

Otomotiv Sanayi Uygulamaları için Zirkonya Bazlı Seramik Kaynak Pimlerinin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu

Hilmi YURDAKUL¹

¹Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Alanya-Antalya.

e-posta: hilmi.yurdakul@alanya.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5555-951X>

Geliş Tarihi: 18.09.2019; Kabul Tarihi: 30.09.2019

Öz

Bu çalışmada, Otomotiv İmalat Sektörü ve Yan Sanayisinin farklı uygulama alanlarında metal levha ile somunların birleştirilmesinde kullanılan ve ithal edilen zirkonya bazlı seramik kaynak pimlerinin, ilk kez yerli imalat olarak, geliştirilmesi ve üretilmesi amaçlanmıştır. Çalışma, günümüz otomotiv sektöründe en yaygın kullanılan ithal seramik esaslı kaynak piminin fiziksel, kimyasal, mekanik ve mikroyapısal özelliklerinin karakterizasyon çalışmalarıyla başlamıştır. Buradan elde edilen kazanımlar dâhilinde, yerli olarak üretilecek kaynak pimlerinde, %3 mol itriya ile stabilize edilmiş tetragonal polikristalin zirkonya tozları (3Y-TZP) kullanılmıştır. Zirkonya tozuna eklenen şekillendirme katkılarının (bağlayıcı, plastikleştirici ve yağlayıcı) etkileri araştırılmıştır. Katkılar ile birlikte oluşturulan toz karışımlarının soğuk izostatik presleme (CIP) için uygun şekillendirme basınçları belirlenmiştir. Burada, CIP ile silindir bloklar şeklinde basılan numunelerin içerdiği bağlayıcıların sistemden uzaklaşma sıcaklıkları ve CNC (bilgisayar sayımlı yönetim) ile işleme esnasında blokların belli bir mukavemet kazanabilmeleri amacıyla ön-sinterleme sıcaklıkları detaylı çalışmayla belirlenmiştir. Şekillendirilen numunelerin teorik yığınsal yoğunluklarına ulaşabilmeleri için uygun sinterleme sıcaklığının belirleme çalışmaları yapılmıştır. Sinterlenen yığınsal beyaz ve renkli seramik kaynak pimlerine fiziksel, kimyasal, termal, mekanik ve mikroyapısal özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar çerçevesinde, seramik kaynak pimleri hedeflenen özelliklerde başarıyla imal edilmiştir. Üretilen beyaz ve siyah renkli zirkonya pimlerin gerçek işletme koşullarında bulunan üretim hatlarında nasıl bir somun kaynaklama performansı göstereceğinin tespit edilebilmesi amacıyla bir otomotiv firmasında kaynaklama testlerine tabi tutulmuşlardır. Burada, punto kaynak makinesi hattına takılan beyaz ve renkli pimlerin her birinin 20.000'in üzerinde somunun kaynaklanmasını gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir. Çalışma kapsamında yerli üretimi yapılmayan ve yurtdışından ithal edilen zirkonya esaslı seramik kaynak pimlerinin ülkemizde üretilebilmesi için gerekli araştırma ve geliştirme çalışmaları başarıyla gerçekleştirilmiştir.

Anahtar kelimeler

Otomotiv sanayi;
Zirkonya; Seramik
kaynak pimleri, CNC
işleme;
Karakterizasyon.

Development and Characterization of Zirconia-based Ceramic Welding Pins for Automotive Industry Applications

Abstract

This research aims to develop and produce imported zirconia based ceramic welding pins that join between ring nuts and metal plate in the automotive parts. The study was initially launched with the physical, chemical, mechanical and microstructural characterization of imported ceramic based welding pins from well-known pins manufactures of the Europe. In conjunction with these characterization results, targeted domestic welding pins were produced by using 3 mole % yttria stabilized zirconia commercial powders (3Y-TZP). The effect of process additives such as binders, plasticizers and lubricants was investigated. The optimum pressure for cold isostatic press (CIP) was determined for the mixtures. The binding and presintering temperature of samples were obtained to gain strength during the CNC (Computer Numerical Control) machining. Sintering temperature was obtained to reach full density or theoretically density. The physical, chemical, mechanical and microstructural characterization of sintered ceramic based welding pins were also investigated. After evaluating results, the ceramic

Keywords

Automotive industry,
Zirconia, Ceramic
welding pins, CNC
machining,
Characterization.

welding pins were successfully produced. Performance tests for white and colored zirconia ceramic pins were carried out at the welding lines of an automotive firm. Then these pins were effectively welded over 20.000 rings nuts on the metal plate at continuous welding lines of company. This study successfully achieved the research, development and domestic production of zirconia based ceramic welding pins that imported from abroad.

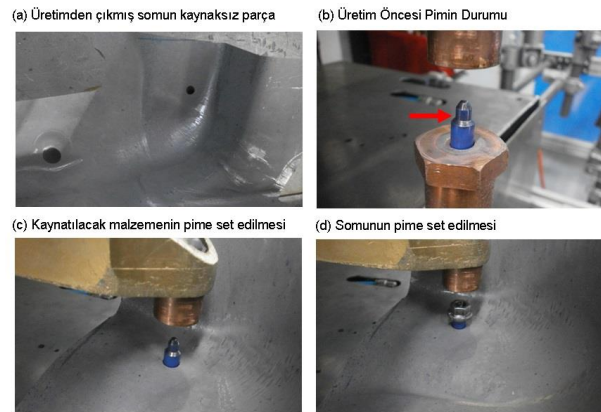
© Afyon Kocatepe Üniversitesi

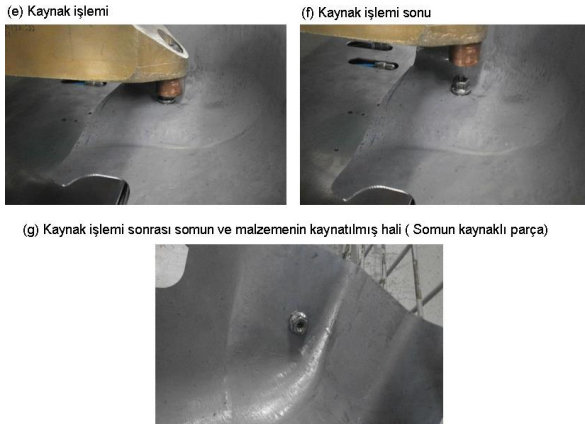
1. Giriş

ileri teknoloji seramiklerinin en yaygın kullanılan malzemelerinden biri olan zirkonya (ZrO_2); sahip olduğu yüksek mukavemet, tokluk, aşınma-korozyon direnci ve biyouyum özellikleri ile hem teknolojik hem de akademik alanda yoğun ilgi görmektedir. ZrO_2 mekanik özellikleri açısından da birçok metal ile benzerlik göstermektedir. Bu nedenle 1975 yılında ZrO_2 'nin iyi mekanik özelliklerini bir model olarak tanımlamak için Garvie tarafından bu malzeme Seramik Çelik olarak isimlendirilmiştir (Piconi ve Maccauro 1999, Garvie *et al.* 1975, J-H Ryu *et al.* 2010). Bu durumun temel sebebi ise çatlak ilerlemesine karşı direnç gösteren bir faz dönüşüm toklaştırması mekanizması olmasından kaynaklanmaktadır (Garvie *et al.* 1975). ZrO_2 farklı sıcaklıklarda 3 kararlı fazı vardır: monoklinik (M), tetragonal (T) ve kübik (C) (Gupta *et al.* 1978). ZrO_2 'nin yüksek sıcaklık fazları olan T ve C fazlar, mühendislik uygulaması açısından önem taşımaktadır. Bu fazları oda sıcaklığında kararlı hale getirmek ve polimorfik dönüşümleri kontrol etmek için stabilizör oksitler (CaO, MgO, CeO₂ ve Y₂O₃ gibi) katılmaktadır. Mühendislik uygulamalarında yaygın olarak kullanılan zirkonya, kübik halde kararlı zirkonya (CSZ), kısmi kararlı zirkonya (PZS) ve tetragonal zirkonya polikristal (TZP) olarak isimlendirilir. Bu polimorflar arasında itriya ilavesi ile kararlı hale getirilen tetragonal ZrO_2 günümüzde en çok çalışılan formu olmaktadır (Gremillard *et al.* 2000). Özellikle, T→M faz dönüşümünün gerçekleşmesi mekanik açıdan bu malzemeyi birçok mühendislik uygulaması için vazgeçilmez kılmaktadır (Witek and Butler 1986). Öğütme, çarpma veya soğutma gibi dış etkilerle harekete geçen T→M faz dönüşümü sıkıştırma gerilmelerine sebep olan %4'lük bir hacim artışıyla sonuçlanması sonrasında oluşan gerilim (stres), çatlağın ucuna baskı yaparak daha fazla ilerlemesini engeller dolayısıyla kırılma tokluğunu artırır. Bu mekanizma

dönüşüm toklaştırması olarak adlandırılır (Witek and Butler 1986). Böylece ZrO_2 yüksek mukavemet ve tokluk gerektiren aşınma parçaları ve kesici uçlar gibi yapısal uygulamalar da oksit esaslı malzeme olarak tercih edilmekte ve yıllardır bu alanlarda kullanılmaktadır (Kellya and Denry 2008, Göçmez 2007-2009, Rahaman 1995, Richerson 1992, Stevens 2000). Bununla beraber, ZrO_2 son yıllarda sahip olduğu bu üstün özelliklerinden dolayı otomotiv imalat sektöründe seramik bazlı kaynak pimi olarak çok yeni bir uygulama alanında kullanılmaktadır (Wampers 2008). Literatürde bu konuyla ilgili çalışmalar oldukça sınırlıdır (<http://www.doceram.com/en/DOCeram.html>).

Kaynak pimleri otomotiv sektöründe bağlantı elamanı olarak kullanılan somunların levha şeklindeki metal parçalara birleştirilmesini sağlamaktadır. Şekil 1 (a-g)'de ülkemizde otomotiv imalat sektöründe faaliyet gösteren bir kuruluşun üretim hattında ZrO_2 bazlı seramik kaynak pimlerinin kullanımı gösterilmektedir.





Şekil 1. (a-g) ZrO₂ bazlı seramik kaynak pimlerinin otomotiv sektöründe metal levha ile somunların kaynaklanmasında kullanımı.

Ancak ülkemiz otomotiv imalat sektörü ve yan sanayisinde kullanılan ZrO₂ bazlı seramik kaynak pimleri yurtdışından ithal edilmektedir. Metal esaslı kaynak pimleri piyasadan kolaylıkla temin edilebilmeleri ve fiyatlarının ucuz olması nedeniyle ülkemizde daha çok kullanılmaktadır. Bu pimlerden en yaygın olanlardan birisi bronz alaşımıdır (Raghavan and Krishnaswamy 2001). Seramiklere göre metallerin kullanım ömürlerinin oldukça kısa olması, çabuk aşınması ve kaynaklama işlemi esnasında metal levhaya yapışma gibi temel sorunlar göstermeleri sebebiyle, bu pimlerin yerine sektörde artık seramik-esaslı kaynak pimleri tercih edilmektedir. Alternatif malzeme olarak dış yüzeyinin yalıtkan bir seramikle (titanyum-karbonitrür [TiCN]) kaplandığı metal-esaslı kaynak pimleri de piyasada mevcuttur, fakat TiCN kaplı metal kaynak pimlerinde aşınma problemlerinin devam etmesi ve kaplama süreç maliyetlerinin ayrıca yüksek olması pazarda tamamen seramik-esaslı pimlere yönelimi sağlamıştır (Hampshire 2007). Sektörde şu an kullanılan seramik-esaslı kaynak pimlerinden bir tanesi alümina (Al₂O₃)'dür. Ancak Al₂O₃'ün oda sıcaklığında bronz alaşımının yaklaşık yarısı kadar kırılma mukavemeti değerine sahip olması yüksek miktarlarda kullanımını sınırlamaktadır (<http://www.doceram.com/en/DOCeram.html>).

Bununla birlikte kullanılan diğer bir seramik esaslı kaynak pimi ise Si₃N₄ (silisyum nitrür)'dür, lakin Si₃N₄'ün kaynaklama esnasında ortaya çıkan yüksek sıcaklıklarda kolaylıkla oksitlenmesi bu malzemenin

kullanımını sınırlayan en önemli dezavantajdır (Hampshire, 2007).

Bu noktada, ZrO₂ bazlı seramik kaynak pimleri yüksek aşınma direnci, şekil kararlılığı, yapışmama özelliği, elektriksel yalıtkanlık, yaklaşık 1000°C'ye kadar çalışabilme, yüksek eğilme/kırılma mukavemeti ve termal şok direnci ve metallere göre 40–50 kat daha fazla kullanım ömrü gibi özelliklerinden dolayı marketin lider malzemesidir. Seramik-esaslı kaynak pimleri Türkiye Otomotiv İmalat Sektörü ve Yan Sanayisi'nin yanı sıra ülkemizde beyaz eşya üretimi gerçekleştiren ve buna bağlı imalat yapan yan sanayi kuruluşlarında da kullanım alanı bulmaktadır. Bu noktada seramik-esaslı kaynak pimlerinin ülkemizde oldukça büyük bir kullanım pazarına sahip olduğu görülebilmektedir. Ne var ki ülkemizdeki otomotiv sektörü ve yan sanayisinin ihtiyaç duyduğu seramik-esaslı kaynak pimleri yurtdışından oldukça yüksek fiyatlarla ithal edilmektedir. Bu çalışmanın amacı, Otomotiv İmalat Sektörü ve Yan Sanayisinin farklı uygulama alanlarında metal levha ile somunların birleştirilmesinde kullanılan ve ithal edilen ZrO₂ bazlı seramik kaynak pimlerinin, ilk kez yerli imalat olarak, geliştirilmesi, üretilmesi ve karakterizasyonu olarak belirlenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1 Hammadde hazırlama, karıştırma ve kurutma

ZrO₂ bazlı seramik kaynak pimlerinin üretimi için başlangıç olarak, molce %3 itriya ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit tozlarına sinterleme öncesi işleme mukavemeti için farklı miktarlar da bağlayıcı, plastikleştirici ve yağlayıcı katkı maddeleri eklenmiştir (Çizelge 1).

Çizelge 1. İtriya ile stabilize edilmiş zirkonya tozlara, farklı katkılar ilave edilerek hazırlanmış kompozisyon reçeteleri.

Elde edilen kompozisyon, 1\1.25 katı\ sıvı oranında saf su ilave edilerek homojen karışım oluşması amacı ile 5 mm çapında ZrO₂ bilyeler ile birlikte plastik esaslı taşıyıcı değirmenler içerisine konulmuştur. Plastik değirmen kapları, hızı ayarlanabilir değirmende, 120 rpm dönme hızında 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Homojen karışım elde edilen kompozisyon cam beherlere alınarak 80°C'ye ayarlanmış etüvde, karışım için dışarıdan eklenen suyun tamamen uzaklaşması için 24 saat bekletilmiştir. Elde edilen kuru yığın, şekillendirme öncesi homojen tane boyutunda olabilmesi için 150 µm'lik elekten geçirilmiştir.

2.2 ZrO₂ tozlarının şekillendirilmesi

Homojen tane boyutuna sahip kuru yığının işleme için gerekli olan mukavemetin elde edilebileceği, her yönden basınç uygulama imkanı sağlayan soğuk izostatik pres (CIP) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem için gerekli olan, istenilen şekli alabilmesi ve dışarıdan uygulanan basıncı numuneye ileterek mukavemetli bir malzeme elde edebilmek amacıyla nihai ürün boyut ve şekillerine uygun üretilen poliüretan kalıplar kullanılmıştır. Poliüretan kalıplara doldurulan 150 µm'lik elekten geçirilmiş ZrO₂ tozlarının homojen dağılımı ve miktarı, ham ürünün mukavemet ve yoğunluğunu doğrudan etkilediği için tozlar poliüretan kalıplara, titreşim cihazı kullanılarak doldurulmuştur. ZrO₂ tozları ile dolu olan poliüretan kalıplar, CIP'de basınç uygulayıcı sıvının tozlara karışmaması için, elastik bir kılıf içine konularak presleme haznesine alınmıştır. Presleme işlemi 100-250 MPa basınç altında, 2 saniye bekleme süresinde yapılmış ve silindir bloklar (Şekil 2) elde edilmiştir.

Numune Kodu	Şekillendirme katkıları				
	Katkı 1 (wt %)	Katkı 1 (wt %)	Katkı 2 (wt %)	Katkı 3 (wt %)	Katkı 4 (wt %)
K-1	% 97.5	%2 CMC	%0,5 Cam suyu	-	-
K-2	% 95.7	%4 PEI	%0,3 Darvan 821-A	-	-
K-3	% 96	%1 Butvar B-90	%1 PEG	%2 Selosol	-
K-4	% 92	%2 Butvar B-90	%2 PEG	%4 Selosol	-
K-5	% 88	%3 Butvar B-90	%3 PEG	%6 Selosol	-
K-6	% 88	%3 Butvar B-90	%3 Ricobond	%6 Selosol	-
K-7	% 87	%3 Butvar B-90	%3 PEG	%6 Selosol	%1 Darvan 821-A



Şekil 2. CIP ile şekillendirme sonrası elde edilen silindir bloklar.

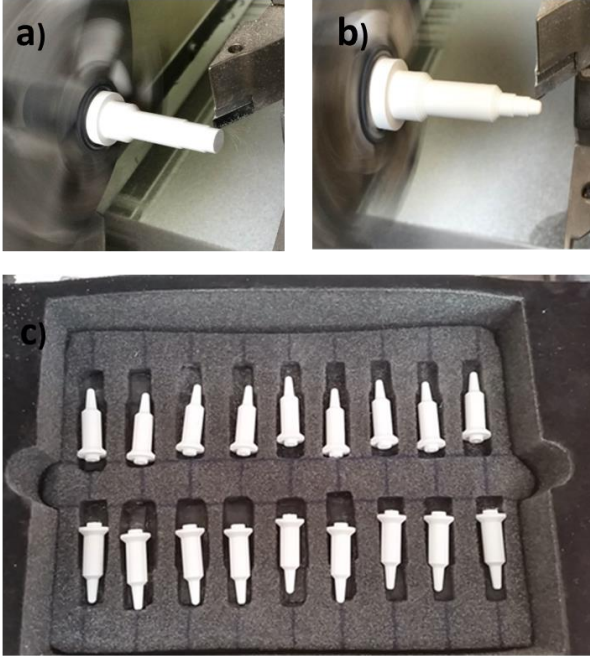
2.3 ZrO₂ blokların ön sinterlenmesi

Şekillendirme sonrası elde edilen bloklar yaş işleme (green machining) için gerekli mukavemeti kazanabilmesi amacıyla 900-1200°C arasında 100°C aralıklarla artan sıcaklıklarda ön sinterleme işlemi yapılmıştır. Ön sinterleme işleminde, ilk aşamada 2 saat sürede 400°C sıcaklığa çıkılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat beklenilerek yapıda bulunan bağlayıcının uzaklaşması sağlanmıştır. Bağlayıcı uzaklaştırma aşamasından sonra ise 1 saat sürede ön sinterleme sıcaklığına çıkılmış ve burada numuneler 2 saat boyunca bekletilmiştir. Ön sinterleme sonucunda

bloklar işlenmek için gerekli ön mukavemet ve yoğunluğa ulaşmış durumdadır.

2.4 ZrO₂ blokların bilgisayar sayımlı yönetim (CNC) ile işlenmesi

Farklı %'lerle katkılanmış ve farklı sıcaklıklarda ön sinterleme yapılmış numuneler CNC torna ile daha önceden belirlenen teknik resime göre işlenmiştir. CNC ile işleme esnasında blokların kırılmaması ve yüzey kalitesi için gerekli süreç optimizasyon parametreleri incelenmiş, işleme için gereken en uygun kompozisyon ve sıcaklık değeri belirlenmiştir. Şekil 3 (a-c)'de CNC işleme aşamasındaki ve CNC işleme sonrası elde edilen ham ZrO₂ pimler gösterilmektedir.



Şekil 3. (a-b) CNC işleme aşamasındaki ve (c) CNC işleme sonrası elde edilen ham (green body) ZrO₂ pimler.

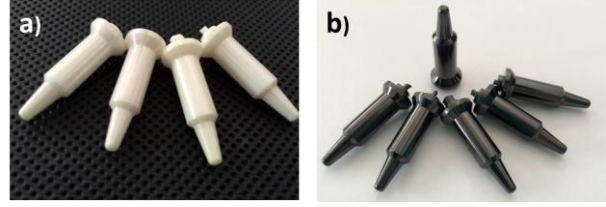
2.5 Sinterleme

CNC ile işleme sonrası elde edilen ham ZrO₂ pimler 1400-1650°C aralığında 100°C aralıklarla artan sıcaklıklarda 2 saat süre ile sinterlenerek nihai özelliklerinin kazanımını sağlamış ve sinterlenme davranışları incelenmiştir.

2.6 Yüzey işlemleri

Sinterleme sonrası pimler pürüzlü ve mat bir görünüme sahiptir. Pimlerin yüzey pürüzsüzlüğü kazanması ve CNC tornada meydana gelen işleme hatalarının giderilmesi için parlatma işlemi

yapılmıştır. Ürünün parlatılması kübik bornitrür (c-BN) dış yüzey taşlama taşları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4 (a-b)'de parlatma işlemi tamamlanmış nihai son ürün haline gelen ZrO₂ pimler gösterilmektedir.



Şekil 4. (a-b) Parlatma işlemi tamamlanmış nihai son ürün haline gelen ZrO₂ kaynak pimleri.

2.7 Uygulanan testler ve analiz teknikleri

Seramik kaynak pimi yoğunluk ölçümü: ZrO₂ seramik kaynak pimlerinin yoğunlukları Arşimet prensibi Denklem 1 ile belirlenmiştir. Yoğunluk ölçümü yapılacak numuneler 3 mm kalınlığında kesilerek hazırlanmış 10 adet pim parçası 24 saat saf su içerisinde bekletilmiş ve 2 saat kaynatılmıştır. Bu işlem ile gözeneklerdeki havanın çıkarılması ve yerlerinin su ile dolması sağlanmıştır. Kaynatılan numuneler soğuduktan sonra su içerisindeki ağırlıkları (W3) Arşimet terazisi kullanılarak belirlenmiştir. Daha sonra numunelerin yüzeyi nemli bez ile silinerek yağ ağırlıkları hassas terazi yardımıyla tespit edilmiştir (W2). Son aşamada etüvde 110°C'de kurutulmuş numunelerin kuru ağırlıkları (W1) hassas terazide tartılarak belirlenmiştir.

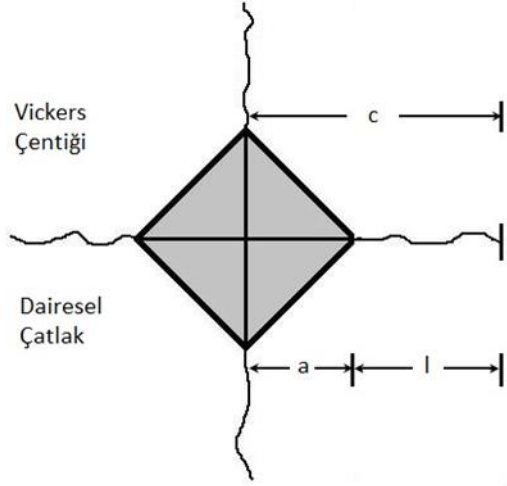
$$\rho = \frac{W_1}{W_2 - W_3} \cdot \rho_w \quad (1)$$

Sertlik ve tokluk ölçümleri: Sertlik değerleri Emco Test M1C 010 cihazı kullanılarak Vickers çentik metodu Denklem 2 ile belirlenmiştir. Ölçümü yapılacak numuneler kesilip yüzeyleri parlatılarak pürüzsüz hale getirilmiş 10 kg ve/veya 30 kg yük altında (HV30) sertlik değerleri ölçülmüştür.

$$HV = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (2)$$

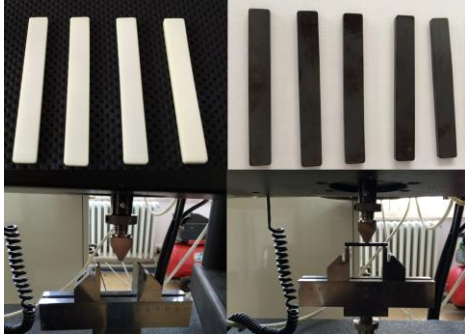
Tokluk değerleri ise çentik kenarlarında oluşan mikro çatlakların (Şekil 5) boyları ölçülerek Niihara (1983) formülü kullanılarak Denklem 3 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$K_{Ic} = 0,018 \cdot H \cdot a^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{E}{H}\right)^{0,4} \cdot \left(\frac{a}{c} - 1\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (3)$$



Şekil 5. Vickers indentasyon izi ve çatlak oluşumu.

Üç nokta eğme mukavemet testi: Sinterlenen ZrO₂ seramik kaynak pimlerinin kırılma mukavemeti değerlerinin ölçülmesi için 4x5x50 mm boyutlarında hazırlanan numunelere üç nokta eğme testi uygulanmıştır (Şekil 6).



Şekil 6. Üç nokta eğme testi için hazırlanan numuneler ve ölçüm aşaması.

Buna göre, eğme mukavemeti Denklem 4 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{3Pl}{2bh^2} \quad (4)$$

X-ışını kırınım (XRD) faz analizi: Sinterlenmiş ZrO₂ seramik kaynak pimlerindeki faz değişimlerini gözlemlemek amacıyla, PanAnalytical Empyrean ve Rigaku Miniflex marka X-ışınları cihazları Cu-K_α radyasyonu (1.5405 Å) kullanılarak 2°/dk tarama hızı ile kullanılmıştır. XRD analizi öncesi, güvenilir sonuç elde edebilmek için numunelerden 4-5 mm kalınlığında kesit alınarak parlatılmış, pürüzsüz bir

yüzey sağlanarak, analizler bu yüzeyler kullanılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi: sinterlenmiş ZrO₂ seramik kaynak pimlerine ait mikroyapı görüntüleri DPÜ-İLTEM bünyesinde bulunan FEI NovaNano SEM650 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, temel olarak 5-30 keV arasındaki hızlandırma voltajlarında çalışılarak geri yansıyan elektron (BSE) görüntüleme tekniği ile numunenin kaplanmasına gerek duyulmayan düşük vakum şartlarında incelenme yapılmıştır.

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve enerji saçınımlı X-ışınları spektrometre (EDX) analizleri: Sinterlenen bünyelerden TEM numune hazırlaması istenilen herhangi bir özel bölgeden mikron boyutunda numune hazırlanmasına olanak veren odaklama iyon demeti (FIB) tekniği kullanılarak İhsan Doğramacı Bilkent Üniversitesi Ulusal Nano Araştırma Merkezi (UNAM) bünyesinde bulunan FEI-Nova 600 NanoLab DualBeam marka ve model cihaz yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Elektron şeffah hale getirilen numuneler UNAM bünyesinde bulunan 300 kV FEI Tecnai marka ve model TEM ile karakterize edilmişlerdir. Ayrıca mikroyapının kimyasal tanımlaması EDX spektroskopisi tekniği ile belirlenmiştir.

Diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TG) ölçümleri: STA 409 PG marka ve model simultane termal analiz cihazı ile ısıl analiz ölçümlerinde numuneler platinyum krozede 10 K.min⁻¹ ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. Numunelere ait ağırlık kayıpları ve muhtemel reaksiyon sıcaklıkları belirlenmiştir.

3. Bulgular

3.1 Şekillendirme katkılarının optimizasyonu

Şekillendirme katkılarının optimizasyonunda bağlayıcı olarak; CMC (Karboksi Metil Selüloz), PEI (Polietilenamin), Butvar B-90 (Polibütadien bazlı bağlayıcı), plastikleştirici olarak; PEG (Poli etilen glikol), Rikobond (Polivinil bütiral bazlı plastikleştirici), yağlayıcı (lubrikant) olarak; Cam suyu (sodyum silikat), Selosol (Stearik asit bazlı yağlayıcı) ve dağıtıcı olarak Darvan 821-A polimer ve kimyasalları tozlara farklı oranlarda eklenerek

şekillendirme performansları belirlenmiştir. Şekillendirme işlemi poliüretan kalıplar kullanılarak 250 MPa basınç altında soğuk izostatik preste şekillendirilmiştir. Çizelge 2’de yapılan katkıların şekillendirme performansı ve elde edilen ürünlerin yaş yoğunluğu verilmiştir.

Çizelge 2. Şekillendirme katkılarının yaş bünye üzerine etkileri.

Deney Kodu	Şekillendirme Sonucu	Relatif Yaş Yoğunluk	
		(g/cm ³)	%
K1	Kırılma yok	2,90	48
K2	Kırılma var	-	-
K3	Kırılma yok	3,14	52
K4	Kırılma yok	3,38	56
K5	Kırılma yok	3,63	60
K6	Kırılma yok	3,50	58
K7	Kırılma yok	3,38	56

Yapılan şekillendirme çalışmaları sonucunda yoğunluk ve şekillendirme performansı açısından en uygun şekillendirme katkılarının ZrO₂ tozuna oranla ağırlıkça % 3 Butvar B-90, % 3 PEG ve % 6 Selosol olduğu görülmüştür.

3.2 Şekillendirme basıncının optimizasyonu

Şekillendirme katkıları ve oranlarının belirlenmesinden sonra, şekillendirme basıncının da yaş yoğunluk üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu aşamada elde edilen şekillendirmeye hazır itriya stabilize ZrO₂ granülleri poliüretan kalıp kullanılarak CIP ile 100-250 MPa arasındaki değişik basınçlarda şekillendirilmiş ve Arşimet prensibi ile yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Çizelge 3’de farklı basınç altında şekillendirilen tozların yaş yoğunluk değerleri verilmiştir.

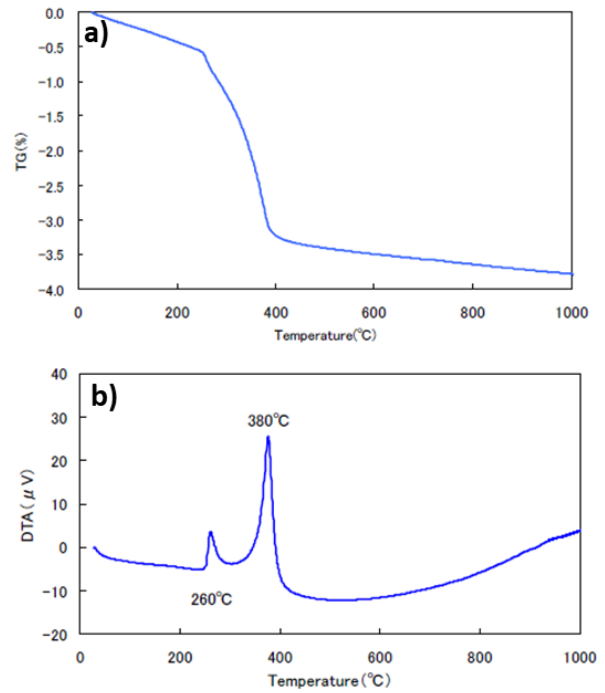
Çizelge 3. Tozların şekillendirilme basıncı ve yoğunluk değerleri.

Uygulanan CIP Basıncı (MPa)	Relatif Yaş Yoğunluk	
	(g/cm ³)	%
100	3,02	50
150	3,38	56
200	3,50	58
250	3,63	60

Tozların farklı basınçlar altında şekillendirilmesi sonucunda basınç artışının yaş yoğunluğu da artırdığı gözlemlenmiş ve 250 MPa basınç altında şekillendirilen tozların maksimum yaş yoğunluğa ulaştığı belirlenmiştir.

3.3 Bağlayıcı uzaklaştırma ve yarı sinterleme sıcaklıklarının optimizasyonu

Tozlara eklenen şekillendirme katkılarının uzaklaştırılması için gerekli sıcaklık değeri oda sıcaklığı ile 1000°C arasında yapılan DTA-TG analizi sonucunda belirlenmiştir. Şekil 7’de bağlayıcı katkılı granüllerin DTA-TG analiz sonucu verilmiştir.



Şekil 7. (a-b) Bağlayıcı katkılı tozların DTA-TG analiz eğrileri.

Bağlayıcı uzaklaştırma sıcaklığının belirlenmesi için yapılan DTA-TG analizi sonucunda yapıya katılan organiklerin 280°C’de yapıdan uzaklaşmaya başladığı ve 400°C dolaylarında yapıyı tamamen terk ettiği anlaşılmıştır. Veriler göz önünde bulundurularak bağlayıcı uzaklaştırma için gerekli ısı rejiminin 400°C’de 1 saat olması gerektiği düşünülmüştür.

Yarı sinterleme sıcaklığının belirlenmesi aşamasında 900°C ile 1200°C aralığında farklı sıcaklıklarda ısı işleme tabi tutulan 10 adet şekillendirilmiş blokların CNC işleme performansları gözlemlenmiştir. Gözlem sırasında blokların işleme aşamasında

kırılıp kırılmamasına, yüzeyden kaba parçalar atıp atmamasına dikkat edilmiş ve CNC işleme için en uygun yarı sinterleme sıcaklığı belirlenmiştir. Çizelge 4’de farklı sıcaklıklarda ısıl işleme maruz bırakılan blokların sıcaklık değerleri ve CNC işleme esnasında edinilen gözlem sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4. Yarı sinterleme sıcaklığının CNC işleme üzerine etkisi.

Yarı Sinterleme Sıcaklığı (°C /saat)	Yorum
900/2	CNC torna ile işleme aşamasında 900°C’de 2 saat sinterlenen blokların yeterince mukavemet kazanmadığı ve bunun sonucunda işleme aşamasında 10 adet blokta 8’inin kırıldığı gözlemlenmiştir.
1000/2	CNC torna ile işleme aşamasında 1000°C’de 2 saat sinterlenen blokların işleme için uygun olduğu fakat yine de yaş işleme için istenilen mukavemet değerini kazanmadığı sonucuna varılmıştır.
1100/2	CNC torna ile işleme aşamasında 1100°C’de 2 saat sinterlenen blokların işleme için uygun gayet uygun olduğu, sinterleme sonrası yüzey pürüzsüzlüğünün gayet iyi olduğu gözlemlenmiştir.
1200/2	CNC torna ile işleme aşamasında 1200°C’de 2 saat sinterlenen blokların işleme aşamasında kullanılan kesici ucu (elmas uç) körelttiği ve talaş alma esnasında yüzeyinden kaba parçaların koptuğu gözlemlenmiştir. Bu sıcaklıkta elde edilen blokların sertliğinden dolayı işleme için uygun olmadığı anlaşılmıştır.

Yarı sinterleme sıcaklığının belirlenmesinde sonuç olarak 1100°C’de 2 saat sinterlenen blokların CNC işleme için uygun olduğu belirlenmiştir.

3.4 Sinterleme sıcaklıklarının optimizasyonu

CNC işleme sonrası elde edilen beyaz ve siyah pimler 1400°C ile 1650°C arasında her bir sıcaklık değeri için 2 saat sinterlenmiş ve Arşimet prensibi ile yoğunlukları ölçülmüştür. Çizelge 5’de yapılan sinterleme çalışmaları sonrası elde edilen yoğunluk değerleri verilmiştir.

Çizelge 5. ZrO₂ seramik kaynak pimlerine uygulanan sinterleme sıcaklıkları ve yoğunluk değerleri.

Deney Kodu	Sinterleme Sıcaklığı (°C/saat)	Relatif Yoğunluk	
		(g/cm ³)	%
Beyaz Pim Denemeleri			
Beyaz-1400	1400/2	5,80	96
Beyaz-1450	1450/2	5,92	98
Beyaz-1500	1500/2	6,01	99,4
Beyaz-1550	1550/2	6,00	99,3
Beyaz-1600	1600/2	5,98	99
Beyaz-1650	1650/2	6,00	99,2

Siyah Pim Denemeleri			
Siyah-1400	1400/2	6,80	99,5
Siyah-1450	1450/2	6,00	99,2
Siyah-1500	1500/2	5,92	98
Siyah-1550	1550/2	5,92	98
Siyah-1600	1600/2	5,80	96
Siyah-1650	1650/2	5,68	94

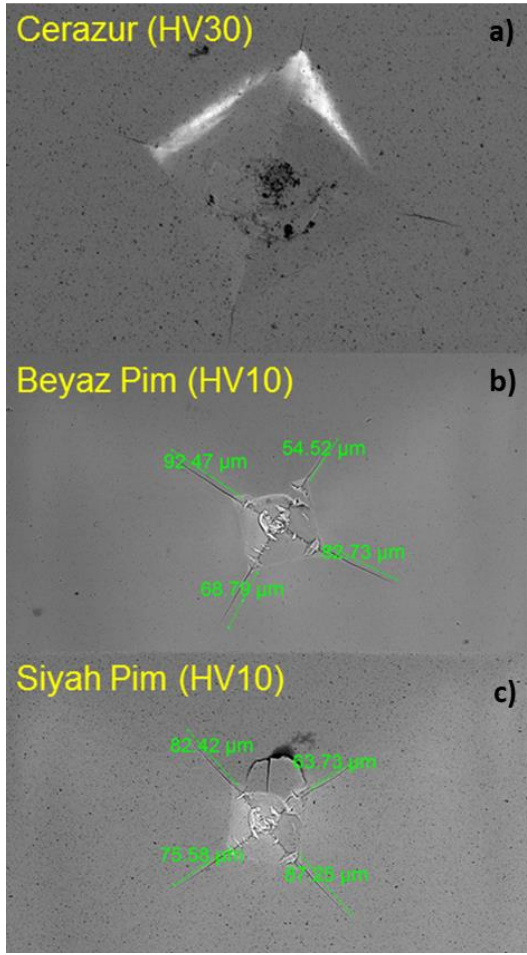
Yapılan sinterleme çalışmaları sonucunda beyaz pimler için uygun sinterleme sıcaklığının konvansiyonel olarak da desteklendiği üzere 1500°C’de 2 saat olduğu gözlemlenmiştir. Fakat siyah pimler için uygulanan mangan klorid infiltrasyonunun sinterleme sıcaklığını 1400°C civarına düşürdüğü anlaşılmıştır. 1400°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda mangan klorid katkısının yapıdan buharlaşarak uzaklaştığı ve bünyeyi gözenekli hale getirdiği görülmüştür.

3.5 ZrO₂ kaynak pimlerinin sertlik ve tokluk değerleri

Şekil 8 (a-c)’de sırasıyla ticari, beyaz ve siyah renkte üretilen ZrO₂ seramik kaynak pimlerinin sertlik ve tokluk için açılan çentikler ile birlikte oluşan çatlakları gösteren SEM görüntüleri verilmiştir. Çizelge 6’da ise pimplere ait olan sertlik ve tokluk değerleri gösterilmektedir. Burada, ticari pimin tokluk değerinin yaklaşık 2 kat daha yüksek olması göze çarpmaktadır.

Çizelge 6. Pimlerin sertlik ve tokluk değerleri.

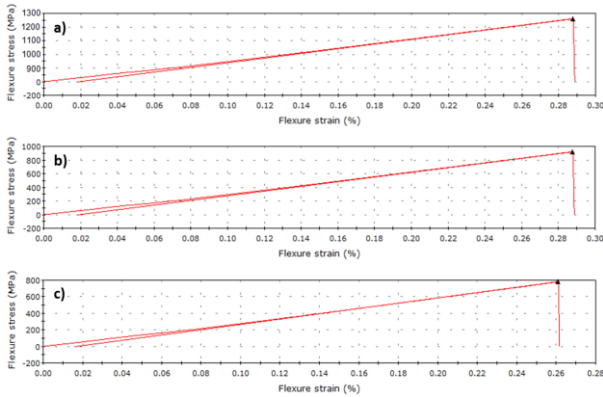
Numune adı	Sertlik Değeri	Tokluk değeri
Beyaz Pim	12,71±0,17 GPa (HV 10)	5,18±0,10 MPa.m ^{1/2}
Siyah Pim	12,95±0,12 GPa (HV 10)	5,13±0,05 MPa.m ^{1/2}
Ticari Pim	11,40±0,15 GPa (HV 30)	12,3±0,02 MPa.m ^{1/2}



Şekil 8. (a-c) Sırasıyla ticari, beyaz ve siyah ZrO₂ seramik kaynak pimlerinden elde edilen Vickers indentasyon izlerinin SEM görüntüleri.

3.6 ZrO₂ kaynak pimlerinin üç nokta eğme mukavemeti ölçümleri

Şekil 9 (a-c)'de sırasıyla ticari, beyaz ve siyah pimlerin üç nokta eğme mukavemeti testi sonucu elde edilen gerilim-gerinim grafikleri verilmiştir.



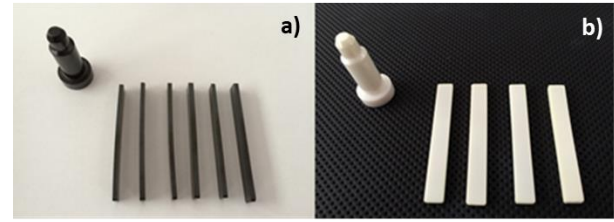
Şekil 9. (a-c) Sırasıyla ticari, beyaz ve siyah pimlerin gerilim-gerinim grafikleri.

Üç nokta eğme testi sonuçlarına göre; ticari pim 1230 MPa, beyaz pim 900 MPa ve siyah pim ise

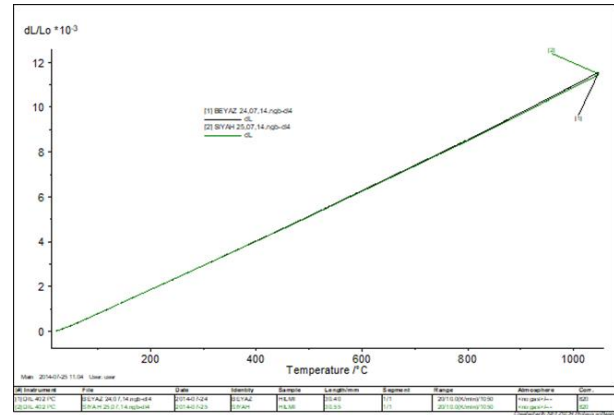
800 MPa dolaylarında eğme mukavemeti değerinde oldukları belirlenmiştir.

3.7 ZrO₂ kaynak pimlerinin termal genişleme katsayılarının belirlenmesi

Pimlerin termal genişleme katsayısının ölçülmesi amacı ile 5x5x50 mm ölçülerinde siyah ve beyaz renkli numuneler pimlere eşdeğer proses ile hazırlanmış ve teste tabi tutulmuştur. Şekil 10 (a-b)'de termal genişleme testi için hazırlanan numuneler, Şekil 11'de ise siyah ve beyaz pimlerin termal genişleme analiz sonucu grafiği verilmiştir.



Şekil 10. (a-b) Nihai ürünler ve termal genişleme katsayısı ölçümü için hazırlanan numuneler.

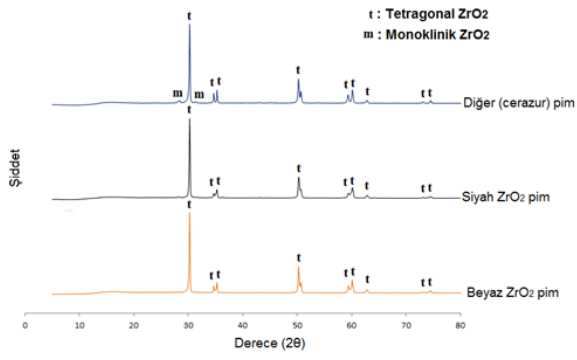


Şekil 11. Siyah ve beyaz pimlerin termal genişleme grafiği.

Termal genişleme-sıcaklık grafiğinden yola çıkarak grafiğin eğimi alındığında siyah ve beyaz pimlerin termal genişleme katsayıları yaklaşık olarak 11 x 10⁻⁶/°C olarak belirlenmiştir.

3.8 ZrO₂ kaynak pimlerinin XRD faz analizleri

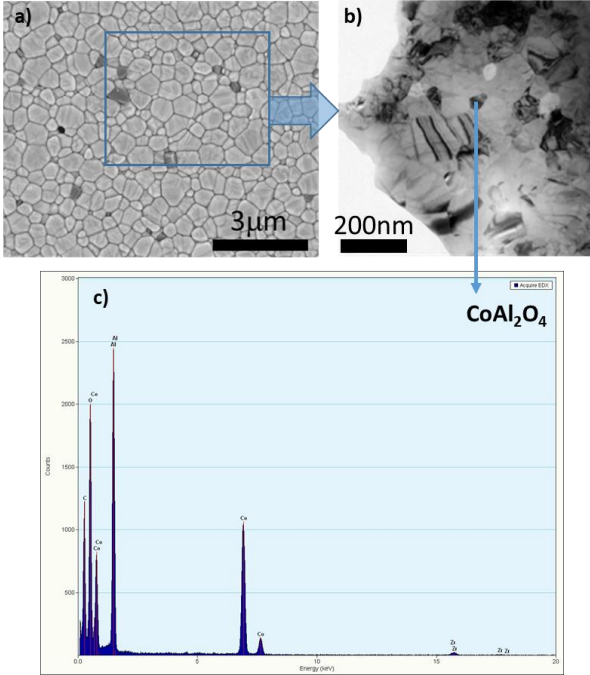
Beyaz, siyah ve ticari pimlerin XRD faz analizleri Şekil 12'de verilmiştir. Buna göre, siyah ve beyaz pimler yapısal olarak tamamen t-ZrO₂ fazını içermektedir. Ticari pimin yapısında ise t-ZrO₂ fazının yanı sıra, çok küçük bir pik olarak m-ZrO₂ fazının da bulunduğu görülebilmektedir.



Şekil 12. Beyaz, siyah ve ticari pimlerin XRD faz analizleri.

3.9 ZrO₂ kaynak pimlerinin SEM/TEM/EDX ile mikroyapı analizleri

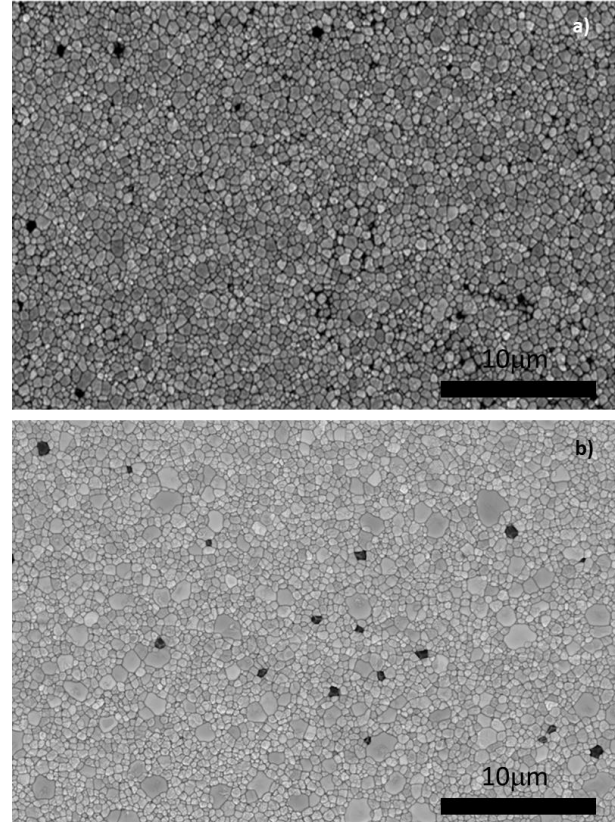
Kesilen pim parçaları elmas zımpara ve elmas pasta ile parlatılarak 1400°C'de 1 saat süre ile ısı işlem uygulanmak suretiyle termal dağlamaları yapılmıştır. Isıl dağlama işlemi tane sınırlarındaki serbest yüzey enerjisini düşürerek elektron mikroskobu analizi için kaliteli mikro yapı görüntüsü alınmasını sağlamıştır. Şekil 13'de ticari ZrO₂ seramik kaynak piminin SEM ve TEM/EDX mikroyapı analiz sonuçları gösterilmiştir.



Şekil 13. Ticari ZrO₂ seramik kaynak piminin (a) SEM-BSE mikroyapı görüntüsü, (b) TEM aydınlık alan (BF) görüntüsü ve (c) EDX spektrumu sonuçları.

Mikroyapı analiz sonuçlarına göre; sinterlenmiş numunelerde taneciklerin mikron-altı seviyede ve boyutsal olarak homojen bir şekilde dağıldığı gözlemlenmektedir. Numunelerin genel yapısında tane büyümesine ve mikro çatlak oluşumuna rastlanmamıştır. Ayrıca yapılan TEM-EDX çalışmalarında, bünyeye mavi renk kazandırmak amacıyla kobalt alüminat (CoAl₂O₄) ikincil fazının mikroyapı içerisinde bulunduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, ZrO₂-CoAl₂O₄ esaslı spinel kompozit seramik bünyelerin sinterleme sonrasında mavi renkte elde edildiği bildirilmiştir (Yurdakul ve Göçmez 2019).

Şekil 14 (a-b)'de sırasıyla beyaz ve siyah renkli 1500°C'de ve 1400°C'de 2 saat süre boyunca sinterlenerek üretilmiş ZrO₂ seramik kaynak pimlerinden elde edilen SEM mikroyapı analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 14. (a-b) Sırasıyla beyaz ve siyah renkte üretilen ZrO₂ seramik kaynak pimlerinin SEM-BSE mikroyapı görüntüleri.

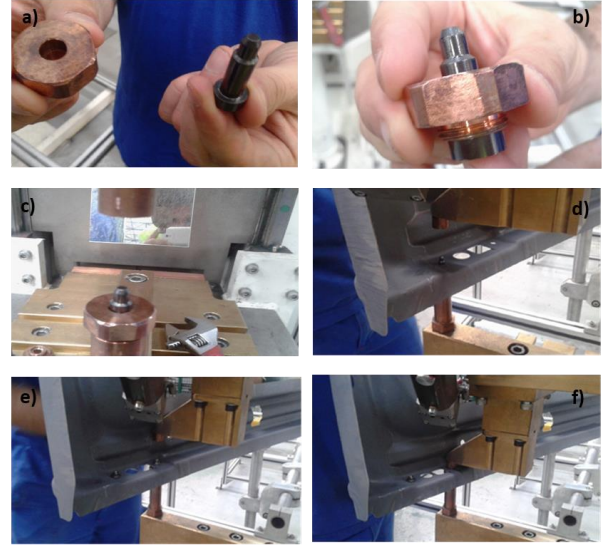
Beyaz pimden alınan kesitten yapılan mikroyapı analiz sonucuna göre; sinterlenmiş numunede tanelerin mikronaltı seviyede olduğu ve boyutsal olarak homojen bir şekilde dağıldığı

gözlemlenmektedir. Ayrıca genel yapıda tane büyümesine ve mikro çatlak oluşumuna rastlanmamıştır. Bununla beraber, Siyah pim kesitinden yapılan SEM-BSE mikroyapı analiz sonucuna göre; sinterlenmiş numunede tanelerin beyaz pim ile aynı şekilde mikron altı seviyede olduğu ve yine tanelerin boyutsal olarak homojen bir şekilde dağıldığı gözlemlenmektedir. Ancak beyaz numuneden farklı olarak $MnAl_2O_4$ ikincil fazlarının ayrıca mikroyapı içerisinde siyah bölgeler şeklinde geliştiği görülebilmektedir. Bu spinel faz ayrıca sinterlenmiş pime siyah rengini vermektedir. Numunelerin genel yapısında beyaz numuneden farklı olarak tane büyümesi olduğu açıkça fark edilebilmektedir. Bunun nedeni olarak, sisteme ilave edilen Mn'nin sıvı faz oluşturarak bir geçici sıvı faz sinterleme mekanizması ile ZrO_2 tanelerinin hareketliliğini artırdığı düşünülmektedir (Yurdakul 2018, Yurdakul ve Baştürk 2019).

3.10 Üretilen ZrO_2 seramik kaynak pimlerin performansının belirlenmesi

Siyah ve beyaz ZrO_2 seramik kaynak pimlerin üretim süreçlerinin tamamlanmasının ardından 5 adet siyah, 5 adet beyaz pim ülkemizdeki bir otomotiv firmasının üretim hattında kaynaklama performanslarını tespit etmek amacı ile denenmişlerdir. Böylece, bu çalışma kapsamında üretilen ve yerli ürün olma özelliği taşıyan seramik kaynak pimlerinin kullanımı ilgili firma tarafından gerçekleştirilmiş ve performans özellikleri ithal ürünle aynı şartlar altında test edilmiştir.

Punto kaynak makinesi hattına takılan beyaz ve siyah renkli ZrO_2 seramik kaynak pimlerin her biri 20.000'in üzerinde somunun kaynatılmasını gerçekleştirmiştir. Kaynak hattında üretim sorumluları ile gerçekleştirilen görüşmelerde bahsedilen değerler şimdiye kadar elde edilen yerli alternatif denemeler içerisindeki en iyi performansı gösteren ürün olduğu sonucu bildirilmiştir. Şekil 15 (a-f)'de pimlerin punto kaynak hattında çalışması esnasındaki görüntüleri verilmiştir.



Şekil 15. (a) Bakır elektrot ve siyah renkli ZrO_2 seramik kaynak pimi, (b) pimin bakır elektrota takılması, (c) kaynak hattına takılmış pim, (d) kaynaklanacak levhanın pime adapte edilmesi, (e) somunun pim tarafından merkezlenmesi anı ve (f) somunun levhaya kaynaklanması anı.

4. Sonuç

Bu çalışma kapsamında yerli üretimi yapılmayan ve yurtdışından ithal edilen ZrO_2 esaslı seramik kaynak pimlerinin ülkemizde üretilebilmesi için gerekli araştırma ve geliştirme çalışmaları başarıyla gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda;

- İthal kullanılan seramik kaynak pimlerin karakterizasyonu sonucunda, ürünün tamamen %3 mol itriya ile stabilize edilmiş tetragonal ZrO_2 'dan elde edildiği, yapıya renklendirmek amacıyla belirli oranda kobalt alüminat katkısı yapıldığı XRD, SEM ve TEM analizleriyle doğrulanmıştır.
- Yerli pimler için %3 mol itriya ile stabilize edilmiş t- ZrO_2 kullanarak şekillendirme katkılarının optimizasyonu sonrasında yoğunluk ve şekillendirme performansı açısından en uygun şekillendirme katkılarının ZrO_2 tozuna oranla ağırlıkça % 3 Butvar B-90, % 3 PEG ve % 6 Selosol olduğu belirlenmiştir. Tozların farklı basınçlar altında şekillendirilmesi sonucunda basınç artışının yaş yoğunluğu da artırdığı gözlemlenmiş ve 250 MPa basınç altında CIP ile şekillendirilen tozların maksimum yaş yoğunluğa ulaştığı gözlemlenmiştir.

- Pim üretimi için hazırlanan karışımdan bağlayıcı uzaklaştırmak için gerekli ısı rejiminin 400°C'de 1 saat olması gerektiği, blokların CNC işlemesi için uygun yarı sinterleme sıcaklığının ise 1100°C'de 2 saat olduğu belirlenmiştir. Yapılan sinterleme çalışmaları sonucunda beyaz pimler için uygun sinterleme sıcaklığınının 1500°C'de 2 saat olduğu, siyah pimler için uygulanan mangan klorit'den dolayı sinterleme sıcaklığını 1400°C civarına düşüğü anlaşılmıştır.
- Ticari ve elde edilen ZrO₂ seramik kaynak pimlerin yaklaşık olarak; sertlikleri 11-13 GPa, ve kırılma toklukları ise 5-12 MPa.m^{1/2} değerleri arasında değişiklik göstermiştir.
- Üç nokta eğme testi sonuçlarına göre; ticari pimin 1230 MPa, beyaz pimin 900 MPa ve siyah pimin ise 800 MPa dolaylarında eğme mukavemeti değerinde oldukları belirlenmiştir.
- Siyah ve beyaz pimlerin termal genleşme katsayıları yaklaşık olarak 11 x 10⁻⁶/°C olarak tespit edilmiştir.
- XRD analizleri sonucunda, beyaz ve siyah pimin tamamıyla t-ZrO₂ fazına sahip olduğu, ticari pimin ise t-ZrO₂ fazı ile birlikte az da olsa m-ZrO₂ fazını içerdiği görülmüştür.
- SEM ve TEM/EDX ile gerçekleştirilen mikroyapısal incelemeler neticesinde, ticari pimin 3Y-TZP matrisi içerisinde bünyeye mavi renk kazandıran CoAl₂O₄ tanelerinin bulunduğu kompozit bir yapıdan oluştuğı gözlemlenmiştir. Beyaz ve siyah pimlerin ise mikron altı homojen t-ZrO₂ tanelerince gelişen bir mikroyapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Ancak siyah pimde MnAl₂O₄ spinel fazının geliştiğı belirlenerek, bölgesel tane büyümelerine rastlanmıştır.
- Çalışma kapsamında üretilen seramik pimlerin bazıları endüstriyel uygulama denemeleri için bir otomotiv fabrikasında test edilmiştir. Deneme sonuçları ürünün başarılı bir şekilde 20.000 adet kırılmadan punto kaynaklaması yapabildiğı belirlenmiştir. Bu çalışma ile ayrıca ülkemizde yerli seramik kaynak pimlerinin üretilebilirliğı ortaya konulmuştur.

Teşekkür

Bu çalışma, 2130032 nolu 1512 kodlu Tübitak-TEYDEB ve 213M284 nolu 1005 kodlu Tübitak-ARDEB projeleri kapsamında desteklenmiştir. Yazar, çalışma boyunca

sağlamış oldukları desteklerden dolayı Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ (Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliğı Bölümü) ve Kütahya Tasarım Teknokent'te faaliyet gösteren Tecnoceram İleri Teknoloji ve Karakterizasyon Ürünleri Ltd. Şti.'ye teşekkür etmektedir.

5. Kaynaklar

- Garvie, R.C., Hannink, R.H. and Pascoe, R.T., 1975. Ceramic steel? *Nature*, **258**, 703-704.
- Göçmez, H., 2007-2009. Düşük sıcaklıkta nanokristal tetragonal zirkonya bazlı seramiklerin sentezlenmesi ve topaklanma probleminin önlenilmesi. *TÜBİTAK Proje No:107M367*.
- Gupta, T.K., Bechtold, J.H., Kuznickie, R.C., Cadoff, L.H. and Rossing, B.R., 1978. Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia, *Journal of Materials Science*, **13**, 1464.
- Gremillard, L., Epiciir, T., Chevalier, J. And Fantozzi G., 2000. Microstructural study of silica-doped zirconia ceramics, *Acta materialia*, **48**, 4647-4652.
- Hampshire, S., 2007. Silicon nitride ceramics—review of structure, processing and properties, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, **24**, 43-50.
- Kelly, J.R. and Denry, I., 2008, Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview, *Dental Materials*, **24**, 289-298.
- Niihara, K., 1983. A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics, *Journal of Materials Science Letters*, **2**, 221-223.
- Piconi, C. and Maccauro, G., 1999. Zirconia as a ceramic biomaterial, *Biomaterials*, **20**, 1-25.
- Raghavan, S. and Krishnaswamy R., 2001. *United States Patent*, No:US6,175,097 B1.
- Rahaman, M.N., 1995. Ceramic Processing and Sintering, CRC Press, 279.
- Richerson, D.W., 1992. Modern Ceramic Engineering, CRC Press.
- Ryu, J.H., Kil, H.S., Song, J.H., Lim, D.Y. and Cho, S.B., 2010. Glycothermal synthesis of 3 mol % yttria

stabilized tetragonal ZrO₂ nanopowders at low temperature without mineralizers, *Journal of the European Society*, **30**, 1211-1221.

Stevens, R., 2000. Zirconia and Zirconia Ceramics, Magnesium Elektron Ltd, 18-21.

Wampers H., 2008. High performance ceramics for welding technology, *CFI-Ceramic Forum International*, **85**, E40-E42.

Witek, S.R. and Butler E.P., 1986. Zirconia particles coarsening and the effect of zirconia additions on the mechanical properties of certain commercial aluminas, *Journal of the American Ceramic Society*, **69**, 523-529.

Yurdakul, A. and Gocmez, Hasan., 2019. One-step hydrothermal synthesis of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystalline nanopowders for blue-colored zirconia-cobalt aluminate spinel composite ceramics, *Ceramics International*, **45**, 5398-5406.

Yurdakul, A., 2018. Nano Ölçekli Koyu Siyah Renkli TZP (Tetragonal Zirkonya Polikristal) Tozlarının Tek Kademede Hidrotermal Yöntemle Üretilmesi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **18**, 1058-1066.

Yurdakul, A. ve Baştürk, N., 2019. Fren Balatası Üretimi için Zirkonya Esaslı Yeni Kompozisyonların Geliştirilmesi, *Akademik Platform Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, **7**, 274-284.

İnternet kaynakları

1-<http://www.doceram.com/en/DOCeram.html>