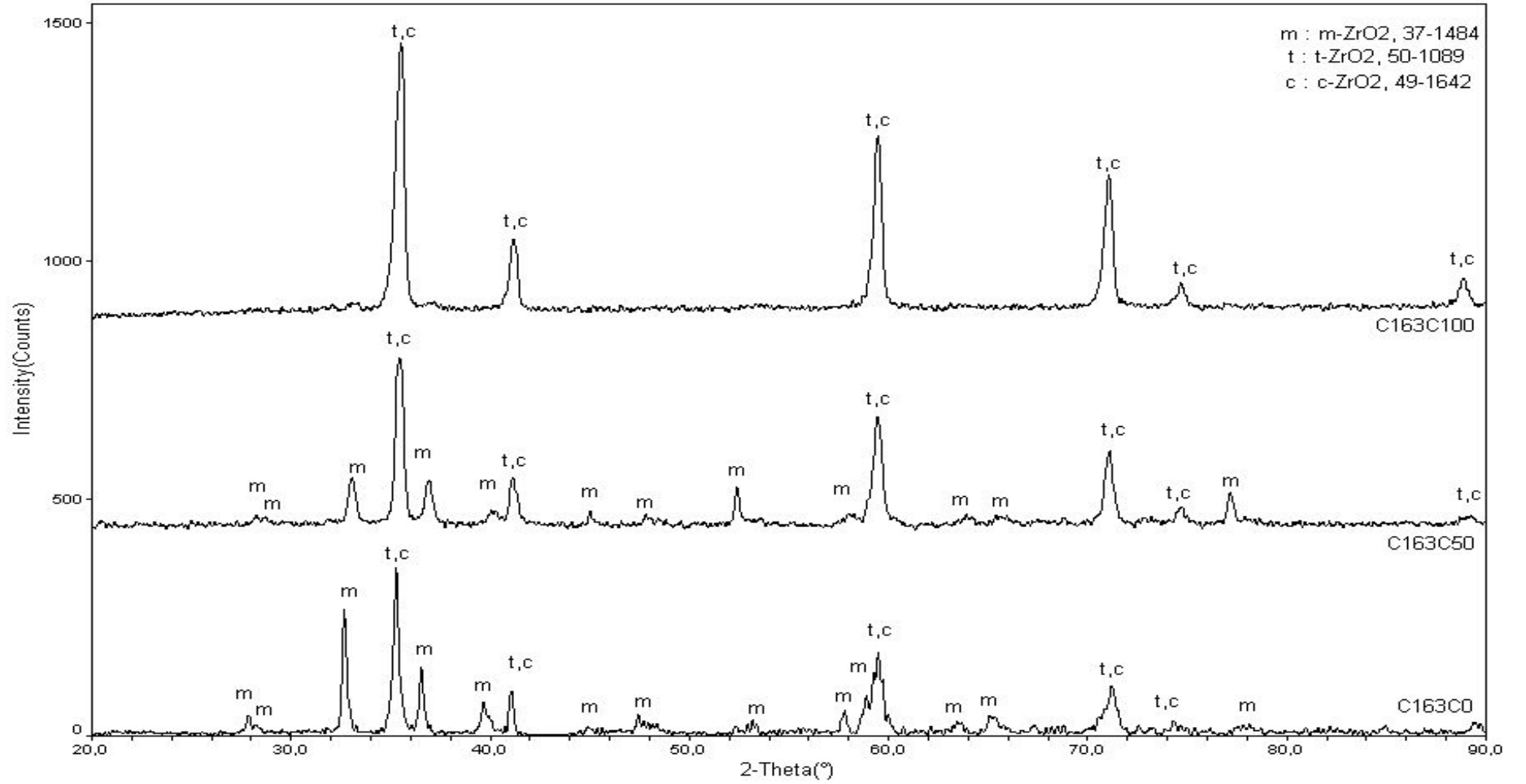
- [73] **Marshall, D.B., James, M.R., Porter, J.R.,** 1989. Structural and Mechanical Property Changes in Toughened Magnesia-Partially Stabilized Zirconia at Low Temperatures, *J. Ame. Cer. Soc.*, Vol. **72**, No. 2, pp. 218- 227.
- [74] **Howard, C.J., Hill, R.J.,** 1991. The Polymorphs of Zirconia: Phase Abundance and Crystal Structure by Rietveld Analysis of Neutron and X-Ray
- [75] **Kelly, P.M., Muddle, B.C., Hannink, R.H.J.,** 2000. Transformation Toughening in Zirconia Containing Ceramics, *J. Ame. Cer. Soc.*, Vol. **83**, No. 3, pp. 461-487.
- [76] **Muddle, B.C., Hannink, R.H.J.,** 1986. Crystallography of the Tetragonal to Monoclinic Transformation in MgO-Partially Stabilized Zirconia, *J. Ame. Cer. Soc.*, Vol. **69**, No. 7, pp. 547-555.
- [77] **Porter, D.L., Heuer, A.H.,** 1977. Mechanism of Toughening Partially Stabilized Zirconia (PSZ), *J. Ame. Cer. Soc.*, Vol. **60**, No. 3-4, pp. 183-184.
- [78] **Butler, E.P.,** 1985. Transformation Toughened Zirconia Ceramics, *Mat. Sci.&Tech.*
- [79] **Ruf, H., Evans, A.G.,** 1983. Toughening by Monoclinic Zirconia, *J. Ame. Cer. Soc.*, Vol. **66**, No. 5, pp. 328-332.
- [80] **Shannon, R.D.,** 1976. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Crystallog.* **A32**, pp.71-85.
- [81] **Grain, C.F.,** 1967. Phase Relations in the  $ZrO_2$ -MgO System, *J. Ame. Cer. Soc.*, Vol. **50**, pp. 288-293.
- [82] **Duran, P., Rodriguez, J.M., Recio, P.,** 1991. The  $ZrO_2$  Rich Region of the  $ZrO_2$ -MgO System, *J. Mat. Sci.*, Vol. **26**, No. 2, pp. 467-472.
- [83] **Stubican, V.S.,** 1988. Phase Equilibria and Metastabilities in the Systems  $ZrO_2$ -MgO,  $ZrO_2$ -CaO and  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ , *Advances in Ceramics*, Vol. 24 A, Science and Technology of Zirconia III, *The Ame. Cer. Soc.*, Vol. **66**, No. 4, pp. 260-264.

- [84] **Dickerson, R.M., Swain, M.V., Heuer, A.H.**, 1987. Microstructural Evolution in Ca-PSZ and the Room Temperature Instability of Tetragonal ZrO<sub>2</sub>, *J. Ame. Cer. Soc.*, Vol. **70**, No. 4, pp. 214-220.
- [85] **Helman, J.R., Stubican, V.S.**, 1983. Stable and Metastable Phase Relations in the System ZrO<sub>2</sub>-CaO, *J. Ame. Cer. Soc.*, Vol. **66**, No. 4, pp. 260-264.
- [86] **Palacı, Y.**, 1994, Kapileri emme mekanizması ile enjeksiyonda kalıplanmış parçadan bağlayıcının alınması ,*Yüksek Lisans Tezi*,İTÜ,

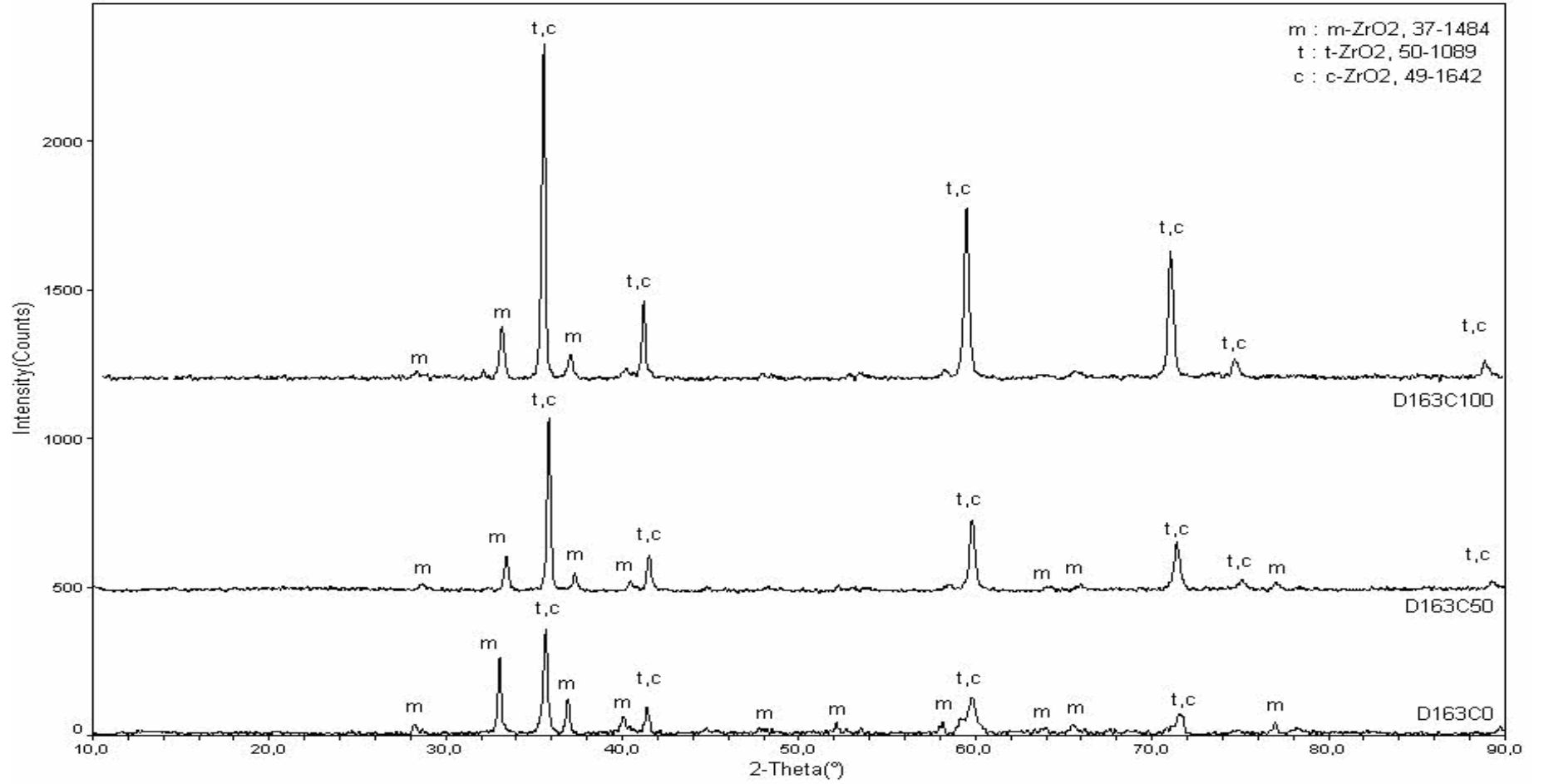
## **EK A: Sinterlenmiş Seramiklere ait XRD paternleri**



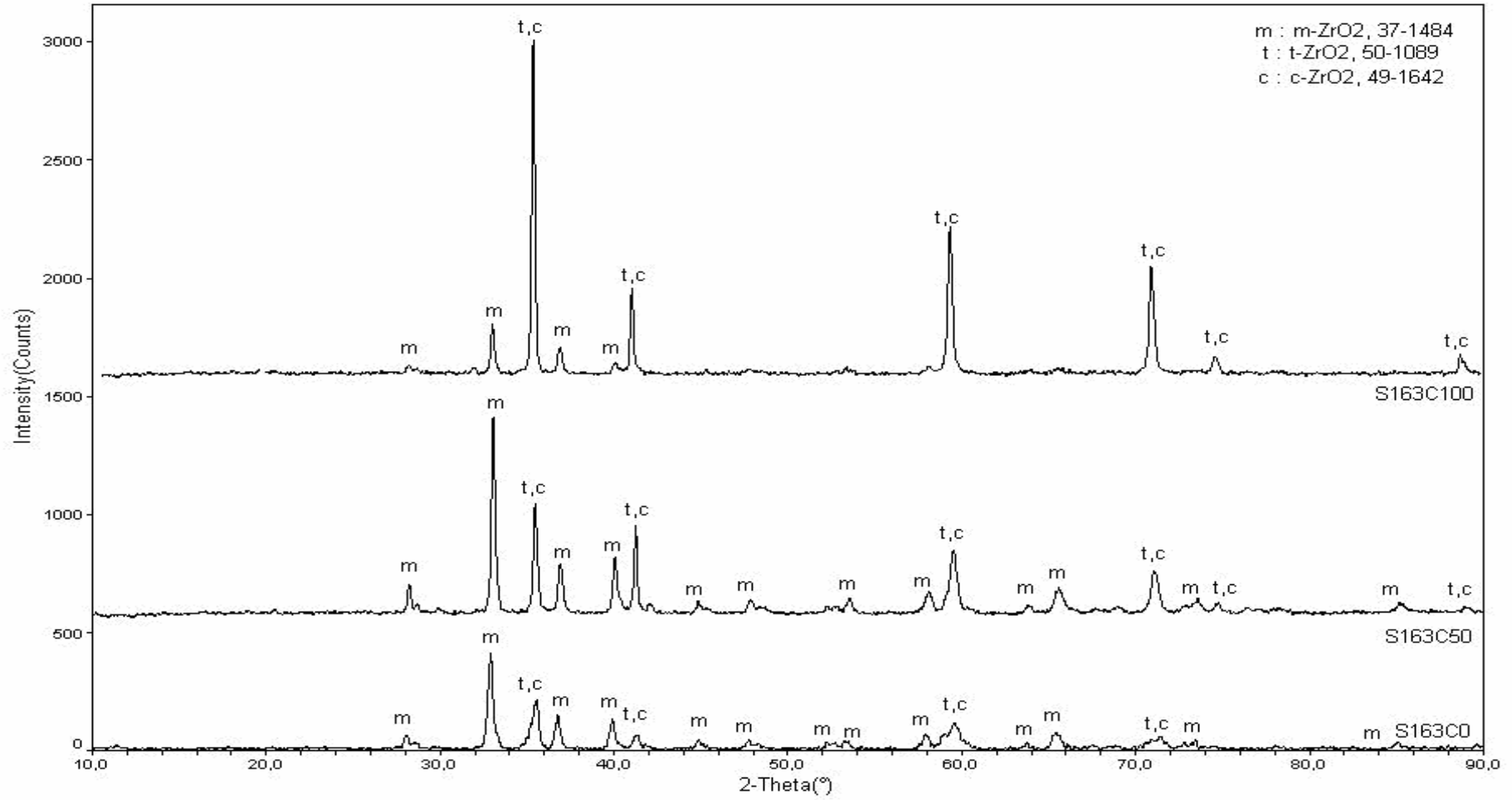
**Şekil A.1 :** Başlangıç tozlarının XRD paternleri



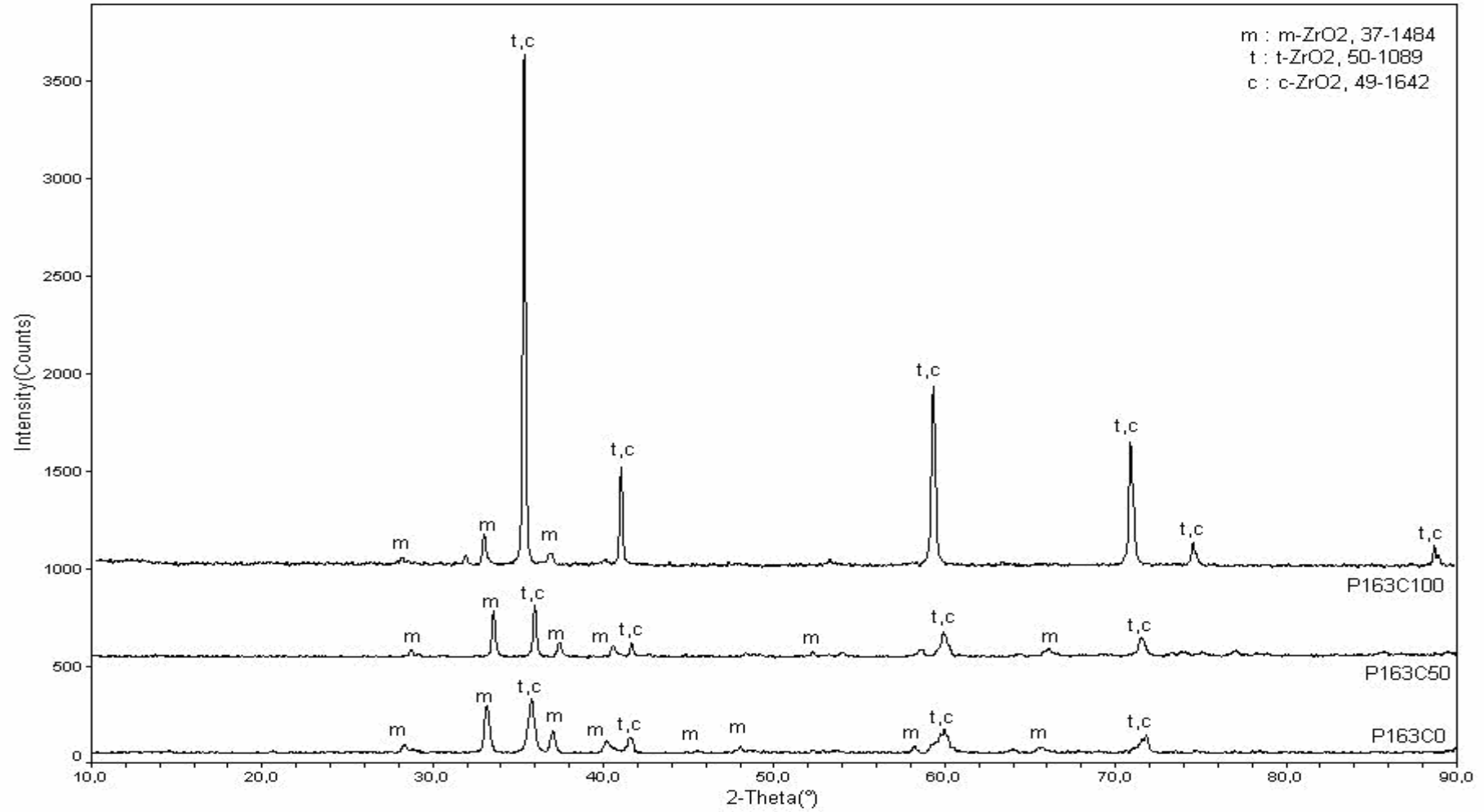
**Şekil A.2 :** C163 ( CIP ile şekillendirilmiş 1600 °Cde 3 saat sinterlenmiş) üretim şartlarında bileşimin faz değişimine etkisine ait XRD difraksiyon paternleri.



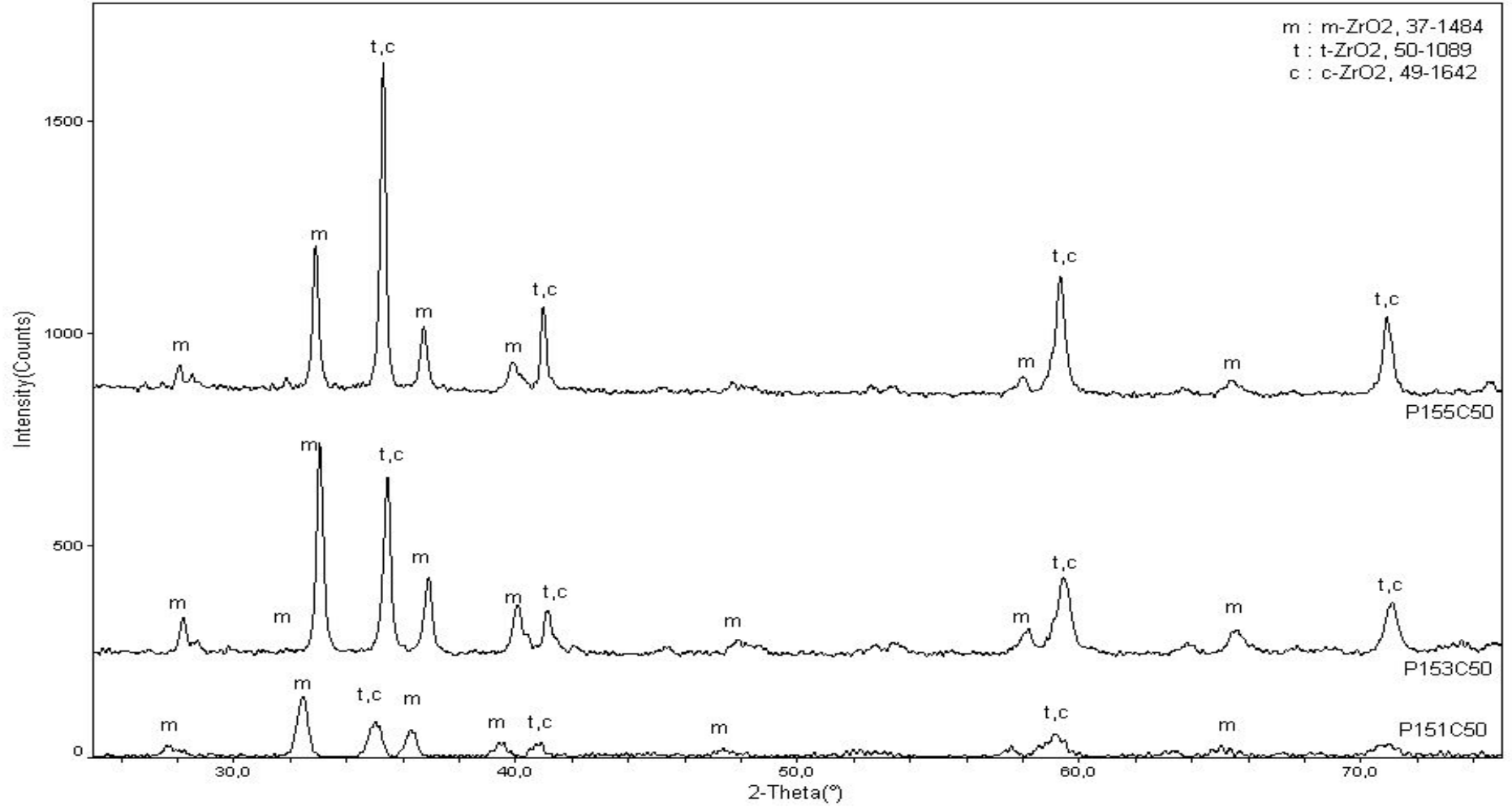
**Şekil A.3 :** D163 ( Döküm ile şekillendirilmiş 1600 °Cde 3 saat sinterlenmiş) üretim şartlarında bileşimin faz değişimine etkisine ait XRD difraksiyon paternleri.



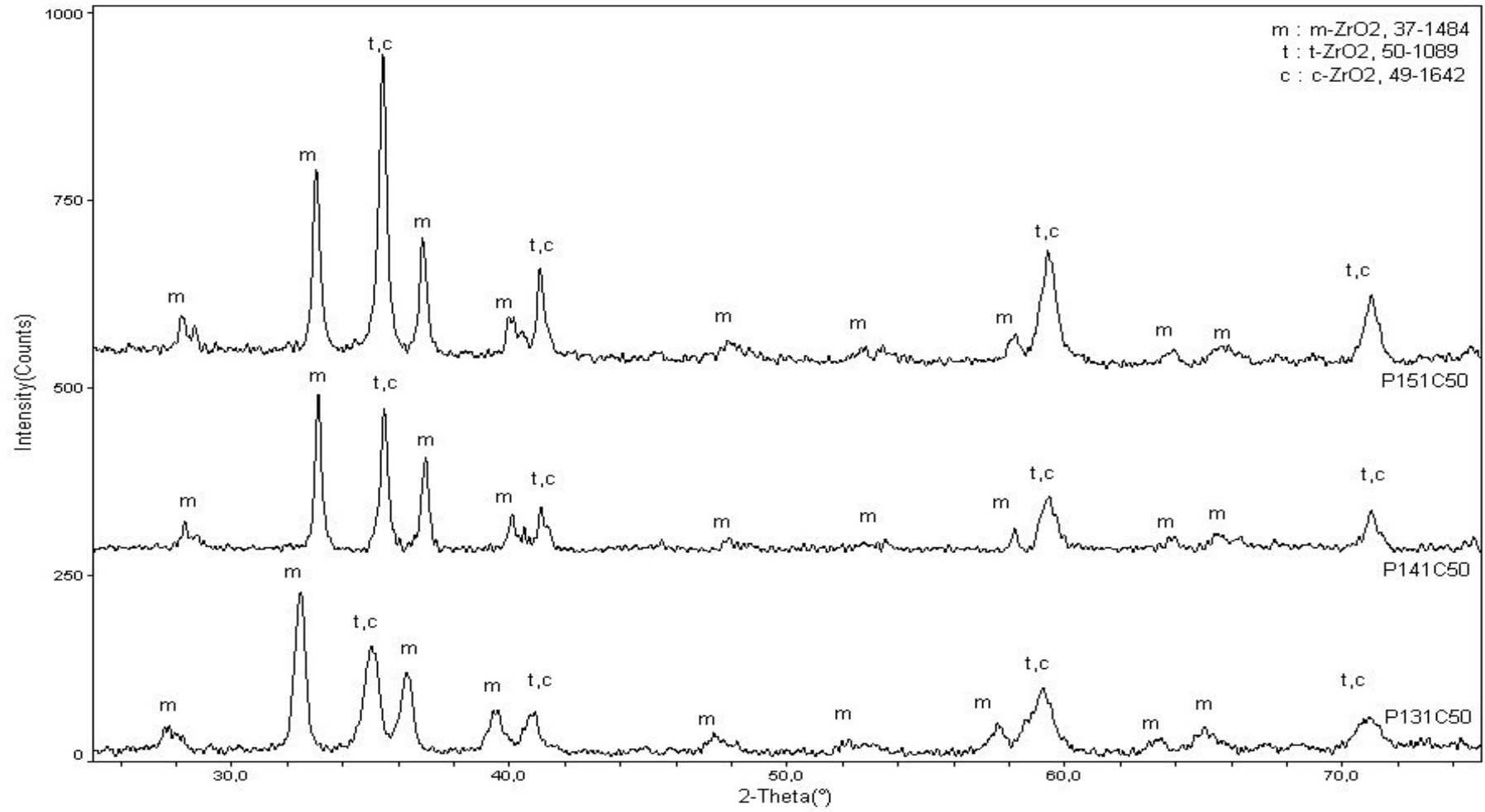
**Şekil A.4 :** S163 ( Sıcak şekillendirilmiş 1600 °Cde 3 saat sinterlenmiş) üretim şartlarında bileşimin faz değişimine etkisine ait XRD difraksiyon paternleri.



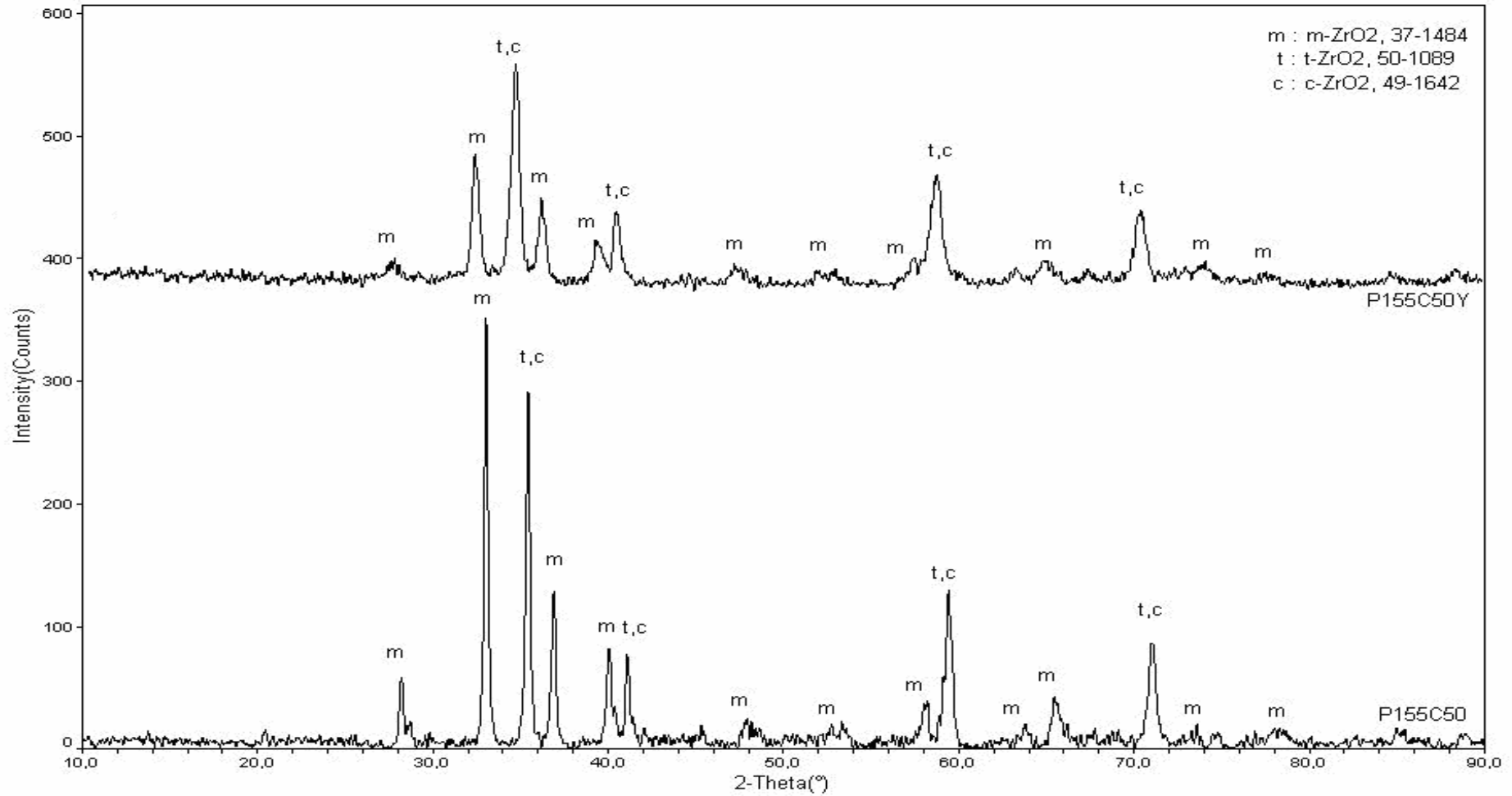
**Şekil A.5 :** P163 ( Pres ile şekillendirilmiş 1600 °Cde 3 saat sinterlenmiş) üretim şartlarında bileşimin faz değişimine etkisine ait XRD difraksiyon paternleri.



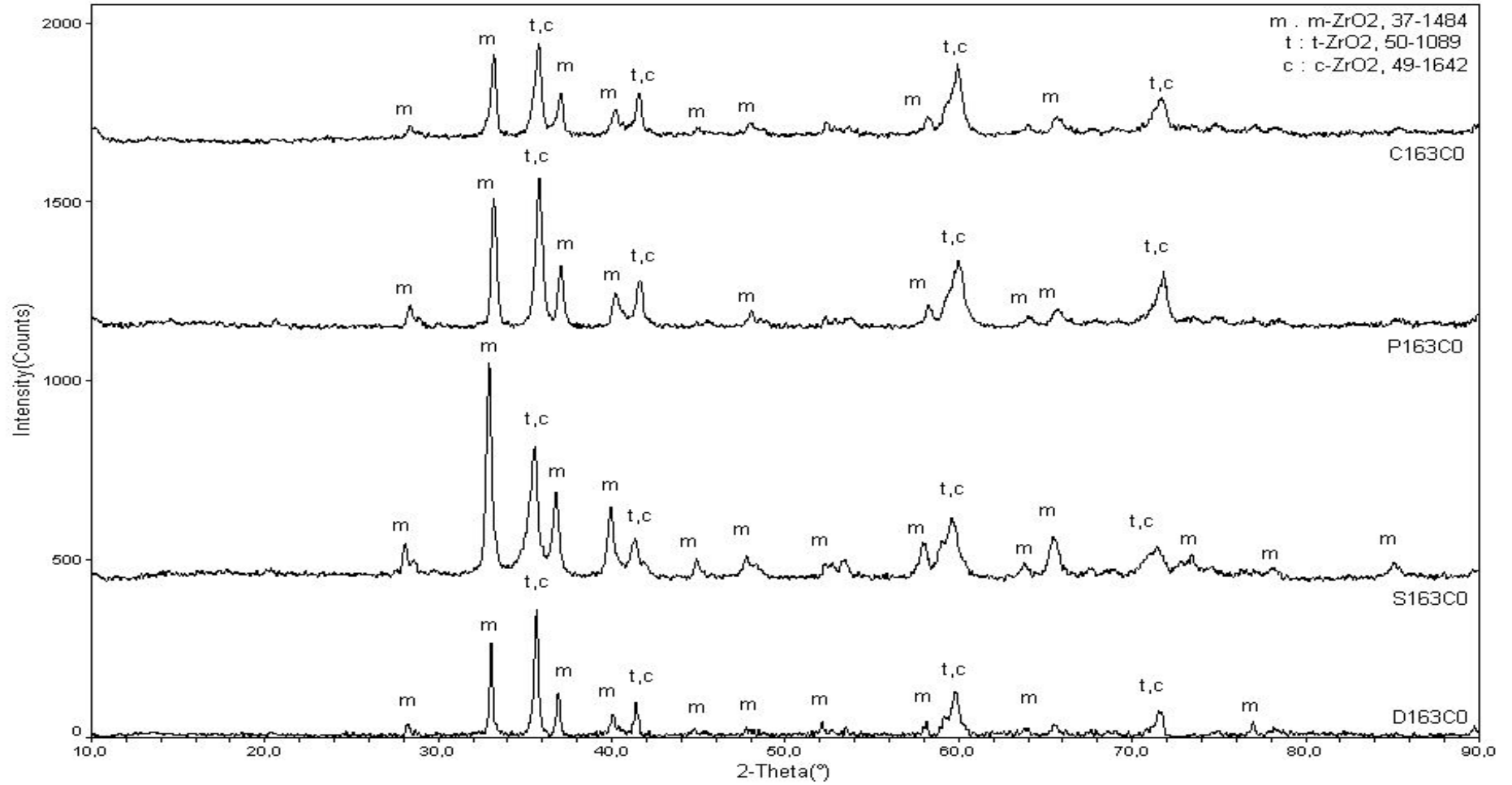
**Şekil A.6 :** P15C50 Kuru presle şekillendirilmiş 1500 °C farklı sürelerde sinterlenmiş C50 bileşime ait difraksiyon paternlerindeki değişim



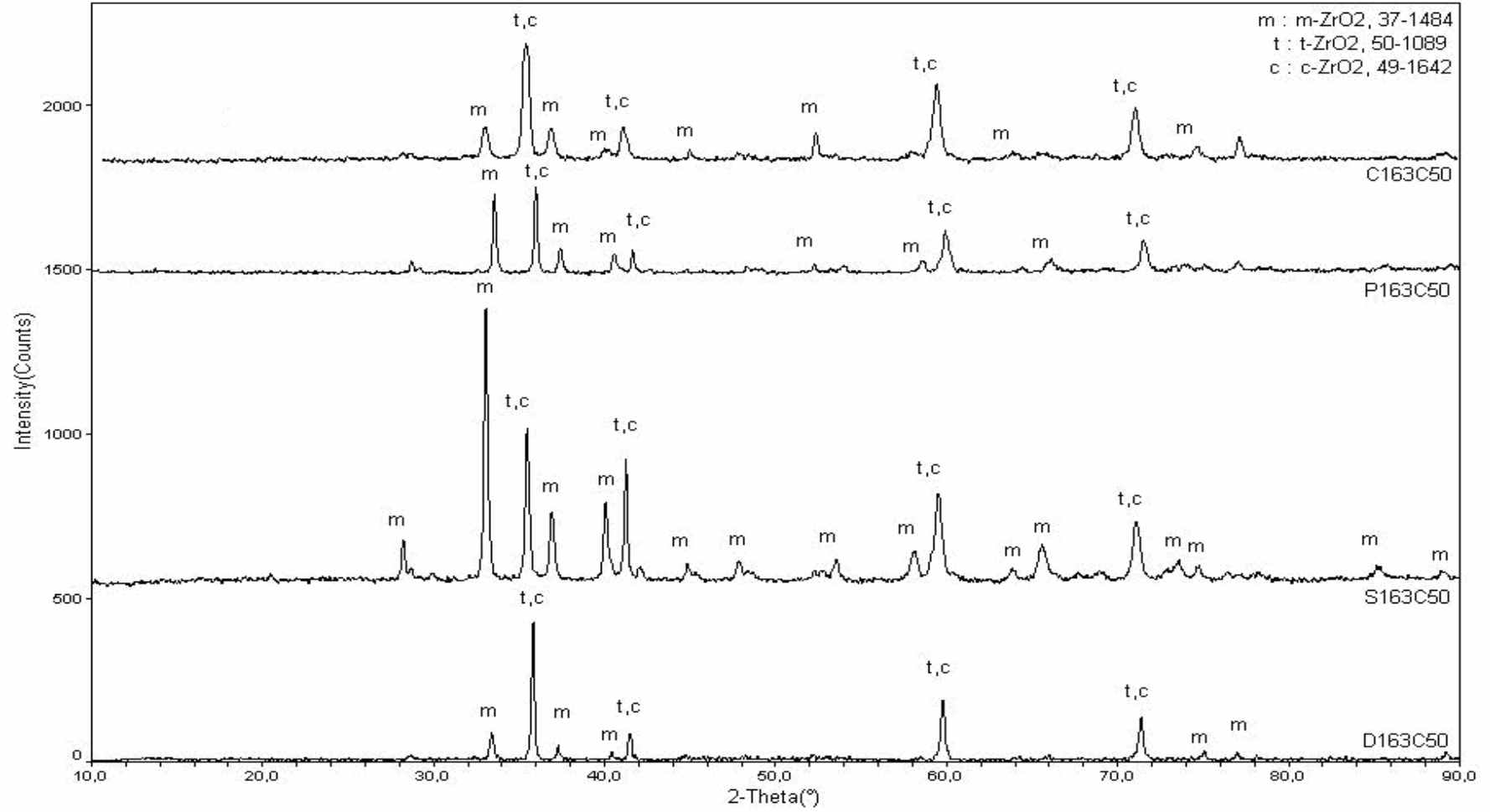
**Şekil A.7 :** PC50 Kuru presle şekillendirilmiş farklı sıcaklıklarda 1 saat sinterlenmiş C50 bileşime ait difraksiyon paternlerindeki değişim



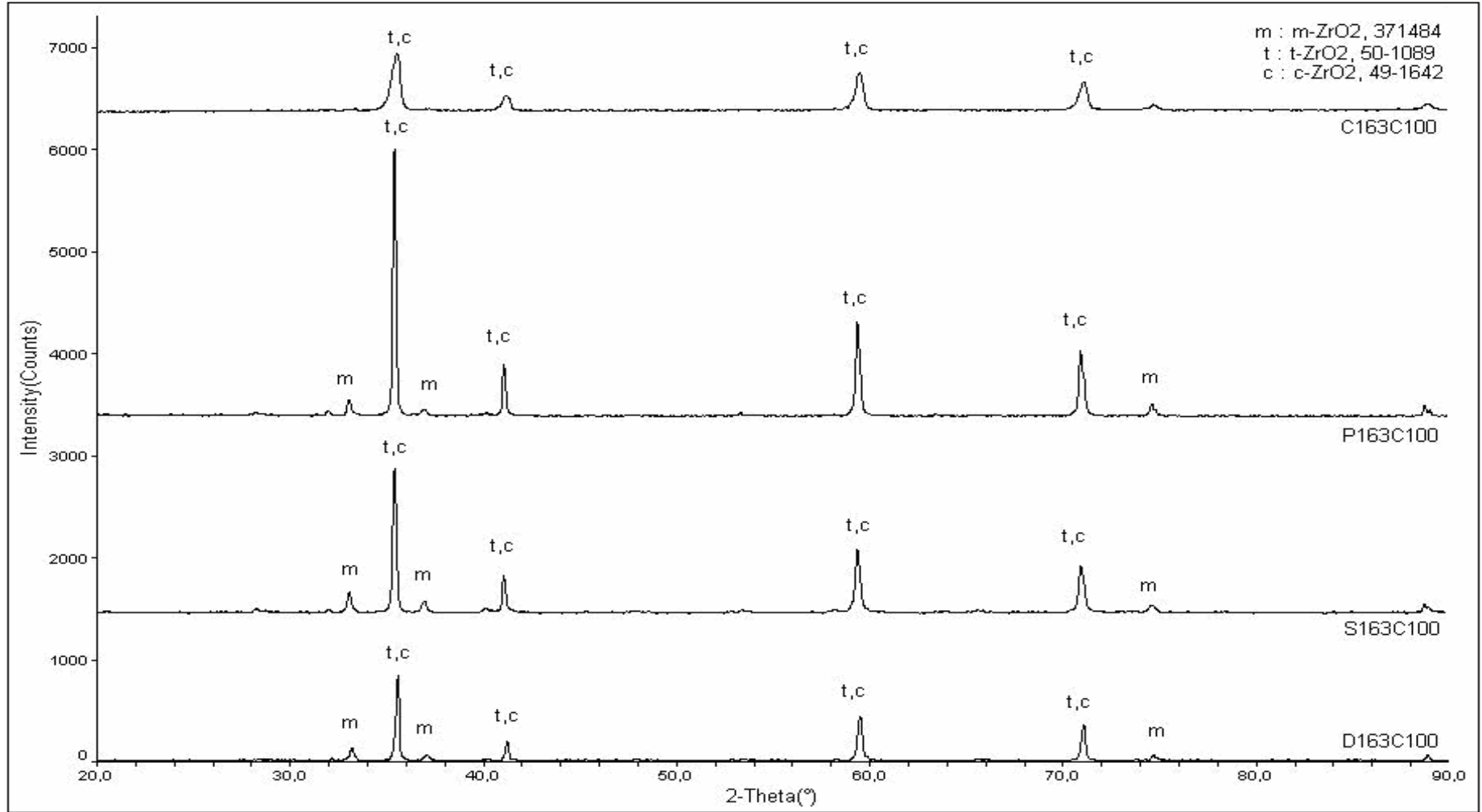
**Şekil A.8 :** P155C50 Kuru presle şekillendirilmiş 1500 °C de 5 saat sinterlenmiş C50 numunesinde yaşlandırma etkisini ait difraksiyon paternlerindeki değişim



**Şekil A.9 :** 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş C0 bileşimli numunelerde şekillendirme yönteminin faz değişimine etkisine ait XRD difraksiyon paternleri.



**Şekil A.10** : 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş C50 bileşimli numunelerde şekillendirme yönteminin faz değişimine etkisine ait XRD difraksiyon paternleri.



**Şekil A.11** : 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş C100 bileşimli numunelerde şekillendirme yönteminin faz değişimine etkisine ait XRD difraksiyon paternleri.

## ÖZGEÇMİŞ

1970 Tokat doğumlu olan Tahsin Boyraz, ilk ve orta öğrenimini burada tamamladıktan sonra İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji Mühendisliğini Bölümünü kazandı. Buradan mezun olduktan sonra Cumhuriyet Üniversitesi Metalurji Mühendisliği bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. Cumhuriyet Üniversitesinde Araştırma Görevlisi iken aynı zamanda Sakarya Üniversitesi Metalurji Mühendisliği bölümünde Yüksek Lisans tezini "Dış Porselen Tozlarının Üretimi" konusunda yaptı. Daha sonra Cumhuriyet Üniversitesi adına Doktora yapmak üzere İstanbul Teknik Üniversitesinde Fen Bilimleri Enstitüsü bünyesinde araştırma görevlisi olarak görevine devam etti. Aynı zamanda Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde Doktora eğitimine başladı. Halen görevi devam eden Tahsin Boyraz evli ve bir kız çocuk babasıdır.