

DOI: 10.5578/fmbd.67755

Araştırma Makalesi / Research Article

Nano Ölçekli Koyu Siyah Renkli TZP (Tetragonal Zirkonya Polikristal) Tozlarının Tek Kademede Hidrotermal Yöntemle Üretilmesi

Arife Yurdakul¹¹Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Alanya-Antalya.

e-posta: arife.yurdakul@alanya.edu.tr.

Geliş Tarihi: 19.01.2018 ; Kabul Tarihi: 30.11.2018

Özet

Bu çalışmanın temel amacı, ilk kez ileri teknoloji malzeme üretim tekniklerini kullanarak homojen renk dağılımlı ve üstün mekanik özelliklere sahip siyah renkte ZrO₂ seramik malzemesinin üretimini sağlamaktır. Bu amaçla Fe, Co, Ni, Mn içeren geçiş metal oksitleri (Fe, Co, Ni, Mn) kullanılarak Al₂O₄ spinel yapıya sahip itriyum katkılı zirkonya başlangıç tozu hidrotermal yöntemle ikinci bir prosese ihtiyaç duyulmadan tek aşamada sentezlenmiş ve düşük sinterleme sıcaklığında kararlı siyah ZrO₂ seramiklerin üretimi sağlanmıştır. Böylelikle maliyetin azalması ile birlikte siyah renkte ZrO₂ kristallerinde homojen renk dağılımı gözlenmiştir. Ayrıca, tek kademede sentezlenen siyah renkteki ZrO₂ tozlarını granül hale getirilmeden önce katkı malzemelerinin ilavesi ile seramik üretimini gerçekleştirmek amacıyla uygun teknik ile şekillendirilip, yüksek tokluk ve sertlik değerlerinde üretilebilirliği araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar ile siyah renkli ZrO₂ numunesine ait ortalama tokluk değerinin 11 MPa.m^{1/2} ve sertlik değerinin ise 9.5 GPa olduğu kanıtlanmıştır. Bu değerler, siyah renkli ZrO₂ üretiminde yapılan literatür çalışmaları arasında en yüksek değeri göstermektedir. Bu yüzden, yüksek aşınma direnci, sertlik gerektiren uygulamalar ve ağır yük altında çalışabilecek alternatif seramik malzeme olarak kabul edilebilir.

Anahtar kelimeler

Hidrotermal; Y-TZP;
Kırılma Tokluğu; Sertlik

Nano-Sized Dark Black Colored TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystal) Powders Produced by One-Step Hydrothermal Method

Abstract

The basic purpose of this current research is, for the first time, to provide the production of black colored ZrO₂ ceramic material possessing homogeneous colored distribution and superior mechanic properties through state-of-the-art hydrothermal processing route. For this aim, nano-sized black-colored yttrium doped ZrO₂ starting powders bearing transition metal oxide e.g., Fe, Co, Ni and Mn were successfully in a one-step resulting for stable tetragonal (t) zirconia phase. Thus, homogeneous color distribution into black-colored ZrO₂ crystals were obtained with low cost. Granulation of synthesized black-colored zirconia powders were shaped with cold isostatic pressing (CIP) technique to enhance bulk ceramic body. After pressureless sintering, high toughness and hardness values were recorded from the sintered samples. Here, average toughness value of black ZrO₂ sample was 11 MPa.m^{1/2} and hardness was 9.5 GPa. Based on the mechanical properties to the best of author's knowledge, production of black colored zirconia with high mechanical properties was the first study in the literature. We, therefore, believe that this material can be considered as alternative ceramic material to use applications requiring high abrasion resistance, hardness and under heavy load.

Keywords

Hydrothermal; Y-TZP;
Fracture Toughness;
Hardness.

1. Giriş

Son birkaç yıl içerisinde renkli ZrO₂ seramikleri, dekoratif amaçlı kullanımının yanısıra ileri teknoloji uygulamalarında yapılan çalışmalar hız kazanmıştır.

Renkli üretilen ZrO₂ seramikleri, aksesuar parçası (saat parçaları), dış kısımlar (cep ve ev telefon elektronikleri), optik bileşenlerde ve yapısal kısımlar (mutfak bıçakları) gibi geniş uygulama alanlarına sahiptir (Fujisaki and Shunan, 2007). Yüksek ısı kararlılığı ve kimyasal dayanıma sahip seramik renklendirici malzemelerin çoğu, spinel yapıda kristalleşen geçiş metal oksitleridir. Bunlar arasında kobalt alüminat en popüler bilinen spinel türüdür. Normal spinel yapıya sahip olmakla birlikte, uygulamalarda çok geniş kullanım alanına sahiptir (Ouahdi et al. 2005).

Renklendirici seramik arasında, siyah renkli seramikler görünür ışığın tamamını absorbe etmesi istenmektedir. Ancak yüksek sinterleme sıcaklıklarında hakiki siyah renkli zirkonya seramikleri üretmek büyük bir çözülmesi gereken sorundur. Siyah renkli zirkonya seramiklerin üretilmesine yönelik birçok çalışma yapılmıştır. Şimdiye kadar iki büyük strateji geliştirilmiştir. Birincisi, indirgeyici veya karbon atmosferde seramik matris içine karbon sızdırmaktır. Ancak, örneğin içinde ve yüzeyi arasındaki renk farklılıklarını üretmek kaçınılmazdır. Diğer yöntem ise, renklendirici olarak Cr, Co, Er, Fe, Mn, Ti, Ni ve Tm gibi oksit gruplarının kullanılması ile görünür ışığın tamamını absorbe etmesi için seramik matris içine renklendirici oksitleri içine katmaktır (Wang et al. 2009).

Tetragonal polikristalin zirkonya (TZP) olarak bilinen Y₂O₃ ile kararlı hale getirilmiş ZrO₂ günümüzde en çok çalışılan formudur (Gremillard et al. 2000). Sinterlenmiş itriyum stabilize zirkonya (Y-TZP) yüksek kırılma tokluğu ile seramikleri kesme takımları, valf klavuzları, ekstrüzyon kalıpları, aşındırıcı takımlar gibi yapısal uygulamalarda kullanım aralığına sahiptir (Mazaheri et al. 2008). ZrO₂'da T→M faz dönüşümünün gerçekleşmesi

mekanik açıdan bu malzemeyi birçok mühendislik uygulaması için vazgeçilmez kılmaktadır. Stresle tetiklenmiş atermal faz dönüşümü veya hızlı soğutma gibi dış etkilerle harekete geçen T→M faz dönüşümü sıkıştırma gerilmelerine sebep olan %4'lük bir hacim artışıyla sonuçlanır. Bu gerilmeler genellikle çatlak ucu civarında veya yüzeyine yakın bölgelerde gelişir. Boyutsal değişiklik çatlak ucundaki enerjiyi alır ve çatlak ilerlemesini engeller. Bu durum diğer seramik malzemelerle karşılaştırıldığında yüksek kırılma tokluğuna sahip olmasını sağlar. Ayrıca, ZrO₂'nin dönüşüm toklaştırması olarak bilinmektedir (Witek and Butler, 1986; McLaren et al. 2005). Dolayısıyla ZrO₂ yüksek mukavemet ve tokluk gerektiren aşınma parçaları ve kesici uçlar gibi yapısal uygulamalar da oksit esaslı malzeme olarak tercih edilmekte ve yıllardır söz konusu alanlarda kullanılmaktadır (Kelly and Denry, 2008). Malzemenin göstermiş olduğu bu üstün özelliklerinden dolayı renkli kristaller halinde sentezi yapılarak çalışma alanlarının genişletilmesi bu çalışmada hedeflenmiştir.

Renkli ZrO₂ üretim tekniklerinden mekaniksel karıştırma yöntemi çok yaygın olarak kullanılan renklendirme yöntemlerinden birisidir. Geleneksel yöntem, ana metal oksit ve ZrO₂'nin mekaniksel karışımının katı hal reaksiyonunu içeren seramiklere oksit spinel yapıyı eklemek ve sonrasında 1500 °C'de sinterleme yapılmasıdır. Bu durumda oldukça maliyetli olan renklendiricinin buharlaşması, ayrıca renklendirici elementlerin fazla miktarda tüketimi ve ciddi çevresel problemler söz konusudur. Bunlara ek olarak, örneğin mavi renkli zirkonya tozlarının üretiminde ikinci bir faz olarak yapıya CoAl₂O₄ mekaniksel karışım yoluyla katıldığında, sinterlemede topaklanma ve uzun kütle transfer mesafesinden dolayı homojen olmayan mikroyapıya sebep olmaktadır (Wang et al. 2009).

Sinterlenmiş siyah renkli zirkonya bünyeleri elde etmek için her ne kadar renklendirici elementleri kullanmak mümkün olsada, büyük bir sorun olan elementlerin katkı miktarlarına bağlı olarak farklı eğme mukavemetinde ve/veya renkte çeşitli sinterlenmiş bünyeler elde etmek mümkündür. Örneğin siyah renkte sinterlenmiş zirkonya bünyesi için önemli bir renklendirici bileşen olan Mn yaygın

bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak yapılan çalışmalarda, Mn içeren sinterlenmiş bünyede mavi ve kırmızıya yakın siyahlık görülmekte ve yeterli eğme mukavemeti elde etmekte oldukça zor olduğu belirtilmiştir. Ayrıca siyah zirkonya seramiklerini üretmek için Cr içeren renklendirici kullanılmaktadır. Fakat yüksek toksik özelliğinden dolayı fazla tercih edilmez ve toksik elementlerin kullanımına yönelik sınırlama getirilmiştir. Cr içermeyen CoFe_2O_4 spinel yapı yapılan çalışmada renklendirici olarak kullanılmıştır. Ancak Fe ve Co renklendirici elementlerinin yüksek sıcaklıklarda kolaylıkla buharlaştığı görülmüştür. Bu durum renklendirici elementlerin renk göçünü kolaylaştırarak içyapıda kirlilik probleminin neden olmaktadır. Böylesi sinterlenmiş bünyelerin yüzeyinde renk tonu farklılığı oluşmakta ve sinterlenmiş bünyenin yüzeyini derince aşındırmak gereklidir. Ayrıca, renklendirici bileşenlerin buharlaşmasından dolayı, sinterlenmiş bünyenin yüzeyinde geniş porlar meydana gelmektedir (Fujisaki and Shunan, 2007). Wang ve ark.(2012)'a göre, heterojen çekirdekleşme metodu ile $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ bileşenleri ile siyah renkli seramiklerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan zirkonya seramik ile homojen renk dağılımı göstermiştir. Burada ticari olarak kullanılan 3Y-TZP tozu öncül malzeme olarak tercih edilmiştir ve düşük sıcaklıkta sinterleme (1200°C) yapılmıştır. Fernandez-Osorio ve ark. (2014)'a göre, siyah renkte nanokristalin Mn ile kararlaştırılmış kübik zirkonya üretimi sol-gel metodu ile gerçekleştirilmiştir. %3,6 ve 9 oranlarında Mn ile kararlaştırılmış kübik zirkonyanın $500\text{-}800^\circ\text{C}$ 'de termal kararlılığından bahsedilmiştir. Rietveld analizi ile üretilen nano yapıda zirkonya katı çözeltinin florit yapıda, 6 nm ortalama kristalit boyutunda olduğu doğrulanmıştır. Küçük kristalit boyutu, zirkonyanın kübik yapıda kararlaştırılmasında önemli bir faktördür. Başlangıç malzemesi olarak itriya katkılı tetragonal polikristalin zirkonya kullanılarak, Qian ve ark. (2011) heterojen çöktürme ile siyah renkli zirkonya seramikleri hazırlanmıştır. Mangan ve alüminyum nitrat renklendirici ve PEG 2000 dağıtıcı olarak kullanılmıştır. Hazırlanan kompozitlerin sinterleme sonrası çekirdek-kabuk yapıda ve homojen parlak siyah renginde olduğu görülmüştür. MnAl_2O_4

taneleri homojen bir şekilde zirkonya taneleri içerisinde dağıtılmıştır.

Sonuç olarak ilgili literatürde hazırlanmış olan siyah renkli bünyelerin mekanik sonuçlarının yeterli seviyede geliştirilemediği gözlemlenmiş olup, yapısal amaç ile üretilen siyah renkli zirkonya seramik bünyelerinde yüksek kırılma tokluğu ve aşınma direncinin en önemli araştırılması gereken parametreler olduğu kanısına varılmıştır. Bu yüzden mevcut araştırmada birinci aşamada, öncelikle zirkonya ticari tozu yerine itriyum katkılı nano boyutlu zirkonya tozlarının sentezi yapılmıştır. Kaliteli ve etkili ZrO_2 tozlarının üretimi için, ZrO_2 tozlarının alkali ile nötrale edilerek zirkonyum hidroksitlerin çöktürülmesinin uygun yöntem olduğu görülmüştür. Nano boyutlu kararlı zirkonya tozlarının düşük aglomerasyon seviyesinde basit bir teknoloji ile üretiminin mümkün olabileceği bu çalışmada gösterilmiştir. İkinci kademedeki ise üretilen siyah renkli zirkonya bünyelerinin mekanik özelliklerini artırmada etkisi olan spinel yapıların mikroyapısı ve bünye içerisinde dağılımı XRD, SEM, SEM-EDS teknikleri ile karakterize edilmiştir. Siyah renkli ZrO_2 yapısında $\text{CoO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO-NiO}$ spinel kristallerinin çekirdekleşmesi ve gelişmesi ile mikroyapıda tane büyümesi engellenmiş olup malzemenin mekaniksel özelliklerini de olumlu yönde etkilediği görülmüştür.

2. Materyal ve Metot

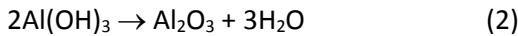
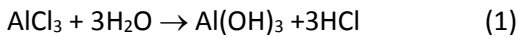
2.1. Tetragonal Zirkonya Polikristal (TZP)

Hazırlama

Siyah renkte itriyum katkılı zirkonya tozunu üretmek amacıyla çalışmada öncül malzeme olarak seyreltik asit içerisinde %16 Zr içeren zirkonyum asetat çözeltisi kullanılmıştır. Kararlaştırıcı (stabilizör) olarak itriyum 3 klorit heksahidrat ($\text{YCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve metal hidroksitlerin çökmesini sağlayan çözelti pH değerini ayarlamak için üre $[\text{NH}_2\text{CONH}_2$ (%99 saflıkta)] tercih edilmiştir. (Fe, Co, Ni, Mn) Al_2O_4 spinel yapıyı oluşturmak amacıyla Kobalt II Klorit Heksahidrat ($\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Nikel II Klorür Heksahidrat ($\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Demir III Klorit Heksahidrat ($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve Mangan II Nitrat Heksahidrat [$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$] metal tuzları kullanılarak süspansiyon hazırlanmıştır. Renkli ZrO_2

tozlarını üretmek için öncelikle beher kabına 100 ml saf su boşaltılmıştır. Saf su içerisine damlalıklarla 2 molar asetik asit çözeltisi içinde seyreltilmiş zirkonyum asetat ilavesi yapılmıştır. Takiben itriyum stabilize toz hazırlamak için %3 mol itriyum klorit heksahidrat ($YCl_3 \cdot 6H_2O$) ve 1,75 molar üre (CH_4N_2O) çözeltisi hazırlanan çözeltilere damlalıklarla eklenmiştir. Çözeltinin pH değeri 4-6 aralığında ölçülmüştür. Hidrotermal sistemde renkli ZrO_2 üretimi için renklendirici metal oksitler kullanılmıştır. Siyah renkli bünye hazırlamak için $CoO-Fe_2O_3-MnO-NiO$ tercih edilmiştir. pH değerinin değişimine bağlı olarak zirkonyum asetat ve metal oksit arası kimyasal etkileşim sonucu tozda renk değişiklikleri meydana gelmektedir. Siyah renk için, ilavesi yapılan metal oksitlerin 4 saat süre ile homojen karışımı sağlanmıştır. Fakat kullanılan metal oksit içerikli toza yüksek sıcaklıklarda ısıl işlem uygulandığında buharlaşma gerçekleşebileceği için spinel yapı oluşturmak amacıyla 0,23 gr alüminyum klorid ($AlCl_3$) katkısı yapılarak, renklendirici kararlı spinel fazın oluşması gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan $AlCl_3$ 'ün hidrolizi ile Al_2O_3 'e dönüşümü metal oksit renklendiricilerin stabilizasyonu için oldukça önemlidir (Wang et al. 2012).

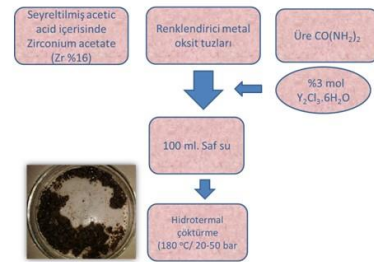


Tek adımda hazırlanan süspansiyona yaklaşık 500 devir/dk'da 4-5 saat süre ile homojen karıştırma yapılmıştır. Çözelti, teflondan yapılmış hidrotermal reaktör kabının %75-80'ini dolduracak şekilde boşaltılmıştır. Hidrotermal çöktürme tekniği ile reaktörde toz üretimi 180 °C'de, 30 bar basınç altında ve 24 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. NH_2CONH_2 ile H_2O arasındaki tepkime sonucu ayrılan NH_3 ve CO_2 hazırlanan çözeltinin 5,72 pH değerine değişmesini sağlamaktadır.

Burada, karbonik asidin diamidi olan üre (karbamid), ısıl işlem esnasında 80-100 °C arasında H_2O çözeltisinde OH^- iyonlarını bırakarak bozunmaktadır (Gonzalo-Juan et al. 2009).

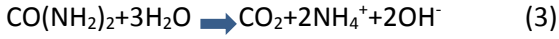
Reaktörde meydana gelen homojen çökelti öncelikle saf H_2O ile yıkanmış ve aynı zamanda $AgNO_3$ çözeltisi damlatılarak sistemdeki klor (Cl^-) iyonlarının tamamen uzaklaşıp uzaklaşmadığı kontrol edilmiştir. Bu işlemleri takiben nanotozların topaklanmasını önlemek amacıyla ultrasonik uygulanmıştır. Bunun için Dumlupınar Üniversitesi (DPÜ) Jeoloji Mühendisliği Laboratuvarları'nda bulunan sonikasyon cihazı 8000 devir/dk'da 10 dk süre ile kullanılmıştır. Ultrasonik ile santrifüj sonrası çökelen toza etanol (C_2H_5OH) ile yıkama işlemi yapılmıştır. Böylece atık haldeki NH_3 ve diğer anyonik safsızlıkların yaş haldeki toz yüzeyinden uzaklaştırılması sağlanmıştır. Burada, birincil amaç öncelikle saf H_2O aracılığı ile klor iyonlarını (NH_4Cl) sistemden uzaklaştırmak, sonrasında ise ikincil agregaların biraraya gelmesi ve boyut farklılığını önlemek ya da en aza indirmektir.

Hidrotermal çöktürme ile hazırlanan toz 80 °C'de Electro-mag (M420P) marka etüvde 3 saat süre ile kurutulmuştur. Detaylı süreç Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Hidrotermal yöntem ile siyah renkli Y-TZP toz üretim süreci.

Süspansiyon hazırlama esnasında kullanılan başlangıç reaktantları, kullanılan tozlar, basınç, sıcaklık ve zaman oluşan kristal faz ve kristalin boyutunu etkilemektedir. Monoklinik faz eldesine NH_2CONH_2 ve katyon konsantrasyon etkisinin 0,1-1,5 molar aralığında olması gerektiği yapılan bir çalışmada incelenmiştir (Gonzalo-Juan et al. 2009). NH_2CONH_2 molarite artışına bağlı olarak monoklinik faz artışının olduğu tespit edilmiştir. NH_2CONH_2 belirli bir stokiyometrik değerde saf H_2O içerisine eklendiğinde pH değeri alkalidir (pH-6.5-9,0). Bu sonuç, NH_2CONH_2 'nin bozunumu ile OH^- iyonlarının arttığına göstergesidir.



Hidrotermal işlem esnasında Zr ve itriyum hidroksilasyon ile yoğunlaşmasından dolayı çözelti asitliği artmaktadır. Tepkime itriyum katkılı ZrO₂ tane çökmesinin oluşmasına yardımcı olmaktadır (Vasyukiv et al. 2005).

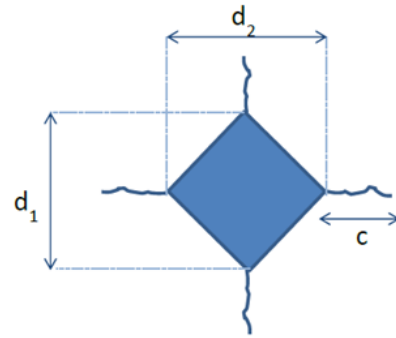
2.2. Yiğinsal Numune Hazırlama

Etüvde kurutulmuş tozlara ağırlıkça %1,5 oranında Darvan 7 dispersantı katılarak toz süspansiyonunun topaklaşması engellenmeye çalışılmıştır. Dispersant katkısı ile birlikte %1,5 oranında polivinil bütiral esaslı bağlayıcı (BUTVAR), %1,5 oranında PEG 2000 plastikleştirici ve %3 oranında stearik asit esaslı yağlayıcı toz süspansiyonu için kullanılmıştır. Süspansiyon içerisinde ZrO₂ öğütücü bilyelerin bulunduğu kapalı tüp şeklinde şişelere alınıp, yatay karıştırıcıda 165 devirde 12 saat süre ile karıştırılmıştır. Süspansiyon karışım sonrası süzgeçten geçirilerek kaba boşaltılmış ve 60 °C'de etüvde 1 gün süre ile kurutulmuştur. Kurutulan tozları granül haline getirmek amacıyla 150 µm'lik elek kullanılmıştır. Pelet numune hazırlamak için silikon kalıba granül toz tartılmış ve soğuk izostatik pres (CIP) ile 250 MPa basınçta şekillendirilmiştir. Sinterleme öncesi bağlayıcı uzaklaştırma fırınında 700 °C'de 2 saat bekleme süresi ile organik maddeler uzaklaştırılmış ve sinterleme 1400 °C sıcaklıkta 2 saat bekleme süresinde yapılmıştır. Sinterleme sonrası numunede ve numunenin koyulduğu refrakter altlıkta buharlaşmadan ve renk dekompozisyonundan kaynaklanan herhangi bir renk kaybı yaşanmamıştır.

2.3. Toz ve Yiğinsal Numuneler İçin Karakterizasyon Teknikleri

Hidrotermal reaktörde üretilen tozlara ait kristalin fazları tespit etmek ve aynı zamanda tozların kararlı olup olmadığını, yeniden üretilebilir olduğunu görmek amacıyla üretilen toza Rigaku Miniflex marka X-ışınları cihazı kullanılarak 2°/dk tarama hızı ile XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan numuneye ait ağırlık kayıpları ve muhtemel tepkime sıcaklıkları STA 409 PG Simultane Termal Analiz

Cihazı ile yapılmıştır. Isıl analiz ölçümlerinde numune platinyum potada 10 K.dk⁻¹ ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. Sinterlenen numunelerin ve kaynak pimlerinin tokluk ve sertlik değerleri Vickers indasyon metodu ile 10 kg'luk yük uygulanarak elde edilmiştir. Herbir numuneye beş farklı indent uygulanmıştır. İndent köşegenleri (d) sertlik (H) ölçmek için kullanılırken, çatlak uzunluğu (c) indentasyon kırılma tokluğunun (K_{ic}) ölçülmesinde kullanılmıştır. Çatlak uzunluğu, optik mikroskop yardımı ile indent mikrografisinden hesaplanmıştır.



Şekil 2. İndentasyon Tokluğu ölçümleri için indent görüntüsü.

Laugier tarafından önerilen Palmqvist çatlak modeline göre kırılma malzemelerde indentasyon kırılma tokluğu değeri Niihara tarafından belirtilen formülden hesaplanarak elde edilmiştir (Leon et al. 2002).

$$\left(\frac{K_{Ic\phi}}{Ha^{1/2}}\right) \cdot \left(\frac{H}{E\phi}\right)^{2/5} = 0.035 \left(\frac{c}{a}\right)^{-1/2} \quad (4)$$

K_{ic} : Kırılma tokluğu

H : Sertlik

E : Young modülü

2a = d indent köşegeni

C : Çatlak uzunluğu

Φ : Baskı faktörü yaklaşık 3 olarak alınmıştır.

Tokluk;

$$K_{ic} = 9.052 \cdot 10^{-3} \cdot H^{3/5} \cdot E^{2/5} \cdot d \cdot c^{-1/2} \quad (5)$$

Numunelerin Elastik modül (E) değeri 210 olarak alınmıştır (Caruta, 2006). Numune yüzeyine indent

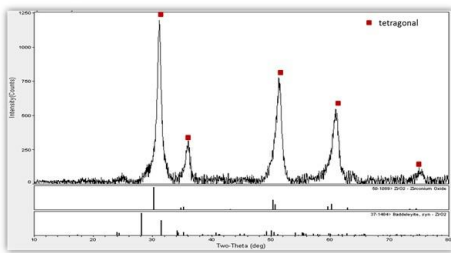
uygulandıktan sonra yük uzaklaştırılarak çatlak uzunluğu (4) ile ölçülmüştür.

Ayrıca yapılan çalışmada sentezlenen tozlar ve sinterlenmiş numunelere ait mikroyapı görüntüleri DPÜ-İLTEM bünyesinde bulunan FEI NovaNano SEM650 ve EDAX Tridient kimyasal analiz ünitesine sahip cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

3. Bulgular

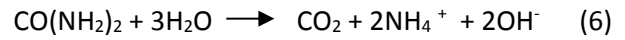
Şekil 3 incelendiğinde, siyah renkli ZrO₂ tozlarının 24 saat süre ile reaktörde üretilmesi sonucu %100 tetragonal fazların meydana geldiği yapılan X-ışını kırınımı analizi ile belirlenmiştir. Bilindiği üzere, kalsiyum oksit (CaO), magnezyum oksit (MgO), itriyum oksit (Y₂O₃) ve seryum oksit (CeO₂) gibi bileşenlerin çok az oranda ilavesine bağlı olarak çeşitli kristal formda kararlı fazlar elde edilebilir. Bu fazlar oda sıcaklığında dengeleyiciler (Y₂O₃, CaO, MgO vb.) sayesinde kararlı olmaktadır. Genellikle, zirkonya yüksek sıcaklık fazlarını oda sıcaklıklarında kararlı hale getiren Y₂O₃ gibi oksitlerle katkılanmaktadır. Bu katkı malzemeleri sayesinde tamamen stabilize tetragonal ve kübik faz üretilebilmesi de mümkündür. Oda sıcaklığında düşük konsantrasyonlarda katkı ile (Y₂O₃ için % 2-3 mol) tetragonal fazın kararlılığı (mekaniksel tokluk için) veya yüksek katkı konsantrasyonlarında (yüksek iyonik iletkenlik için) kübik faz zirkonyanın kararlı hale gelmesi mümkün olmaktadır (Graeve, 2008; Coric et al. 2017).

Yapılan analiz ile, kararlı tetragonal fazın eldesi ile renkli zirkonya tozlarının hidrotermal yöntem ile ekstra bir sürece gerek kalmadan üretilebilirliğini kanıtlamaktadır.

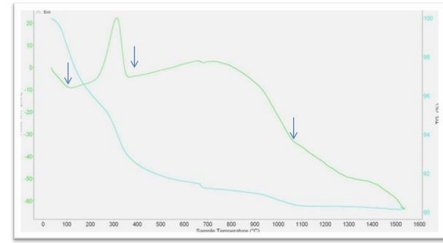


Şekil 3. Hidrotermal reaktörden elde edilen siyah renkli ZrO₂ tozuna ait XRD grafiği.

Üretilen ZrO₂ tozunun 1200 °C'ye kadar ısıtılarak yapılan TG-DTA analiz sonucu (Şekil 4) incelendiğinde, 100 °C'de bir endotermik pik mevcuttur. Gonzalo-Juan ve ark. (2009) tarafından çok ince tanecikli toz sentezlemek için çoğu hidroliz süreçlerinde ürenin kullanıldığı ve 80 °C-100 °C arasındaki sıcaklıklardaki ısıl işlem esnasında sulu çözelti içerisindeki ürenin ayrıştığı ve bunun sonucunda OH⁻ iyonlarının ortama bırakıldığından bahsetmişlerdir. Dolayısıyla, burada 81,1 °C'de gözlemlenen pik aşağıdaki (6) denkleme göre ürenin bozunumundan dolayı kaynaklandığı söylenebilir.

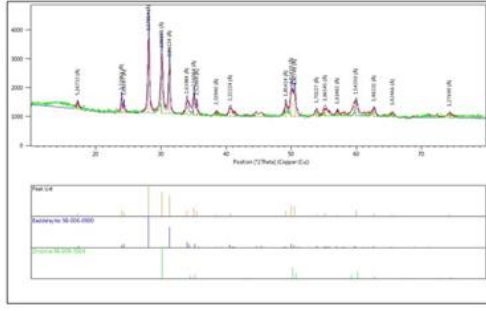


Bununla birlikte, 270 °C'de ise kristal suyun dehidrasyonundan kaynaklı bir endotermik pik mevcuttur. 400 °C'den 1050 °C'ye kadar uzanan pikte metal hidroksitlerin ayrıştığı söylenebilir.



Şekil 4. Siyah renkli ZrO₂ tozuna ait TG-DTA grafiği.

ZrO₂-Y₂O₃-Al₂O₃-CoO-Fe₂O₃-MnO-NiO sistemi ile hazırlanan siyah renkli Y-TZP tozlarından üretilen seramik bünyeye ait XRD analiz sonucu Şekil 5'de gösterilmiştir. 1400 °C'de sinterlenmiş numunelere ait XRD analiz deseni incelendiğinde, çoğunlukla tetragonal faz ve soğuma esnasında oluşan martensitik dönüşümlerin etkisiyle monoklinik fazın oluştuğu söylenebilmektedir. Üretilen seramiklerde kullanılan metal oksit katkısı ağırlıkça %1 oranının altında kullanıldığı için XRD analizinde spinel fazın tespit edilmesi mümkün olmamış ve ayrıca herhangi bir metal oksit pikine rastlanmamıştır.



Şekil 5. 1400 °C’de sinterlenmiş siyah renkli ZrO₂ numunesine ait XRD analiz sonucu.

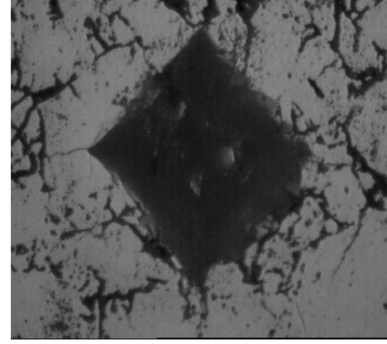
1400 °C’de sinterlenen siyah renkli ZrO₂ numunesine 10 kg yük altında uygulanan sertlik ve kırılma tokluğu değerleri Çizelge 1’de ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

Çizelge 1. 1400 °C’de 2 saat süre ile sinterlenen numuneye ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.

	Sertlik (GPa)	Tokluk (MPa.m^{1/2})	Uygulanan yük (10kg)
125 M indent 1	10.02	11.92	HV-10
125 M indent 2	9.66	11.58	HV-10
125 M indent 3	9.13	10.64	HV-10
125 M indent 4	10.23	11.86	HV-10

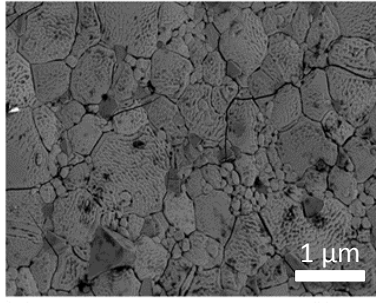
Çizelge 1 incelendiğinde, siyah renkli ZrO₂ numunesine ait yaklaşık ortalama tokluk değerinin 11 MPa.m^{1/2} ve sertlik değerinin ise 9.5 GPa olduğu görülmektedir. Bu değerler, siyah renkli ZrO₂ üretiminde yapılan literatür çalışmaları arasında en yüksek değeri göstermektedir. Literatürde heterojen çöktürme metodu ile siyah renkli kompozitler ticari 3Y-TZP tozları ile hazırlanmıştır. Yapılan önceki çalışmalarda seramik bünyelerin kırılma tokluğu ve sertlik gibi mekanik özelliklerinden bahsedilmemiştir. Hidrotermal yöntemle üretilen siyah renkli ZrO₂ tozlarından şekillendirilen seramiklere ait mekanik özelliklerinin maksimum değerlere ulaştığı yapılan

bu çalışmada görülmüştür. Siyah renkli ZrO₂ yapısında CoO-Fe₂O₃-MnO-NiO spinel kristallerinin çekirdeklenmesi ve gelişmesi ile mikroyapıda tane büyümesi engellenmiş olup malzemenin mekanik özelliklerini de olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Ayrıca, yapıda seramiğe siyah rengi veren metal oksitlerin alümina ile birlikte yer alması, sinterleme esnasında kütle transfer mesafesini azaltarak (Qian et al. 2011) buharlaşmanın engellenmesi ile koyu siyah rengin korunmasını da sağlamıştır.



Şekil 6. Siyah renkli ZrO₂ numunesine ait temsili Vickers indent görüntüsü (5 farklı bölgeden daha indent görüntüsü alınmış ve benzer sonuçlar elde edilmiştir).

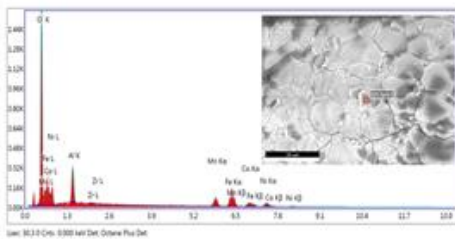
Indent köşegenleri ve çatlak uzunluğuna bağlı olarak, indentasyon kırılma tokluğu değeri belirlenmiştir. ZrO₂ numunesine ait Vickers indent görüntüsü Şekil 6 incelendiğinde, numune yüzeyine indentin her köşegeninde olmayan çok ufak çatlak izine rastlanılmıştır. Bu durumun, ZrO₂ numunesine ait kırılma tokluğu değerlerini (11 MPa.m^{1/2} ; 9,5 GPa) artırıcı etken olduğunun bir göstergesi olarak belirtilmiştir. 1400 °C’de sinterlenen siyah renkli ZrO₂ numunesine ait SEM görüntüsü Şekil 7’de verilmiştir.



Şekil 7. 1400 °C'de sinterlenen ZrO₂ numunesinin SEM görüntüsü.

Şekil 7'de ki SEM analiz görüntüsü incelendiğinde, toz numunelerinden hazırlanan peletlerin 1400 °C'de sinterlenmesi sonrası elde edilmiştir. Numunede bazı bölgelerde meydana gelen boşlukların şekillendirme süreci esnasında, kullanılan katkı malzemelerinden kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Aynı zamanda, tanelerin topaklanmasının tam olarak giderilmemesine bağlı olarak düzensiz şekilli tanelere de rastlanılmıştır. ZrO₂ taneleri arasında düzensiz geometride spinel kristallerinin varlığı, yine SEM-EDS analizleri ile tespit edilmiştir.

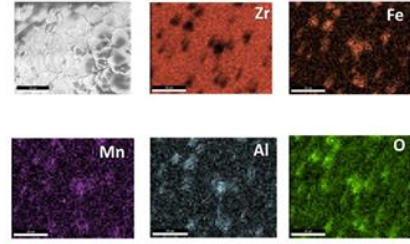
Şekil 8'de 1400 °C'de sinterlenen siyah renkli ZrO₂ numunesine ait mikroyapıda tek bir tanenin yüzeyinden analiz yapılmıştır. Tanede %3.25 Mn, %8.19 Fe, %1.83 Co, %2.32 Ni ve %8.78 Al içeriği yapılan SEM-EDS analizinde tespit edilmiştir.



Element	Atomik %
O	75,49
Al	8,78
Zr	0,15
Mn	3,25
Fe	8,19
Co	1,83
Ni	2,32

Şekil 8.1400 °C'de sinterlenen ZrO₂ numunesinin SEM-EDS analizi.

SEM-EDS ile % oranları belirlenen ZrO₂ numune içindeki elementlerin varlığı elementel haritalama ile de kanıtlanmıştır.



Şekil 9. 1400 °C'de sinterlenen ZrO₂ numunesinin elementel haritalama görüntüsü.

4. Sonuçlar

Mevcut çalışmada, toz sentez yöntemlerinden hidrotermal yöntem ile CoO-Fe₂O₃-MnO-NiO metal oksit katkılı siyah renkli Y-TZP tozlarının nano boyutta üretimi ve stabil olarak aynı toz karakteristiklerinde üretilebilirliği sağlanmıştır. Aynı zamanda üretilen nano boyutlu mevcut tozlardan yüksek kırılma tokluğu ve sertlik değerlerine sahip yığınsal ürün hazırlanmıştır. Hidrotermal metot ile kısa zamanda, kalsinasyon yapılmadan ve ekstra bir sürece gerek kalmadan toz üretimi yapılmıştır. Bu yöntem ile, aynı üretim şartlarında üretilen tozlara ait faz analizlerinden kararlı TZP tozlarının eldesi görülmüştür.

Hazırlanan tozlardan üretilen siyah renkli zirkonya seramiklerinin yüksek sertlik ve tokluk değerleri neticesi ile aşınma direnci gerektiren yapısal uygulamalar için kullanılmaya elverişli olduğu bu çalışma ile kanıtlanmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Komisyonu (BAP) tarafından 2016-47 nolu Proje ile desteklenmiştir. Çalışma süresince, Taramalı Elektron mikroskoplarında büyük bir özveri ve üstün tecrübesi sayesinde yapmış olduğu mikroyapı görüntü araştırmaları ile Doç. Dr. Hilmi Yurdakul'a çok teşekkür ederim.

5. Kaynaklar

- Caruta, B. M., 2006, *Ceramics and Composite Materials: New Research*, Nova Science Publishers Inc., 77-78.
- Coric, D., Renjo, M., Curkovic, L., 2017. Vickers indentation fracture toughness of Y-TZP dental ceramic. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **64**, 14-19.
- Fernandez-Osorio, A., Ramos-Olmos, L., Julian, C.F., 2014. Black nanocrystalline cubic zirconia: Manganese-stabilized c-ZrO₂ prepared via the sol-gel method. *Materials Chemistry and Physics*, **147**, 796-803.
- Fujisaki, H., Shunan-shi, 2007, patent US 2007/0270304 A1.
- Graeve, O. A., 2008, *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing*, Shackelford, J., Doremus, R.H., 169-170.
- Gremillard L., Epiciir T., Chevalier J., Fantozzi G., 2000. Microstructural Study of Silica-Doped Zirconia Ceramics. *Acta mater.*, **48**, 4647-4652.
- Gonzalo-Juan, I., Ferrari, B., Colomer, M.T., 2009. Influence of the urea content on the YSZ hydrothermal synthesis under dilute conditions and its role as dispersant agent in the post-reaction medium. *Journal of the European Ceramic Society*, **15**, 3185-3195.
- Kelly J.R, Denry I., 2008. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. *Dental Materials*, **24**, 289-298.
- Leon, A.B., Morikawa, Y., Kawahara M., Mayo J., 2002. Fracture toughness of nanocrystalline tetragonal zirconia with low yttria content. *Acta Materialia*, **50**, 4555-4562.
- Mazaheri, M., Simchi, A., Golestani-Fard, F., 2008. Densification and grain growth of nanocrystalline 3Y-TZP during two-step sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 2933-2939.
- Mclaren, E.A.,Giordano, R.A., 2005. Zirconia based ceramics: Material Properties, Esthetics, and Layering Techniques of a New Veneering Porcelain, VM9. *Quintessence of Dental Technology*, **28**, 99-11.
- Ouahdi, N., Guillemet, S., Demai, J.J., Durand, B., Er Rakho, L., Moussa R. and Samdi, A., 2005. Investigation of the Reactivity of AlCl₃ and CoCl₂ Toward Molten Alkali-Metal Nitrates in Order to Synthesize CoAl₂O₄. *Materials Letters*, **59**, 2-3, 334-340.
- Qian, F., Xie Z., Sun, J., Wang F., 2011. Preparation of Black-Colored Zirconia Ceramics via Heterogeneous Precipitation. *Journal Of The Chinese Ceramic Society*, **39**, **8**, 1290-1294.
- Vasyukiv, O., Sakka, Y., Skorokhod, V.V., 2005. Features of preparing nano-sized powders of tetragonal zirconium dioxide stabilized with yttrium. *Powder Metall Met. C*, **44**, **5-6**, 228-239.
- Wang, W., Liu, W., Yang, X., Xie, Z., 2012. Fabrication Of Black-Colored CuO-Al₂O₃-ZrO₂ Ceramics via Heterogeneous Nucleation Method. *Ceramics International*, **38**, 2851-2856.
- Wang, W., Xie, Z., Liu, G. ve Yang, W., 2009. Fabrication Of Blue-Colored Zirconia Ceramics via Heterogeneous Nucleation Method. *American Chemical Society*, **9**, 4373-4377.
- Witek S.R., Butler E.P., 1986. Zirconia particles coarsening and the effect of zirconia additions on the mechanical properties of certain commercial aluminas. *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 523-529.