

**MgO-KISMEN STABİLİZE ZİRKONYA DENTAL
ALTYAPI SERAMİKLERİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emine Gamze YAZICI

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. C. Betül EMRULLAHOĞLU ABİ

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ A.B.D.

Temmuz, 2013

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MgO-KİSMEN STABİLİZE ZİRKONYA DENTAL ALTYAPI
SERAMİKLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Emine Gamze YAZICI

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. C. Betül EMRULLAHOĞLU ABİ

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Temmuz, 2013

TEZ ONAY SAYFASI

Emine Gamze YAZICI tarafından hazırlanan “MgO-Kısmen Stabilize Zirkonya Dental Altyapı Seramiklerin Üretimi Ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 01/07/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. C. Betül EMRULLAHOĞLU ABİ

Başkan : Prof. Dr. Ö. Faruk EMRULLAHOĞLU
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,

Üye : Yrd. Doç. Dr. C. Betül EMRULLAHOĞLU ABİ
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ahmet HELVACI
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. Mevlüt DOĞAN
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

02/08/2013

Emine Gamze YAZICI

ÖZET
Yüksek Lisans Tezi

**MgO-KISMEN STABILİZE ZİRKONYA DENTAL ALTYAPI SERAMİKLERİN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Emine Gamze YAZICI
Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Yrd. Doç. Dr. C. Betül EMRULLAHOĞLU ABİ

Dental uygulamalarda kullanılan üç çeşit zirkonyum içeren seramik sistemi mevcuttur. Bunlar, yitrium tetragonal zirkonya polikristalleri (3Y-TZP), magnezyum kısmen stabilize zirkonya (Mg-KSZ) ve zirkonya ile toklaştırılmış alümina (ZTA) şeklinde sınıflandırılırlar. MgO diğer kararlılaştırıcı oksitlere göre daha ucuz ve bol bulunduğu için kısmen stabilize edilmiş ZrO₂ esaslı seramiklerde en fazla araştırmaya konu olmuş katkıdır. Bu çalışma üç aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada monoklinik zirkonyaya magnezyum klorür ve kalsiyum oksit katkısı ile Mg-kismen stabilize zirkonya (Mg-KSZ) tozu hazırlanmıştır. İkinci aşamada, hazırlanan tozlar kuru presleme ve soğuk izostatik presleme ile şekillendirilmiştir ve şekillendirilen numuneler 1400, 1450 ve 1500°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelerin görünür, kapalı ve toplam gözenek yüzdeleri, bulk yoğunlukları hesaplanmıştır. Ayrıca XRD ile faz analizleri, üç nokta eğme dayanımı ve mikro sertlik gibi mekanik özellikleri belirlenmiş, SEM ile mikroyapıları incelenmiştir. Ayrıca piyasadan hazır olarak temin edilen % 3 mol yitria ile stabilize edilmiş zirkonya tozu da aynı şekilde şekillendirilip sinterlenmiş ve elde edilen sonuçlar kıyaslanmıştır. Sonuç olarak elde edilen zirkonya tozu yüksek oranda kübik faz yanında tetragonal zirkonya ve kalsiyum zirkonat fazı içermektedir. Sinterlenen ürünler yüksek oranda gözenek içermektedir, bu nedenle magnezyum nitrat ve magnezyum klorür katkısı ile ilave olarak iki adet reçete oluşturulmuş ve bunlar attritör değirmende öğütülerek sinterlenmiştir. Neticede daha ince taneli bir yapı ve yüksek yoğunluk elde edilmiştir.

2013, xiv + 109 sayfa

Anahtar Kelimeler: Mg-KSZ, soğuk izostatik presleme, sinterleme, karakterizasyon

ABSTRACT
M. Sc. Thesis

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF MgO PARTIALLY STABILIZED
ZIRCONIA DENTAL CERAMICS**

Emine Gamze YAZICI

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Material Science and Engineering

Supervisor: Yrd. Doç. Dr. C. Betül EMRULLAHOĞLU ABİ

There are three types of zirconium containing ceramic systems in literature for dental applications. These are classified as yttrium tetragonal zirconia polycrystals (3Y-TZP), magnesium partial stabilized zirconia (Mg-KSZ) and zirconia toughened alumina (ZTA). MgO is an additive in partial stabilized ZrO₂ based ceramics, which is widely studied. This study consists of three steps. In the first step. Mg-partial stabilized zirconia (Mg-PSZ) powder was prepared with the addition of magnesium chloride and calcium oxide to the monoclinic zirconia powder. Further step involves dry pressing and cold isostatic pressing of the powders obtained and sintering process of the compacts at three different temperature. Percentages of apparent porosity, closed porosity, total porosity of the samples were calculated. Phase analysis and microstructure investigations were also evaluated by XRD and SEM and mechanical properties were measured by 3-point bending tests and microhardness tests. A commercially available powder stabilized with %3 mol yttria was prepared and sintered in the same conditions by the aim of comparison. As a result, zirconia powder prepared by magnesium chloride and calcium oxide contain a high amount of cubic zirconia with tetragonal phase and calcium zirconate phases. The results showed that the samples synthesized in this study contain high porosity accordingly, two more recipes were prepared by adding magnesium chloride and magnesium nitrate and these powder mixtures were attrition milled before sintering. Consequently, fine grained microstructures and high densities were obtained.

2013, xiv + 109 pages

Key Words: Mg-PSZ, cold isostatic pressing, sintering, characterization

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. C. Betül EMRULLAHOĞLU ABİ'ye ve Bölüm Başkanımız Prof.Dr. Ömer Faruk EMRULLAHOĞLU'na, analizlerde gösterdikleri yardımlardan dolayı Serhat TIKIZ ve Hakan ŞAHİN'e, çalışmalarım sırasındaki yardımları için Hikmet AKTAŞ'a, her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm bölüm hocalarıma ve arkadaşlarıma, tez çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen değerli eşim Yrd. Doç. Dr. Ziya Özgür YAZICI'ya, benimle birlikte çoğu zaman laboratuvara gelip gitmek zorunda kalan canım oğullarım Yiğit'im ve Kağan'ıma çok teşekkür ederim.

Bu araştırma boyunca maddi ve manevi desteklerinden dolayı annelerim Azime SANLI ve Necla YAZICI, babalarım Mehmet SANLI ve Hami YAZICI'ya çok teşekkür ederim.

Emine Gamze YAZICI
AFYONKARAHİSAR, 2013

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	7
2.1 Zirkonya (ZrO ₂)	7
2.1.1 Zirkonya Seramiklerin Kullanım Alanları.....	9
2.1.2 Zirkonya Tozlarının Üretimi	11
2.1.2.1 Klorlayıcı ve Termal Ayrışma Yöntemi	11
2.1.2.2 Alkali Oksit Ayrışması Yöntemi	11
2.1.2.3 Fluosilikat Ergitme Yöntemi	12
2.1.2.4 Zirkonya Tozlarının Yaş Kimya Yöntemiyle Hazırlanması.....	12
2.1.3 ZrO ₂ 'nin Kristal Yapısı ve Polimorfik Dönüşümleri	14
2.1.3.1 Monoklinik ZrO ₂	15
2.1.3.2 Tetragonal ZrO ₂	15
2.1.3.3 Kübik ZrO ₂	16
2.1.4 Zirkonyanın Faz Dönüşümleri.....	17
2.1.4.1 Monoklinik - Tetragonal Faz Dönüşümü.....	17
2.1.4.2 Tetragonal - Kübik Faz Dönüşümü	18
2.1.5 Zirkonyada Dönüşüm Toklaşması.....	19
2.1.5.1 Mikro Çatlak Oluşumu Yoluyla Dönüşüm Toklaşması.....	19
2.1.5.2 Gerilim GÜdümlü Dönüşüm Toklaşması	20
2.1.6 Zirkonyanın Kararlı Hale Getirilmesi.....	21
2.1.6.1 Kısmen Stabilize Zirkonya (KSZ)	24
2.1.6.2 Tamamen Stabilize Zirkonya (TSZ)	25
2.1.6.3 Tetragonal Zirkonya Polikristalleri (TZP).....	26
2.1.7 Tetragonal Zirkonya Polikristal Seramiklerinde Tane Boyutu Etkileri.....	28

2.1.7.1 Tane Büyümesi ve Mekanizmalar	29
2.1.8 Zirkonyanın Diğer Oksit Sistemleri ile Yaptığı İkili Faz Diyagramları.....	30
2.1.8.1 ZrO ₂ -MgO Faz Diyagramı	30
2.1.8.2 ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ Faz Diyagramı	32
2.1.8.3 ZrO ₂ -CaO Faz Diyagramı	33
2.1.9 Dental Uygulamalar İçin Farklı Tipteki Zirkonya Seramikleri.....	35
2.1.9.1 Magnezyum ile Kısmen Stabilize Zirkonya (Mg-KSZ)	35
2.1.9.2 Zirkonya ile Güçlendirilmiş Alümina (ZTA)	35
2.1.9.3 Yitriya ile Stabilize Zirkonya (3Y-TZP)	36
2.2. Magnezyum Oksit (MgO), Magnezyum Klorür (MgCl ₂) ve Magnezyum Nitrat (MgNO ₃)	36
2.2.1 Magnezyum Elementi (Mg).....	36
2.2.1.1 Doğadaki Bulunuşu.....	38
2.2.1.2 Magnezyum Elementinin Kullanım Alanları.....	39
2.2.2 Manyezit Cevheri	40
3. MATERYAL ve METOT	42
3.1 Amaç	42
3.2 Deney Programı	42
3.3 Deneylerde Kullanılan Malzemeler	45
3.3.1 Zirkonya	45
3.3.2 Magnezyum Klorür	46
3.3.3 Kalsiyum Oksit	46
3.3.4 Magnezyum Nitrat.....	46
3.3.5 Yitriya ile Stabilize Zirkonya	46
3.4 Tetragonal Zirkonya Üretim Çalışmaları.....	47
3.5 Deney Numunelerinin Hazırlanması.....	48
3.6 Şekillendirme	48
3.7 Kurutma	48
3.8 Sinterleme	49
3.9 Numunelere Uygulanan Testler	49
3.9.1 Su Emme.....	49
3.9.2 X-Işınları Difraktometresi (XRD) Faz Analizi.....	51
3.9.3 SEM+EDS Analizleri	51
3.9.4 3-Nokta Eğme Mukavemeti Testi	51
3.9.5 Sertlik Testi.....	51

4. BULGULAR	52
4.1 Yapılan Ön Denemelerin Sonuçları	52
4.2 Tetragonal Zirkonya Üretim Çalışmalarının Sonuçları	55
4.3 Numunelere Uygulanan Testlerin Sonuçları.....	56
4.3.1 Fiziksel Test Sonuçları	56
4.3.1.1 Magnezyum ile Stabilize Zirkonyanın Fiziksel Test Sonuçları.....	56
4.3.1.2 Yitriya ile Stabilize Zirkonyanın Fiziksel Test Sonuçları	58
4.3.1.3 Fiziksel Testlerin Toplu Sonuçları.....	61
4.3.2 X-Işınları Difraktometresi (XRD) Faz Analizi Sonuçları	66
4.3.2.1 Magnezyum ile Stabilize Zirkonya (XRD) Faz Analizi Sonuçları.....	66
4.3.2.2 Yitriya ile Stabilize Zirkonyanın (XRD) Faz Analizi Sonuçları	71
4.3.3 SEM ve EDS Analizi Sonuçları	75
4.3.3.1 Magnezyum ile Stabilize Zirkonyanın SEM Analizi Sonuçları	75
4.3.3.1.1 Magnezyum ile Stabilize Zirkonyanın SEM+EDS Analiz Sonuçları	77
4.3.3.2 Yitriya ile Stabilize Zirkonyanın SEM Analizi Sonuçları	79
4.3.3.2.1 Yitriya ile Stabilize Zirkonyanın SEM+EDS Analizi Sonuçları	82
4.3.4 Magnezyum ve Yitriya ile Stabilize Zirkonyanın 3-Nokta Eğme Mukavemet Test Sonuçları	83
4.3.5 Magnezyum ve Yitriya ile Stabilize Zirkonyanın Sertlik Testi Sonuçları ..	84
4.4 Yapılan Farklı Denemeler ve Sonuçları.....	88
4.4.1 MKZ ve MNZ Numunelerinin Fiziksel Test Sonuçları.....	88
4.4.2 X-Işınları Difraktometresi (XRD) Faz Analizi Sonuçları	89
4.4.2.1 MKZ'nin (XRD) Faz Analizi Sonuçları	89
4.4.2.2 MNZ'nin (XRD) Faz Analizi Sonuçları	90
4.4.3 SEM ve EDS Analizi Sonuçları	91
4.4.3.1 MKZ'nin SEM Analizi Sonuçları.....	91
4.4.3.1.1 MKZ'nin SEM+EDS Analizi Sonuçları	92
4.4.3.2 MNZ'nin SEM Analizi Sonuçları.....	93
4.4.3.2.1 MNZ'nin SEM+EDS Analizi Sonuçları	94
4.4.4 MKZ ve MNZ Numunelerinin 3-Nokta Eğme Mukavemeti Test Sonuçları	95
4.4.5 MKZ ve MNZ Numunelerinin Sertlik Testi Sonuçları	95
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	97
6. KAYNAKLAR	105
ÖZGEÇMİŞ.....	109

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

μm	Mikrometre
$^{\circ}\text{A}$	Angstrom
MPa	Mega paskal
T	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
ΔT	Sıcaklık farkı
β	Beta
<	Küçük
>	Büyük

Kısaltmalar

HV	Vickers sertliği
KSZ	Kısmen stabilize zirkonya
TSZ	Tamamen stabilize zirkonya
TZP	Tetragonal zirkonya polikristalleri
ATZ	Alümina ile güçlendirilmiş zirkonya
ZTA	Zirkonya ile güçlendirilmiş alümina
MKZ	Magnezyum klorür katkılı stabilize zirkonya
MNZ	Magnezyum nitrat katkılı stabilize zirkonya
t	Tetragonal
m	Monoklinik
k	Kübik
o	Ortorombik
h	Hegzagonal
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	X ışınları difraksiyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1 Zirkonya (ZrO_2) destek kullanılarak yapılan (a) metal desteksiz (tam seramik) ve (b) metal destekli köprü uygulamasının ışık altındaki görüntüleri.....	2
Şekil 2.1 Monoklinik zirkonya birim hücresi.....	15
Şekil 2.2 Tetragonal zirkonyanın birim hücresi.	16
Şekil 2.3 Kübik zirkonya yapısı	17
Şekil 2.4 Zirkonya yüzeyi: tane boyutu ve çatlak ilerlemesi	18
Şekil 2.5 Tetragonal-Monoklinik faz dönüşümü sırasında mikro çatlak oluşumu ve ilerleyen bir çatlağın dallanması veya yön değiştirmesi	20
Şekil 2.6 Tetragonal-Monoklinik ZrO_2 martensitik dönüşümünün şematize edilmiş durumu	21
Şekil 2.7 Üç farklı mikroyapıya sahip ZrO_2 alaşımının üretim şekillerini gösteren şematik bir ZrO_2 - metal oksit ikili faz denge diyagramı.....	23
Şekil 2.8 Monoklinik, kısmen kararlı ve tamamen kararlı zirkonyanın lineer termal genişmesi.....	25
Şekil 2.9 Y_2O_3 içeriğine bağlı olarak tetragonal zirkonya kritik tane boyutu.....	27
Şekil 2.10 Y_2O_3 içeriğine bağlı olarak kırılma tokluğu	27
Şekil 2.11 ZrO_2 alaşımlarına ait mikro yapıların şematik olarak gösterilişi	28
Şekil 2.12 ZrO_2 - MgO faz diyagramının ZrO_2 'ca zengin kesiti.....	30
Şekil 2.13 ZrO_2 - Y_2O_3 faz diyagramının düşük yitriya bölümü	32
Şekil 2.14 ZrO_2 - CaO sistemine ait faz diyagramı.....	34
Şekil 3.1 Deney programı akım şeması.....	44
Şekil 3.2 Kullanılan monoklinik zirkonyaya ait XRD paterni	45

Şekil 3.3 Yitriya ile stabilize zirkonyanın XRD paterni	47
Şekil 3.4 Farklı şekillendirme tipine sahip sinterlenmiş magnezyum ve yitriya ile stabilize zirkonya numuneleri	48
Şekil 4.1 Ağırlıkça % 2,8 MgO katkılı, saf su ile 1 saat jet değirmende öğütme ve homojenizasyon sonrası 1400 °C’de sinterlenen numunenin XRD paterni....	52
Şekil 4.2 Ağırlıkça % 2,8 MgO katkılı, izopropil alkol ile 1 saat jet değirmende öğütme ve homojenizasyon sonrası 1400 °C’de sinterlenen numunenin XRD paterni	53
Şekil 4.3 Ağırlıkça % 2,8 MgO kuru olarak 2 saat jet değirmende öğütme ve homojenizasyon sonrası 1400 °C’de sinterlenen numunenin XRD paterni....	53
Şekil 4.4 % 5 MgO katkılı, izopropil alkol ile 8 saat jet değirmende öğütme ve homojenizasyon sonrası 1400 °C’de sinterlenen numunenin XRD paterni....	54
Şekil 4.5 % 10 MgO katkılı, izopropil alkol ile 8 saat jet değirmende öğütme ve homojenizasyon sonrası 1400 °C’de sinterlenen numunenin XRD paterni....	54
Şekil 4.6 1400°C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya XRD paternleri	55
Şekil 4.7 Magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerinin sinterleme sıcaklığı ve şekillendirme türüne bağlı olarak elde edilen fiziksel test grafikleri	57
Şekil 4.8 Magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerinin sinterleme sıcaklığına ve şekillendirme türüne bağlı gösterdiği şişme küçülmesi davranışı grafiği	58
Şekil 4.9 Yitriya ile stabilize zirkonya numunelerinin sinterleme sıcaklığına ve şekillendirme türüne bağlı olarak değişen fiziksel test grafikleri	59
Şekil 4.10 Yitriya ile stabilize zirkonya numunelerinin sinterleme sıcaklığına ve şekillendirme türüne bağlı gösterdiği şişme küçülmesi davranışı grafiği	60
Şekil 4.11 Pişme küçülmesi toplu sonuç karşılaştırması.....	62
Şekil 4.12 Görünür gözenek toplu sonuç karşılaştırması	62
Şekil 4.13 Kapalı gözenek toplu sonuç karşılaştırması.....	63

Şekil 4.14 Toplam gözenek toplu sonuç karşılaştırması	64
Şekil 4.15 Görünür yoğunluk toplu sonuç karşılaştırması	64
Şekil 4.16 Kütle yoğunluğu toplu sonuç karşılaştırması.....	65
Şekil 4.17 Su emme toplu sonuç karşılaştırması.....	66
Şekil 4.18 1400, 1450 ve 1500 °C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerinin kırılmamış yüzey XRD paternleri.....	67
Şekil 4.19 1400, 1450 ve 1500 °C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerinin kırık yüzey XRD paternleri.....	67
Şekil 4.20 1400°C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunesinin kırılmamış yüzey ve kırık yüzey XRD paternleri	68
Şekil 4.21 1450°C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunesinin kırılmamış yüzey ve kırık yüzey XRD paternleri	69
Şekil 4.22 1500 °C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunesinin kırılmamış yüzey ve kırık yüzey XRD paternleri	69
Şekil 4.23 1400, 1450 ve 1500 °C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunelerinin kırılmamış yüzey XRD paternleri.....	71
Şekil 4.24 1400, 1450 ve 1500 °C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunelerinin kırık yüzey XRD paternleri.....	72
Şekil 4.25 1400°C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunesinin kırılmamış yüzey ve kırık yüzey XRD paternleri.....	72
Şekil 4.26 1450°C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunesinin kırılmamış yüzey ve kırık yüzey XRD paternleri.....	73
Şekil 4.27 1500 °C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunesinin kırılmamış yüzey ve kırık yüzey XRD paternleri.....	73
Şekil 4.28 1400°C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri.....	75

Şekil 4.29 1450°C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri.....	76
Şekil 4.30 1500°C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri.....	76
Şekil 4.31 1400°C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunesine ait kırık yüzey SEM +EDS analiz sonuçları	77
Şekil 4.32 1450°C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunesine ait kırık yüzey SEM +EDS analiz sonuçları	78
Şekil 4.33 1500°C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunesine ait kırık yüzey SEM +EDS analiz sonuçları	79
Şekil 4.34 1400°C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri	80
Şekil 4.35 1450°C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri	80
Şekil 4.36 1500°C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri	81
Şekil 4.37 1400°C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunesine ait kırık yüzey SEM +EDS analiz sonuçları.....	82
Şekil 4.38 1400, 1450 ve 1500 °C’de sinterlenen magnezyum ve yitriya ile stabilize zirkonya numunelerinin 3-nokta eğme mukavemeti grafiği	83
Şekil 4.39 1400, 1450 ve 1500 °C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerine ait sertlik izleri görüntüleri.....	86
Şekil 4.40 1400, 1450 ve 1500 °C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunelerine ait sertlik izleri görüntüleri.....	87
Şekil 4.41 1400 °C’de sinterlenen MKZ numunesinin kırılmamış yüzey XRD paterni	89
Şekil 4.42 1400 °C’de sinterlenen MNZ numunesinin kırılmamış yüzey XRD paterni	90

Şekil 4.43 1400°C’de sinterlenen MKZ numunesine ait kırık yüzey SEM analizi görüntüleri.....	91
Şekil 4.44 1400°C’de sinterlenen MKZ numunesine ait kırık yüzey SEM +EDS analiz sonuçları	92
Şekil 4.45 1400°C’de sinterlenen MNZ numunesine ait kırık yüzey SEM analizi görüntüleri.....	93
Şekil 4.46 1400°C’de sinterlenen MNZ numunesine ait kırık yüzey SEM +EDS analiz sonuçları	94
Şekil 4.47 1400°C’de sinterlenen MKZ ve MNZ numunelerine ait sertlik izleri görüntüleri.....	96

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Zirkon ve zirkonya üretimi için hammaddeler.....	8
Çizelge 2.2 Zirkonyanın ticari olarak kullanım alanları.....	9
Çizelge 2.3 Zirkonya esaslı seramiklerin mikroyapısı üzerine farklı proses aşamalarının potansiyel etkileri	10
Çizelge 2.4 Zirkonya tozlarının yaş kimyasal yöntemle hazırlanması ile ilgili literatürde yer alan değişik yöntemler.....	13
Çizelge 2.5 Zirkonyanın farklı polimorflarına ait latis parametreleri	14
Çizelge 2.6 ZrO ₂ 'ya yapılan bazı ilavelerin katyon iyon yarıçapları	23
Çizelge 2.7 Üç farklı KSZ'ya ait mekanik özellikler.....	24
Çizelge 2.8 TZP'nin özellikleri.....	26
Çizelge 2.9 Mg-KSZ, Y-KSZ ve Y-TZP'nin fiziksel özellikleri	28
Çizelge 2.10 Magnezyum elementinin özellikleri.....	37
Çizelge 2.11 Magnezyum mineralleri	38
Çizelge 2.12 Magnezyum bileşiklerinin kullanım alanları	40
Çizelge 3.1 Monoklinik zirkonyanın kimyasal bileşimi	45
Çizelge 3.2 Monoklinik zirkonyanın tane boyut dağılımı.....	45
Çizelge 3.3 Yitriya ile stabilize zirkonyanın kimyasal bileşimi.....	46
Çizelge 3.4 Yitriya ile stabilize zirkonya tane boyut dağılımı ve spesifik yüzey alanı .	47
Çizelge 3.5 Numunelerin kodları, kullanılan zirkonya tipi ve şekillendirme tekniği	49
Çizelge 4.1 Magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerinin sinterleme sıcaklığına ve şekillendirme türüne bağlı değişen fiziksel özellikler test sonuçları.....	56

Çizelge 4.2 Yitriya ile stabilize zirkonya numunelerinin sinterleme sıcaklığına ve şekillendirme türüne bağlı değişen fiziksel özellikler test sonuçları	58
Çizelge 4.3 Magnezyum ve yitriya ile stabilize zirkonya numunelerinin sinterleme sıcaklığına ve şekillendirme türüne bağlı olarak değişen toplu fiziksel özellikler test sonuçları	61
Çizelge 4.4 Magnezyum ve yitriya ile stabilize zirkonya numunelerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişen 3-nokta eğme mukavemeti test sonuçları .	83
Çizelge 4.5 Magnezyum ve yitriya ile stabilize zirkonya numunelerinin sertlik testi sonuçları.....	84
Çizelge 4.6 MKZ ve MNZ numunelerinin fiziksel özellikler test sonuçları.....	88
Çizelge 4.7 MKZ ve MNZ numunelerinin 3-nokta eğme mukavemeti test sonuçları ...	95
Çizelge 4.8 MKZ ve MNZ numunelerinin sertlik testi sonuçları.....	95

1. GİRİŞ

2000’li yılların modern ve çağdaş insanının genel görünümünün en belirleyici kriteri yüzün görüntüsüdür. Bireyin kişiliğinde önemli psikolojik ve sosyal etkilere sahiptir (Şener 2009).

Ağız sağlığı tarih boyunca insanoğlunun önem verdiği konulardan birisi olmuştur. Günümüz restoratif diş hekimliğinin temel amacı çürük, gelişimsel bozukluklar, travma gibi etkenler sebebiyle kaybedilen diş dokusunun yerini en uygun materyal ile tamamlamak ve kaybedilen estetik, yapısal bütünlük, işlevsellik ve güven duygusunu yeniden sağlamaktır (Biçer 2010).

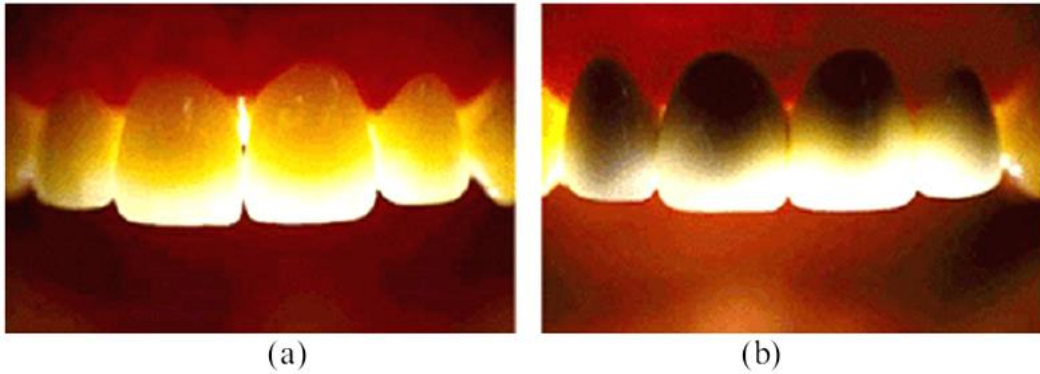
Metal destekli seramik yapılar, köprü ve kron restorasyonlarında üstün başarısını kanıtlamıştır. Ancak estetik ihtiyacın artması ile beraber metal destekli seramik restorasyonların yerini almaya başlayan sistemlerin gelişimi hızını arttırmıştır. Ayrıca metal destekli seramik sistemlerin özellikle biyoyumluluğu konusunda yaşanan sıkıntılar ve optik özelliklerinin kalitesi konusundaki endişeler tam seramik kuronların geliştirilmesini sağlamıştır (Şener 2009).

Dental seramiklerle ilgili metinlerde terminolojik tanımlamalarda farklılık gözlenmektedir. Bir kısım araştırmacı ‘seramik’ terimini kullanırken, diğerleri ise ‘dental porselen’ terimini tercih etmişlerdir. Genelde ‘seramik’ terimi inorganik ametaller için kullanılan ortak bir terimdir (Aktaş 2008). Seramik bir veya birden fazla metalin, metal olmayan element ile birleşerek yüksek ısıda sinterlenmesi sonucunda oluşan inorganik bileşiktir. Seramikler grubu içerisinde yer alarak translusent, opelisans ve floresans özelliklere sahip malzemelere porselen adı verilmektedir. Estetik özellikleri, biyoyumları ve uygun fiziksel özellikleri sebebi ile hem seramikler hem de porselenler en sık kullanılan restorasyon materyalleri arasında yer almaktadır (Altıncı 2010).

Metal desteksiz sistemlerin, köprü ve kron protezlerine alternatif oluşturabilme amacıyla, yeterli dayanıklılığa sahip olmaları istenir (Karakoca 2006). Bir tam seramik restorasyondan istenen en önemli özelliklerden biri de, oklüzal kuvvetlere direnç

gösterebilecek yeterli mekanik dayanıma sahip olmasıdır. Tam seramik restorasyonların en büyük dezavantajı ise kırılabilirlikleridir (Kaya 2008). Estetik ve mekanik özelliklerinin yanında zirkonya seramiklerin dental restorasyonlarda tercih edilmelerinin diğer bir nedeni de hastaların metal içermeyen restorasyonlara sahip olma istekleridir (Eğilmez 2010).

Metal destekli porselenlerin uygulamasındaki metal desteğin rengi gri olup griliğin porselenden yansması sonucu arzu edilen diş renginde istenmeyen bir değişim söz konusu olmaktadır. Sorun, metalin bir opaklaştırıcı (metal yansmasını önleyici bir örtücü) katmanla kaplanması yoluyla çözülmeye çalışılmaktadır. Ancak özellikle ön dişlerde opaklaştırıcı kullanılmış olsa bile alttaki metal desteğin rengi yansmakta ve çoğu zaman renk bakımından istenilen sonuçlar elde edilememektedir (Şekil 1.1) (Kaya 2008). Ayrıca klasik metal-seramik restorasyonlarda dişeti çekilmeleri gerçekleşmekte ve restorasyon marjinleri açığa çıkmakta, dişetlerinde renklenme meydana gelmektedir (Bayramoğlu 2012).



Şekil 1.1 Zirkonya (ZrO_2) destek kullanılarak yapılan (a) metal desteksiz (tam seramik) ve (b) metal destekli köprü uygulamasının ışık altındaki görüntüleri (Kaya 2008)

Zirkonya esaslı seramikler düzgün bir sırada yoğun olarak birleşmiş atomlar içeren ve camsı komponentler içermeyen materyallerden oluşmaktadırlar. Bu materyaller, atomların daha az yoğun olduğu, düzensiz yapıya sahip cam seramiklerden daha güçlü ve dayanıklıdırlar. Ayrıca bünyede oluşan çatlakların ilerlemesini engellerler. Cam seramiklerle kıyaslandığında daha opaktırlar ve alt yapı materyali olarak kullanılırlar (Buğurman Yalın 2012).

Zirkonyanın özellikle üstün mekanik özelliklerinin ve mükemmel denilebilecek biyouyumluluğunun yanı sıra beyaz renge ve tatmin edici yarı geçirgenlik özelliklerine sahip olması sebebiyle metalin yerine kullanılması nihai ürünü estetik bakımdan daha çekici kılmaktadır. Zirkonya destekli ürünler üstün mekanik özellikleriyle dental uygulamalar için en uygun malzemedir (Kaya 2008). Ayrıca zirkonya oluşan yüksek gerilim streslerine dayanabilen en uygun seramiktir. Zirkonya dişe benzer renkte olup aynı zamanda opaktır. Dolayısıyla dental restorasyonlarda en güvenilir şekilde kullanılmaktadır (Malkoç 2009).

Son 15 yıla ait klinik takip çalışmalarının sonucunda metal-seramik restorasyonların başarısı; simantasyondan sonraki 5 yıl için ortalama % 98, 10 yıl için % 90 ve 15 yıl için % 85 olarak bildirilmiştir. Buna karşın çalışmalardan elde edilen sonuçların ortalamasına göre tam seramik restorasyonların başarısı; simantasyondan sonraki 2 -5 yıl için % 88-100, 5-14 yıl için ise %84-97 arasında bulunmuştur (Türkoğlu 2010). Saf zirkonya yüksek ergime sıcaklığına ve düşük termal iletkenliğe sahip bir malzemedir. Ancak, onun polimorfizması seramik endüstrisindeki yaygın kullanımını sınırlamaktadır (İnt.Kay.1) (Zivko-Babic et al. 2005).

Diş hekimliğinde zirkonya bazı avantajlara sahiptir. Bu avantajları sıralayacak olursak, bunlar;

- Tanelerinin boyu 0.4 µm ve homojen özellikteki ince taneli bu mikro yapı restorasyonlar için üstün mekanik kaliteyi sağlar.
- Korozyona dirençlidir.
- Yüksek gerilme direncine sahiptir.
- Biyouyumludur. Zirkonyanın biyouyumluluğu kalça çıkıklarında femur başı için kullanma sunulmasıyla kesinlik kazanmıştır.
- Zirkonya yüksek dirençli bir porselendir. Feldspatik porselene oranla yaklaşık altı kat daha güçlüdür.
- Endüstriyel şartlar altında yoğun biçimde sinterlenir. Bu işlemler finalde olması muhtemel kırık ve çatlakları minimuma indirir (Seyfioğlu Polat 2008).

Dezavantajı ise hafif opak görüntü içermesidir. Bu sebeple zirkonyum oksit köprüler ön bölge diş grubunda estetik sorun oluşturur. Son yapılan araştırmalarda zirkonya porselenin hafif fildişi olan opak rengini estetik normlara çekebilmek için yapısına FeO, CeO ve BiO bileşikleri eklenmiştir. 1998 yılında New York'ta düzenlenen 11.Uluslararası Porselen Sempozyumunda araştırmacılar zirkonya porselenine ilave edilen bu bileşiklerin seramiğin kırılma direncinde herhangi bir değişikliğe yol açmadığı ve kor materyali ile veneer porseleni arasında hiçbir reaksiyonun olmadığını belirtmişlerdir (Seyfioğlu Polat 2008).

Saf zirkonya, üç adet polimorfa sahiptir: monoklinik (m), tetragonal (t) ve kübik (k). Bu üç polimorf neredeyse aynı kristal yapıya ve benzer kimyasal bileşimlere sahiptir. ZrO_2 yapısında hangi polimorfun yer alacağı, sıcaklığa ve basınca bağlıdır. Atmosferik basınçta monoklinik faz, 1170 °C'ye kadar kararlıdır. Bu sıcaklıkta monoklinik faz, tetragonal faza dönüşür ve meydana gelen tetragonal faz, 2370 °C'ye kadar kararlıdır. 2370 °C'den zirkonyanın ergime sıcaklığı olan 2680 °C'ye kadar ise zirkonya kübik faz şeklindedir. Bu dönüşümler birbirine tersinir bir karaktere sahiptir. Üç faza ilave olarak, yüksek basınçlarda ortorombik (o) fazı da oluşmaktadır (Lee 1994) (Denry 2008).

Sinterleme sonrası soğutma işlemi sırasında tetragonal monoklinik faz dönüşümüyle meydana gelen hacim artışının (%8) sebep olduğu hasar, saf ZrO_2 'dan malzeme üretimini imkansız hale getirir. Bu nedenle zirkonyanın bütün mühendislik uygulamalarının kısmen ya da tamamen stabilize edilmiş bir yapıya ihtiyacı vardır.

Stabilizasyon esas olarak düşük sıcaklıklarda kübik zirkonya fazını kararlı hale getirmek için kullanılmaktadır. Bu sebeple kısmen stabilize edilmiş zirkonya (KSZ), diğer polimorfları da içermektedir. İlave oksit malzemeler, genellikle tetragonal zirkonya çökeltilerinin mevcut olduğu kübik zirkonya yapısını stabilize etmek için kullanılır. Temel ilaveler, oda sıcaklığından ergime sıcaklığına kadar kübik zirkonya fazının kararlı halde olmasını sağlayan ve zirkonya ile katı çözeltiler oluşturan yitrium oksit (Y_2O_3), kalsiyum oksit (CaO) ve magnezyum oksit (MgO) gibi iki ve üç valans değerli oksit malzemelerdir. Bu ilavelerle malzemede yeralan tetragonal-monoklinik faz dönüşümüyle oluşan hacim genişmesi, önemli oranda azaltılabilir (Green 1989).

Dental uygulamalarda 3 çeşit zirkonya içeren seramik sistemi mevcuttur. Bunlar, magnezyumla kısmen stabilize zirkonya (Mg-KSZ), yitrium tetragonal zirkonya polikristalleri (3Y-TZP) ve zirkonya ile güçlendirilmiş alümina (ZTA) şeklinde sınıflandırılırlar (Tinschert 2007). Ayrıca bunlara ek olarak alümina ile güçlendirilmiş zirkonya (ATZ)'da uygulamalarda yer bulmaktadır. Kısmen stabilize edilmiş zirkonya esaslı seramiklerde en fazla araştırma yapılan malzeme, MgO ile kısmen stabilize edilmiş zirkonyadır. Zira MgO ile kısmen stabilize edilmiş zirkonyada kullanılan MgO, diğer stabilize edici oksitlere (CaO, Y₂O₃, v.s.) kıyasla bol bulunur ve daha ucuzdur. Elde edilen bu malzeme, üstün termal ve mekanik özelliklere sahiptir (Reckziegel 1986).

Bütün bu özellikleri belirleyen temel etken ise, malzemenin yapısında bulunan mevcut fazlar ve bunların oranlarıdır. Örneğin: monoklinik ZrO₂, çok iyi bir elektronik iletkenidir. Tetragonal ZrO₂, üstün mekanik özelliklere sahipken; kübik ZrO₂ ise özellikle yüksek sıcaklıklarda mükemmel bir iyonik iletkenliğe sahiptir (Hannink 1983). Faz dönüşüm miktarını etkileyen başlıca faktörler stabilize edici ajanın tipi ve yoğunluğu, oluşan stresler, zirkonyanın partikül büyüklüğü, sıcaklık, yaşlandırma için kullanılan kimyasalın uygulanma süresidir. Y₂O₃ en sık kullanılan stabilize edici ajandır ancak, yapıda oluşan oksijen boşlukları sebebiyle düşük ısılarda bozulmaya yatkınlığının yüksek olduğu rapor edilmiştir (Buğurman Yalım 2012). %8 veya 12 oranında bileşen eklenerek tam stabilize kübik fazı (kübik zirkonyum) elde etmek mümkündür. Daha küçük miktarlarda (%3-5) eklemeler ile kısmi stabilize zirkonyum elde edilir (Karaalioğlu 2008).

Bu çalışmanın amacı önce monoklinik zirkonyadan magnezyum ile kısmen stabilize zirkonya (Mg-KSZ) tozu hazırlamak, Mg-KSZ tozundan kuru pres ve soğuk izostatik pres teknikleri ile altlık plaka üretmek ve daha sonra bunları sinterlemektir. Son zamanlarda çok güncel olan ve dünyada halen üzerinde yoğun araştırmaların sürdüğü yüksek dayanımlı porselen diş üretiminde kullanılacak Mg-KSZ plaka üretmek ve bu şekilde en son teknoloji ürünü olan ve ülkemizde de porselen diş üretiminde kullanılan ithal plakaların üretimini gerçekleştirmektir.

Çalışmamızda daha dayanıklı, kırık oluşturmada uzun süre kullanılabilen ve başarı oranı yüksek restorasyonlar hazırlayabilmek için zirkonya üretimi ve karakterizasyonu temel amaçtır.

Ayrıca Mg-KSZ ile yapılan çalışmalarda yüksek porozite ve iri taneli yapı üründe aşınmanın artmasına sebep olduğu bu nedenle de üretilen dişin kısa ömürlü olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada poroziteyi minimuma indirerek daha uzun ömürlü ve yüksek tokluğa sahip Mg-stabilize zirkonya plaka üretimi hedeflenmektedir.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Zirkonya (ZrO_2)

Hench, biyoseramikleri insan vücudunda protez olarak kullanılan ve inorganik yapıların karmasından oluşan genel bir terim olarak tanımlayıp, biyoinert, biyobozunur ve biyoaktif olmak üzere üç grupta incelenebileceğini açıklamıştır. Biyoinert seramikler, inert yapıda olan ve oksijen iyonlarının oluşturduğu düzlemde metal iyonlarının dağılmasıyla oluşan polikristalin seramiklerdir. İki önemli türü mevcuttur: alümina (Al_2O_3) ve zirkonya (ZrO_2) (Pasinli 2004). Zirkonya'nın ilgi çekici özellikleri, bu malzemeden üretilen ürünler üzerindeki ilginin artmasına ve performans geliştirme araştırmalarının giderek artmasına neden olmaktadır.

Zirkonyum elementi gnays, siyenit, şistler ve granit gibi volkanik kayalarda bulunmaktadır. Serbest oksit baddeleyit olarak, daima az miktarda hafnium oksit içerir ve silika ile bileşik oksit şeklinde, Zirkon ($ZrO_2.SiO_2$) olarak bulunur. Zirkon, ticari minerallerin en yaygınıdır. Volkanik yataklar ile beraber, yüksek yoğunluğundan (4.6 gr/cm^3) kaynaklanan doğal konsantrasyonu ve hava şartlarının kombinasyonu ile sahil kumlarında geniş ikincil yataklar olarak oluşumu mümkün olmaktadır. Genellikle yatakları monazit, garnet ve rutil gibi diğer yoğun mineraller ile beraber bulunmaktadır. En önemli ticari kaynakları Avustralya, Hindistan, Amerika ve Güney Afrika'da bulunur. Büyük bölümü doğrudan refrakter üretiminde kullanılır. Bununla beraber, çok yaygın olarak bulunması ve fiyatı nedeni ile bu mineral üretim şekli aynı zamanda geniş ölçüde zirkonyanın istenilen saflığına bağlı bulunan zirkonyum kimyasalları için bir kaynaktır. Mineral kaynakları ve bunların kimyasal bileşimleri Çizelge 2.1'de gösterilmiştir (Abi 2009).

Baddeleyit, ZrO_2 , zirkondan daha az miktarda dağıtılmaktadır ve genellikle % 1-1,5 silika ve demir oksit ile beraber bulunur. Baddeleyit alümina ile beraber aşındırıcı üretiminde kullanılır ve aynı zamanda refrakter olarak uygulama alanı bulur (Kawata et al. 1986).

Mineralin yılda üretimi yaklaşık 12.000 ton civarındadır ve tek ticari kaynak Güney Afrika'da yer alan Palabora'da bulunmaktadır. Zirkon bununla beraber oksit bir mineral

bileşiktir ve çok yaygın olarak bulunmaktadır. Ayrıca zirkon ZrO_2 'nin başlıca kaynağıdır (Abi 2009).

Çizelge 2.1 Zirkon ve zirkonya üretimi için hammaddeler (Abi 2009)

Kimyasal Analiz (Ağırlıkça, %)	Avustralya Zirkonu	Güney Afrika Fosfor	Baddeleyit Fosfor (Saflaştırılmış)
Zirkonya	66.90	96.00	>99.00
Silika	32.60	1.50	< 0.5
Titanyum Oksit	0.12	1.00	< 0.3
Demir Oksit	0.04	1.00	< 0.05
Alümina	0.43	–	–
Fosforik Anhidrit	0.007	0.20	<0.03

Zirkonyanın hammaddeleri, Avustralya, Güney Afrika ve Amerika'da çıkarılan zirkon ($ZrSiO_4$) ve baddelit ($\beta-ZrO_2$) mineralleridir. Zirkonyum terimi metalik elementi ifade ederken, zirkonya terimi ise seramik zirkonya-dioksit-seramik olan ZrO_2 'ya karşılık gelmektedir. Ortopetik olarak 1988'de kullanım alanı bulmaya başlamış ve sonra dental uygulamalara geçilmiştir (Rosentritt 2008).

Zirkonyanın dönüşüm toklaşması mekanizması kullanılarak yeni nesil malzemelerin geliştirilmektedir. Zirkonyanın oksijen seviye sensörü olarak kullanımı açısından yüksek sıcaklık fırınları ve motor teknolojisindeki yanma kontrolünde çeşitli pozitif katkılar sağlamaktadır. YSZ seramiklerin son zamanlarda termal bariyer kaplama olarak gaz türbin jet motorlarında kullanımı düşünülürken, magnezyum ve kalsiyum ile stabili zirkonyanın da içinde bulunduğu çeşitli kompozisyonlar üzerinde çalışılmaktadır (Chevalier 2009).

Zirkonya yüksek sıcaklık kararlılığına ve yüksek ergime sıcaklığına (2680 °C), düşük termal iletkenliğe (< 1W/mK), yüksek termal genleşmeye (> 10×10^{-6} 1/K), yüksek sertliğe (1200-1350 HV) ve iyi termal şok direncine ($\Delta T=400-500$ °C) sahiptir (Rosentritt 2008).

Saf zirkonya yalıtkan bir malzeme olup yüksek sıcaklığa ısıtıldığında allotropik değişimler gösterir ve kristal latisinde hata konsantrasyonu çok düşüktür. Oda sıcaklığında monoklinik yapıda bulunan zirkonya 1170 °C’de %5’lik bir hacimsel küçülme ile tetragonal yapıya dönüşür ve tetragonal yapıdan 2370 °C’ de kübik yapıya dönüşür. Kübik yapı, zirkonyanın ergime sıcaklığı olan 2680 °C’ye kadar kararlıdır (Aktaş 2008).

2.1.1 Zirkonya Seramiklerin Kullanım Alanları

Zirkonya dayanım, tokluk ve kimyasal inertlik gibi özelliklerinden dolayı günümüz ileri teknolojisinde geniş bir kullanım alanına sahip olmaktadır (Boyacıoğlu 2007). Otomotiv endüstrisinde, piston başları ve yüzeyleri gibi motor parçalarında zirkonya kullanılması, aşınma düşük olduğu için piston ömrünü uzatmaktadır. Motor bloğunun ve pistonun zirkonyadan yapılması % 25 mertebesinde yakıt tasarrufu sağlar ve ayrıca soğutma düzenine ihtiyaç kalmaz.

Çizelge.2.2 Zirkonyanın ticari olarak kullanım alanları (Boyacıoğlu 2007)

Kullanım Alanları
Refrakter malzeme olarak
Isıtıcı eleman olarak
İzolasyon malzemesi olarak
Abrasiv kesici aletlerin üretiminde
Ekstrüzyon kalıplarında ve aşınmaya dayanıklı makine parçalarında
Oksitlenmeye karşı ve termal bariyer amaçlı yapılan seramik kaplamalarda
Seramik filtre üretiminde
Yakıt hücrelerinde
Piezoelektrik, elektrooptik devrelerde ve kapasitörlerde
Katı elektrolit ve oksijen sensör imalinde
Dizel ve ısı motorlarında
Dental uygulamalarda

Çizelge 2.3 Zirkonya esaslı seramiklerin mikroyapısı üzerine farklı proses aşamalarının potansiyel etkileri (Volpato 2011)

Proses Aşaması	Mikroyapıdaki Potansiyel Etkisi
Başlangıç tozu	Yitriya içeriği ve dağılımı, katkıların varlığı (ikincil fazlara neden olur)
Deneme	Ham ürünlerin por dağılımı, ve bu nedenle nihai ürünlerin porozitesini etkiler
Sinterleme sıcaklığı ve süresi	Yoğunluk, partikül boyutu ve kübik fazın miktarını etkiler
Sinterleme sonrası soğutma hızı	Kalıcı gerilimler
Sıcak izostatik presleme	Yoğunluk, belirli mikroyapı, oksijen boşluğu konsantrasyonunun artışı, kalıcı gerilimler
Ağartma	Oksijen boşluklarının azalması, kalıcı gerilimlerdeki değişim
Aşındırma ve işleme	Yüzey pürüzlülüğü, kalıcı gerilimler, başlangıç monoklinik içeriği
Temizleme, sterilizasyon	Monoklinik fazın başlangıç miktarı

Gaz türbinlerinde, türbin kanatları zirkonya ile kaplanarak metal yüzeyinin fazla ısınmasına engel olunmakta ve motorun veriminde %6-12 gibi bir artış sağlanmaktadır. Su buharından yüksek sıcaklıkta elektroliz yöntemi ile hidrojen üretiminde zirkonya membran kullanılmaktadır.

Zirkonyadan yapılmış ısıtıcı elementler 2000 °C'ye kadar kullanılabilir. Tel çekme ve sıcak ekstrüzyon kalıplarında ve conta olarak valflerde kullanıldığı gibi ticari olarak zirkonya pompa imalinde de kullanılmaktadır (Boyacıoğlu 2007).

Zirkonyanın elektriksel özelliği nedeniyle bir başka kullanım alanı oksijen sensörleridir. Egzoz gazlarındaki çok az miktarda mevcut olan oksijenin kısmi basıncını ölçerek iyi bir yanma sağlanıp sağlanmadığının kontrolünde, ısı işlem fırınlarının atmosfer kontrolünde, ergimiş çelikteki oksijen miktarının tayininde zirkonya'dan üretilmiş oksijen sensörleri başarı ile kullanılmaktadır (Boyacıoğlu 2007).

2.1.2 Zirkonya Tozlarının Üretimi

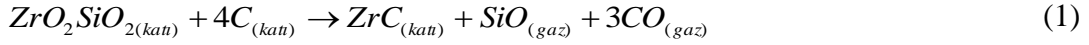
Zirkonya (ZrO_2) tozları, zirkon ($ZrO_2 \cdot SiO_2$)'dan üretilir. Zirkonya'yı, zirkondan üretebilmek için zirkonya ile silisi birbirinden ayırmak gerekir. Bunu yapabilmek için üç ayrı yöntem uygulanmaktadır (Boyacıoğlu 2007).

Bunlar;

- a) Klorlayıcı ve termal ayrışma yöntemi
- b) Alkali oksit ayrışması yöntemi
- c) Fluosilikat ergitme yöntemleridir.

2.1.2.1 Klorlayıcı ve Termal Ayrışma Yöntemi

Zirkon 1833 °C'de grafitle kaplı bir ark fırınında karbon ile reaksiyona sokulur. Uçucu SiO_2 1800 °C'de uzaklaştırılıp; 500 °C'de klor ile reaksiyonundan sonra $ZrCl_4$ elde edilir (Boyacıoğlu 2007).



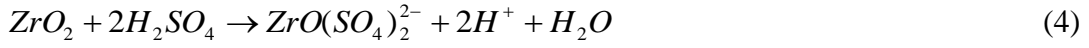
Bu reaksiyonlar 1200 °C'de zirkon ve karbon karışımının klorlanmasıyla tek kademede elde edilir (Boyacıoğlu 2007).

2.1.2.2 Alkali Oksit Ayrışması Yöntemi

Çok ince öğütülen zirkon kumu 550 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda eritilmiş NaOH karışımı hızlı bir şekilde reaksiyona sokulur (Kayış 2006).



Elde edilen kalıntıdaki, reaksiyona girmeyen NaOH ile Na_2SiO_3 su ile muamele edilerek çözülerek uzaklaştırılır. Bu işlem esnasında Na_2ZrO_3 de ZrO_2 'ye dönüşür. Su ile muamele işleminin ardından elde edilen kalıntı asit ile muamele yapılır (Boyacıoğlu 2007).



H₂SO₄ asit liçi ile elde edilen çözelti, bu kez de NH₃ ile liç edilerek Zr(OH)₄ çöktürülür ve sonrasında 850 °C’de kalsine edilip ZrO₂ elde edilir (Boyacıoğlu 2007).

2.1.2.3 Fluosilikat Ergitme Yöntemi

Bu proseste, zirkon 200 mesh’in altında öğütüldükten sonra KCl ile karıştırılır ve karışım 700 °C’de sinterlenmeye tabi tutulur (Kayış 2006).



Daha sonrasında 85-90 °C’de % 1’lik HCl ile muamele yapılır. K₂ ZrF₆ 50-60 °C’de saf su ile çözülür ve NH₃ ile Zr(OH)₄ çöktürülür. Ardından 850 °C’de kalsine edilerek ZrO₂ elde edilir (Boyacıoğlu 2007).

2.1.2.4 Zirkonya Tozlarının Yaş Kimya Yöntemiyle Hazırlanması

Sinterlemeyi ve homojenliği artırmak için seramik tozlarının yaş kimya yöntemi ile üretilmesi daha uygundur. Sinterlemede, toz boyutundan ziyade, yapıda bulunan topaklar yoğunlaştırmayı olumsuz şekilde etkilenmektedir. Topaklaşma toz hazırlamanın erken safhalarında oluşmakta ve kurutma, kalsinasyon gibi ısıl işlem prosesleri neticesinde durumlarını daha da pekiştirerek yapıda toz boyutundan daha küçük boyutlarda porozite oluşmasına sebep olmaktadır (Boyacıoğlu 2007). Zirkonya tozlarının yaş kimya yöntemiyle hazırlanması ile ilgili literatürde değişik yöntemler yer almaktadır (Çizelge.2.4).

Sıcak kerosen sentezinde %17 Y₂O₃ içeren zirkonya elde edilir. Zr(SiO₄)₂.4H₂O ile Y(NO₃)₃ kerosende emülsiyon haline getirilir, bu emülsiyon 170 °C’de sıcak kerosene ilave edilir, su ayrılır ve kurutulur. Sonrasında 600 °C’de O₂ ile kalsine edilir (Kayış 2006).

Sitrat sentezinde ise ZrOCl₂.8H₂O, HNO₃ içerisinde çözülür ve buna Y₂O₃ ilavesinden

sonra NH_3 ile çöktürölüp filtre edilir. Yeniden nitrik asit ve NH_3 ilavesi yapılır ve bu işlem sonunda sitrik asit ilave edilip karmaşık bir yapı elde edilir. Suyu uçurulan kalıntının $650\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilmesiyle zirkonya tozu elde edilmiş olur (Kayış 2006). Sol-jel tekniği ile üretim çok çeşitli şekillerde yapılabilmektedir. Yöntem kollodial süspansiyondan veya çözeltiden partiküllerin büyütülmesi esasına dayanmaktadır (Boyacıoğlu 2007).

Çizelge.2.4 Zirkonya tozlarının yaş kimyasal yöntemle hazırlanması ile ilgili literatürde yer alan değişik yöntemler (Boyacıoğlu 2007).

Yöntemler
Sıcak kerosen sentezi
Sitrat sentezi
Sol-jel mikro küre sentezi
Peroksit sentezi
Aseton-toluen sentezi
Alkoksit sentezi
Klorür sentezi

Kollodial süspansiyon metalik asitleri veya klorürleri ve metal alkoksitleri içerir. Bu yöntemle üretilen tozların boyutu 1-20 mikron mertebesindedir (Boyacıoğlu 2007).

Peroksit sentezinde $\text{Y}(\text{NO}_3)$ ve ZrOCl_2 çözeltisi hidrojen peroksit katılır. Daha sonra bu karışım amonyak çözeltisine ilave edilip pH 8,5-9,5 arasına getirilir. Çökelti filtre edilip $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilir (Kayış 2006).

Aseton-toluen sentezinde HNO_3 içerisindeki metal çözeltisi NH_3 ile çöktürölür. Asetonla çalkalanır ve toluenle yıkanır. Elde edilen ürün kurutulur ve öğütölür. Ardından $650\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilir (Kayış 2006).

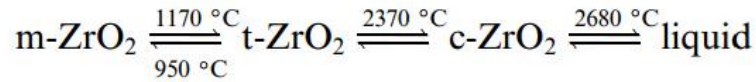
Sol-jel tekniğinde alkoksit sentezi daha genel bir uygulama şeklidir. Klorür sentezinde ise ZrCl_4 ve YCl_3 'den başlayarak çökeltme yöntemi ile jel oluşturulur. Aslında bu yöntem de alkoksit yönteminin diğeri bir şekli olup nihai ürünün $1180\text{ }^\circ\text{C}$ 'de

sinterlenmesiyle % 95 yoğunluk elde edilirken, 1220 °C’de sinterlenmesiyle de % 98 yoğunluk elde edilir (Kayış 2006).

2.1.3 ZrO₂’nın Kristal Yapısı ve Polimorfik Dönüşümleri

Zirkonya, monoklinik, tetragonal ve kübik fazlar olmak üzere üç iyi bilinen polimorfa sahiptir (Garvie 1970). Aynı zamanda yüksek basınçta ortorombik formunun bulunduğu da görülmüştür (Abi 2009).

Bulk zirkonyanın üç polimorfu düşünüldüğünde, 1170 °C’nin altına kadar monoklinik yapı faz kararlıdır ve bu sıcaklıktan sonra tetragonal faz dönüşümü meydana gelir. Bu faz 1170- 2370 °C arasında kararlıdır. 2370 °C’den 2680°C’deki ergime noktasına kadar kübik faz kararlı halde gözlenir (Zhang 2006). Kristallografik veriler Çizelge 2.5’de verilmiştir. (Abi 2009)



Çizelge 2.5 Zirkonyanın farklı polimorflarına ait latis parametreleri (Garvie 1970)

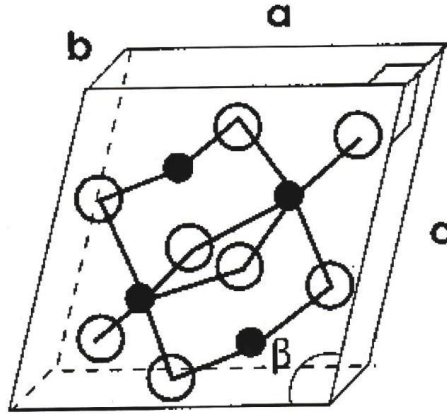
Kristal yapı	Latis parametresi, nm			Açı	Yoğunluk (g/cm ³)
	a	b	c		
Monoklinik	0.5156	0.5191	0.5304	98°9'	5.68
Tetragonal	0.5094	—	0.5177	90°	6.10
Kübik	0.5124	—	—	90°	6.09

Saf zirkonyanın X-ışınları kırınımı analizi ile farklı polimorfları belirlenebilirken, daha detaylı bir analiz ile monoklinik fazın kantitatif miktarları da bulunabilir (Evans et al. 1984). Bununla beraber, tetragonal ve kübik fazları belirlerken, ilgili fazların piklerinin üstüste çakışması nedeniyle problemler yaşanır. Böylesi problemler karşısında yüksek açılardaki (2θ = 74°-76°) karakteristik pikleri incelemek gerekir. Kantitatif analizi, düşük şiddetli yansımalar zorlaştırmasına rağmen kantitatif analiz mümkün olabilir (Abi 2009).

2.1.3.1 Monoklinik ZrO₂

Saf zirkonya oda sıcaklığı ve atmosferik basınçta monoklinik kristal yapı sergiler (Kelly and Denry 2008). Monoklinik ZrO₂ 1170 °C'nin altındaki sıcaklıklara kadar termodinamik olarak karardır. Birim hücre, çarpılmış kübik hücre olarak tanımlanabilirken, yapı kübik ve tetragonal fazlara göre daha komplekstir. Şekil.2.1'de monoklinik zirkonyanın kristal yapısı verilmiştir (Hoosain 2010). Zirkonyanın doğal formu baddeleyittir ve yaklaşık % 2 HfO₂ içerir. Fakat yapısı ve kimyasal özellikleri zirkonya ile o kadar benzerdir ki çok küçük bir etkisi vardır (Abi 2009).

Monoklinik yapıdaki her zirkonyum atomu değişen bağ uzunlukları ve O-Zr-O bağlarının aralığı ile yedi oksijen atomu ile komşudur. Oksijen atomları Zr atomları tabakası ile ayrılan iki paralel (100) düzlemlerinde düzenlenmiştir (Hoosain 2010).

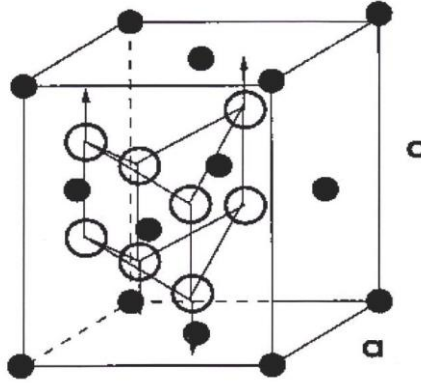


Şekil 2.1 Monoklinik zirkonya birim hücresi; siyah renkli küreler zirkonyum ve beyaz renkli küreler ise oksijen atomlarını göstermektedir (Hoosain 2010).

2.1.3.2 Tetragonal ZrO₂

1170 °C'den 2370 °C'ye kadar kararlı olan tetragonal faz iki önemli farklılık ile kübik yapıyı andırır (Şekil.2.2). Birincisi, c-ekseni boyunca hafifçe bir uzamaya karşılık gelen kristal latisteki çarpılmadır (Hoosain 2010). Tetragonal yapısında Zr⁴⁺ iyonu sekizli koordinasyona sahiptir, tekrar oksijen iyonlarının dört tanesinin düzleşmiş bir tetrahedron şeklinde 2.065°A mesafede ve 90° döndürülmüş uzamış tetrahedron

şeklinde 2.455°A mesafede bir distorsiyonu bulunur (Hoosain 2010).



Şekil 2.2 Tetragonal zirkonyanın birim hücresi. Siyah küreler Zr atomlarını, daha büyük beyaz küreler ise O atomlarını simgelemektedir (Hoosain 2010).

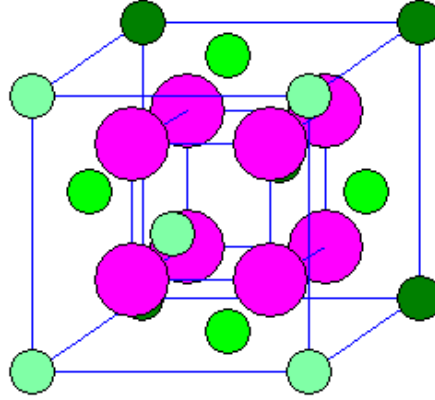
İkinci farklılık ise, c-ekseni boyunca sıralı O atomu sütunlarının yerdeğişiminin bulunmasıdır (Hoosain 2010).

Kolaylık açısından tetragonal yapının kafes sabitleri yüzey merkezli CaF_2 yapısı ile ilişki kurmak için sık sık hacim merkezli kafesten daha çok yüzey merkezli tetragonal simetri şeklinde tarif edilir (Abi 2009).

2.1.3.3 Kübik ZrO_2

Kübik zirkonya endüstriyel olarak etkileyici bir malzemedir. Yüksek sıcaklık iyonik iletkenliği nedeniyle, otomotiv sensörlerinde ve katı elektrolit yakıt hücrelerinde kullanılmaktadır. Ayrıca, kübik zirkonya doğal elmasın yerine mücevher uygulamalarında da yaygın olarak kullanılmaktadır (Tikhonovsky 2001).

Yaklaşık 2370°C'den ergime sıcaklığına kadar kararlı olan kübik faz, her bir Zr^{4+} iyonunun iki eşit tetrahedra ile sıralanmış oksijen iyonları ile sekizli simetriye sahip olduğu yüzey merkezli CaF_2 yapısındadır (Şekil 2.3) (Hoosain 2010). Kübik zirkonya özellikle Y_2O_3 ve CaO gibi oksitlerin ilavesi ile oda sıcaklığına doğru kararlılaştırılabilir (Tikhonovsky 2001).



Şekil 2.3 Kübik zirkonya yapısı. Yeşil küreler Zr, eflatun küreler O atomlarını simgelemektedir (Hoosain 2010).

2.1.4 Zirkonyanın Faz Dönüşümleri

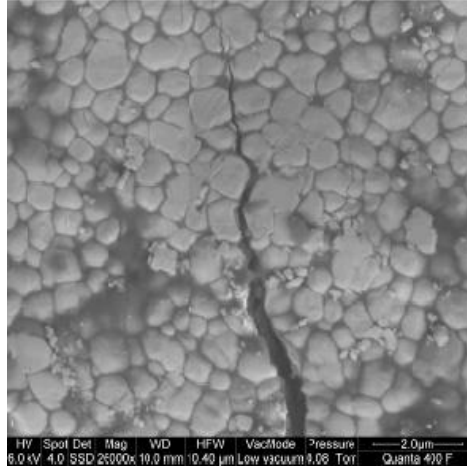
2.1.4.1 Monoklinik - Tetragonal Faz Dönüşümü

Bu dönüşüm ilk olarak, yüksek sıcaklık XRD'si kullanılarak keşfedilmiş ve meydana gelen dönüşümün mekanizmasını anlamak ve faz değişimiyle birlikte meydana gelen hacimsel değişimin önemi yüzünden malzemelerin toklaştırılması üzerine yapılan çalışmalara yoğunlaşmıştır. ZrO_2 'da tetragonal-monoklinik faz dönüşümü, difüzyonsuz martenzitik dönüşüm olarak tanımlanır (Rosentritt 2008).

Bu olay metalürjide belirli bir sıcaklık aralığındaki kütle transferi olmadan meydana gelen bir dönüşüm ile karakterize edilir. Dönüşüm $1174\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye termodinamik olarak tersinirdir ve atomik pozisyondaki değişim ısıtma ve soğutma döngüleri arasında termal histerisiz eğrisi sergiler. Martenzitik dönüşümün şiddeti, boyut, şekil ve ZrO_2 partiküllerinin lokasyonu (tane içi veya taneler arası), kararlılaştırıcı oksitin miktarı ve termal genişleme katsayısındaki farklılık gibi çok çeşitli parametrelerden etkilenir (Volpato et al. 2011).

$1174\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de gerçekleştiği ve tane boyutuna bağlı olarak, ince taneli zirkonyanın iri taneliye göre daha düşük sıcaklıkta dönüşüme uğradığı bildirilen bu dönüşüm,

kimyasal bileşiminde herhangi bir değişikliğe yol açmaz. Soğutma sırasında tetragonal fazdan monoklinik faza dönüşüm % 3-5'lik bir hacim artışı ile gerçekleşmektedir (Rosentritt 2008). Meydana gelen dönüşüm ses hızına yakın bir hızda meydana gelmektedir (Fischer et al. 2002). Saf zirkonyada, hacimsel değişim çatlamlara ve monolitik zirkonyanın parçalanmasına neden olur, çünkü malzemenin elastik sınırı ve akma dayanımı aşılar. Yitrium oksit, kalsiyum oksit veya magnezyum oksit, malzemedeki yüksek mukavemet ile sonuçlanan $t \rightarrow m$ dönüşümünün gecikmesine neden olur. Çatlak ilerlemesi (Şekil.2.4) esnasında teğetsel gerilim yaklaşık % 5'lik bir hacim artışıyla birlikte $t \rightarrow m$ 'den yerel faz dönüşümüne neden olmaktadır. Bu basınç çatlak ilerlemesinin yerel olarak durdurulmasına yardımcı olmaktadır. Bahsi geçen proses dönüşüm toklaştırması olarak adlandırılır ve çatlak ilerlemesine karşı direnç, çatlağın uzunluğu ile artar (Rosentritt 2008).



Şekil.2.4 Zirkonya yüzeyi: tane boyutu ve çatlak ilerlemesi (Rosentritt 2008).

$t\text{-ZrO}_2$ partikül boyutu ve partiküllerin sıkıştırıldığı matris en önemli faktörlerdir. ZrO_2 'da kritik bir $t\text{-ZrO}_2$ partikül boyutu bulunmaktadır. Kritik kristalit boyutu altında, tetragonal faz monoklinik faza göre daha kararlıdır ki, bu kritik partikül boyutu sıcaklığa bağlıdır (Kazemi et al. 2011).

2.1.4.2 Tetragonal - Kübik Faz Dönüşümü

Tetragonal-kübik faz dönüşümü 2370 °C civarında tetragonaldan kübik forma dönüşümdür. Bu dönüşüm Smith ve Clin tarafından belirlenmiştir. Tetragonal-kübik faz

dönüşümü düfzyonsuz veya martensitik bir dönüşümdür. Bu formun kristal yapısı, CaF_2 ile eş yapıda olup, diğer birçok oksitlerle (ThO_2 , HfO_2 ...) benzerlik göstermektedir. Bu benzerlik, katı çözünürlüğün olmayışı ve yüksek buhar basınçlarından dolayıdır (Kayış 2006).

2.1.5 Zirkonyada Dönüşüm Toklaşması

Garvie ve arkadaşları “seramik çelik” adıyla yayınlanan ve büyük yankı uyandıran çalışmalarında, zirkonyanın tetragonal-monoklinik faz dönüşümü sırasında görülen % 3–5’lik hacim artışının malzemenin dayanım ve tokluğunu arttırdığını ortaya koymuşlardır (Kayış 2006). Dayanım ve tokluk artışı çatlağın önünde gerilim alanı bulunması ile teşvik edilen yarı kararlı tetragonal partiküllerin tetragonal-monoklinik faz dönüşümü ile sağlanmaktadır (Abi 2009). Bu çalışmadan sonra olayın teorisini ve mekanizmasını belirlemek için birçok çalışma yapılmıştır (Kayış 2006). Tetragonal-monoklinik dönüşümünde meydana gelen hacim artışıyla ortaya çıkan toklaşma ile mekanik özelliklerin geliştirilmesi iki mekanizma ile açıklanmaktadır (Boyacıoğlu 2007). Bunlar;

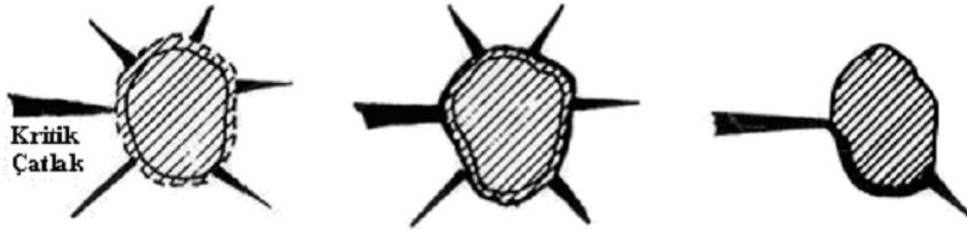
- a) Mikro çatlak oluşumu ve
- b) Gerilim güdümlü dönüşüm toklaşması mekanizmalarıdır.

2.1.5.1 Mikro Çatlak Oluşumu Yoluyla Dönüşüm Toklaşması

Malzeme içerisinde ilerleyen bir çatlağın ucunda bulunan mikro çatlaklar, çatlağın enerjisini soğurarak ve yayarak malzemenin tokluğunun artmasına neden olmaktadır. Seramik malzemelerin tokluğunu arttırmak amacıyla içinde mikro çatlaklar oluşturmanın yollarından biri belli bir tane büyüklüğünün altındaki zirkonyanın bu seramik malzemelere katılmasıdır (Boyacıoğlu 2007).

Seramik bir ana faz içerisinde (kübik zirkonya gibi) dağılmış halde bulunan zirkonya taneleri dönüşüm sıcaklığının altına soğutulduğunda % 3-5’lik bir hacim artışına uğrarlar. Dönüşüme uğrayan parçacıkların etrafında oluşan teğetsel gerilimler Şekil

2.5’de görüldüğü gibi zirkonya taneleri çevresinde mikro çatlakların oluşumuna neden olur. Meydana gelen bu mikro çatlaklar ilerleyen bir çatlağın enerjisini soğurarak ve yayarak çatlağın yön değiştirmesine ya da dallanmasına ve böylelikle seramik malzemenin tokluğunun artmasına sebep olurlar (Boyacıoğlu 2007).



Şekil 2.5 Tetragonal-Monoklinik faz dönüşümü sırasında mikro çatlak oluşumu ve ilerleyen bir çatlağın dallanması veya yön değiştirmesi (Boyacıoğlu 2007)

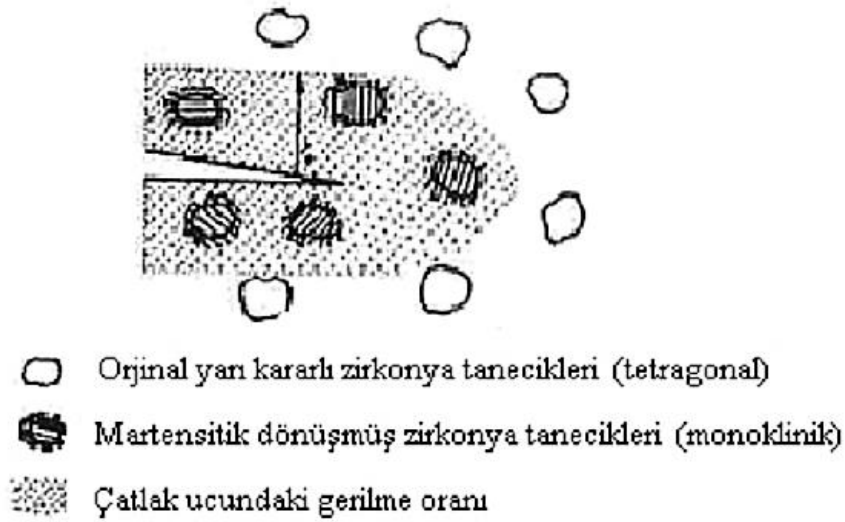
Bu olayın gerçekleşmesi için zirkonyanın tane boyutunun belli bir değerde olması gerekmektedir. Bu değerın altında ise dönüşüm olmayacak, üstünde ise ani dönüşüme uğrayacaktır. Zirkonyanın kritik tane büyüklüğü, ana fazın bileşimi, zirkonyanın bileşimi (kübik fazı kararlı hale getiren oksitler) gibi parametreler ile yakından ilgilidir. Ayrıca, maksimum tokluk elde etmek için zirkonyanın optimum bir miktarda olması da gerekmektedir (Kayış 2006).

2.1.5.2 Gerilim Gülümlü Dönüşüm Toklaşması

Zirkonya sinterleme sıcaklığından oda sıcaklığına soğurken 1170 °C civarında tetragonal-monoklinik faz dönüşümü gerçekleşmektedir. Zirkonya taneleri, eğer çok küçükse ($< 0,5 \mu\text{m}$) ya da ana fazdan gelen sınırlayıcı bir baskı taneler üzerinde mevcut ise zirkonya taneleri dönüşüme uğramadan yarı kararlı tetragonal fazda kalırlar. Tetragonal fazdaki bu yarı kararlı zirkonya tanelerinin monoklinik faza dönüşümü gerilim güdümlü dönüşüm olarak kabul edilmektedir. Eğer gerilim altında bir çatlak oluşturulursa, çatlak etrafında ve özellikle ucunda bir gerilim alanı oluşur (Boyacıoğlu 2007). Bu gerilimler yarı kararlı tetragonal zirkonya taneleri üzerinde ana faz tarafından uygulanan sınırlayıcı etkiyi kaldırırlar ve yeterince büyük bir değere ulaşırlarsa zirkonya tanesi üzerinde net bir çekme gerilimi oluşturarak monoklinik yapıya

dönüşümü sağlarlar. Bu esnada meydana gelen hacimce genişleme, ana basma gerilimi ile birlikte martensitik reaksiyona sebep olur. Bu olay çatlak içerisinde meydana geldiğinden, çatlakın seramik malzeme içerisinde ilerlemesini sağlamak için ilave enerji gerekmektedir, bu da malzemenin tokluğunun ve dayanımının artmasına neden olmaktadır (Kayış 2006).

Gerilim güdümlü dönüşümü için tetragonal zirkonyanın tane büyüklüğünün belli bir kritik değerde olması gerekmektedir. Tane büyüklüğü bu kritik altında ise dönüşüm gerçekleşmeyecek, üstünde ise hemen dönüşüme uğrayacaktır. Dönüşüm, zirkonyanın kritik tane büyüklüğü, zirkonyanın bileşimi (kübik fazı kararlı hale getiren oksitler gibi), matrisin uyguladığı baskı ile yakından ilgilidir (Boyacıoğlu 2007).



Şekil 2.6 Tetragonal-Monoklinik ZrO_2 martensitik dönüşümünün şematize edilmiş durumu (Boyacıoğlu 2007)

2.1.6 Zirkonyanın Kararlı Hale Getirilmesi

1170 °C'de saf ZrO_2 'da oluşan monoklinik-tetragonal dönüşüm seramikte hacim değişmesine sebep olmaktadır. Soğuma sırasında tetragonal yapıdan monoklinik yapıya geçiş sonucu meydana gelen % 3-5 oranındaki hacim büyümesi, seramik içinde iç gerilmelere ve çatlamalara sebep olmaktadır. Bu özellikler zirkonyanın saf olarak kullanımını engel teşkil etmektedir. Zirkonyanın ticari olarak üretilebilmesi için kararlı

hale getirilmesi gerekmektedir. Burada düşük sıcaklıklarda kübik ZrO_2 fazı kararlı hale getirilir. Kararlaştırıcı olarak ilave edilen oksitler (MgO , Y_2O_3 , CaO) tetragonal zirkonya çökeltilerinin mevcut olduğu kübik zirkonya yapısını kararlı yaparlar ve kararlaştırıcı oksitlerin ilavesiyle tetragonal-monoklinik faz dönüşümünün neden olduğu hacim artışı önemli oranda azaltılır (Boyacıoğlu 2007).

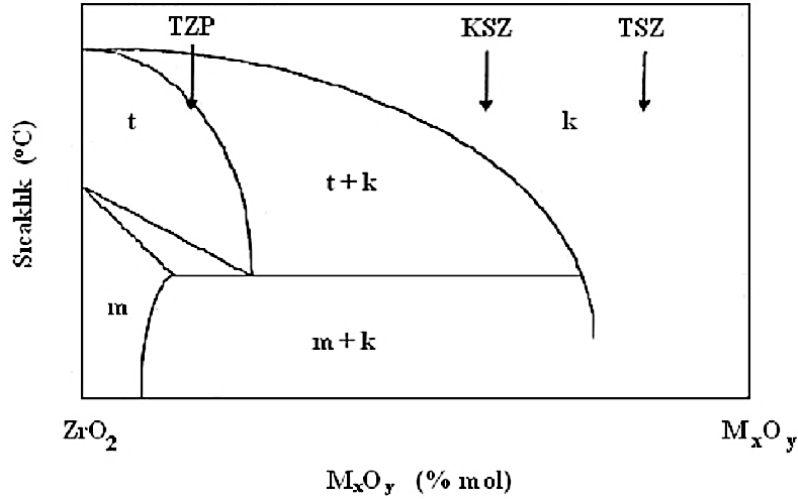
Zirkonyanın kararlı hale getirilmesinde sadece nadir toprak ve toprak alkali elementlerin oksitleri kullanılabilir. Çünkü ilave edilen oksitlerin uygun bir atomik yarıçap değerine sahip olması ve ZrO_2 ile katı çözelti oluşturması gerekir. Bütün nadir toprak elementlerinin oksitleri ZrO_2 ile katı çözelti oluşturabilmektedir. Zr^{4+} iyonu ile 8'li bir koordinasyona sahip olan, iyonik yarıçapları Zr^{4+} iyonunkinden % 40 kadar küçük veya büyük olan iyonlar, zirkonyayı kararlı hale getirmektedir (Kayış 2006).

ZrO_2 'ya yaygın olarak ilave edilen bazı maddelerin iyonik yarıçap değerleri Çizelge 2.6'da verilmiştir. Zirkonyada mevcut olan HfO_2 malzeme özelliklerini değiştirmemektedir. İyonik yarıçapı Zr^{4+} iyonun yarıçap değerinden % 40'dan fazla olan Sr^{2+} gibi malzemeler, Zr^{4+} ile katı çözelti oluşturamazlar ve mikro yapıda tane sınırı fazı olarak yer alırlar. Zirkonyayı kararlı hale getirmede, nadir toprak elementlerinin oksitlerinin zirkonyaya büyük miktarlarda katılmaları gerektiği için ekonomik açıdan pek tercih edilmezler. Kararlı hale getirme işlemi esnasında Zr atomları ile kararlaştırıcı atomlar yer değiştirmektedir (Boyacıoğlu 2007).

Kararlaştırıcı iyonları Zr iyonlarından daha küçük yüke sahip olduklarından, oksijen iyonu örgüsünde boşluklar oluşmaktadır. Oksijen iyonları yüksek sıcaklıklarda bu boşluklara sıçrayabilmekte ve yeni boşluklar oluşturabilmektedir. Oluşan bu boşluklar ile oksijen iyonu ileten katı bir elektrolit meydana gelmekte ve bu sayede oksijen konsantrasyonu ölçülebilmektedir (Boyacıoğlu 2007).

Kübik zirkonya fazını kararlı hale getirmek için kullanılan oksitler, ZrO_2 'daki faz dönüşüm sıcaklıklarında düşürücü bir etkiye neden olurlar. Şekil 2.7'de örnek bir ZrO_2 -stabilleştirici oksit faz diyagramı verilmiştir. Kararlaştırıcı oksit ilave edildikçe, t- ZrO_2 ve m- ZrO_2 fazları için katı çözelti bölgeleri oluşur ve ötektoid sıcaklık düşer.

Kararlaştırıcı oksit miktarı daha fazla arttırıldığında ise, kübik zirkonya katı çözelti fazı oluşur ve bu faz oda sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda dahi kararlıdır. Aşağıda verilen faz diyagramından (Şekil 2.7)görüldüğü üzere, tamamen kararlı hale getirilmiş (stabilize edilmiş) zirkonya polikristali (TZP) başta olmak üzere, üç adet alaşımlı ZrO₂ seramiği mevcuttur (Boyacıoğlu 2007).



Şekil 2.7 Üç farklı mikroyapıya sahip ZrO₂ alaşımının üretim şekillerini gösteren şematik bir ZrO₂- metal oksit ikili faz denge diyagramı (Boyacıoğlu 2007)

Çizelge 2.6 ZrO₂'ya yapılan bazı ilavelerin katyon iyon yarıçapları (Boyacıoğlu 2007)

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

2.1.6.1 Kısmen Stabilize Zirkonya (KSZ)

İlk olarak 1929 yılında Ruff ve arkadaşları ısıt işlemler sonucu oluşan kübik yapının oda sıcaklığında da stabil olarak kalması için CaO ilavesi yapmışlardır. İlerleyen senelerde zirkonya yapının içine CaO, MgO ve Y₂O₃ gibi ısıt işlemler sırasında faz değişimine uğramayan kübik yapıda bazı oksitlerin ilavesi ile zirkonyanın mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır (Bultan 2010).

Kısmen stabilize zirkonya mikroyapıları özel bir sinterlenme programı gerektirmektedir. Öncelikle, seramik homojen kübik bölgesinde yüksek bir sıcaklıkta (>1700 °C) sinterlenir ve daha sonra hızlı bir şekilde soğutulur. Ötektoid üstü sıcaklıklarda kübik-tetragonal ikili faz bölgesinde kontrollü bir yaşlandırma ısıt işlemi uygulanır. Stabilleştirici oksitler, monoklinik-tetragonal ve tetragonal-kübik geçiş sıcaklıklarının düşmesine neden olurlar. KSZ'nin üretilmesi için; stabilleştirici oksitin, tamamen stabil hale getirmek için gerek duyulan miktardan daha az bir konsantrasyona sahip olması ve uygun bir sıcaklık ve zaman koşulunda kübik zirkonyanın yaşlandırma ısıt işlemine tabi tutulmasını gerektirmektedir (Boyacıoğlu 2007).

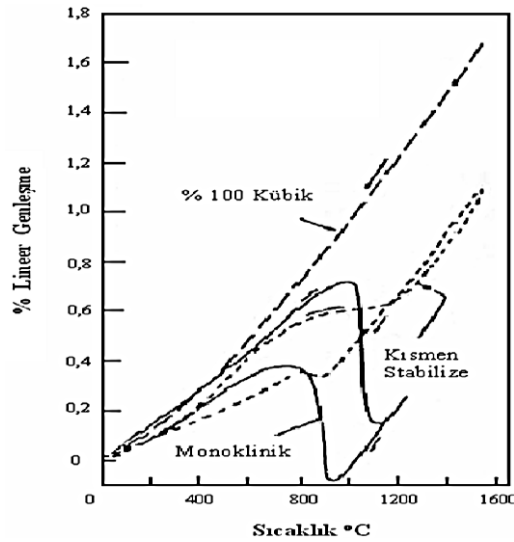
Kısmen stabil hale getirilmiş zirkonya seramiğinin korozyon, ısıt değişim, dayanıklılık ve aşınma dirençleri yüksek olmasına rağmen ısıt genleşme ve ısıt iletkenlik özelliği düşüktür. Ayrıca elektrik iletkenliği de zayıftır. Çizelge 2.7'de üç farklı KSZ'ya ait mekanik özellikler verilmiştir (Boyacıoğlu 2007).

Çizelge 2.7 Üç farklı KSZ'ya ait mekanik özellikler (Boyacıoğlu 2007)

Özellik	Mg-KSZ	Ca-KSZ	Y-KSZ
Stabilleştirici oksit (ağ.%)	2,5 - 3,6	3 - 4,5	5 - 10
Sertlik (GPa)	10 - 14	14 - 17	8 - 12
Young Modülü (GPa)	170 - 210	200 - 220	180 - 220
Eğme Mukavemeti (MPa)	440 - 720	400 - 650	650 - 1000
Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2})	6 - 20	6 - 12	6 - 8

Kararlaştırıcı oksitler, monoklinik-tetragonal ve tetragonal-kübik dönüşüm sıcaklıklarını düşürmekle beraber iki fazlı bir malzemenin lineer termal genişleme katsayısının da azalmasına sebep olurlar (Şekil 2.8) (Boyacıoğlu 2007).

Kısmen kararlı zirkonyanın saf zirkonya ve tamamen kararlı zirkonyadan daha düşük lineer termal genişleme katsayısına sahip olması, kübik (kararlı) ve monoklinik (saf) zirkonyadan daha iyi bir termal şok direncine sahip olmasına neden olur (Boyacıoğlu 2007).



Şekil 2.8 Monoklinik, kısmen kararlı ve tamamen kararlı zirkonyanın lineer termal genişlemesi (Boyacıoğlu 2007)

2.1.6.2 Tamamen Stabilize Zirkonya (TSZ)

Tamamen stabilize zirkonyalar, ön alaşımlı tozların veya toz karışımların homojen kübik bölgesinde sinterlenme süresince homojenleştirilip soğutulmasıyla üretilir. Ayrıca TSZ tipi malzemeler, zirkonyaya toprak alkali oksitlerin ilave edilmesiyle de üretilir. TSZ malzemelerin mikroyapısı iri kübik zirkonyadan meydana gelir. Sinterleme sıcaklığı, kübik faz alanında olduğu için oldukça yüksektir. 10-150 µm arasında iri taneler 1600-1800 °C'deki yüksek sıcaklıklarda oluşur. Kübik yapılu ZrO₂ seramikler; ergimiş metallerin PO₂ ölçümünde ve katalitik konverterlerde oksijen iyon iletkeni olarak kullanılmaktadır. Tamamen stabilize zirkonya seramikler darbelere karşı çok hassastırlar ve ayrıca dayanıklılığı ile ısıl değişim dayanımı zayıftır (Boyacıoğlu 2007).

2.1.6.3 Tetragonal Zirkonya Polikristalleri (TZP)

Tetragonal zirkonya polikristal esaslı malzemelerin mikroyapısına bakıldığında ince boyutlu tetragonal tanelerden meydana geldiği anlaşılmaktadır. Oda sıcaklığına kadar yarı kararlıdır tetragonal faz TZP malzemelere yüksek tokluk verir ve metalografik işlemler boyunca kırılmalara karşı malzemeye direnç sağlar. Çizelge 2.8'de TZP'nin özellikleri verilmiştir ve bu çeşit malzemelerin üretiminde dengeleyici olarak genellikle Y_2O_3 kullanılır (Boyacıoğlu 2007).

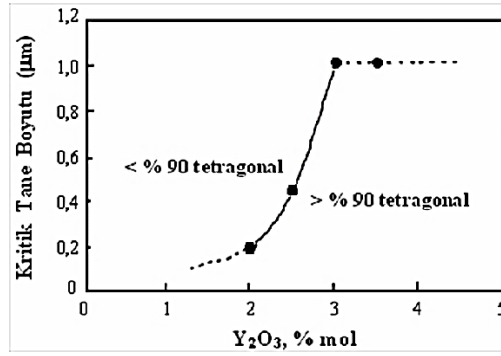
Çizelge 2.8 TZP'nin özellikleri (Boyacıoğlu 2007)

Renk	Beyaz
Ergime Noktası	2720 °C
Kütle Yoğunluğu	6,05 g /cm ³
Termal İletkenlik	0,007 cal / cm.sn °C
Termal Genleşme Katsayısı	100 °C $8,3 \times 10^{-6} / ^\circ C$, 800 °C $10,5 \times 10^{-6} / ^\circ C$
Termal Şok Direnci	360 $\Delta T^\circ C$

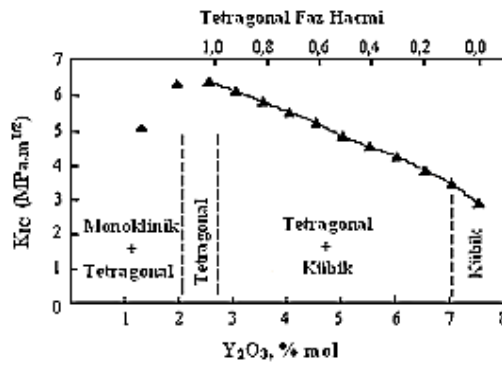
ZrO₂-Y₂O₃ sisteminde oda sıcaklığında yalnızca tetragonal fazı içeren seramikleri de elde etmek mümkündür. Bunlar ince yapıları ile karakterize edilen tetragonal zirkonya polikristalleri olarak isimlendirilir. % 2-3 Y₂O₃ içeren TZP malzemeleri, yaklaşık 100 nm boyutlu tetragonal taneler içermektedir. Oda sıcaklığında t-faz oranı tanelerin boyutuna, yitriya içeriğine ve matris tarafından uygulanan baskıya bağlıdır. TZP seramiklerinin mekanik özellikleri bazı parametrelere bağlıdır. Yitriya içeriğine bağlı olarak bir kritik tane boyutu oluşur (Şekil 2.9) ve bunun üzerinde taneler kendiliğinden monokliniğe dönüşür (t m). Bu dönüşüm çok ince taneli yapı ile engellenebilir. Yitriya içeriğinin % 3'ün üzerine artışı ile tetragonal fazın yanında kübik faz da yer almaktadır ve kırılma tokluğu tetragonal fazın azalması ile azalan dönüşüm toklaşmasının bir sonucu olarak azalmaktadır (Şekil 2.10). TZP parçalardan beklenen performans, yapının çalışma süresince göstereceği kararlılığına bağlıdır. TZP malzemelerin mekanik özelliklerindeki bozulma 'yaşlanma' olarak da bilinir ve yarı kararlı tetragonal fazın kendiliğinden monoklinik faza dönüşümü ile ortaya çıkar. Bu davranış 200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda su buharının varlığında gelişir. TZP malzemelerde görülen

yaşlanmanın temel özellikleri şöyle sıralanabilir;

- Kritik sıcaklık aralığı 200 - 300 °C'dir.
- Yaşlanmanın etkileri mukavemet, tokluk ve yoğunlukta azalma, monoklinik faz içeriğinde ise görülen artıştır.
- Mekanik özelliklerin bozulması, t-m dönüşümünden kaynaklanır ve bunun sonucu olarak mikro ve makro çatlaklar gelişir.
- T-m dönüşüm yüzeyde başlar ve kitlesel malzemenin içine doğru ilerler.
- Tane boyutundaki azalma ve/veya stabilize oksit miktarındaki artış dönüşüm hızını azaltır.
- T-m dönüşüm, su ya da buhar ortamında hızlanır (Boyacıoğlu 2007).



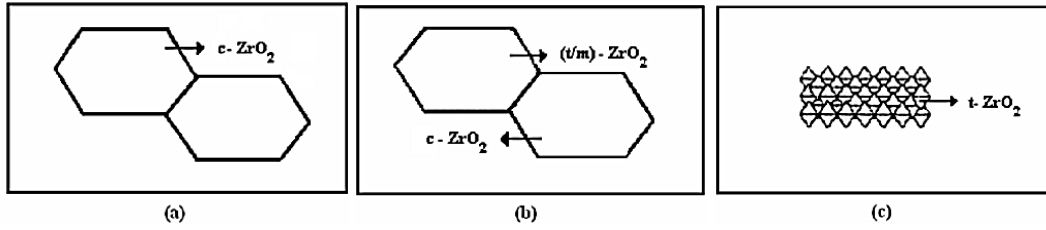
Şekil 2.9 Y₂O₃ içeriğine bağlı olarak tetragonal zirkonya kritik tane boyutu (Boyacıoğlu 2007)



Şekil 2.10 Y₂O₃ içeriğine bağlı olarak kırılma tokluğu (Boyacıoğlu 2007)

TZP malzemelerde görülen kendiliğinden oluşan t-m faz dönüşümü zirkonyum hidroksit ya da yitriyum hidroksit oluşumundan kaynaklanmaktadır (Boyacıoğlu 2007).

t-ZrO₂ tanelerinden meydana gelen mikroyapı, TSZ ve KSZ'ya göre daha düşük sıcaklıklarda sinterlenir. Kompozisyon, difüzyon oranının yavaş olmasından dolayı değişmez ve tetragonal faz oda sıcaklığına kadar yarı kararlı bir şekilde kalır. TZP, Mg-KSZ'ya göre iki önemli avantaja sahiptir. Bunlardan biri sinterleme sıcaklığının düşük olması (1400-1500 °C gibi) ve dolayısıyla çok ince taneli ve yüksek mukavemetli seramiklerin üretiminin mümkün olması ve ikinci olarak da ötektoid sıcaklığının (Y₂O₃-TZP; 500 °C) çok düşük olmasıdır. Şekil 2.11'de ZrO₂ alaşımlarına ait mikro yapılar şematik olarak gösterilmiştir. Çizelge 2.9'da Mg-KSZ, Y-KSZ ve Y-TZP'nin fiziksel özellikleri verilmiştir (Boyacıoğlu 2007).



Şekil 2.11 ZrO₂ alaşımlarına ait mikro yapıların şematik olarak gösterilişi
a) TSZ tipi, b) KSZ tipi, c) TZP tipi (Boyacıoğlu 2007)

Çizelge 2.9 Mg-KSZ, Y-KSZ ve Y-TZP'nin fiziksel özellikleri (Boyacıoğlu 2007)

Özellikler	Mg-PSZ	Y-PSZ	Y-TZP
Kütle Yoğunluğu (g / cm ³)	5,9	6,05	6,1
Termal Genleşme Katsayısı (x 10 ⁻⁶)	6,8	10,23	10,6
Termal İletkenlik (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	1-2	1-2	1-2

2.1.7 Tetragonal Zirkonya Polikristal Seramiklerinde Tane Boyutu Etkileri

Y-TZP seramiklerinin mekanik özellikleri tane boyutuna önemli derecede bağlıdır. Kritik bir tane boyutu üzerinde Y-TZP daha az kararlı ve t-m kendiliğinden dönüşümüne daha hassastır. Oysaki 1µm'dan küçük tane boyutları daha düşük dönüşüm hızları ile ilişkilidir. Sonuç olarak, sinterleme şartları hem kararlılık hem de tane

boyutunun gösterdiği gibi nihai ürünün mekanik özellikleri üzerinde önemli etkiye sahiptir. Yüksek sinterleme sıcaklıkları ve uzun sinterleme süreleri daha büyük tanelere neden olmaktadır. Ek olarak, tozun tane boyutundaki azalma seramik malzemenin sinterlenme davranışını etkilemektedir. Örnek olarak, nanokristal zirkonya mikrokristal zirkonyadan daha düşük olan 400-500 °C civarında sinterlenebilmektedir (Hoosain 2010).

Ultra ince ve nanokristal seramiklerin sinterlenmesi belirli özel durumlar sergiler. Taneciklerin yüksek yüzey alanı sinterlenme için yüksek itici güç sağlar. Difüzyon mesafelerinin azalması nedeniyle, sinterlenme hızı artış seriler. Ancak, nanokristal partiküller düşük sıcaklıklarda bile tane büyümesi gösterir (Hoosain 2010).

Wang ve ark. 3-nokta eğme mukavemeti ve Vickers kırılma tokluğu üzerinde tane boyutunun etkisini çalışmışlardır. İlk başta, 3Y-TZP için kırılma mukavemeti, 0.9 µm tane boyutunda 650 MPa'dan 1,4 µm tane boyutunda 1000 MPa'a kadar lineer bir artış gözlemlenmiştir. Ancak bu durum 1,8 µm tane boyutu için 750 MPa'a düşüşle devam etmiştir. Basu ve ark. indentasyon tokluğunun, kritik bir tane boyutu aşılıncaya kadar artan tane boyutu ile arttığını göstermişlerdir (Basu 2004).

Birçok araştırmacı fiziksel ve mekanik özellikler üzerinde bu etkiyi incelemişlerdir. Şekil.2.9 kararlılaştırıcı oksit içeriğinin kritik tane boyutunu nasıl etkilediğini göstermektedir. Yüksek tetragonal içeriklere % 2'nin altındaki Y₂O₃ miktarlarında ulaşılammakta ve kritik tane boyutu %2 ve %3 Y₂O₃ aralığında keskin bir şekilde artmaktadır (Hoosain 2010).

2.1.7.1 Tane Büyümesi ve Mekanizmalar

Nanokristal oksit tozların basınçsız sinterleme ve yoğunlaştırılmasında sıkça tane büyümesi ile beraber gözlenir ve malzeme nanokristal karakterini kaybeder. Geleneksel zirkonya seramiklerinde, alaşımlama oksitinin tipi ve kompozisyonu hem tane boyutu hem de tetragonal fazın kararlılığı üzerinde önemli etkilere sahiptir. Bu bakışla, tetravalent katyon dopantlar gibi aşırı büyük trivalent katkıları monoklinik simetriye

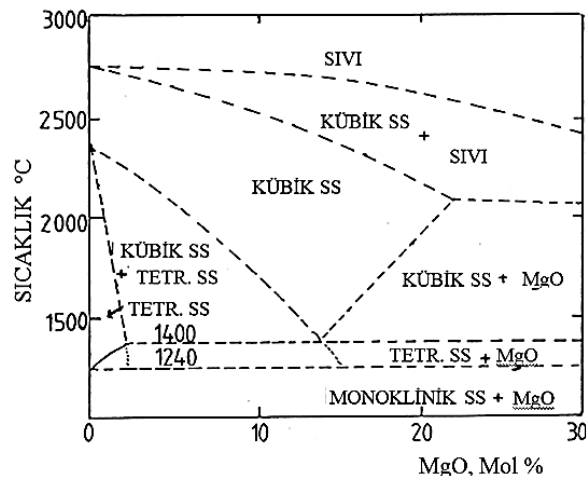
dönüşmeye karşı tetragonal fazı kararlılaştırıcı olduğu bulunmuştur. Divalent ve trivalent katyon katkıların Y-TZP’de tane büyümesini bastırırken, tetravalent ve pentavalent katyonlar ya geliştirmiş veya değiştirmemiştir (Hwang 1990). Ancak, sinterleme esnasında mikroyapısal gelişim katkının çözünürlüğüne, prekürsör toz karakteristiklerine ve sinterleme şartlarına da bağlıdır. Sinterlenmiş seramiğin nanokristal karakterini korumak için, tane büyümesi ya ikincil faz partiküllerinin katılmasıyla veya katı çözelti alaşımlamasıyla kısıtlanmalıdır (Chaim 1997).

2.1.8 Zirkonyanın Diğer Oksit Sistemleri ile Yaptığı İkili Faz Diyagramları

Zirkonyanın diğer oksit sistemleri ile olan faz diyagramlarının kavranması, onun bir mühendislik seramiği olarak uygulanmasına temel teşkil eder. En önemlileri, atomik yarıçaplarından dolayı kübik florit fazı stabilize etmeye eğilimli olan, zirkonya içerisinde önemli ölçüde çözünen oksitlerdir. MgO, CaO, Y₂O₃ ve diğer nadir oksitler bu kategoriye girer ve sonuç olarak iyi bir şekilde incelenmelidir (Abi 2009).

2.1.8.1 ZrO₂-MgO Faz Diyagramı

Araştırmacı tarafından birçok defalarca incelenmiş bir sistemdir ve faz diyagramları çok büyük farklılıklar göstermektedir. İyi kristalize olmuş saf oksit reaktifler ve X-ışınları kafes parametresi ölçümleri kullanılarak yapılan bir çalışmayla denge diyagramı elde edilmiştir (Şekil 2.12) (Abi 2009).



Şekil 2.12 ZrO₂-MgO faz diyagramının ZrO₂'ca zengin kesiti (Abi 2009)

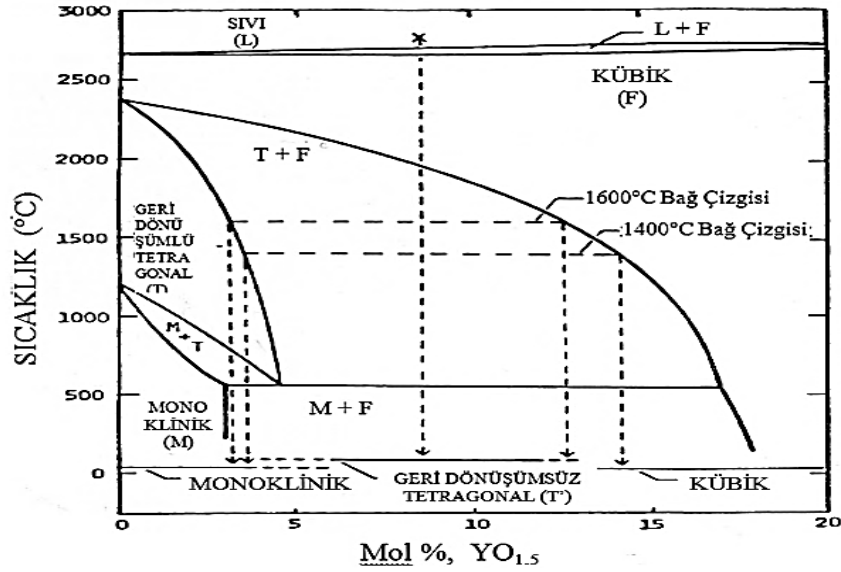
Diyagrama göre MgO'in monoklinik zirkonya içerisinde tetragonal zirkonya dönüşüm sıcaklığına kadar çok az ya da neredeyse hiç çözünürlüğü yoktur. Sıcaklıkla birlikte MgO'in tetragonal zirkonya içerisinde çözünürlüğü yavaşça artar, fakat 1300 °C'de hala % 1'den daha azdır. 1400 °C'nin üzerinde % 13 mol MgO ile bir ötektoid bileşim ile kübik katı eriyik kararlı hale gelir. Sonrasında bu bileşimde homojen bir florit yapılı katı eriyik 1400 °C'nin üzerinde oluşur, sıcaklık ile birlikte bileşim çeşidi önemli ölçüde değişir (Abi 2009).

Teknolojik öneme sahip bir özellik de kübik katı eriyik ve tetragonal katı eriyik fazı alanıdır. Tamamen kübik katı eriyik bölgesi ısıtma sırasında % 6-8.5 mol MgO arasında bileşim için homojen bir katı eriyik ile sonuçlanır. Eğer bu malzeme kübik katı eriyik+tetragonal katı eriyik faz bölgesine soğutulursa tetragonal katı eriyik lensleri veya yassılaştırmış küreleri çekirdeklenir ve büyür. Oda sıcaklığına soğutularak, tane boyutuna bağlı olarak tetragonal katı eriyik hacim değişimine sebep olan ve mekanik özellikleri oldukça fazla etkileyen bir proses ile monoklinik zirkonyaya dönüşme kabiliyetine sahiptir. Bu proses kısmen stabilize zirkonya (KSZ) uygulamasının temelini oluşturur (Abi 2009).

1400 °C'nin altında ve tekrar 1240 °C'nin altında bileşeni oluşturan oksitlerin içerisinde kübik katı çözeltinin dekompozisyonu ZrO₂-MgO sisteminin diğer bir önemli özelliğidir. Bu durum oluşurken, MgO taneler arası boşluklara ve tane sınırları boyunca çökeltme eğilimindedir. Bu durumun seramiklerin mekanik özelliklerini onların 1000-1400 °C'ler arasındaki uygulamalar için kullanımını uygunsuz hale getirerek düşürdüğüne inanılır. Daha yeni yapılan çalışmalarda bunun tersi düşünülmektedir ve % 6,8-7,9 mol bileşimler için 1100 °C'de sürdürülen yaşlandırmanın böyle bir dekompozisyona neden olmadığı ve termal şok dayanımı, mukavemeti yüksek seramikler geliştirdiğini ileri sürmektedir (Hannink 1983). δ fazı olarak bahsedilen yarı kararlı ara bir bileşen olan Mg₂Zr₅O₁₂ oluşumuna bu ısı muamelesi sebep olur. Rombohedral simetrik bir β Mg₂Zr₅O₁₂ yapısı da bildirilmektedir. Bu yapı, tetragonal çökeltiler arasında dekompoze olmuş kübik bölgelerde bulunan dengede olmayan faz olarak göz önüne alınır. Böyle karmaşık fazların oluşumu ötektoid altı yaşlandırma ile Mg-KSZ'nin mekanik ve termal şok özelliklerini geliştirmek için ticari olarak kullanılmaktadır (Abi 2009).

2.1.8.2 ZrO₂-Y₂O₃ Faz Diyagramı

Diğer ikili sistemlerde de olduğu gibi, ilk çalışmalar tutarsız sonuçlar vermiştir ve şimdilerde ise en güvenilir faz diyagramının Scott'un olduğu düşünülmektedir. Bu diyagram Şekil 2.13'de gösterilmiştir ve özellikle en çok ilgilenilen düşük yitriya bölgesi daha detaylı olarak gösterilmiştir (Abi 2009).



Şekil 2.13 ZrO₂-Y₂O₃ faz diyagramının düşük yitriya bölümü (Abi 2009)

ZrO₂-Y₂O₃ faz diyagramının en önemli özelliği yitriya içeriğinin yükselmesi ile tetragonal monoklinik dönüşüm sıcaklığının düşmesidir ki, bu olgu MgO veya CaO ilaveleri ile oluşmamaktadır. Şu da bilinmelidir ki, HfO₂ ilavesi dönüşüm sıcaklığını yükseltmektedir. Bu özellik, hem kısmen stabilize zirkonya hem de iki fazlı heterojen sistemler olarak üretilmiş toklaştırılmış seramiklerin kullanımı ve dizaynında, herhangi bir uygulama için en yüksek sıcaklık limitinin monoklinik tetragonal dönüşüm sıcaklığı ile belirlenmesinden dolayı önemlidir (Abi 2009).

Sıcaklıktaki artış ile monoklinik faz bölgesinin üzerinde, tetragonal 'dönüşebilir' alana varılmadan önce dar bir monoklinik+tetragonal bölgesi ile karşılaşılır. Dönüşebilen tetragonal katı eriyik örneğin soğutmada monoklinik yapıya dönüşecek olan bir faz, %0-5 mol Y₂O₃ bileşim aralığında bulunur. Daha yüksek oranda yitriya içeren

bileşimler için ‘dönüşümü olmayan’ tetragonal ve kübik katı eriyikler bulunur. Son olarak, yitriya içeriğinin daha da yükseltilmesi ile oda sıcaklığından erime noktasına kadar kararlı homojen kübik katı eriyik elde edilir. Tetragonal ve dönüşmeyen tetragonal (t') fazlarının özellikleri ve bileşimi ve bu fazların kübik fazdan dönüşümü detaylı bir şekilde Anderson ve arkadaşları tarafından tartışılmıştır (Abi 2009).

Dönüşebilen tetragonal faz bölgesi ile tetragonal+kübik faz bölgesini ayıran çizginin eğimi çok önemlidir. Karışık bir bileşime sahip bir malzeme 1300-1650°C arasında yükselen sıcaklıklarda sinterlendiğinde lever kuralına göre sinterleme sıcaklığı ile birlikte kübik fazın miktarı yükselir. Buna ilave olarak örneğin hiç kübik faz içermeyen % 100 tetragonal faz içeren bir yapı istendiğinde herhangi bir sıcaklık için sıcaklık ile değişen sadece bir bileşim vardır. Genel olarak bu alaşım sistemlerinde üretilen tetragonal zirkonya seramikleri birçok nedenden dolayı çok fazla stabilize edilir (Abi 2009).

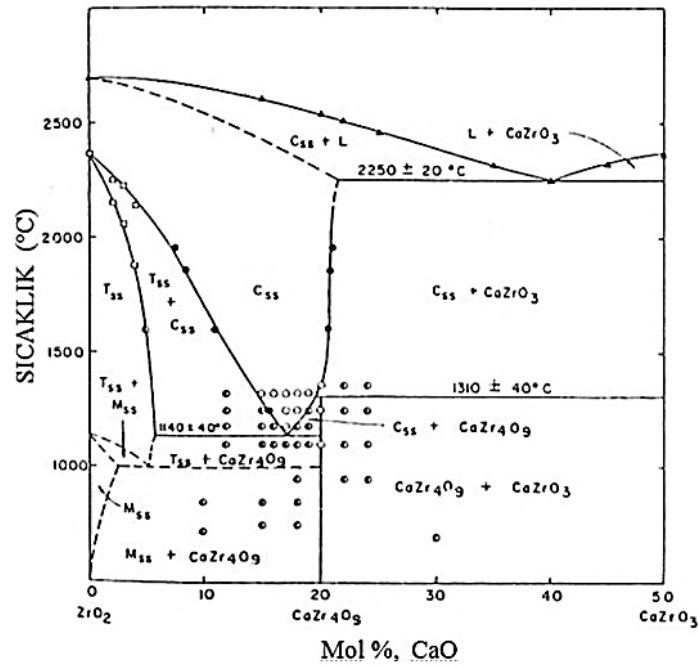
% 3 mol Y_2O_3 seramikleri aniden monoklinik faza dönüşümün mekanik özelliklerde kötüleşmeye sebep olacağına kimyasal homojenite nedeni ile alt stabilizasyona karşı garanti sağlar. Fazla stabilizasyon aynı zamanda yaklaşık 200 °C’de su içeren atmosferde zorlamalar uzaklaştırıldığı zaman daha büyük kritik tane boyutunun yarı kararlı olarak kalmasına izin verir. Malzemenin yüksek sıcaklık akışkan ortamlara hassasiyeti endişe sebebidir ve ZrO_2 - CeO_2 alaşım sistemlerinin geliştirilmesine sebep olmuştur (Abi 2009).

2.1.8.3 ZrO_2 -CaO Faz Diyagramı

Kalsiyum oksit, en yaygın oksitlerden bir tanesidir ve ZrO_2 ile katı eriyik oluşturması için kullanılır. En yeni faz diyagramı olan Şekil 2.14 2000 °C’de daha evvel bildirilenden daha geniş bir florit faz bölgesi göstermektedir. Oda sıcaklığının altında kararlı olduğu düşünülen bu kübik fazın şu anda yaklaşık 1220 °C’nin altında dekompozisyona uğrayacağı bilinmektedir (Abi 2009).

İlgi odağı olan üç ana bölge vardır. Yaklaşık % 6 mol CaO’ya kadar 2000 °C’nin

altında tetragonal katı eriyik karardır ki bu soğutulduğunda tetragonal katı eriyik+monoklinik katı eriyik olan iki fazlı bölgeye geçer. Daha fazla soğutma monoklinik katı eriyik+CaZr₄O₉ oluşumu ile sonuçlanır. Bu son reaksiyon sadece çok uzun süreler aşıldıktan sonra meydana gelir. % 6 mol CaO'nun üzerinde % 17 mol CaO oranına kadar ve 1140 °C üzerinde tetragonal katı eriyik+kübik katı eriyikten oluşan iki fazlı bölge bulunur. Bu faz bölgesinde bulunan malzemeler kısmen stabilize zirkonya olarak bilinir. Hızlı soğutmada tetragonal katı eriyik yarı kararlı bir kübik katı eriyik matris içerisinde monoklinik katı eriyiğe dönüşür. 1140 °C'nin altına yavaş soğutma 1000 °C'nin üzerinde ötektoid reaksiyonun dekompozisyon ürünü ile birlikte tetragonal katı eriyik oluşumu ile sonuçlanır. 1000 °C'nin altına daha fazla soğutma tetragonal katı eriyiğin monoklinik katı eriyiğe martensitik dönüşümüne sebep olur (Abi 2009).



Şekil 2.14 ZrO₂-CaO sistemine ait faz diyagramı (Abi 2009).

Benzer reaksiyon kübik faz bölgesi içerisindeki bileşimlerde de meydana gelir, bu aralıktaki bileşimler tamamen stabilize zirkonya olarak bilinir. Bunlar aslında yarı karardır fakat, cihazların içerisinde genellikle karşılaşılan sıcaklıklarda reaksiyonun yavaşlığı daha geniş zaman aralıklarında 800°C'nin üzerinde yaşlanma olmasına rağmen kusur kübik yapının özelliklerinin kullanılmasına izin verir. (Abi 2009).

2.1.9 Dental Uygulamalar İçin Farklı Tipteki Zirkonya Seramikleri

Dental uygulamalarda 3 farklı zirkonya içeren materyal kullanılabilir. Bunlar;

- Magnezyum ile kısmen stabilize zirkonya (Mg-KSZ)
- Zirkonya ile güçlendirilmiş alümina (ZTA)
- En yaygın olarak kullanılan yitriya ile stabilize zirkonyadır (3Y-TZP) (Uludamar 2012).

2.1.9.1 Magnezyum ile Kısmen Stabilize Zirkonya (Mg-KSZ)

Mg-KSZ büyük tane boyutu (30-60 μ) nedeniyle poroz bir yapıdadır ve biyomedikal uygulamalarda aşınma problemi sebebiyle tercih edilmez (Uludamar 2012).

Mg-KSZ dikkatle kontrol edilmesi gereken 1680-1800 °C arasında sinterlenmeyi gerektiren bir proses metodunu gerektirmektedir. Ayrıca SiO₂ içermeyen Mg-KSZ prekürsörlerini elde etmek zordur. Mg içeriğinin stabilizasyonunu azaltan Mg silikatları oluşur sonuç olarak t-m transformasyonu enerjisi azalır. Denzir-M isimli dental seramik sistemi tam sinterlenmiş Mg-KSZ seramiğine bir örnektir (Karaalioğlu 2008).

2.1.9.2 Zirkonya ile Güçlendirilmiş Alümina (ZTA)

Zirkonya ile güçlendirilmiş alümina kullanımı son zamanlarda artan bir materyaldir. Alümina matriks ile kombine kullanılması sonucu elde edilir. Sinterlenmesi tamamlanmış 3Y-TZP'den daha poroz bir yapı içerir ve buda In-Ceram Zirconia' nın 3Y-TZP'den neden daha düşük mekanik özellikler sunduğunu açıklar (Karaalioğlu 2008).

Kısmen stabilize edilmiş zirkonyum ilavesi, materyalin bükülme, kırılma ve yorgunluk direncini arttırarak arka bölgede kullanımına olanak vermiştir. Bununla birlikte bu materyal opak yapısı nedeniyle estetik olarak aynı başarıyı gösterememektedir (Uludamar 2012).

2.1.9.3 Yitriya ile Stabilize Zirkonya (3Y-TZP)

3Y-TZP 20 yıldan fazla süredir ortopedik aygıtların üretiminde kullanılmaktadır 3Y-TZP genellikle stabilize edici olarak 3 mol yitrium oksit içerir (Uludamar 2012).

Üstün mekanik özellikleri büyük ölçüde yaklaşık 1μ olan tane boyutuna bağlıdır. Sinterleme öncesi yumuşak bloklardan veya sinterlenmiş bloklardan işlenerek kron ve sabit kısmi protezlerin yapılmasında kullanılırlar. Küçük tane boyutları (<1 μ) daha düşük t-m transformasyon oranlarıyla ilişkilidir. Ayrıca tane boyutları 0,2 mikrondan küçük olduğunda t-m transformasyonu minimal olmakta ve diğer elden güçlendirme mekanizmasını azaltmaktadır (Uludamar 2012).

2.2. Magnezyum Oksit (MgO), Magnezyum Klorür (MgCl₂) ve Magnezyum Nitrat (MgNO₃)

Magnezyum oksit veya magnezya, doğal olarak periklas olarak bulunan higroskopik beyaz katı bir mineraldir. MgO'in empirik formülü iyonik bağlanma ile bir arada tutulan Mg²⁺ ve O²⁻ iyonlarının latisinden meydana gelir. Kaya tuzu yapısına sahip kübik hücre ile kristallenir. Oktahedral boşlukları işgal eden O iyonlarına sahip Mg iyonlarının yüzey merkezli kübik latisi olarak Magnezyum oksit, magnezyum karbonat veya magnezyum hidroksitin kalsinasyonu ile veya magnezyum klorürün kireç ile işlemi sayesinde üretilmektedir (İnt.Kay.2).

Magnezyum klorür veya hidrate MgCl₂(H₂O)_x suda çözünebilir bir tuzdur. Deniz suyundan elde edilmektedir. Hidrate magnezyum klorür en kolay bulunabilen halidir (İnt.Kay.3). Magnezyum nitrat Mg(NO₃)₂ 6H₂O suda çok iyi çözülebilmektedir. Ayrıca magnezyum nitrat %15 MgO (%9.5 Mg) ve %11 nitrat azotu içerir (İnt. Kay.4).

2.2.1 Magnezyum Elementi (Mg)

Magnezyum yer kabuğunda en çok bulunan elementlerden biridir. % 1,39'luk oranla oksijen, alüminyum, kalsiyum, demir, sodyum ve potasyumdan sonra 8. sırada yaygın

olarak bulunan bir elementtir. Periyodik tabloda IIA grubunda bulunan toprak alkali bir elementtir. Aynı grupta bulunan diğer elementleri ile kimyasal yönden büyük benzerlik gösterir (Takmak 2007). Magnezyum elementinin özellikleri aşağıda verilmiştir.

Çizelge 2.10 Magnezyum elementinin özellikleri (Takmak 2007)

Magnezyum elementinin özellikleri	
Simgesi	Mg
Atom numarası	12
Atom ağırlığı	24.312 a.k.b.
İyon değeri	+2
Kaynama noktası	1107 °C
Ergime noktası	650 °C
Yoğunluğu	1.74 gr/cm ³
Elektron düzeni	3S ²
Kristal yapısı	Hekzagonal
Kovalent yarıçapı	1.36 °A
Atom yarıçapı	1.60 °A (12 koordinasyon sayılı metalik durumda)
İyon yarıçapı	0.65 °A (6 koordinasyon sayılı kristaldeki)
Atom hacmi	14.0 (atom ağırlığı/yoğunluk)
1. iyonlaşma enerjisi	176 kcal/mol
Özgül ısısı	0.25 cal/gr °C
Isıiletkenliği	0.38 cal/cm ² , cm.°C (oda sıcaklığında)
Elektrik iletkenliği	0.224 mikroohm -1(0° ile 20 °C arasında)
Erime ısısı	2.14 kcal/atomgram
Kaynama noktası	32.517 kcal/atomgram
Asid-Baz özelliği	Baz

Gümüş renkli, parlak ve hafif bir metaldir. Havada hemen mat renkli ince bir oksit tabakası oluşturur üzerinde. Eğer 500°C'nin üstünde ısıtılırsa yanarak magnezya (MgO)'ya dönüşür. Bu özelliği ile fotoğrafçılıkta kullanılmaktadır. Kolaylıkla şekil verilip ince plaka haline getirilebilir. Oksijene karşı özel bir afiniteye sahiptir. Silisyum dioksit ve oksijenle ile çok daha kolay bileşik meydana getirir. Doğadaki bilinen

magnezyum minerallerinin yaklaşık 2/3'ü silikatlardan oluşmaktadır (Takmak 2007). Yüksek kimyasal reaksiyon yeteneğine sahip olan bu elemente doğada saf olarak rastlamak mümkün değildir. Magnezyum mineralinin doğada 60'dan fazla türü bilinmektedir. Çizelge 2.11'de önemli magnezyum mineralleri verilmektedir.

Çizelge 2.11 Magnezyum mineralleri (Takmak 2007)

Mineral İsmi	Kimyasal Formülü	Mineral İsmi	Kimyasal Formülü
Karnalit	KCl. MgCl ₂ . 6H ₂ O	Forsterit	Mg ₂ SiO ₄
Bisoffit	MgCl ₂ . 6H ₂ O	Olivin	(Mg, Fe) ₂ SiO ₄
Tahihidrit	2MgCl ₂ . CaCl ₂ . 12H ₂ O	Hümit	Mg ₇ (SiO ₄) ₃ (OH), F) ₂
Periklas	MgO	Piop	Mg ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃
Sellait	MgF ₂	Enstatit	MgSiO ₃
Spinel Grubu	MgAl ₂ O ₄	Tremolit	Ca ₂ Mg ₅ (Si ₄ O ₁₁) ₂ (OH) ₂
Brusit	Mg(OH) ₂	Aktinolit	Demirli tremolit
Manyezit	MgCO ₃	Sepiyolit-Lületaşı	Mg ₂ Si ₄ O ₁₁ . H ₂ O. nH ₂ O
Dolomit	MgCa(CO ₃) ₂	Poligorskit	Su içeren Mg-Al silikatlar
Ankerit	(Mg, Fe) Ca (CO ₃) ₂	Talk	Mg ₃ (Si ₄ O ₁₀) (OH) ₂
Artinit	Mg ₂ (CO ₃) (OH) ₂ . 3H ₂ O	Sepantin	Mg ₆ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₃
Hidromanyezit	Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ . 4H ₂ O	Flokopit	Mg'lu mika
Epsomit	MgSO ₄ . 6 H ₂ O	Penin	Mg'lu mika
Asarit	MgHBO ₃	Vermikülit	Mg kili
Borasit	5 MgO. MgCl ₂ . 7 B ₂ O ₃	Kainit	KCl. MgSO ₄ 11/4 H ₂ O
Ludvigit	(Mg, Fe) ₂ Fe (BO ₃)O ₂	Polihalit	K ₂ SO ₄ . MgSO ₄ . 2CaSO ₄ . 2H ₂ O
Huntit	Mg ₃ Ca(CO ₃) ₄		

2.2.1.1 Doğadaki Bulunuşu

Doğada magnezyum elementinin asıl bulunuş şekli, dolomit ((Mg,Ca)CO₃) ve manyezit (MgCO₃)'dir. Manyezit ve dolomit suda çözünmeyen minerallerdir. Bununla beraber suda çözünen Şönit (K₂SO₄.MgSO₄.6H₂O), Kainit (KCl.MgSO₄.3H₂O) ve Karnalit (MgCl₂.KCl.H₂O)'de magnezyum elementini bünyesinde bulunduran minerallerdir.

Magnezyum, ayrıca karışık silikatlar şeklinde Talk'ı ve Amyant'ı oluşturur. %0,11'e kadar deniz suyunda Mg⁻³ iyonu vardır. Sofra tuzunun nemli yerlerde ıslanması bunun içinde nemi bünyesinde tutan MgCl₂'ün bulunuşundan ileri gelir (Takmak 2007).

2.2.1.2. Magnezyum Elementinin Kullanım Alanları

Genellikle magnezyumun kullanım alanları, metalik magnezyum ve magnezyum bileşikleri şeklinde olmaktadır.

Metalik magnezyum düşük özgül ağırlığı sahip olmakla birlikte yüksek mukavemeti, kolay işlenebilmesi, dökümde kolay şekil verilebilmesi nedeniyle metalik magnezyum, endüstrinin çok önemli bir malzemesi haline gelmiştir. Kullanım oranı her geçen yıl artmaktadır (Takmak 2007).

Metalik magnezyumun farklı kullanım alanları vardır. Redükten olarak, tetraklorit yöntemine göre titan eldesinde, her ton titan üretimi başına 1,2 ton metalik magnezyum tüketilmektedir. Zirkonyum, uranyum ve berilyum üretiminde de bu özelliğinden faydalanılmaktadır. Ayrıca organik kimyada çeşitli bileşiklerin alkole dönüşümünde magnezyum redükten özelliği ile önemli bir rol oynamaktadır. Kimyasal davranış özellikleri sayesinde, kuru pil yapımında, koruyucu anot olarak, oldukça önemli bir oranda tüketilmektedir. Düşük özgül ağırlığı sebebiyle özellikle otomotiv, uçak ve uzay araçlarının yapımında kullanılmaktadır. Bu sayede uçakların toplam ağırlığının %20-30'u metalik magnezyumdan oluşmaktadır (Takmak 2007).

Endüstride kullanılan toplam magnezyumun %90'ından fazlası, magnezyum bileşikleri şeklinde olmaktadır. en önemli bölümünü de sinter manyezit ile sinter dolomit oluşturmaktadır. Bu her iki önemli ara maddenin en önemli tüketicileri demir-çelik endüstrileridir. Sinter manyezit demir ve çelik endüstrisinde, yüksek fırın kaplamalarında kullanılmaktadır. Dünyada üretilen her bir ton çelik için yaklaşık 13,6 kg metalik magnezyuma eşdeğer manyezit ve dolomit kökenli refrakter malzeme tüketilmektedir (Takmak 2007).

Magnezyum bileşiklerinin en önemli kullanım alanları Çizelge 2.12'de verilmektedir. Çizelge 2.12'den de görülebileceği gibi manyezit ve magnezyum bileşikleri çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. En önemli kullanım alanı, refrakter sanayi olup, bunu %6 ile kauçuk sanayi takip etmektedir (Takmak 2007).

Çizelge 2.12 Magnezyum bileşiklerinin kullanım alanları (Takmak 2007)

Magnezyum Bileşikleri	Kullanım Alanları
Çökelti Magnezyum Karbonat	İzolasyon, abrasiv malzeme üretimi, pigment ve boyalarda, cam, mürekkep üretimi, seramik malzemeler, kimya ve gübre sanayinde
Magnezyum Hidroksit	Şeker rafinasyonu, ilaç endüstrisi, magnezyum oksit eldesi
Magnezyum Klorür	Metalik magnezyum eldesi, magnezyum oksit eldesi
Magnezyum Sülfat	İlaç, Boya, Gübre Endüstrisi ile patlayıcı madde ve kibrit eldesi
Metalik Magnezyum	Alüminyum ve magnezyum alaşımlarında, Uçak, makine alet yapımı.

2.2.2. Manyezit Cevheri

Formülü $MgCO_3$ olup, teorik olarak bileşiminde %52.3 CO_2 , %47.7 MgO ve çok az miktarda Fe_2O_3 bulunmaktadır. Sertliği 3,4–4,5 aralığında, özgül ağırlığı 2,9–3,1 olan manyezit mineralinin rengi beyaz, sarı, gri veya kahverengi arasında değişmektedir. Doğada kriptokristalen (jel/amorf) ve kristalen (iri kristalli) olmak üzere iki şekilde bulunur. Serpantin veya benzeri kayaların alterasyon ürünü olan bu mineral sert ve karmaşık bir yapıya sahiptir. Konkoidal karakterde olup (kriptokristalen tipi) opal veya kalsedon ihtiva eder. Genellikle kriptokristalen, saf olarak bulunmakla birlikte, bir miktar demir, alümin, kireç ve pek az serbest silis içerebilir. İçerdiği bileşiklerin miktarlarına göre cevherin kalitesi de artar ya da azalır (Takmak 2007).

Manyezit ısıtılınca, kalsit ve dolomitte olduğu gibi CO_2 içeriğini kaybetmekte ve dekompoze olmaktadır. 700 °C ile 1000 °C arasında ısıtılmasıyla, kostik kalsine manyezit, 1450 ile 1750 °C arasında yapılan ısıl işlem sonrasında da %0,5 CO_2 içeren oldukça yoğun ve sert sinter manyezit elde edilmektedir. Elektrik fırınlarında 1700°C'nin üstünde ısıl işleme tabi tutularak (%0,1'in altında Fe içeren saf manyezit) yoğun bir madde olan ergitilmiş magnezyum oksit (fusedmanyezit) elde edilir. Fused manyezitin özgül ağırlığı 3,65'dir. Ayrıca çok yüksek sıcaklıklara dayanabilmektedir (Takmak 2007).

Doğada manyezite, kullanım alanlarının gereklerine uygun özelliklerde rastlamak oldukça zordur. Manyezitin günümüzdeki teknoloji ile ekonomik olarak değerlendirilip değerlendirilemeyeceği manyezit içerisinde herhangi bir yabancı elementin %0,1 mertebesinden az veya çok bulunmasına bağlıdır. Ülkemiz dünyanın en kaliteli manyezitlerini sahip olması nedeniyle oldukça şanslıdır. Düşük porozite, yüksek refrakterlik, yüksek mukavemet, hacim istikrarı, kimyasal dayanıklılık manyezitte aranan önemli özelliklerdir. Bununla birlikte manyezitin özgül ağırlığının $3,0 \text{ gr/cm}^3$ 'den büyük, bor oranının ise azami %0,17 olması istenir (Takmak 2007).

Teorik olarak manyezit % 47,7 MgO ve % 52,3 CO₂ içermekte ve tabiatta iri kristalli veya kriptokristalen olmak üzere iki şekilde bulunmaktadır. Spatik manyezitolarak bilinen iri kristalen manyezit, eser eleman içeriğine bağlı olarak beyazdan koyu kahverengiye kadar değişen renklerde bulunabilir. Avusturya manyezitleri % 8 civarında Fe içerirler ve breunnerit adı altında anılmaktadır (Takmak 2007).

Genellikle serpantinlerle birlikte filon, damar ve yumrular halinde bulunan kriptokristalen manyezit(jel manyezit), iri kristalli manyezitlere kıyasla daha saftırlar ve daha az eser eleman içermektedirler (Takmak 2007).

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Amaç

Bu çalışmanın amacı önce monoklinik zirkonyadan Mg-kısmen stabilize zirkonya (Mg-KSZ) tozu hazırlamak ve sonrasında magnezyum ile stabilize zirkonya tozundan kuru pres ve soğuk izostatik pres teknikleri ile şekillendirip sinterleyerek altlık plaka üretmektir.

Şu sıralar çok güncel olan ve dünyada halen üzerinde yoğun araştırmaların sürdüğü yüksek dayanımlı dental malzeme üretiminde kullanılacak magnezyum oksit ile kısmen stabilize edilmiş zirkonya plaka üretmek, bu şekilde en son teknoloji ürünü olan ve ülkemizde de dış üretiminde kullanılan ithal plakaların üretimini gerçekleştirmektir.

Çalışmamızda klinikte daha dayanıklı, kırık oluşturmada uzun süre kullanılabilen ve başarı oranı yüksek restorasyonlar hazırlayabilmek için zirkonya üretimi ve karakterizasyonu temel amaçtır.

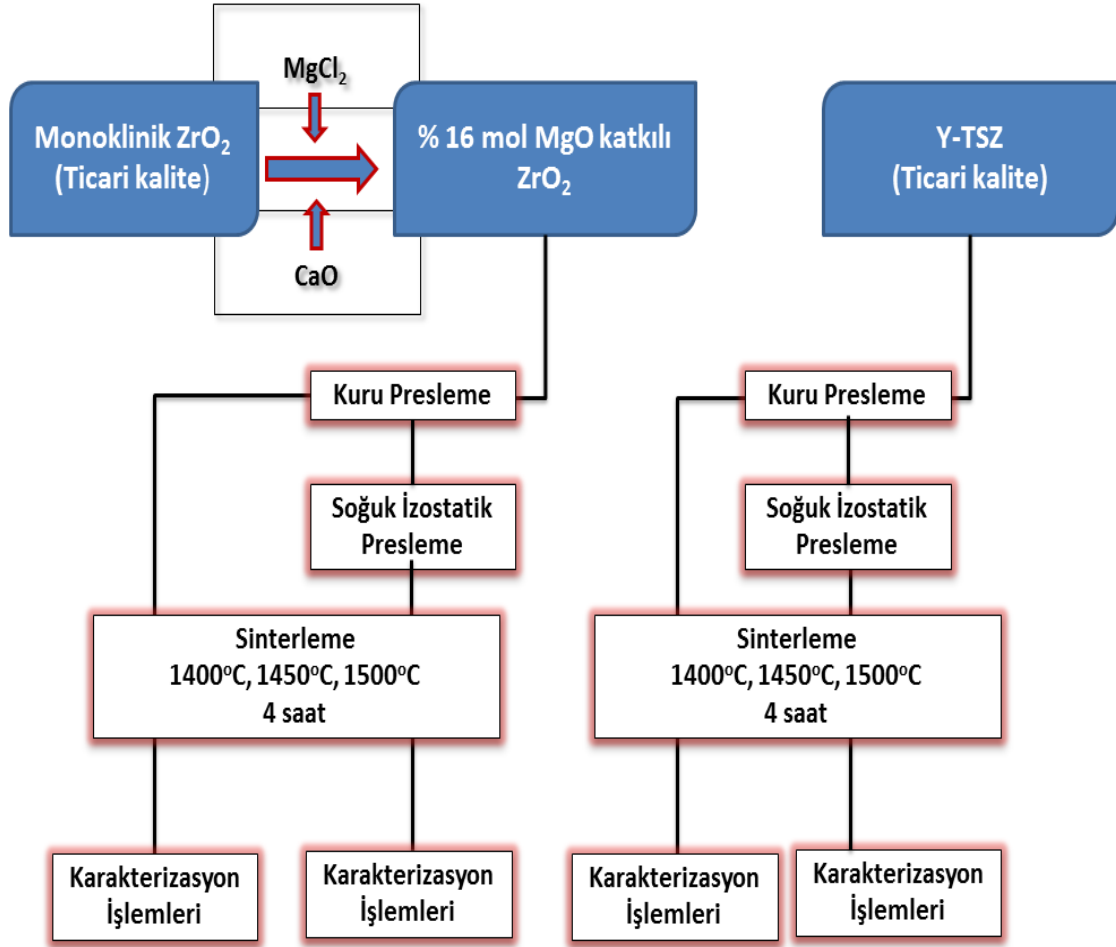
Ayrıca Mg-KSZ ile yapılan çalışmalarda yüksek porozite ve iri taneli yapı üründe aşınmanın artmasına sebep olduğu bu nedenle de üretilen dişin kısa ömürlü olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada poroziteyi minimuma indirerek daha uzun ömürlü ve yüksek tokluğa sahip magnezyum ile stabilize zirkonya plaka üretimi hedeflenmektedir.

3.2 Deney Programı

Bu çalışma kapsamında yapılan çalışmalar aşağıda sunulmuştur.

- Magnezyum ile stabilize zirkonya dental alt yapı seramiği üretmek için ticari kalitede monoklinik zirkonya temin edilmiştir.
- Magnezyum ile stabilize zirkonya dental alt yapı seramiklerinin bulgularını kıyaslama yapabilmek için yurtdışından yitriya ile stabilize zirkonya tozu temin edilmiştir.

- Monoklinik zirkonyaya ağırlıkça %5,86 (%16 mol) MgO'e denk gelecek miktarda magnezyum klorür ve kalsiyum oksit ilavesi ile stabilize zirkonya tozu üretimi gerçekleştirilmiştir.
- Üretimi gerçekleştirilen magnezyum ile stabilize zirkonya ve hazır temin edilen yitriya ile stabilize zirkonya tozları kuru pres ve soğuk izostatik presleme teknikleri kullanarak şekillendirilmiştir.
- Şekillendirilmesi yapılan magnezyum ve yitriya ile stabilize zirkonya numunnelerine yapılan ön kurutma işlemi sonrası 1400, 1450 ve 1500 °C sıcaklıklarda 4 saat süre ile sinterleme işlemi uygulanmıştır.
- Sinterlemesi işlemi gerçekleşen magnezyum ve yitriya ile stabilize zirkonya numunelerin fiziksel ve mekanik özellikleri incelenmiştir.
- Elde edilen tüm sonuçların değerlendirilmesi sonrası 2 yeni deneme daha yapılmasına karar verilmiştir. Bu amaçla monoklinik zirkonyaya ağırlıkça %5,86 (%16 mol) MgO'e denk gelecek miktarda magnezyum klorür (MKZ) ve ayrıca ağırlıkça %5,86 (%16 mol) MgO'e denk gelecek miktarda magnezyum nitrat (MNZ) katkılarıyla 2 farklı toz hazırlanmıştır.
- Hazırlanan tozlar önce 700 °C'de 2 saat kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemi sonrası tozlar 5 saat atritör değirmende alkol ile öğütme yapılarak daha ince tane boyutuna sahip stabilize zirkonya tozu üretimi gerçekleştirilmiştir.
- Üretimi gerçekleştirilen MKZ ve MNZ tozları kuru preste 282 kg/cm² (140 Bar) basınç ile şekillendirilmiştir.
- Şekillendirilmesi yapılan MKZ ve MNZ numunnelerine yapılan ön kurutma işlemi sonrası 1400 °C sıcaklıkta 8 saat süre ile sinterleme işlemi uygulanmıştır.
- Sinterlemesi işlemi gerçekleşen MKZ ve MNZ numunelerin fiziksel ve mekanik özellikleri incelenmiştir.



Şekil 3.1 Deney programı akım şeması

3.3 DeneYlerde Kullanılan Malzemeler

3.3.1 Zirkonya

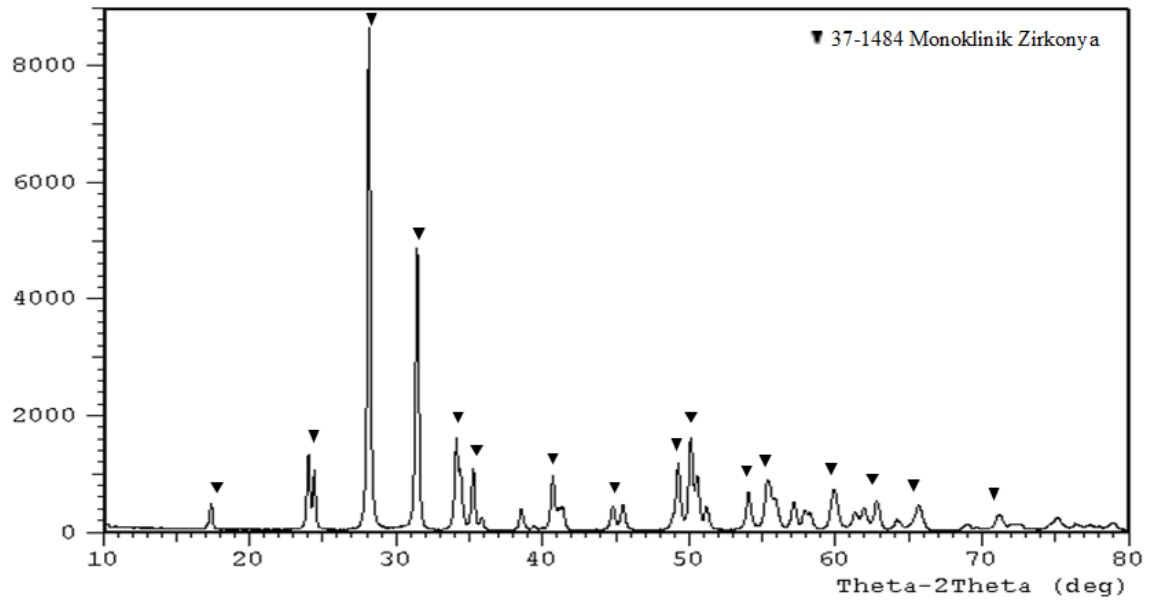
Gaziantep Anadolu Mühendislik Metalurji–Refrakter Sanayi ve Ticaret LTD. Şirketi’nden temin edilen zirkonyanın kimyasal analizi ve tane boyut dağılımı çizelgeleri ile XRD analizi paterni aşağıda sunulmuştur.

Çizelge 3.1 Monoklinik zirkonyanın kimyasal bileşimi

Kimyasal Bileşim (%)					
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂ +HfO ₂	TiO ₂	LPI
0,24	0,23	0,044	98,08	0,137	0,6

Çizelge 3.2 Monoklinik zirkonyanın tane boyut dağılımı

Tane Boyut Dağılımı (µm)		
D10	D50	D90
0,52	2,21	9,54



Şekil 3.2 Kullanılan monoklinik zirkonyaya ait XRD paterni

3.3.2 Magnezyum Klorür

Magnezyum kaynağı olarak Afyon Kocatepe Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde üretilen magnezyum klorür ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) kullanılmıştır.

3.3.3 Kalsiyum Oksit

Mg ile birlikte stabilizasyonu kolaylaştırma amaçlı ek malzeme olarak CaO kullanılmıştır. Horasan Kimya Firması tarafından üretilmiş olup % 99.90 saflıkta ve 20 mikron altı inceliktedir.

3.3.4. Magnezyum Nitrat

Magnezyum kaynağı olarak Afyon Kocatepe Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde üretilen magnezyum nitrat ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) kullanılmıştır.

3.3.5 Yitriya ile Stabilize Zirkonya

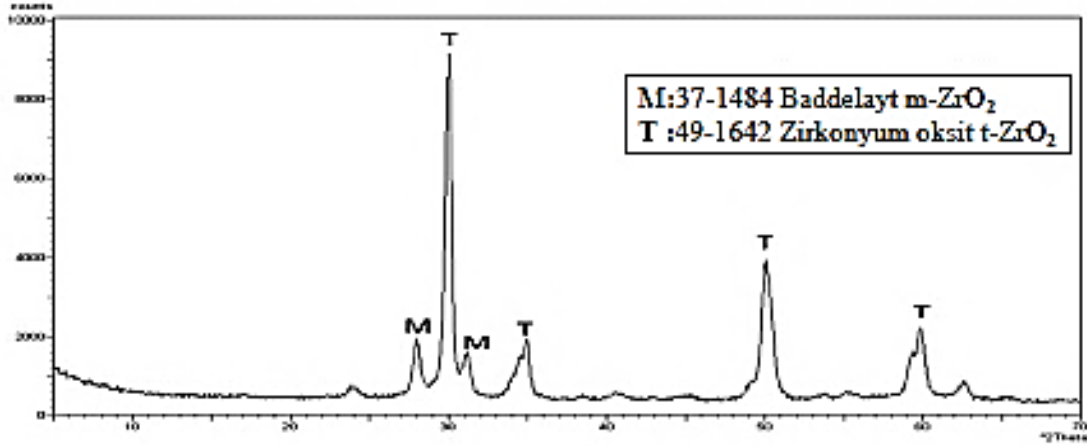
Magnezyum ile stabilize zirkonya dental alt yapı seramiklerinin bulgularını kıyaslama yapabilmek için yurtdışından, Saint-Gobain ZirPro (HanDan) Co.Ltd'den yitriya ile stabilize zirkonya tozu temin edilmiştir. Temin edilen zirkonyaya ait kimyasal analiz ve tane boyut dağılımı çizelgeleri ile XRD analizi paterni aşağıda gösterilmektedir

Çizelge 3.3 Yitriya ile stabilize zirkonyanın kimyasal bileşimi

Kimyasal bileşim	
A.Z. (wt %)	0,61
Y_2O_3 (wt %)	5,56
Na_2O (ppm)	<10
Fe_2O_3 (ppm)	10
SiO_2 (ppm)	135
TiO_2 (ppm)	<10
CaO(ppm)	<15
MgO(ppm)	25
Al_2O_3 (ppm)	<20
SiO_4^{-2} (ppm)	<100
Cl^- (ppm)	<50

Çizelge 3.4 Yitriya ile stabilize zirkonyaya ait tane boyut dağılımı ve spesifik yüzey alanı

Tane Boyut Dağılımı (μm)	D10	0,15
	D50	0,57
	D90	1.44
Spesifik Yüzey Alanı (m^2/g)	6,4	



Şekil 3.3 Yitriya ile stabilize zirkonyanın XRD paterni

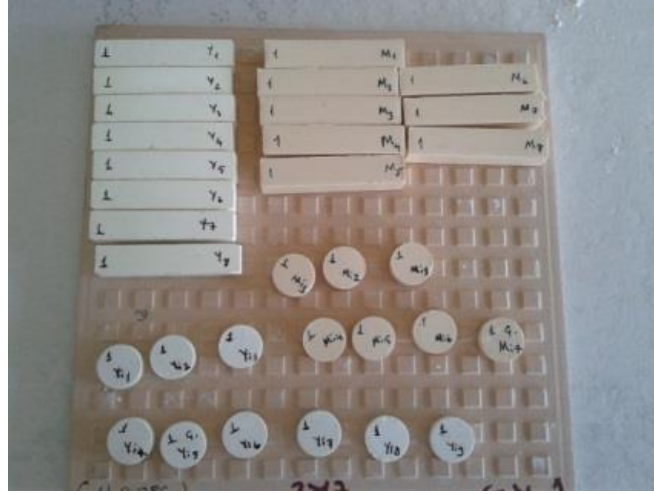
3.4 Tetragonal Zirkonya Üretim Çalışmaları

Tetragonal zirkonya üretim çalışmalarında öncelikle ön çalışma olarak; ZrO_2 'ya farklı oranlarda MgO ilave edilerek jet değirmende sulu, alkollü ve kuru olarak, ayrıca farklı sürelerde karıştırarak, kuru preste şekillendirilip 1400 °C'de 4 saat sinterlenerek birçok farklı deneme yapılmıştır. Bu ön denemelerin XRD paternleri incelendiğinde tetragonal fazın elde edilemediği görülmüştür ve bu nedenle Mg kaynağı olarak magnezyum klorür kullanılmasına karar verilmiştir.

Monoklinik zirkonya magnezyum oksit yerine magnezyum klorür kullanılarak stabilize edilmiştir. Monoklinik zirkonyaya ağırlıkça %5,86 (%16 mol) MgO magnezyum oksit oluşturacak şekilde magnezyum klorür ve CaO ilave edilmiştir. Homojenizasyon için jet değirmende sulu olarak karıştırıldıktan sonra süzme işlemi yapılmıştır. Daha sonra kurutularak, tetragonal zirkonya üretimi için gerekli olan toz eldesi sağlanmıştır.

3.5 Deney Numunelerinin Hazırlanması

Bu çalışma kapsamında hazırlanan magnezyum ile stabilize zirkonya 2 farklı şekillendirme tekniği (kuru pres ve soğuk izostatik pres) ile şekillendirilen numuneler kurutma işlemi sonrası 1400-1450-1500°C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta 4 saat sinterlenerek fiziksel ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca kıyaslama amacı ile hazır olarak alınan % 3 mol yitriya ile stabilize zirkonya tozu kullanılarak numuneler hazırlanmıştır.



Şekil 3.4 Farklı şekillendirme tipine sahip sinterlenmiş magnezyum ve yitriya ile stabilize zirkonya numuneleri

3.6 Şekillendirme

Şekillendirme işlemi kuru ve soğuk izostatik presleme olmak üzere iki farklı teknikle yapılmıştır. Kuru pres yapılacak tozlar Şahinler marka preste, sinterleme öncesi belirli miktarlarda nemlendirildikten sonra 282 kg/cm² (140 Bar) basınçta dikdörtgen prizma şeklinde preslenmiştir. Soğuk izostatik presleme için 1,5 cm çaplı disk şeklindeki numuneler önce kuru preste 140 Bar basınçta preslenmiş ve sonrasında MSE CİP marka pres ile 1500 Bar'da 60 sn süre ile preslenmiştir.

3.7 Kurutma

Şekillendirilen numuneler laboratuvar ölçekli bir etüvde 5 °C/saat hızla 100 °C'ye çıkılarak 24 saat bu sıcaklıkta kurutulmuştur.

3.8 Sinterleme

Numunelerin 1400, 1450 ve 1500 °C'deki sinterleme işlemleri SiC ısıtıcı elemanlı max. 1500 °C'lik Protherm marka fırında 5 °C/dk ısıtma hızı ile 4 saat süre ile gerçekleştirilmiş, daha sonra fırın kendi halinde soğumaya bırakılmıştır. Numunelerin kodlaması ve içerikleri Çizelge 3.5'de sunulmuştur.

Çizelge 3.5 Numunelerin kodları, kullanılan zirkonya tipi ve şekillendirme tekniği

Numune Kodu	Kullanılan Zirkonya Tipi	Şekillendirme Tekniği
MK	Magnezyum ile stabilize zirkonya	Kuru presleme
YK	Yitriya ile stabilize zirkonya	Kuru presleme
Mi	Magnezyum ile stabilize zirkonya	Soğuk izostatik pres
Yİ	Yitriya ile stabilize zirkonya	Soğuk izostatik pres

3.9 Numunelere Uygulanan Testler

Sinterlenen numunelerin üç nokta eğme dayanımı testiyle mekanik dayanım değerleri ayrıca mikro sertlik değerleri ölçülmüştür. Ayrıca su emme testinden hareketle numunelerin toplam gözenek, kütle yoğunluğu ve doluluk oranları hesaplanmıştır. SEM ile mikroyapı incelemeleri, XRD ile faz analizleri yapılmıştır.

3.9.1 Su Emme

Su emme sinterlenen numunelerin açık gözeneklerinin alabildiği su olarak tanımlanır. Sinterlenen numuneler 0.01 gr hassasiyetle elektronik terazide tartılmıştır (m_0). Numuneler su emme kabına birbirleri ve kabın cidarına değmeyecek şekilde yerleştirilmiştir. Numunelerin üzerini örtecek kadar su doldurulup 1 saat bekletilmiş, 1 saat sonunda su emme kabı ısıtılmaya başlanmış daha sonra 4 saat kaynatılmıştır. Bu arada suyun eksilmemesine dikkat edilmiş ve su eksildikçe üzerine su ilave edilmiştir. Kaynatma işleminden sonra numuneler 24 saat oda koşullarında bekletilip sudan

çıkarılmıştır. Numune yüzeylerindeki fazla su bir bez yardımıyla alınarak 0.01 gr hassasiyetli bir terazide tartılmıştır (m_1). Daha sonra iyice sıkılmış nemli bezle yüzeylerindeki fazla suyu alınan numunelerin Arşimed terazisi ile su içerisindeki tartımları alınmıştır (m_2). Bu değerler ve gerçek yoğunluk değerleri aşağıdaki formüllere göre hazırlanmış Excel programına girilerek numunelerin su emme yüzdeleri, yoğunlukları ve gözenek miktarları hesaplanmıştır.

Su emme %'si numunenin emdiği su miktarının numunenin kuru ağırlığına oranı olup aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$\% \text{ Su Emme} = [(m_1 - m_0) / m_0] \times 100$	(3.1)
---	-------

Görünür, Gerçek ve Kütle Yoğunlukları; Numunenin kuru ağırlığının görünür hacme oranıdır. Görünür hacim, numunenin kuru ağırlığı ile su içerisindeki ağırlığı arasındaki farktan hesaplanmakta olup bu hacim numunedeki gerçek hacim (katı hacmi) ile kapalı gözeneklerin hacimlerinin toplamından oluşmaktadır. Bu yoğunluk numunenin gerçek hacmi (katı kısmın hacmi)'nden küçük, numunenin kuru ağırlığının katı kısım hacmi + kapalı por hacmi + açık por hacmi'nden oluşan toplam hacme bölünerek elde edilen yoğunluktan büyüktür.

Gerçek Yoğunluk > Görünür Yoğunluk > Birim Hacim Ağırlığı	(3.2)
---	-------

Görünür Yoğunluk = Kuru Ağırlık / Görünür Hacim = $[m_0 / (m_0 - m_2)]$	(3.3)
---	-------

Gerçek Yoğunluk = Kuru Ağırlık / Katı Hacmi = $[m_0 / v_k]$	(3.4)
---	-------

Kütle Yoğunluğu = Kuru Ağırlık / Toplam Hacim = $[m_0 / (m_1 - m_2)]$	(3.5)
---	-------

Hacimler;

Gerçek Hacim = Kuru Ağırlık / Gerçek Yoğunluk = (m_0 / d)	(3.6)
---	-------

Görünür Hacim = Gerçek Hacim + Kapalı Gözenek hacmi	(3.7)
---	-------

Görünür Hacim = Kuru Ağırlık / Su İçindeki Ağırlık = $(m_1 - m_2)$	(3.8)
--	-------

Toplam Hacim = Katı Hacmi + Kapalı Gözenek Hacmi + Açık Gözenek Hacmi	(3.9)
---	-------

Toplam Hacim = Suya Doymuş Ağırlık – Su İçindeki Ağırlık	(3.10)
--	--------

Görünür Por Hacmi = Suya Doymuş Ağırlık – Kuru Ağırlık	(3.11)
--	--------

Gözenek;

Görünür Gözenek = Açık Gözenek Hacmi / Toplam hacim	(3.12)
---	--------

Görünür Gözenek = $[(m_1-m_0)/(m_1-m_2)]$	(3.13)
---	--------

Kapalı Gözenek = (Görünür Hacim – Gerçek Hacim) / Toplam Hacim	(3.14)
--	--------

Kapalı Gözenek = $[(m_0-m_2) - (m_0/d)] / [(m_1-m_2)]$	(3.15)
--	--------

3.9.2 X-Işınları Difraktometresi (XRD) Faz Analizi

XRD analizleri AKÜ’de bulunan Shimadzu 6000 Model XRD cihazı ile $0 \leq 2\theta \leq 90$ açılarında Cu K α ($\lambda=1,5418^\circ\text{A}$) radyasyonu kullanılarak yapılmıştır.

3.9.3 SEM+EDS Analizleri

Numunelerin mikro yapıları Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan LEO 1430 vp marka elektron mikroskobu incelenmiş ve EDS analizleri yapılmıştır.

3.9.4 3-Nokta Eğme Mukavemeti Testi

Malzemenin mekanik dayanımını ölçmek için bütün numune gruplarına 3-nokta eğme dayanımı testi uygulanmıştır. Testler Shimadzu AG-IS model 100kN kapasiteli mekanik test cihazında yapılmıştır. Numunelere 0.05mm/dk hız ile yükleme yapılmıştır. Mesnetler arası mesafe 30,5 mm olarak ayarlanmıştır. Deneylerde 8’er adet numune kullanılmıştır.

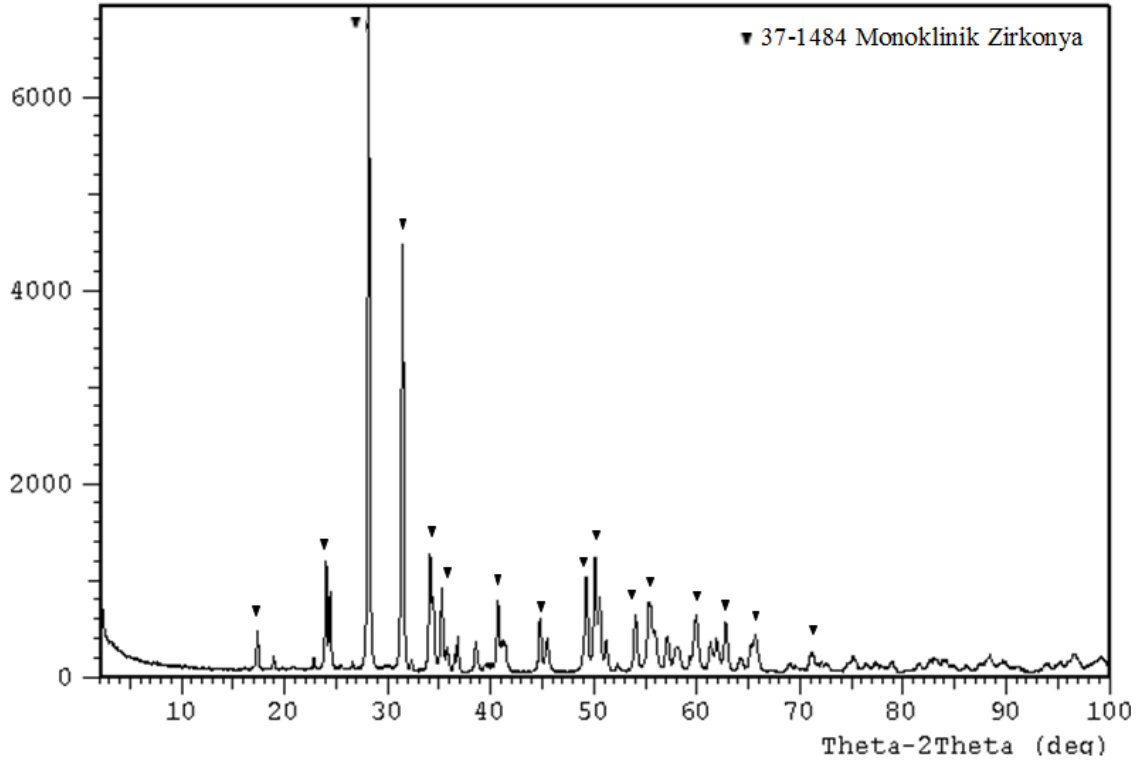
3.9.5 Sertlik Testi

Numunelerin sertlikleri parlatılmış yüzey üzerinde Scimadzu marka sertlik cihazında Vickers elmas piramit uç kullanılarak 15 saniye süre ile belirlenmiştir. Sertlik ölçümleri için 4,903 N yük uygulanmıştır.

4. BULGULAR

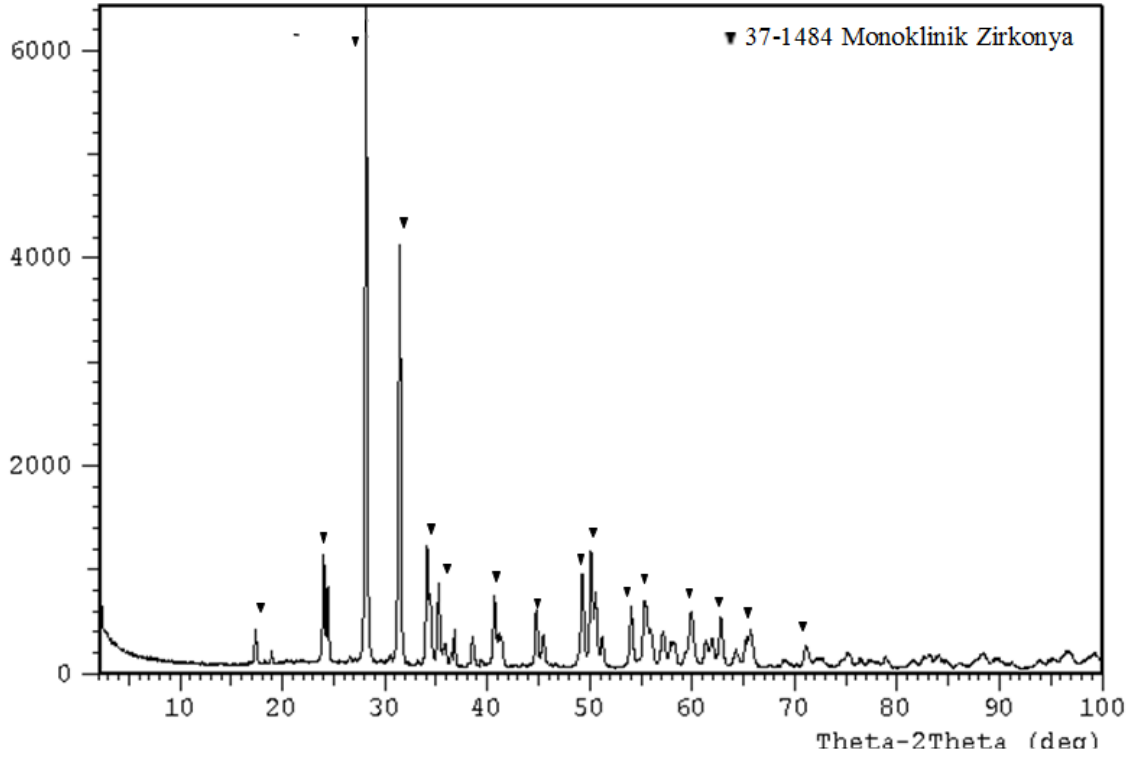
4.1. Yapılan Ön Denemelerin Sonuçları

Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4 Şekil 4.5’de magnezyum oksit katkısı ile farklı katkı oranı ve farklı şekillerde hazırlanmış, 1400°C’de sinterleme işlemi yapılan bazı ön denemelerin XRD paternleri verilmiştir.

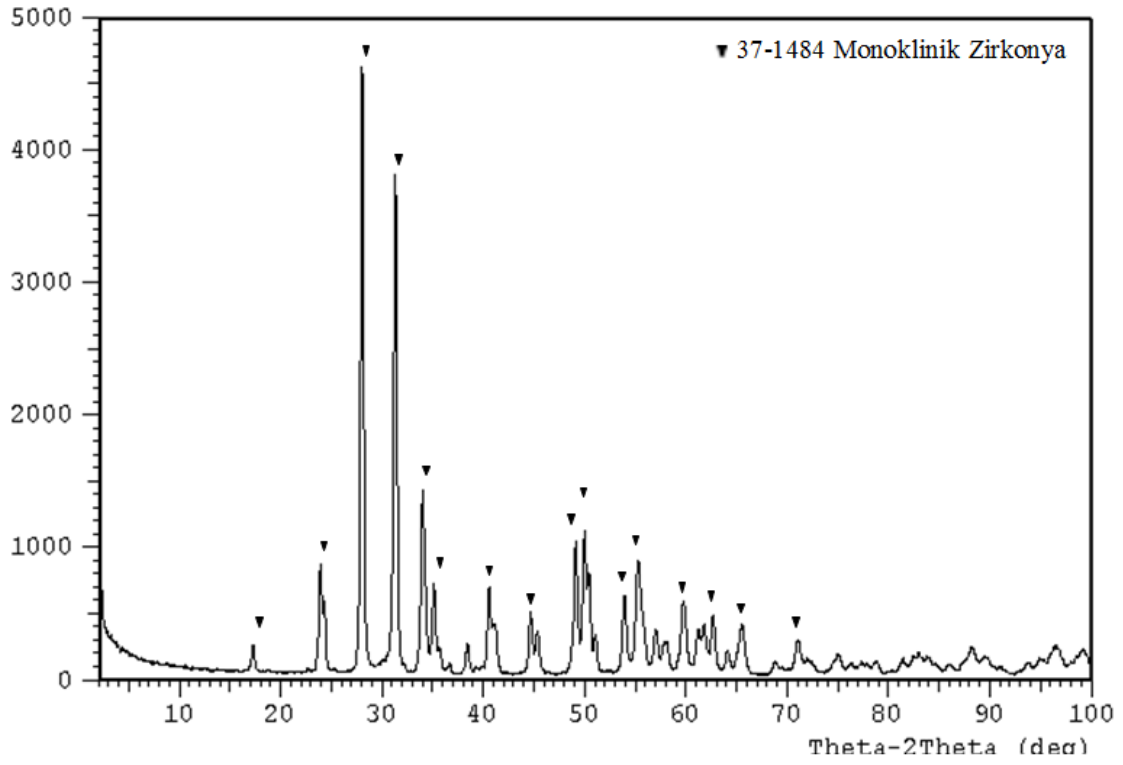


Şekil 4.1 Ağırlıkça % 2,8 MgO katkılı, saf su ile 1 saat jet değirmende öğütme ve homojenizasyon işlemi sonrası 1400 °C’de sinterlenen numunenin XRD paterni

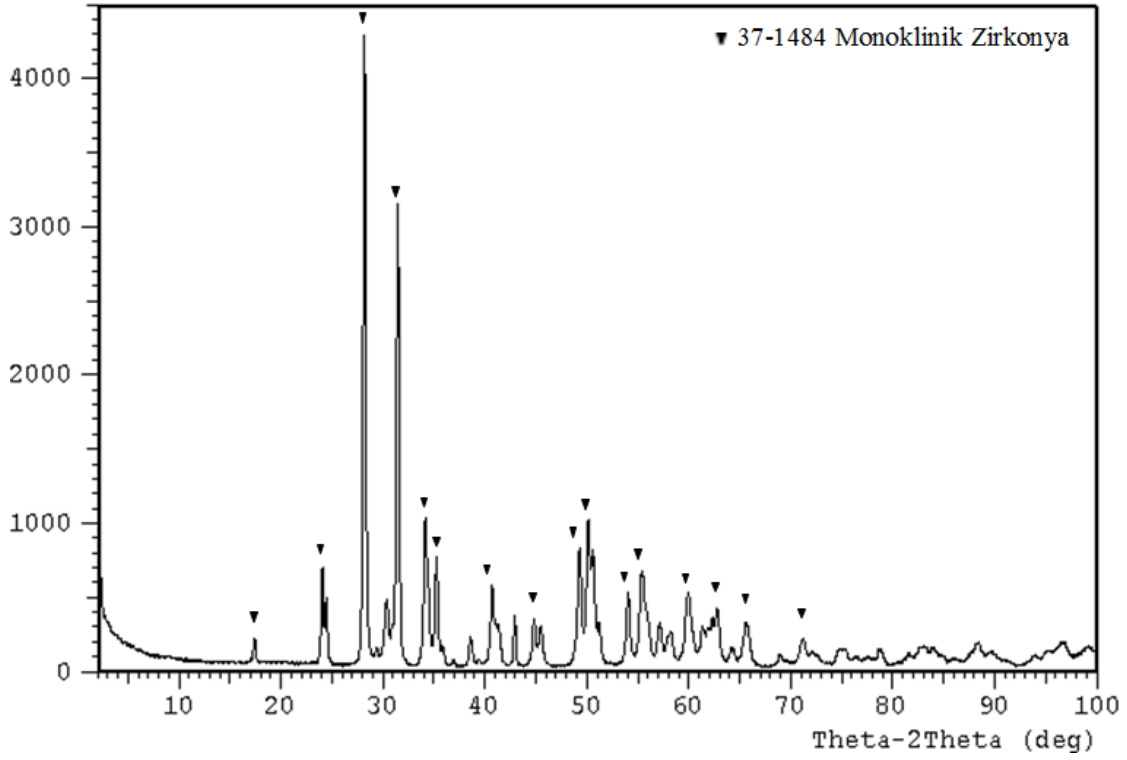
Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4 Şekil 4.5’de magnezyum oksit katkısı ile farklı katkı oranı ve farklı şekillerde hazırlanmış, 1400°C’de sinterleme işlemi yapılan bazı ön denemelerin XRD paternleri incelendiğinde stabilizasyon için elde edilmek istenen tetragonal fazın elde edilemediği görülmektedir.



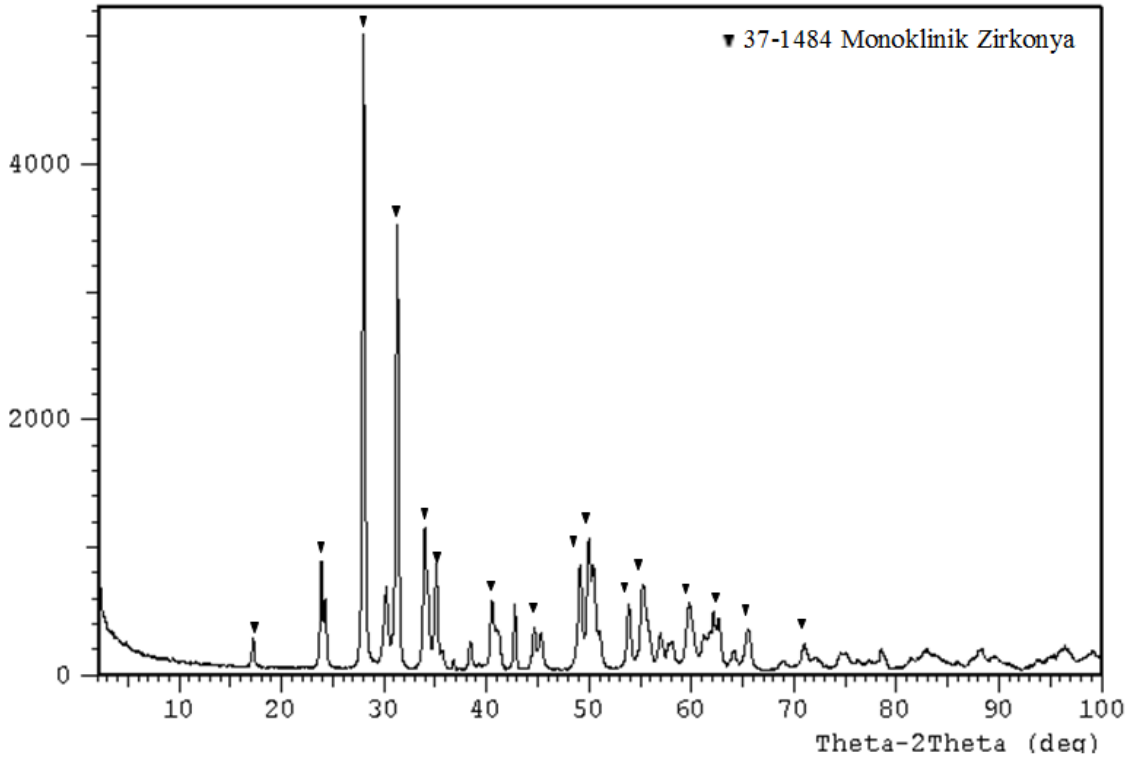
Şekil 4.2 Ağırlıkça % 2,8 MgO katkılı, izopropil alkol ile 1 saat jet değirmende öğütme ve homojenizasyon işlemi sonrası 1400 °C’de sinterlenen numunenin XRD paterni



Şekil 4.3 Ağırlıkça % 2,8 MgO kuru olarak 2 saat jet değirmende öğütme ve homojenizasyon işlemi sonrası 1400 °C’de sinterlenen numunenin XRD paterni



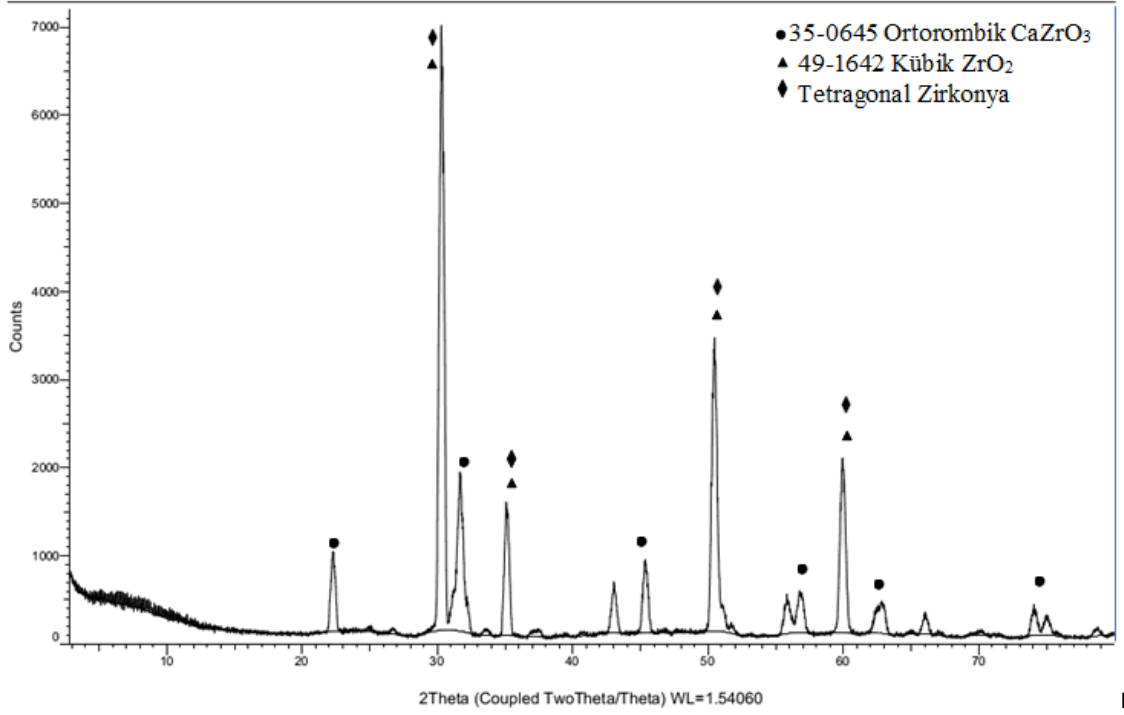
Şekil 4.4 % 5 MgO katkılı, izopropil alkol ile 8 saat jet değirmende öğütme ve homojenizasyon işlemi sonrası 1400 °C’de sinterlenen numunenin XRD paterni



Şekil 4.5 % 10 MgO katkılı, izopropil alkol ile 8 saat jet değirmende öğütme ve homojenizasyon işlemi sonrası 1400 °C’de sinterlenen numunenin XRD paterni

4.2 Tetragonal Zirkonya Üretim Çalışmalarının Sonuçları

Şekil 4.6'da 1400°C'de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonyanın XRD paternleri verilmiştir.



Şekil 4.6 1400°C'de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunesinin XRD paterni

Şekil 4.6'da sunulan XRD paterni incelendiğinde; yapının yaklaşık 2θ 30'da yüzlük piki bulunan kübik ve tetragonal zirkonya fazlardan oluştuğu ve bunun yanında ortorombik kalsiyum zirkonat fazının da bulunduğu görülmektedir.

4.3 Numunelere Uygulanan Testlerin Sonuçları

4.3.1 Fiziksel Test Sonuçları

Numunelerin kuru, su emmiş ve su içindeki ağırlıklarından hareketle hesaplanan, sinterleme sıcaklığına, katkı cinsine ve miktarına bağlı olarak değişen fiziksel özelliklere ait sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

4.3.1.1 Magnezyum ile Stabilize Zirkonyanın Fiziksel Test Sonuçları

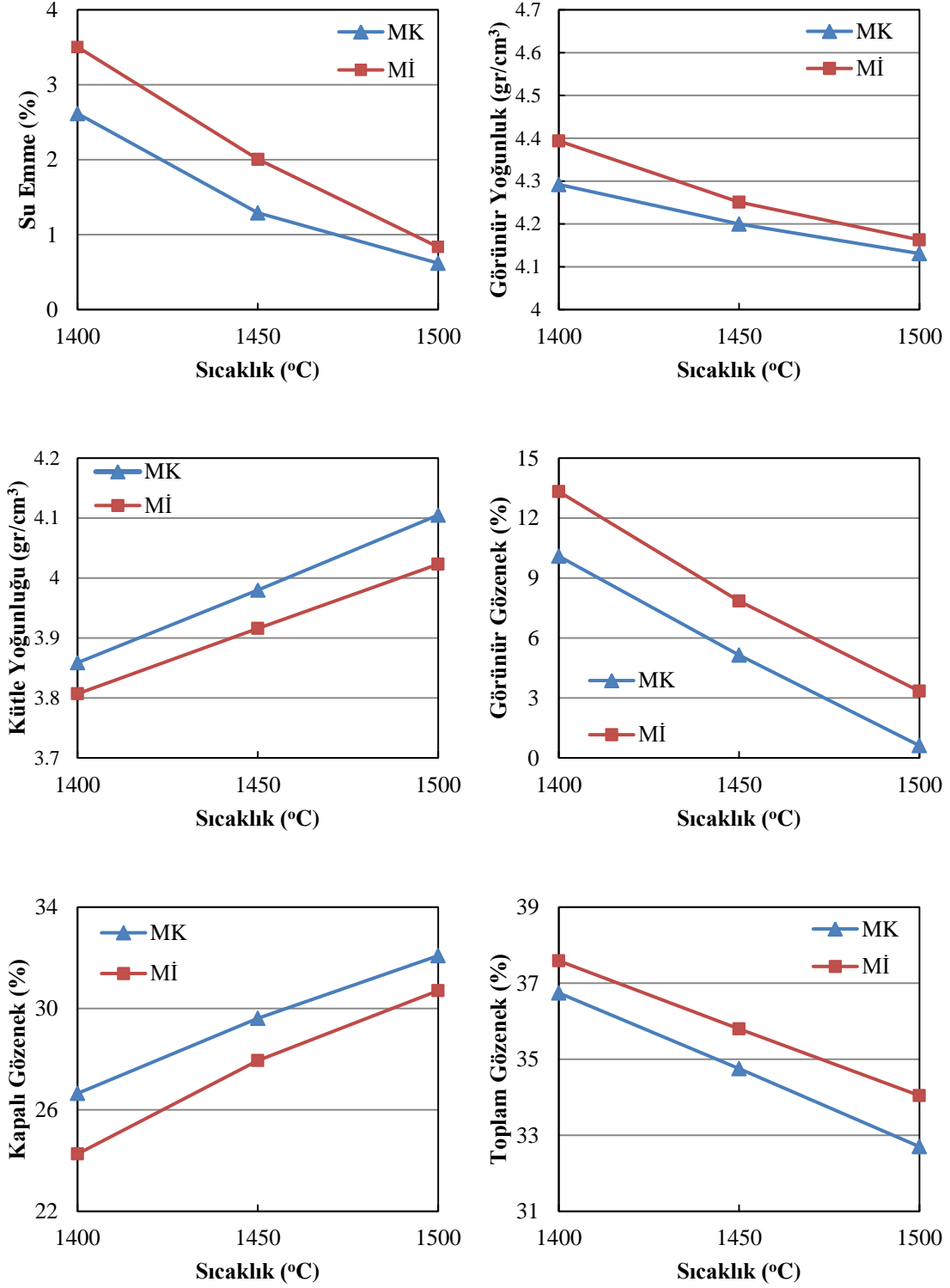
Magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerinin sinterleme sıcaklığına ve şekillendirme türüne bağlı olarak değişen fiziksel özellikler test sonuçları Çizelge 4.1, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de sunulmuştur.

Çizelge 4.1 Magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerinin sinterleme sıcaklığına ve şekillendirme türüne bağlı olarak değişen fiziksel özellikler test sonuçları

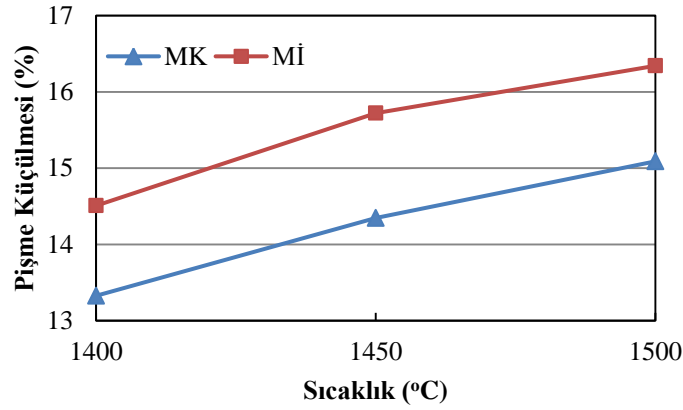
Numune	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Görünür Gözenek (%)	Kapalı Gözenek (%)	Toplam Gözenek (%)	Görünür Yoğunluk (gr/cm ³)	Kütle Yoğunluğu (gr/cm ³)	Nispi Yoğunluk (%)	Su emme (%)	Pişme Küçülmesi (%)
MK	1400	10,094	26,647	36,740	4,292	3,859	63,262	2,616	13,326
MK	1450	5,143	29,610	34,752	4,200	3,980	65,245	1,292	14,347
MK	1500	0,619	32,081	32,700	4,131	4,105	67,295	0,619	15,089
Mi	1400	13,325	24,262	37,587	4,394	3,807	62,409	3,504	14,509
Mi	1450	7,851	27,944	35,796	4,251	3,916	64,196	2,006	15,721
Mi	1500	3,340	30,702	34,042	4,163	4,023	65,950	0,837	16,342

Çizelge 4.1’deki test sonuçları ve Şekil 4.7’deki fiziksel test grafikleri incelendiğinde, artan sinterleme sıcaklığı ile su emme, görünür gözenek, toplam gözenek ve görünür yoğunluk değerlerinin azaldığı, bununla birlikte kapalı gözenek ve kütle yoğunluğu değerlerinin de arttığı görülmektedir. Açık gözeneklerin bir kısmının da kapalı gözeneğe dönüşmesi nedeni ile kapalı gözenek miktarında artış meydana geldiği anlaşılmaktadır. Ayrıca MK numunelerinin Mİ numunelerine göre daha iyi sonuçlara sahip olup, en düşük toplam gözenek % 32,700, en yüksek kütle yoğunluğu 4,105

gr/cm³ ve en yüksek doluluk oranı %67,295 ile 1500 °C'de sinterlenen MK numunesine aittir.



Şekil 4.7 Magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerinin sinterleme sıcaklığı ve şekillendirme türüne bağlı olarak elde edilen fiziksel özellikler test grafikleri



Şekil 4.8 Magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerinin sinterleme sıcaklığına ve şekillendirme türüne bağlı olarak gösterdiği pişme küçülmesi davranışı grafiği

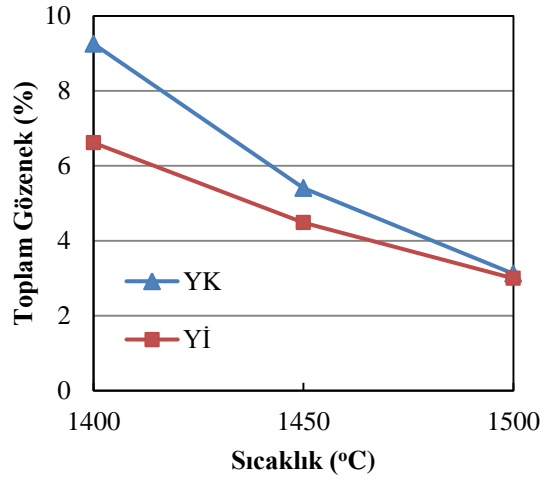
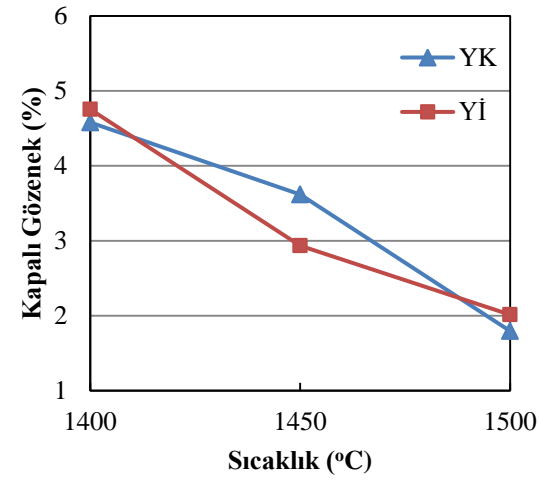
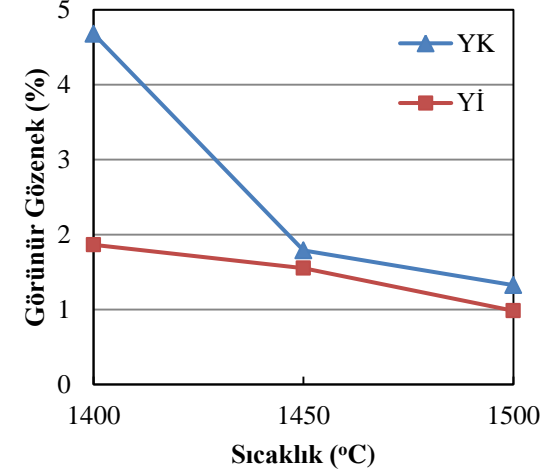
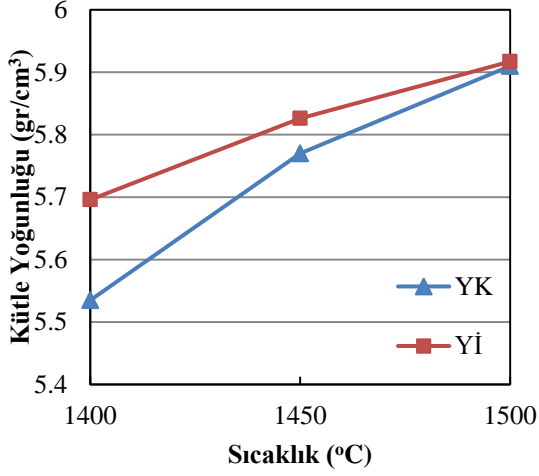
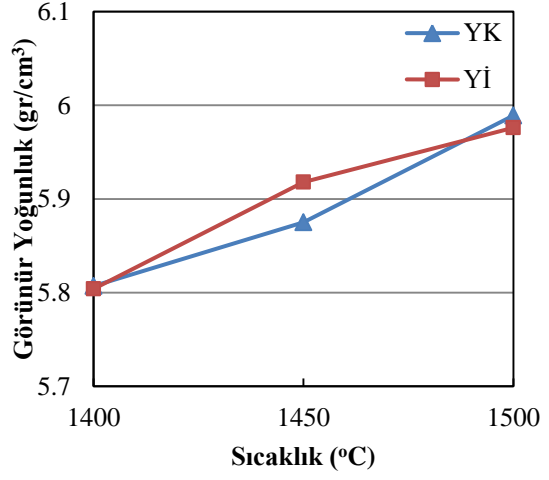
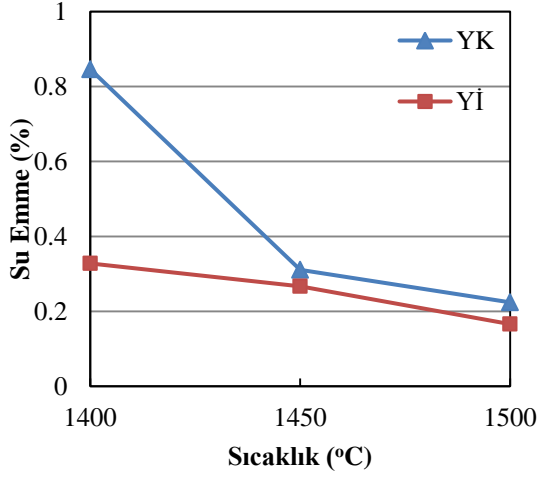
Şekil 4.8’de görüldüğü gibi magnezyum ile stabilize zirkonyanın kuru pres ve soğuk izostatik pres numuneleri kıyaslandığında artan sıcaklıkla her iki çeşit numunede de pişme küçülmesi %’leri artış göstermiştir. En yüksek pişme küçülmesi % 16,342 ile 1500 °C’de sinterlenen Mİ numunesine aittir.

4.3.1.2 Yitriya ile Stabilize Zirkonyanın Fiziksel Test Sonuçları

Yitriya ile stabilize zirkonya numunelerinin sinterleme sıcaklığına ve şekillendirme türüne bağlı olarak değişen fiziksel özellikler test sonuçları Çizelge 4.2, Şekil 4.9 ve şekil 4.10’da sunulmuştur.

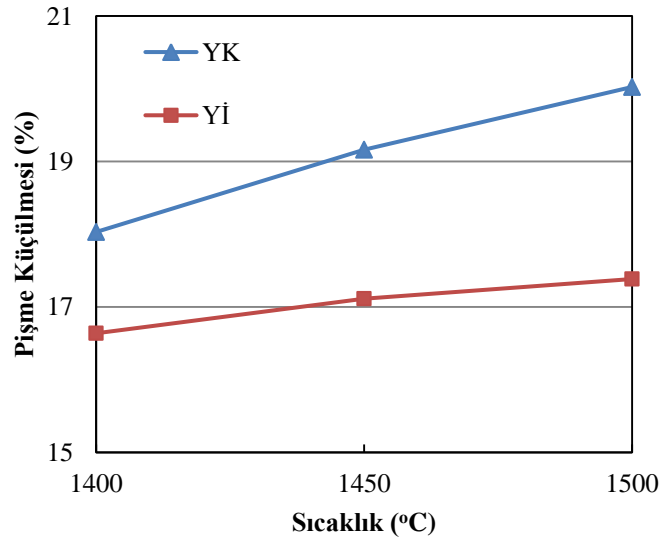
Çizelge 4.2 Yitriya ile stabilize zirkonya numunelerinin sinterleme sıcaklığına ve şekillendirme türüne bağlı olarak değişen fiziksel özellikler test sonuçları

Numune	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Görünür Gözenek (%)	Kapalı Gözenek (%)	Toplam Gözenek (%)	Görünür Yoğunluk (gr/cm ³)	Kütle Yoğunluğu (gr/cm ³)	Nispi Yoğunluk (%)	Su emme (%)	Pişme Küçülmesi (%)
YK	1400	4,678	4,578	9,256	5,807	5,535	90,737	0,846	18,030
YK	1450	1,790	3,617	5,407	5,875	5,770	94,590	0,311	19,162
YK	1500	1,325	1,795	3,120	5,989	5,910	96,885	0,224	20,024
Yi	1400	1,863	4,753	6,616	5,804	5,696	93,377	0,328	16,638
Yi	1450	1,551	2,935	4,485	5,918	5,826	95,508	0,267	17,114
Yi	1500	0,983	2,014	2,997	5,976	5,917	97,000	0,166	17,385



Şekil 4.9 Yitriya ile stabilize zirkonya numunelerinin sinterleme sıcaklığına ve şekillendirme türüne bağlı olarak değişen fiziksel özellikler test grafikleri

Çizelge 4.2'deki test sonuçları ve Şekil 4.9'daki fiziksel test grafikleri incelendiğinde yitriya ile stabilize zirkonya numunelerinde, artan sinterleme sıcaklığı ile su emme, görünür gözenek, toplam gözenek ve kapalı gözenek değerlerinin azaldığı, bununla birlikte görünür yoğunluk ve kütle yoğunluğu değerlerinin de arttığı görülmektedir. Açık gözeneklerin bir kısmının da kapalı gözeneğe dönüşmesi nedeni ile kapalı gözenek miktarında artış meydana geldiği anlaşılmaktadır Ayrıca Yİ numunelerinin YK numunelerine göre daha iyi sonuçlara sahip olduğu görülmektedir. En düşük toplam gözenek % 2,997, en yüksek kütle yoğunluğu 5,917 gr/cm³ ve en yüksek doluluk oranı %97 ile 1500 °C'de sinterlenen Yİ numunesine aittir.



Şekil 4.10 Yitriya ile stabilize zirkonya numunelerinin sinterleme sıcaklığına ve şekillendirme türüne bağlı olarak gösterdiği pişme küçülmesi davranışı grafiği

Şekil 4.10'da görüldüğü gibi yitriya ile stabilize zirkonyanın kuru pres ve soğuk izostatik pres numuneleri kıyaslandığında artan sıcaklıkla her iki çeşit numunede de pişme küçülmesinde artış göstermiştir. En yüksek pişme küçülmesi % 20,024 ile 1500 °C'de sinterlenen YK numunesine aittir.

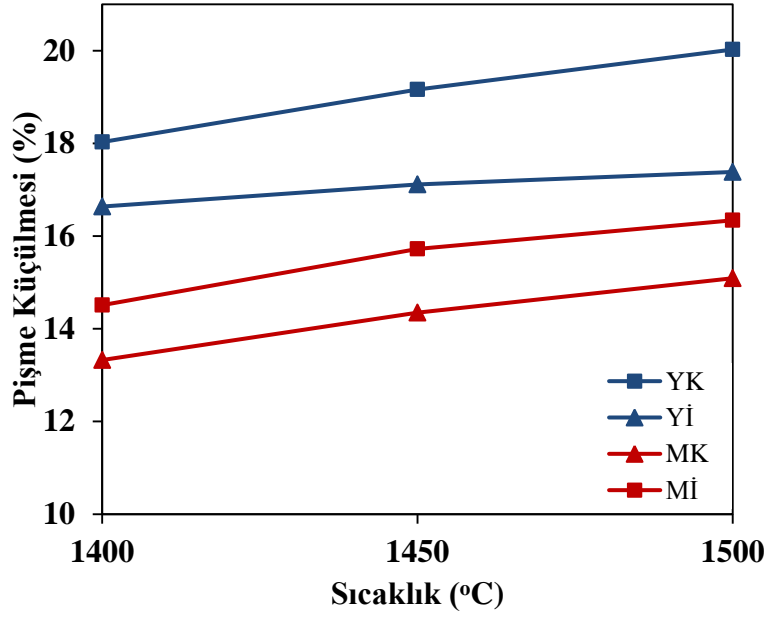
4.3.1.3 Fiziksel Testlerin Toplu Sonuçları

Fiziksel test sonuçları toplu halde Çizelge 4.3'te sunulmuştur.

Çizelge 4.3 Magnezyum ve yitriya ile stabilize zirkonya numunelerinin sinterleme sıcaklığına ve şekillendirme türüne bağlı olarak değişen toplu fiziksel özellikler test sonuçları

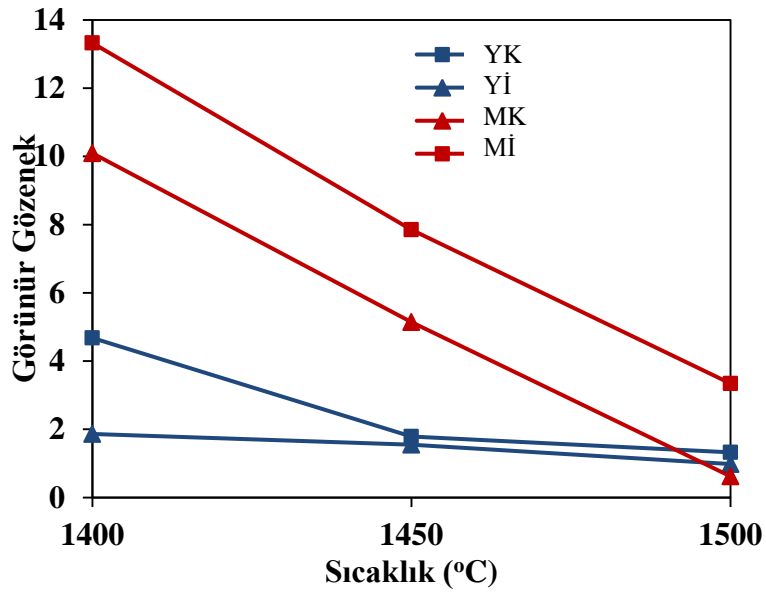
Numune	Sinterleme	Görünür	Kapalı	Toplam	Görünür	Kütle	Nispi	Su	Pişme
	Sıcaklığı (°C)	Gözenek (%)	Gözenek (%)	Gözenek (%)	Yoğunluk (gr/cm ³)	Yoğunluğu (gr/cm ³)	Yoğunluk (%)	emme (%)	Küçülmesi (%)
MK	1400	10,094	26,647	36,740	4,292	3,859	63,262	2,616	13,326
MK	1450	5,143	29,610	34,752	4,200	3,980	65,245	1,292	14,347
MK	1500	0,619	32,081	32,700	4,131	4,105	67,295	0,619	15,089
Mi	1400	13,325	24,262	37,587	4,394	3,807	62,409	3,504	14,509
Mi	1450	7,851	27,944	35,796	4,251	3,916	64,196	2,006	15,721
Mi	1500	3,340	30,702	34,042	4,163	4,023	65,950	0,837	16,342
YK	1400	4,678	4,578	9,256	5,807	5,535	90,737	0,846	18,030
YK	1450	1,790	3,617	5,407	5,875	5,770	94,590	0,311	19,162
YK	1500	1,325	1,795	3,120	5,989	5,910	96,885	0,224	20,024
Yi	1400	1,863	4,753	6,616	5,804	5,696	93,377	0,328	16,638
Yi	1450	1,551	2,935	4,485	5,918	5,826	95,508	0,267	17,114
Yi	1500	0,983	2,014	2,997	5,976	5,917	97,000	0,166	17,385

Çizelge 4.3'te görüldüğü gibi toplu fiziksel sonuçlara bakıldığında, yitriya ile stabilize zirkonya numunelerinin magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerine göre daha iyi sonuçlara sahip olduğu görülmektedir. Yitriya ile stabilize zirkonya numunelerine bakıldığında soğuk izostatik numunelerinin daha iyi sonuçlara sahipken, magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerinde ise kuru pres numunelerinin daha iyi sonuçlara sahip olduğu görülmektedir. En düşük toplam gözenek % 2,997, en yüksek kütle yoğunluğu 5,917 gr/cm³ ve en yüksek doluluk oranı %97 ile 1500 °C'de sinterlenen Yİ numunesine aittir.



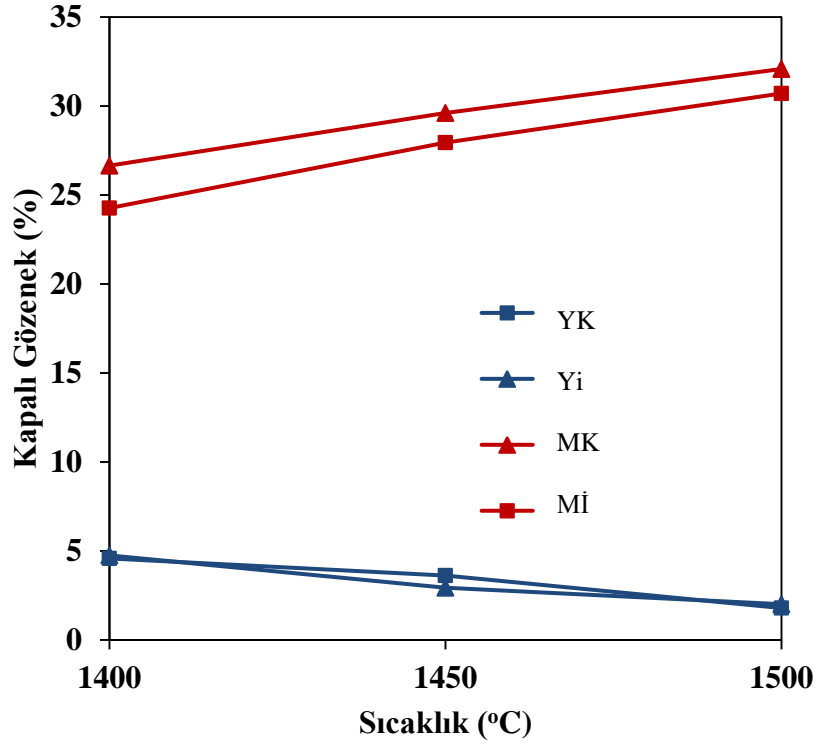
Şekil 4.11 Pişme küçülmesi toplu sonuç karşılaştırması

Şekil 4.11 incelendiğinde bütün numunelerde artan sıcaklıkla pişme küçülme %'leri artarken, en yüksek pişme küçülmesi %20,024 ile 1500 °C'de sinterlenen YK numunelerine aittir. Magnezyum ile stabilize zirkonya numunelere bakıldığında ise yine MK numunelerinin Mİ numunelerine göre daha yüksek pişme küçülmesi %'sine sahiptir.



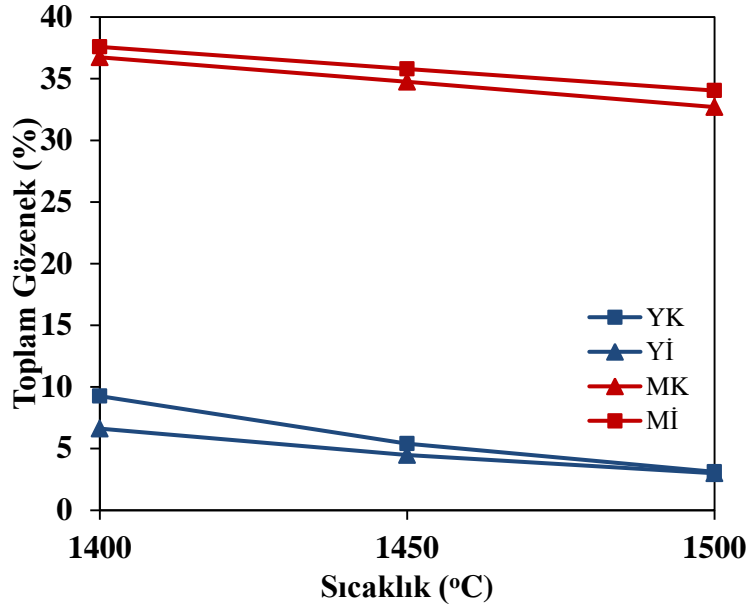
Şekil 4.12 Görünür gözenek toplu sonuç karşılaştırması

Şekil 4.12 incelendiğinde bütün numunelerde artan sıcaklıkla görünür gözenek %'leri azalırken, en düşük görünür gözenek %0,619 ile 1500 °C'de sinterlenen MK numunelerine aittir. Yitriya ile stabilize zirkonya numunelere bakıldığında ise Yİ numunelerinin YK numunelerine göre daha düşük görünür gözenek %'sine sahiptir.



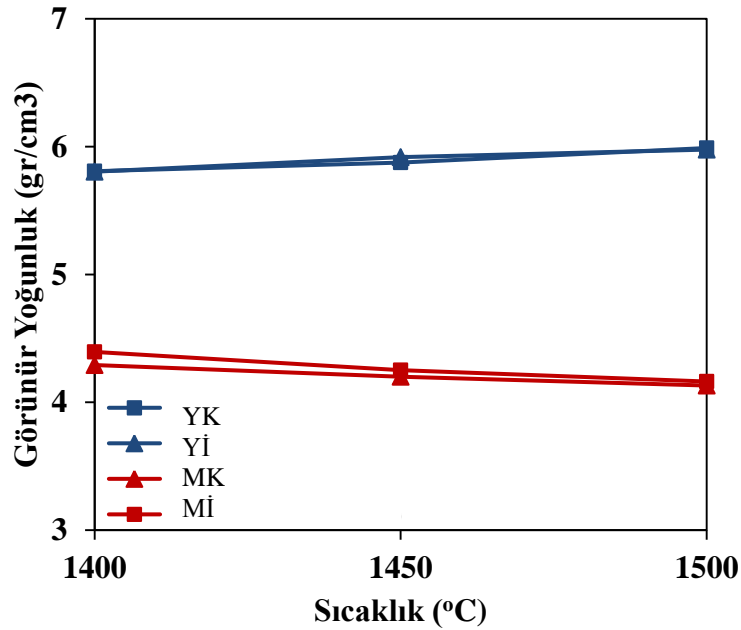
Şekil 4.13 Kapalı gözenek toplu sonuç karşılaştırması

Şekil 4.13 incelendiğinde artan sıcaklıkla kapalı gözenek %'leri Mg-KSZ numunelerde artarken, yitriya ile stabilize zirkonya numunelerde ise azalmaktadır. En yüksek kapalı gözenek %1,795 ile 1500 °C'de sinterlenen YK numunelerine aittir. Magnezyum ile stabilize zirkonya numunelere bakıldığında ise Mİ numunelerinin MK numunelerine göre daha düşük kapalı gözenek %'sine sahiptir.



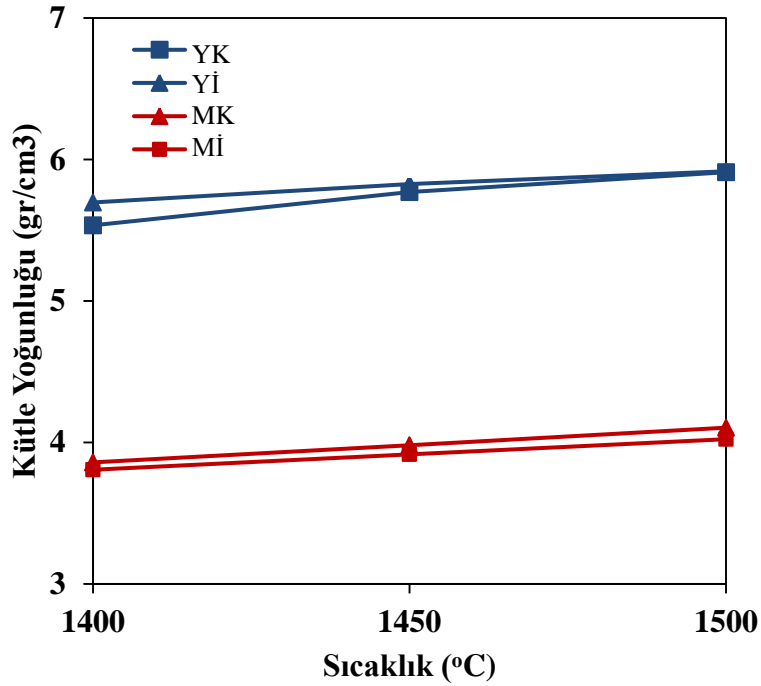
Şekil 4.14 Toplam gözenek toplu sonuç karşılaştırması

Şekil 4.14 incelendiğinde bütün numunelerde artan sıcaklıkla toplam gözenek %'leri azalırken, en düşük toplam gözenek %2,997 ile 1500 °C'de sinterlenen Yİ numunelerine aittir. Magnezyum ile stabilize zirkonya numunelere bakıldığında ise MK numunelerinin Mİ numunelerine göre daha düşük toplam gözenek %'sine sahiptir.



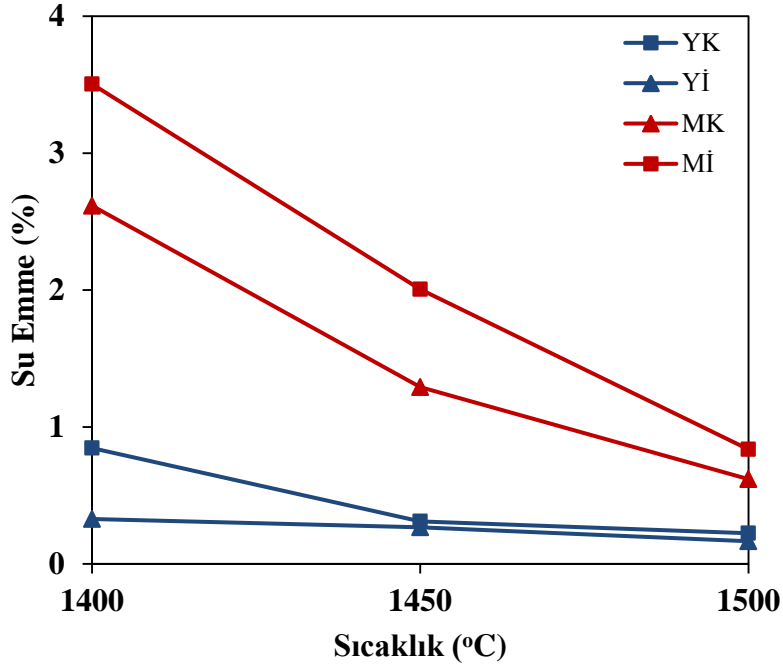
Şekil 4.15 Görünür yoğunluk toplu sonuç karşılaştırması

Şekil 4.15 incelendiğinde artan sıcaklıkla görünür yoğunluk değerleri magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerde azalırken, yitriya ile stabilize zirkonya numunelerinde ise artmaktadır. En yüksek görünür yoğunluk değeri $5,989 \text{ gr/cm}^3$ ile $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de sinterlenen YK numunelerine aittir. Magnezyum ile stabilize zirkonya numunelere bakıldığında ise yine MK numunelerinin Mİ numunelerine göre daha yüksek görünür yoğunluk değerine sahiptir.



Şekil 4.16 Kütle yoğunluğu toplu sonuç karşılaştırması

Şekil 4.16 incelendiğinde bütün numunelerde artan sıcaklıkla kütle yoğunluğu değerleri artarken, en yüksek kütle yoğunluğu değeri $5,917 \text{ gr/cm}^3$ ile $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de sinterlenen Yİ numunelerine aittir. Magnezyum ile stabilize zirkonya numunelere bakıldığında ise çok büyük bir fark olmamakla birlikte MK numunelerinin Mİ numunelerine göre daha yüksek kütle yoğunluğu değerine sahiptir.



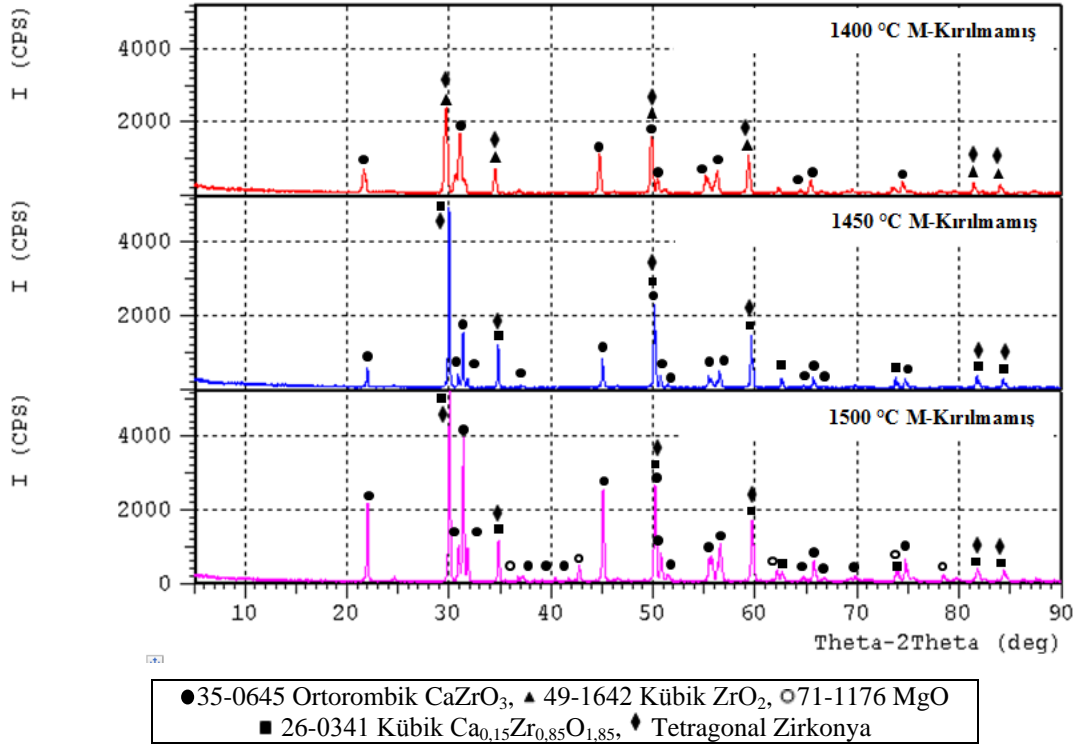
Şekil 4.17 Su emme toplu sonuç karşılaştırması

Şekil 4.17 incelendiğinde bütün numunelerde artan sıcaklıkla su emme %'leri azalırken, en düşük su emme %0,166 ile 1500 °C'de sinterlenen Yİ numunelerine aittir. Magnezyum ile stabilize zirkonya numunelere bakıldığında ise, MK numunelerinin Mİ numunelerine göre daha düşük su emme %'sine sahiptir.

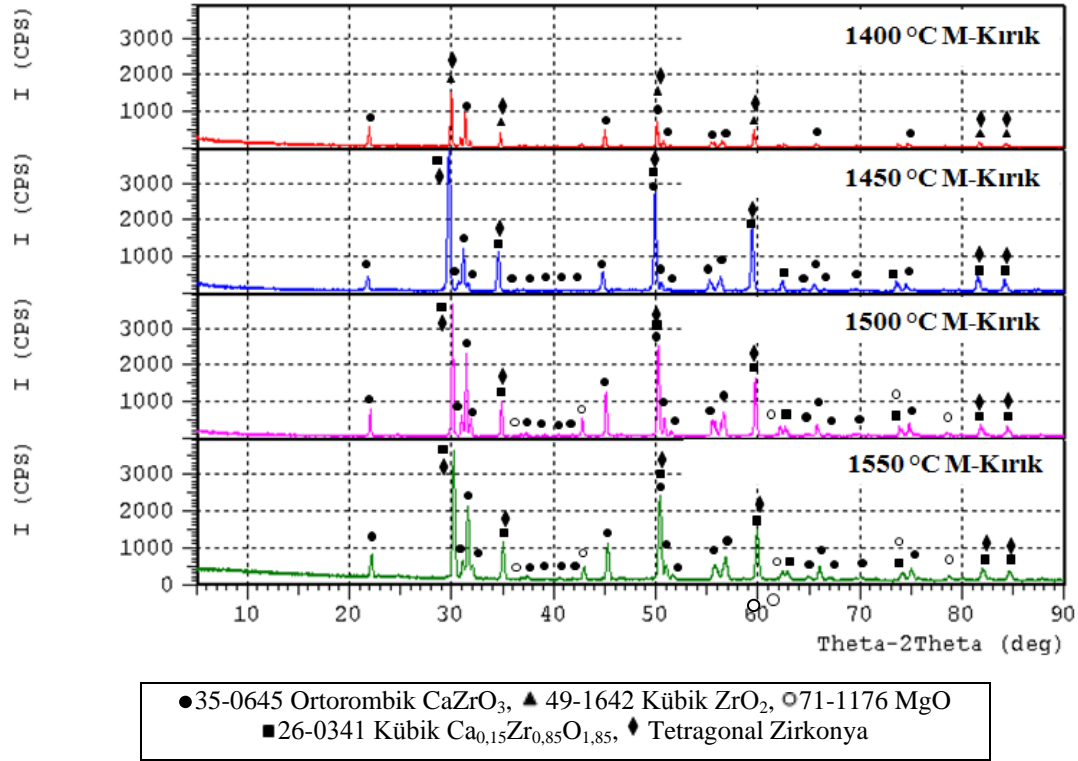
4.3.2 X-Işınları Difraktometresi (XRD) Faz Analizi Sonuçları

4.3.2.1 Magnezyum ile Stabilize Zirkonyanın (XRD) Faz Analizi Sonuçları

1400, 1450 ve 1500 °C'de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerinin artan sıcaklıkla kırılmamış yüzey ve kırık yüzey XRD paternleri Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'te sunulurken, ayrıca aynı sıcaklıklardaki kırılmamış yüzey ve kırık yüzey XRD paternleri Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de sunulmuştur.

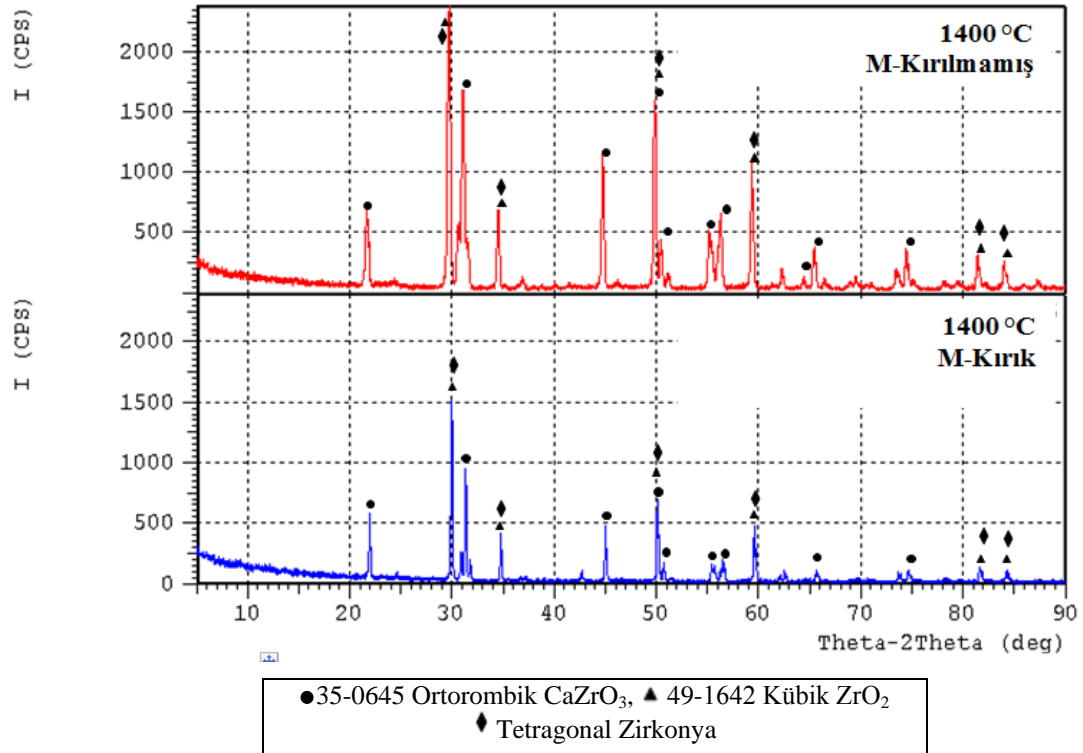


Şekil 4.18 1400, 1450 ve 1500 °C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerinin kırılmamış yüzey XRD paternleri

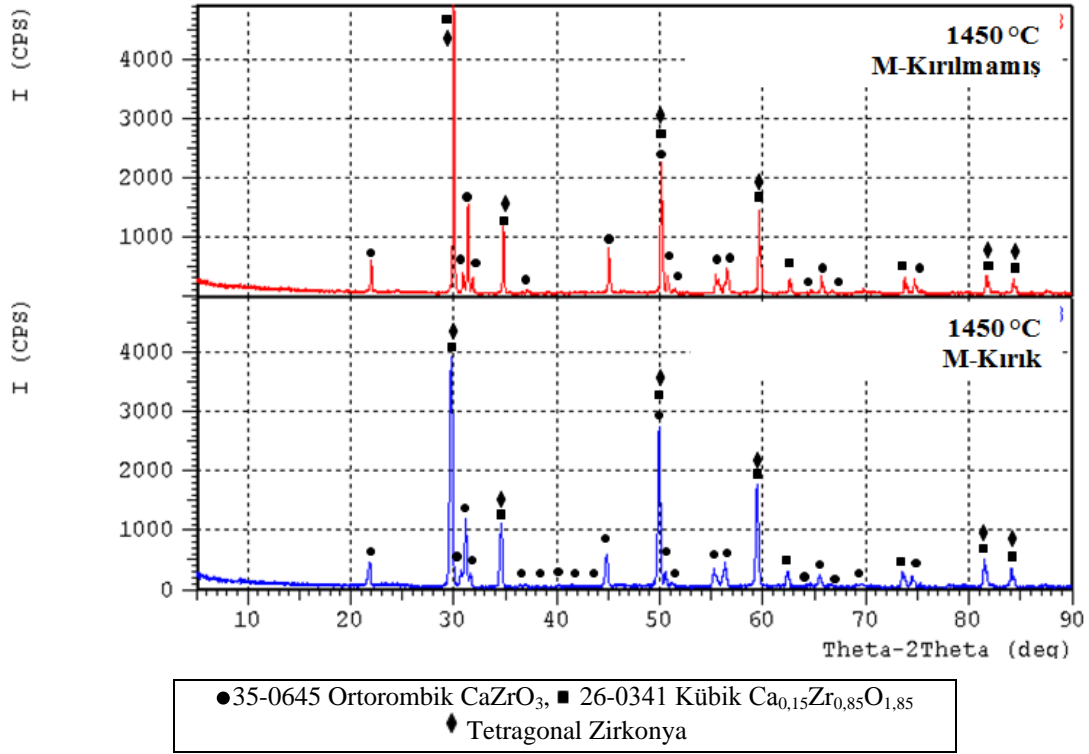


Şekil 4.19 1400, 1450, 1500 ve 1550 °C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerinin kırık yüzey XRD paternleri

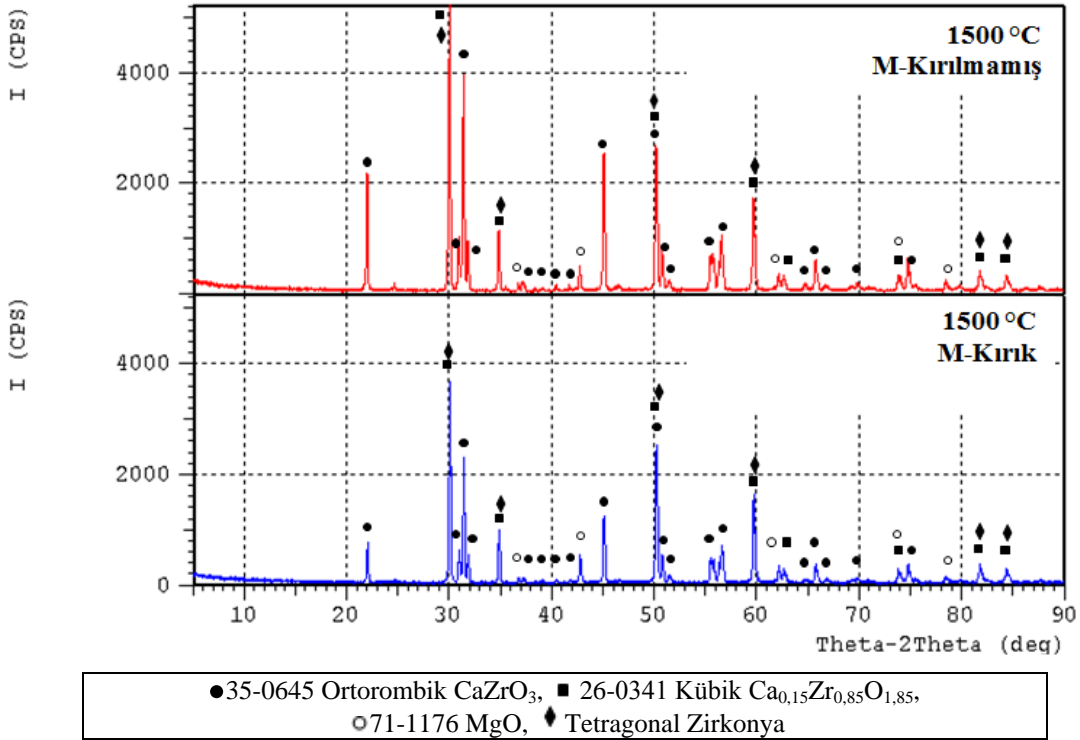
1400, 1450 ve 1500 °C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerinin Şekil 4.18’deki kırılmamış yüzey ve Şekil 4.19’daki kırık yüzey XRD paternleri incelendiğinde, her iki çeşit yüzeyde de 1400°C’de o-Ca zirkonat, k-zirkonya ve t-zirkonya fazlarının oluştuğu görülmekte ve 1450 °C’de sinterlenen numunelerde ise k-zirkonya fazı yok, bunun yerine diğer bir kart numarasına sahip k-zirkonya ($\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,85}$) fazının oluştuğu görülmektedir. Ayrıca o-Ca zirkonat ve t-zirkonya fazlarının pik şiddetlerinde artma meydana geldiği görülmektedir. 1500 °C’de sinterlenen numunede ise o-Ca zirkonat, k-zirkonya ($\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,85}$) ve t-zirkonya fazlarının yanında MgO fazının ortaya çıktığı belirlenmiştir. Buna göre, MgO içeren fazın MgO’yu serbest bırakarak, o-Ca zirkonat fazının pik şiddetinin de artmasına neden olmuştur.



Şekil 4.20 1400°C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunesinin kırılmamış yüzey ve kırık yüzey XRD paternleri



Şekil 4.21 1450 °C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunesinin kırılmamış yüzey ve kırık yüzey XRD paternleri



Şekil 4.22 1500 °C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunesinin kırılmamış yüzey ve kırık yüzey XRD paternleri

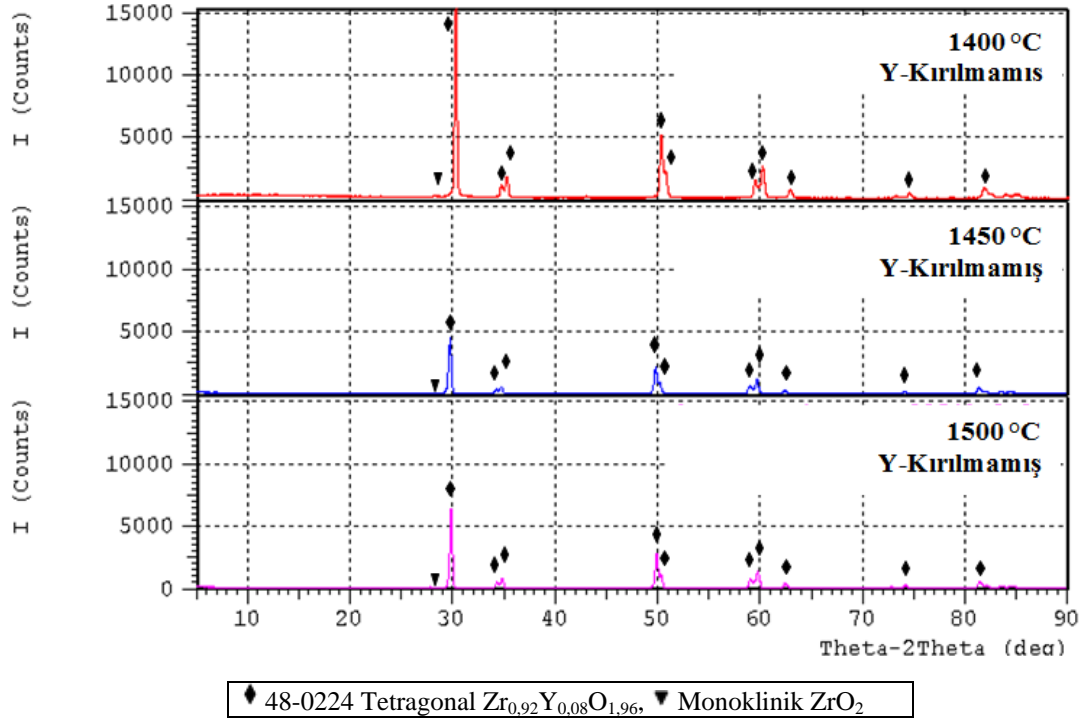
Şekil 4.20’de verilen XRD paternleri incelendiğinde 1400 °C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerinin kırılmamış ve kırık yüzey karşılaştırmasında, o-Ca zirkonat, k-zirkonya ve t-zirkonya fazları bulunmakta ve kırılmamış yüzeye göre kırık yüzeyde bütün fazların pik şiddetlerinde azalma meydana geldiği görülmektedir.

Şekil 4.21’de verilen XRD paternleri incelendiğinde 1450 °C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerinin kırılmamış ve kırık yüzey karşılaştırmasında, her iki yüzeyde de o-Ca zirkonat, k-zirkonya ($\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,85}$) ve t-zirkonya fazlarının bulunduğu görülmektedir. Kırık yüzeyde kırılmamış yüzeye göre o-Ca zirkonat fazının pik şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir. Ayrıca kırık yüzeyde kırılmamış yüzeye göre k-zirkonya ($\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,85}$) ve t-zirkonya fazlarının 2θ 30’daki pik şiddetlerinde bir miktar azalma meydana gelirken, 50 ve 60’taki pik şiddetlerinde artış meydana gelmiştir.

Şekil 4.22’de verilen XRD paternleri incelendiğinde 1500 °C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerinin kırılmamış ve kırık yüzey karşılaştırmasında; her iki yüzeyde de o-Ca zirkonat, k-zirkonya ($\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,85}$), t-zirkonya fazlarına ilaveten MgO fazının da bulunduğu görülmektedir. Kırık yüzeyde kırılmamış yüzeye göre o-Ca zirkonat, k-zirkonya ($\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,85}$) ve t-zirkonya pik şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir. Ayrıca kırılmamış yüzeye göre kırık yüzeyde MgO %50 daha fazladır. Zirkonyanın şebekesinden çıkıp serbest kaldığı düşünülmektedir.

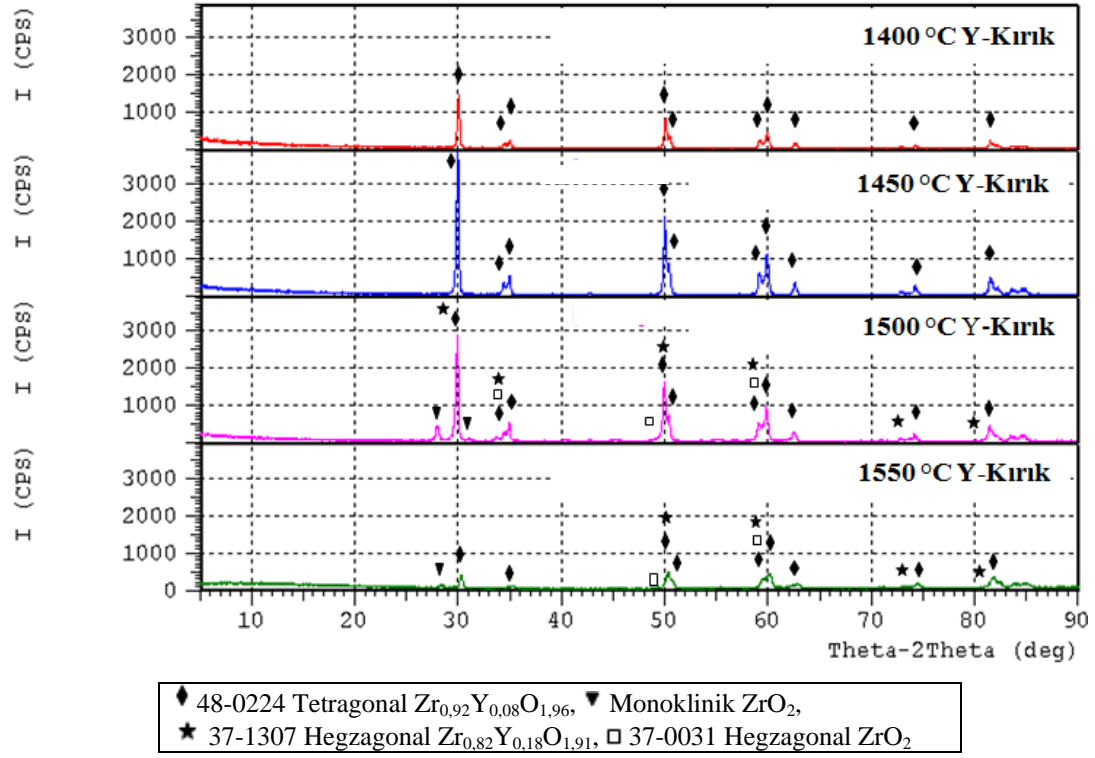
4.3.2.2 Yitriya ile Stabilize Zirkonyanın (XRD) Faz Analizi Sonuçları

1400, 1450 ve 1500°C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunelerinin artan sıcaklıkla kırılmamış yüzey ve kırık yüzey XRD paternleri Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’de sunulmuştur.

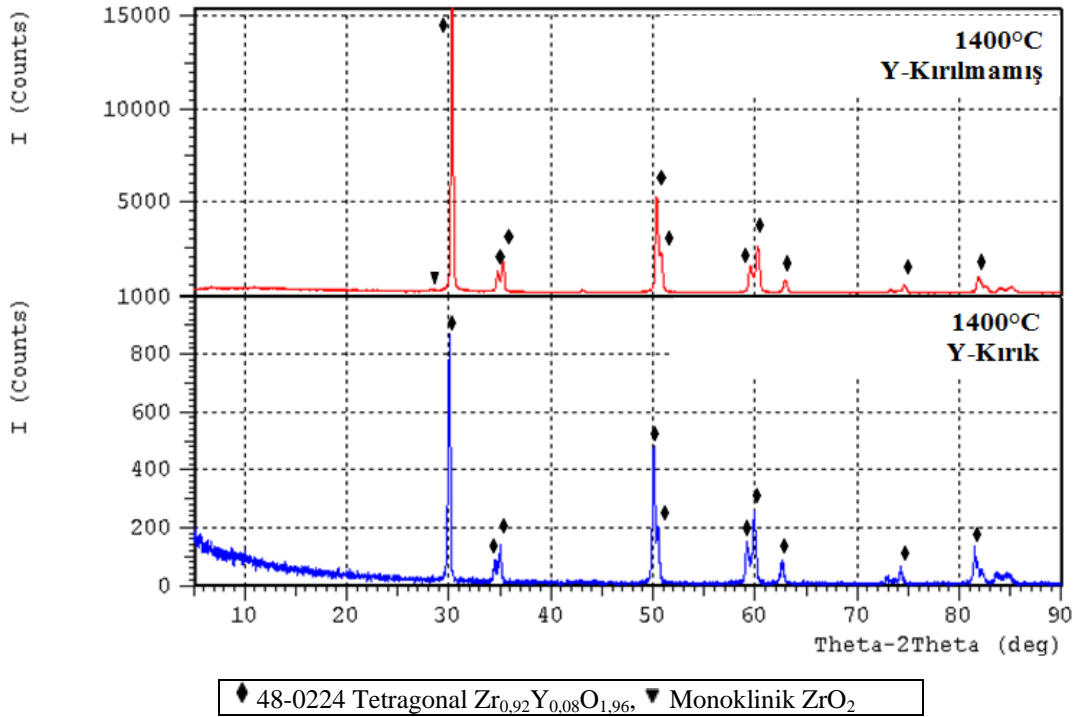


Şekil 4.23 1400, 1450 ve 1500 °C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunelerinin kırılmamış yüzey XRD paternleri

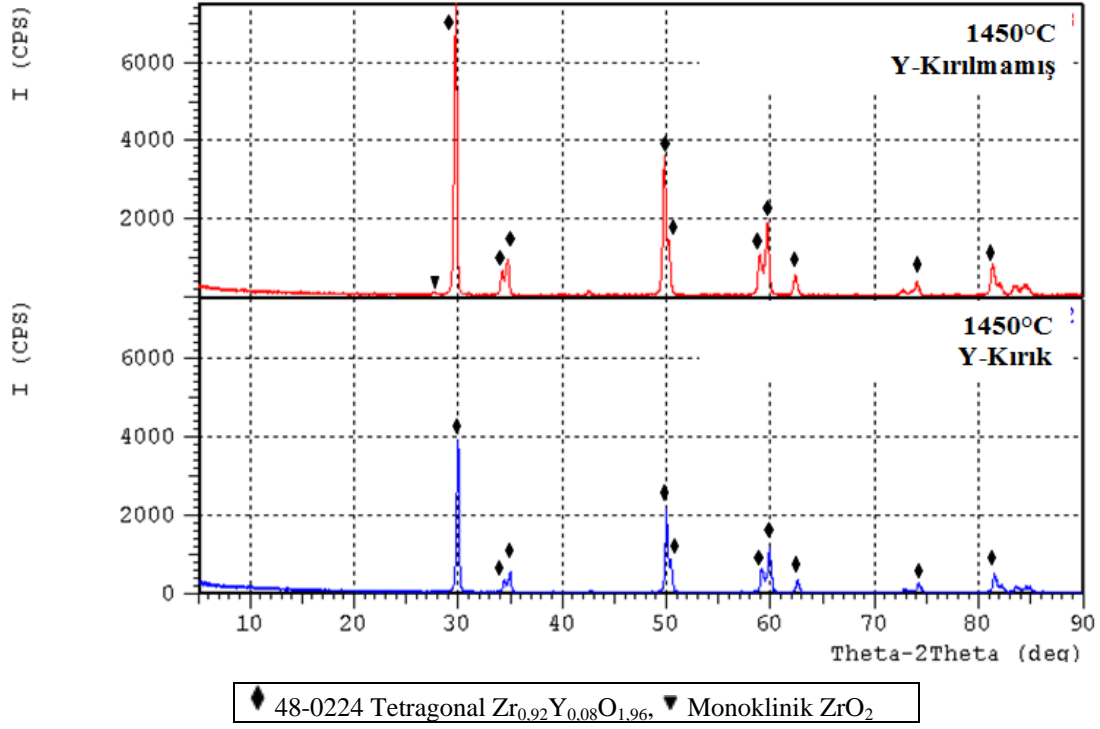
Şekil 4.23’de verilen XRD paternleri incelendiğinde 1400 °C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunelerinin kırılmamış yüzeyinde büyük oranda t-zirkonya görülürken buna ek olarak az miktarda m-zirkonya fazı bulunmaktadır. 1400 °C’ye göre 1450 °C’de t-zirkonya ve m-zirkonya fazlarının pik şiddetlerinin düştüğü, sinterleme sıcaklığı artışı ile 1500 °C’de t-zirkonya pik şiddetlerinin tekrar arttığı, m-zirkonya pik şiddetinin çok az arttığı görülmektedir.



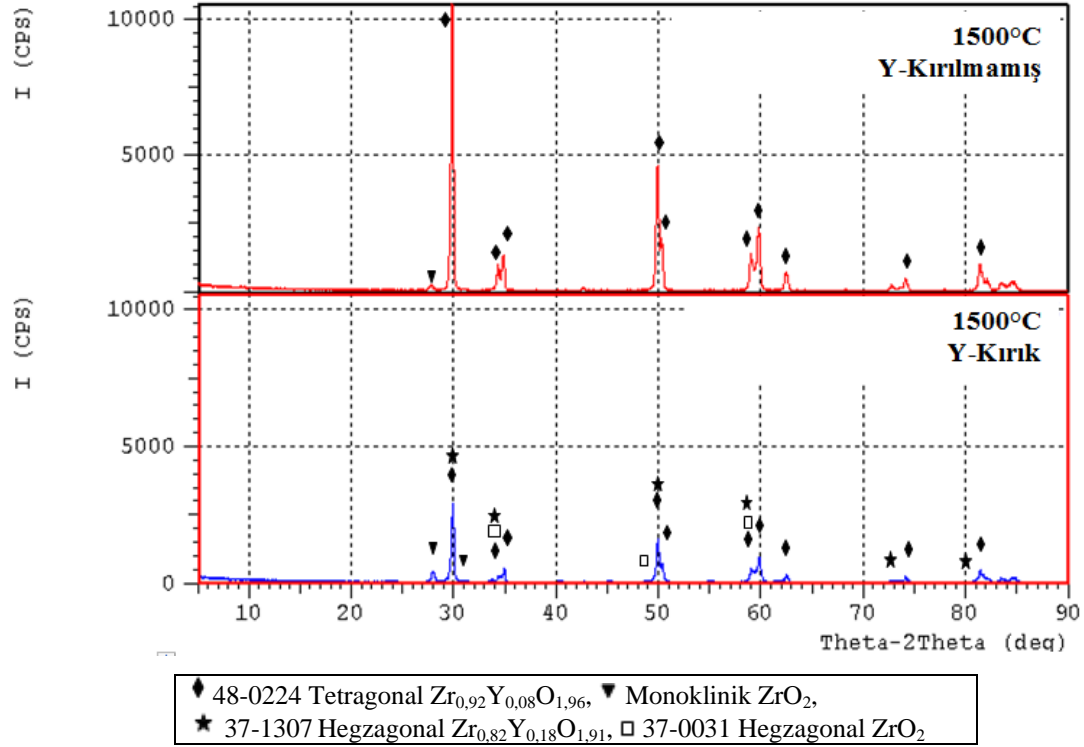
Şekil 4.24 1400, 1450, 1500 ve 1550 °C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunelerinin kırık yüzey XRD paternleri



Şekil 4.25 1400°C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunesinin kırılmamış yüzey ve kırık yüzey XRD paternleri



Şekil 4.26 1450°C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunesinin kırılmamış yüzey ve kırık yüzey XRD paternleri



Şekil 4.27 1500 °C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunesinin kırılmamış yüzey ve kırık yüzey XRD paternleri

Şekil 4.24’de verilen XRD paternleri incelendiğinde, 1400 ve 1450 °C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunelerin kırık yüzeylerinde sadece t-zirkonya fazı görülmektedir. Sinterleme sıcaklığı artışı ile 1500 °C’de t-zirkonyanın yanı sıra iki tip h-zirkonya (h-ZrO₂/h- Zr_{0,82}Y_{0,18}O_{1,91}) ve m-zirkonya fazlarının meydana geldiği görülmektedir. 1550 °C’de ise bütün fazlarda bir azalma görülmektedir. Zirkonya esalı seramik malzemelerde tokluk artışında önemli olan elde edilen t-zirkonyanın gerilim altında monoklinik yapıya dönüşebilmesidir. Buradaki XRD paternlerinde de görüldüğü gibi sinterleme sıcaklığının artması ile kırılma esnasında tetragonal-monoklinik dönüşümü daha fazla olmuştur. Yani 2θ 28,5 ve 30’daki m ve t-zirkonya pik boyları kıyaslandığında yüksek sıcaklıklarda sinterlenmiş t-zirkonyanın kırılma esnasında daha fazla m-zirkonyaya dönüştüğü görülmektedir.

Şekil 4.25’de verilen XRD paterni incelendiğinde 1400 °C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunesinin kırılmamış yüzeyinde t-zirkonya ve m-zirkonya fazlarının bulunduğu, kırık yüzeyinde ise kırılmamış yüzeye göre m-zirkonyanın bulunmadığı ve t-zirkonya fazının pik şiddetlerinde oldukça fazla bir düşüşün meydana geldiği görülmektedir.

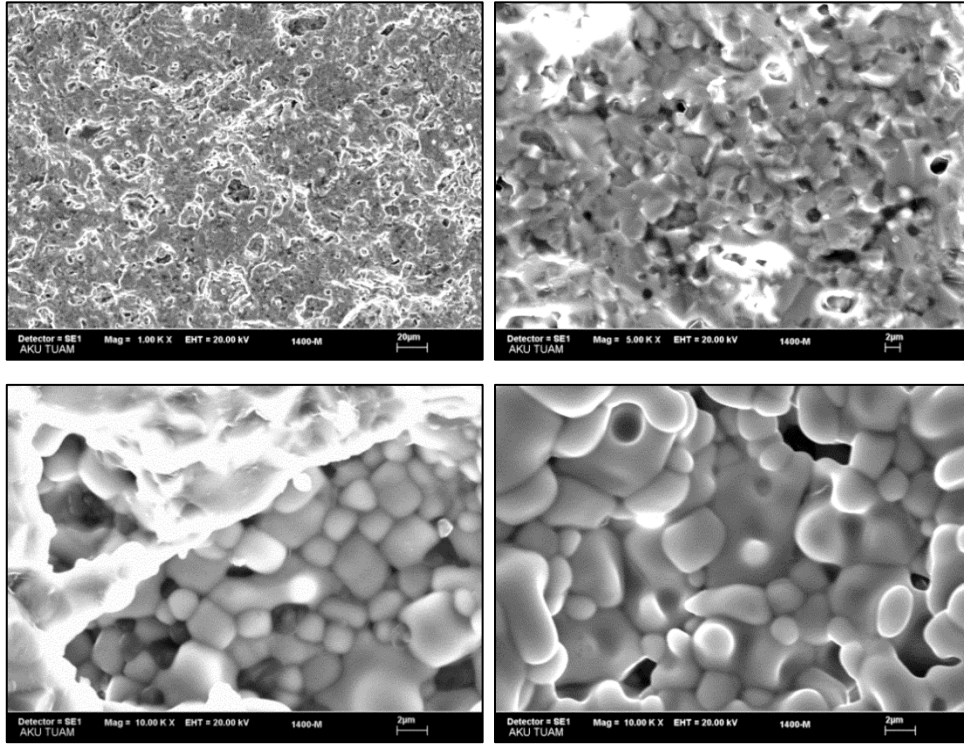
Şekil 4.26’da verilen XRD paterni incelendiğinde 1450 °C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunesinin kırılmamış yüzeyinde t-zirkonya fazının yanı sıra az miktarda m-zirkonya fazı bulunmaktadır. Kırık yüzeyinde ise kırılmamış yüzeye göre m-zirkonya fazının bulunmadığı t-zirkonya fazının pik şiddetlerinde düşme meydana geldiği görülmektedir.

Şekil 4.27’de verilen XRD paterni incelendiğinde 1500 °C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunesinin kırılmamış yüzeyinde t-zirkonya fazı ve az miktar m-zirkonya fazı bulunmaktadır. Kırık yüzeyinde t-zirkonya fazının pik şiddetlerinde düşme, m-zirkonya fazının pik şiddetinde ise az miktar artış meydana gelmiştir. Kırık yüzeyinde ayrıca t-zirkonya ve m-zirkonya fazının yanı sıra iki tip hegzagonal zirkonya (h-ZrO₂/h- Zr_{0,82}Y_{0,18}O_{1,91}) fazının meydana geldiği görülmektedir.

4.3.3 SEM ve EDS Analizi Sonuçları

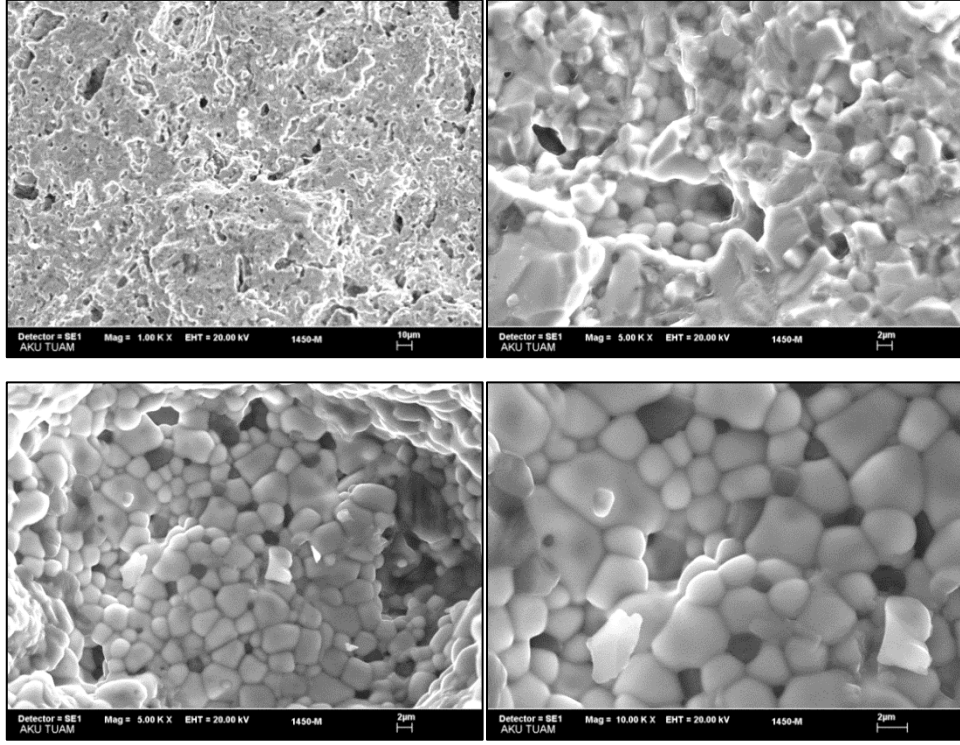
4.3.3.1 Magnezyum ile Stabilize Zirkonyanın SEM Analizi Sonuçları

1400, 1450 ve 1500 °C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerinin kırık yüzeylerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.28, 4.29 ve 4.30’da sunulmuştur.

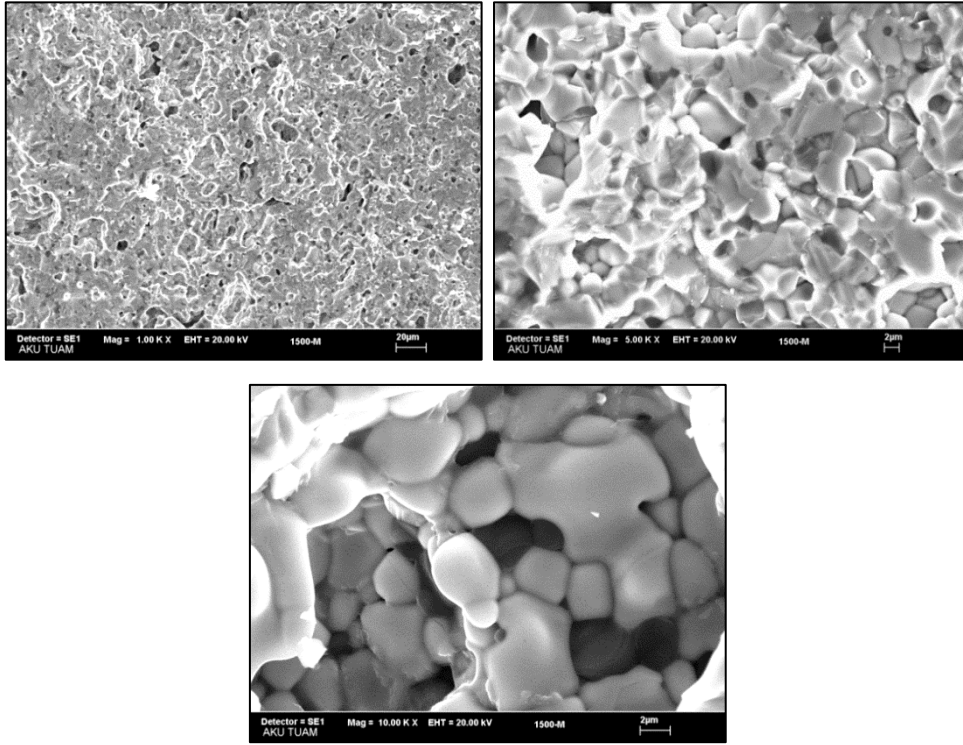


Şekil 4.28 1400 °C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri

Şekil 4.28, Şekil 4.29 ve Şekil 4.30’da sunulan SEM görüntüleri incelendiğinde, 1400 °C’de sinterlemenin tamamen gerçekleşmediği ve taneler arasında yaklaşık 2-4 µm’lik gözeneklerin bulunduğu görülmektedir. 1450 ve 1500 °C’lerde sinterlenen numunelerde ise sinterlemenin ilerlediği ve tanelerin büyüdüğü görülmektedir. 1450 °C’de bazı tanelerin yaklaşık 5 µm, 1500 °C’de ise bazı tanelerin yaklaşık 8 µm boyutlarına ulaştığı görülmektedir. 1450 ve 1500 °C’de tanelerin büyümesi ile birlikte tane içi gözeneklerin azaldığı görülmektedir. 5000 büyütmedeki SEM görüntüleri incelendiğinde kırılmanın daha çok düzensiz, tane içi kırılma şeklinde olduğu anlaşılmaktadır.



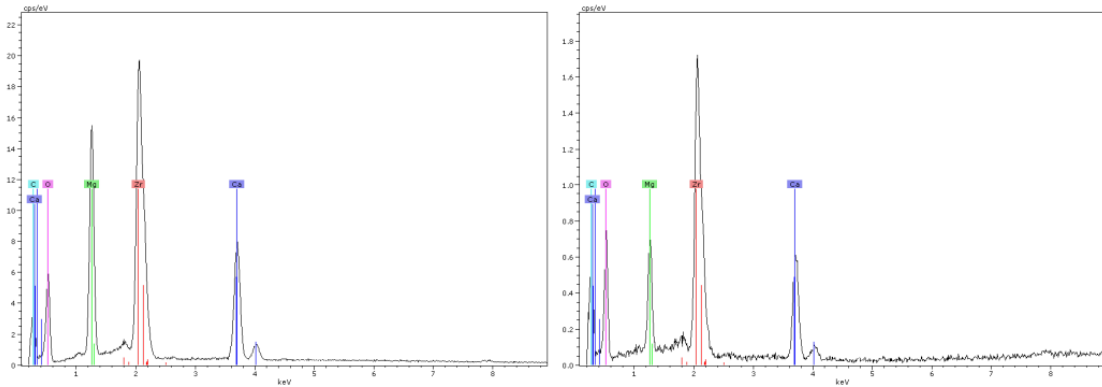
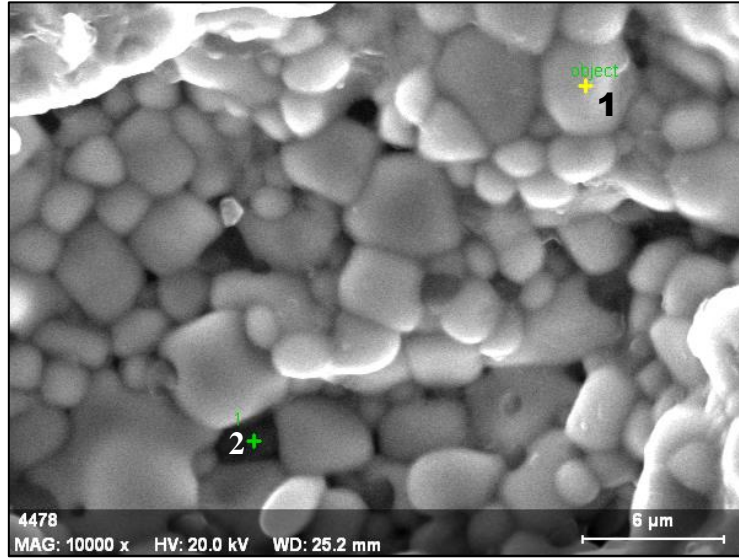
Şekil 4.29 1450 °C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri



Şekil 4.30 1500 °C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri

4.3.3.1.1 Magnezyum ile Stabilize Zirkonyanın SEM+EDS Analiz Sonuçları

1400, 1450 ve 1500 °C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerinin SEM görüntüsü ve EDS analizi sonuçları Şekil 4.31, Şekil 4.32, Şekil 4.33’de verilmiştir.



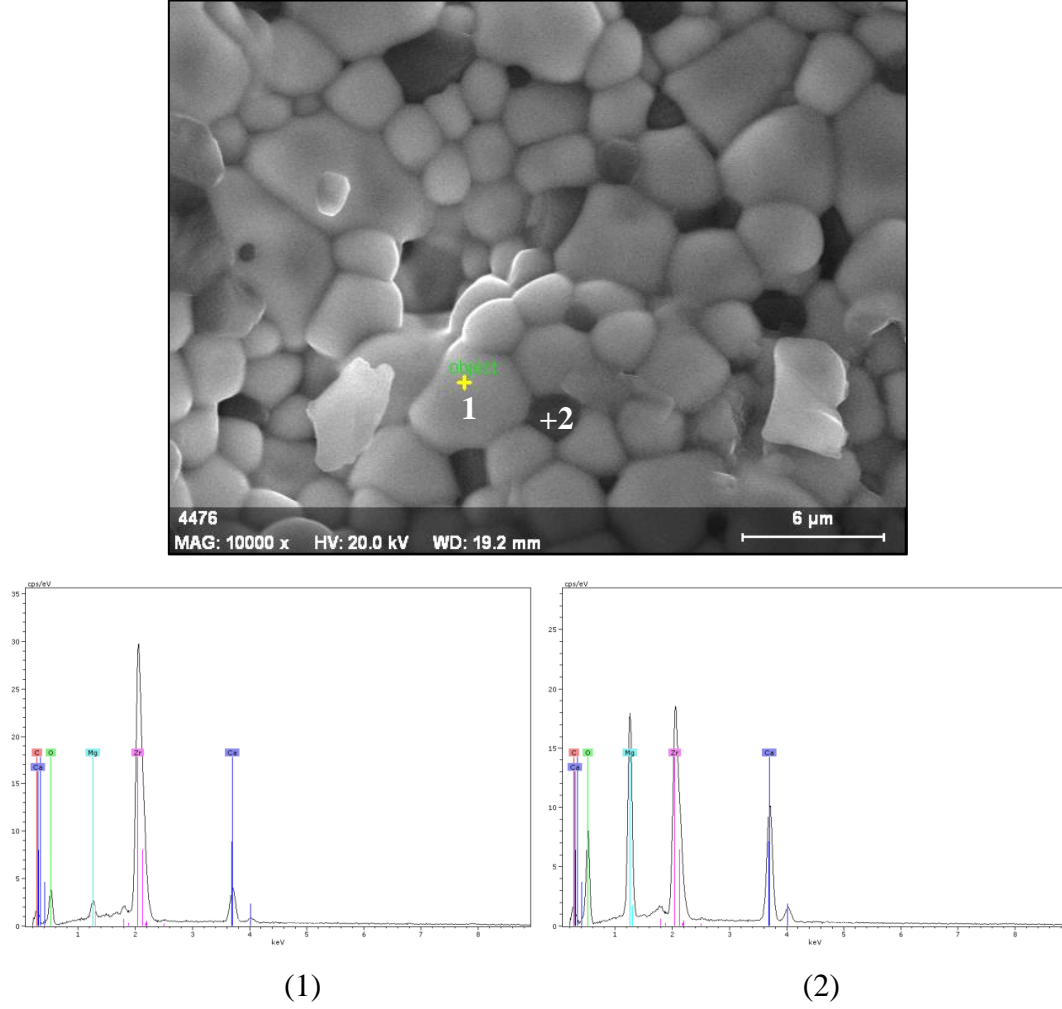
(1)

(2)

Element	Ağırlık	(1)	(2)
Carbon	%	9.41	12.71
Oxygen	%	39.71	41.97
Magnesium	%	12.05	1.39
Calcium	%	7.94	16.48
Zirconium	%	30.89	27.44

Şekil 4.31 1400 °C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunesine ait kırık yüzey SEM +EDS analizi sonuçları

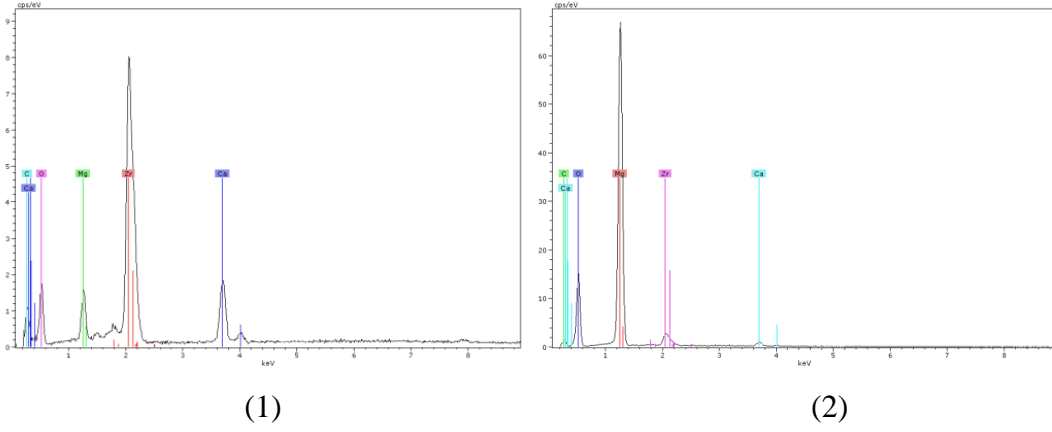
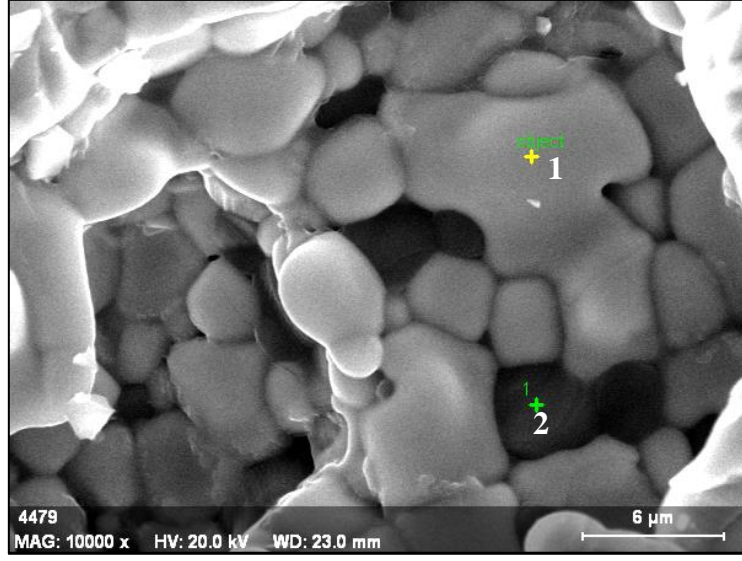
Şekil 4.31’de sunulan analiz sonuçları 1 no’lu tanenin zirkonya olduğunu, 2 no’lu tanenin ise kalsiyum zirkonat olduğunu göstermektedir.



Element	Ağırlık	(1)	(2)
Carbon	%	7.82	5.48
Oxygen	%	38.94	51.78
Magnesium	%	1.71	11.22
Calcium	%	4.81	11.97
Zirconium	%	46.72	19.54

Şekil 4.32 1450 °C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunesine ait kırık yüzey SEM +EDS analiz sonuçları

Şekil 4.32’de sunulan analiz sonuçları 1 no’lu tanenin zirkonya olduğunu, 2 no’lu tanenin ise Mg ve Ca’ca zengin bir zirkonyum oksit bileşiği olduğunu göstermektedir.



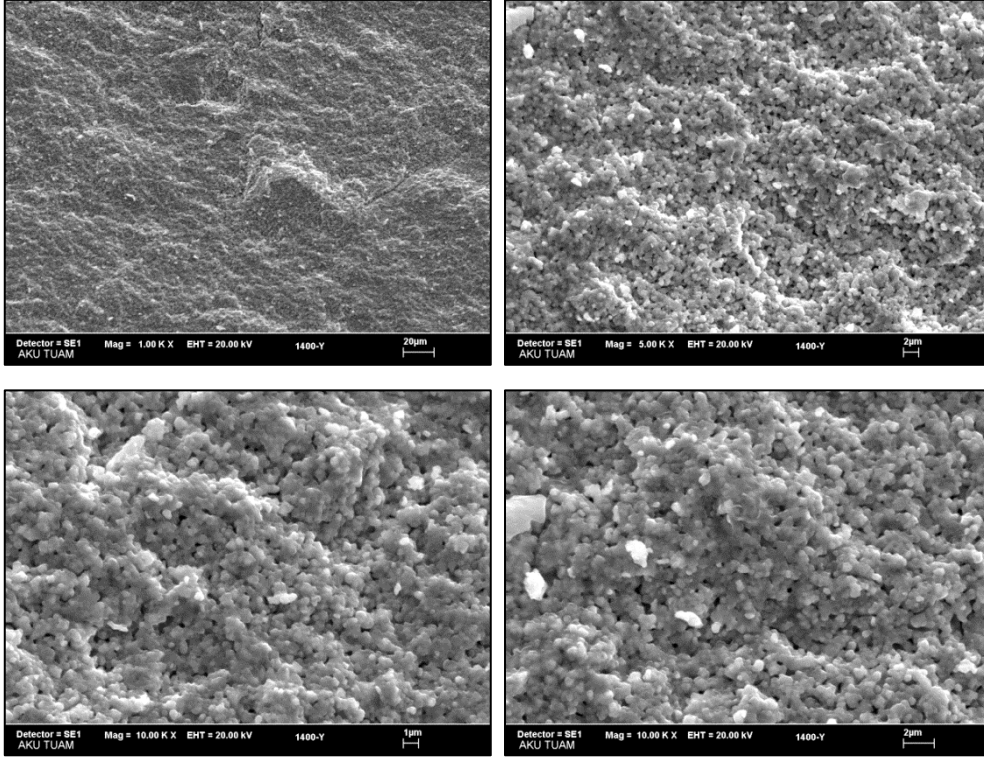
Element	Ağırlık	(1)	(2)
Carbon	%	8.38	3.89
Oxygen	%	38.22	57.34
Magnesium	%	3.02	37.64
Calcium	%	6.93	1.04
Zirconium	%	43.45	0.09

Şekil 4.33 1500 °C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunesine ait kırık yüzey SEM +EDS analiz sonuçları

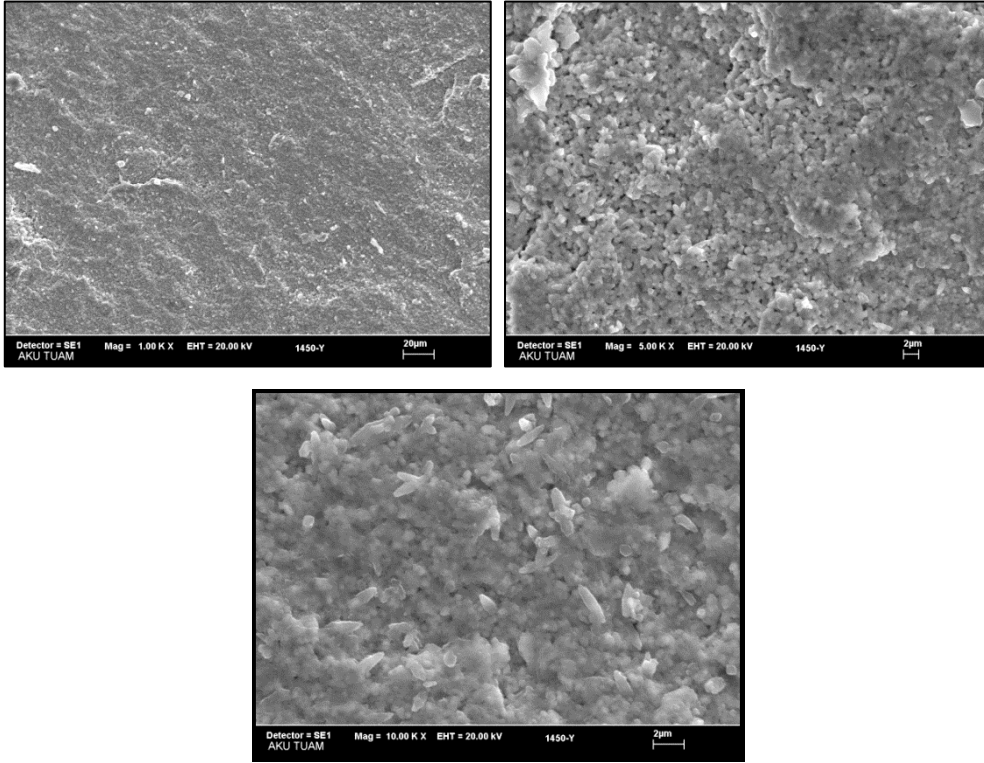
Şekil 4.33’de sunulan analiz sonuçları 1 no’lu tanenin zirkonya olduğunu, 2 no’lu tanenin ise magnezyum oksit olduğunu göstermektedir.

4.3.3.2 Yitriya ile Stabilize Zirkonyanın SEM Sonuçları

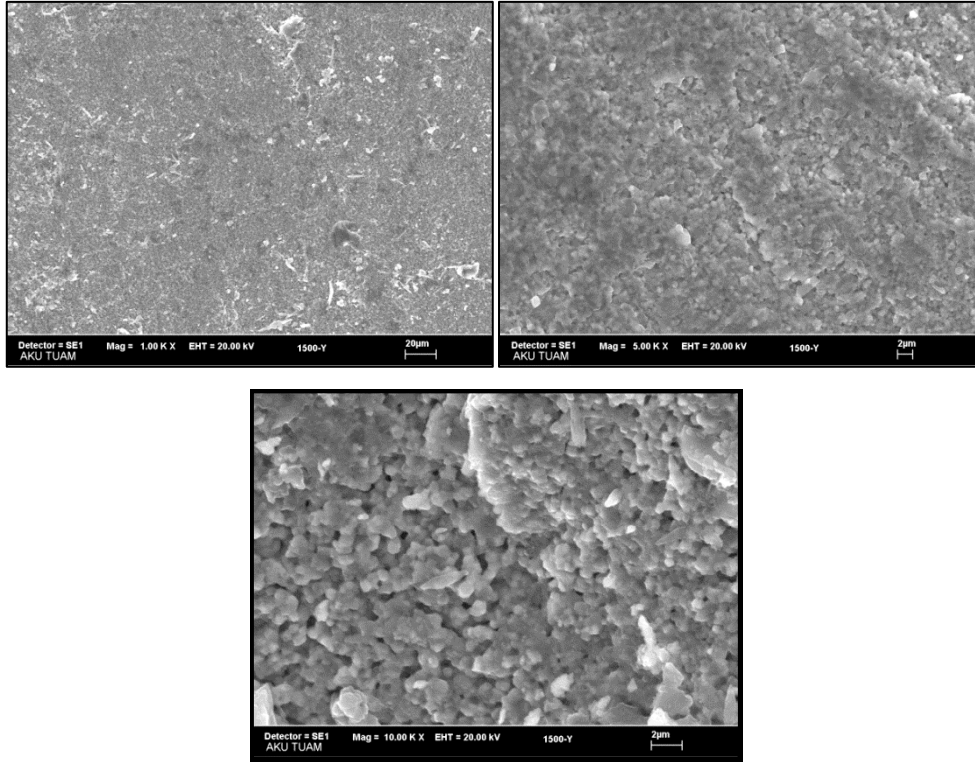
1400, 1450 ve 1500 °C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunelerinin kırık yüzeylerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.34, 4.35 ve 4.36’da sunulmuştur.



Şekil 4.34 1400 °C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri



Şekil 4.35 1450 °C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri

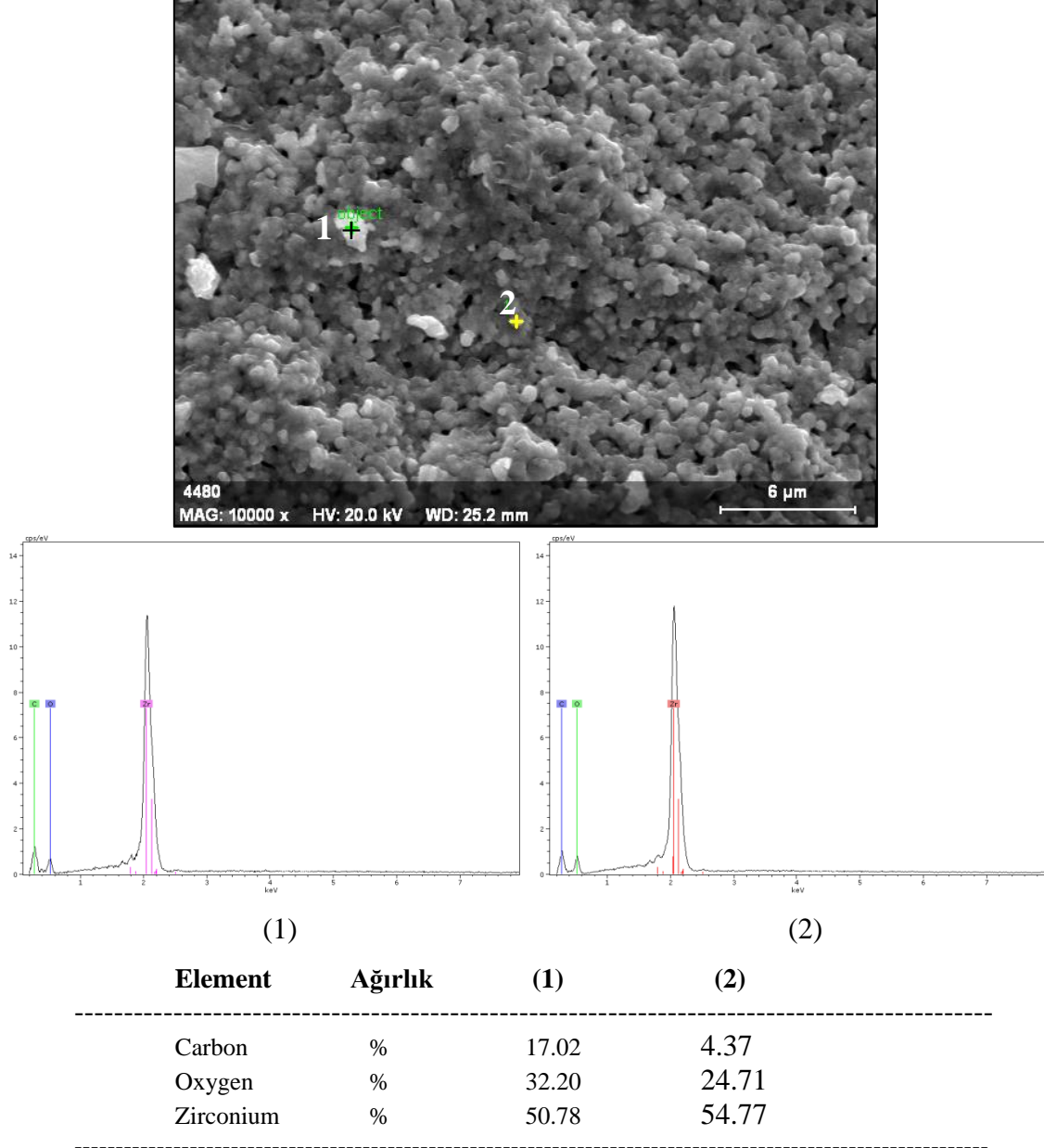


Şekil 4.36 1500 °C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri

Şekil 4.34, Şekil 4.35 ve Şekil 4.36’da sunulan SEM görüntüleri incelendiğinde 1400 °C’de sinterlemenin tamamen gerçekleşmediği ve tanelerin küçük olduğu görülmektedir. 1450 ve 1500 °C’de sinterlenen numunelerde ise sinterlemenin ilerlediği ve tanelerin büyüdüğü görülmektedir. 1450 °C’de bazı tanelerin yaklaşık 0,5 µm boyutuna ulaştığı, ayrıca artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte 1500 °C’de ise bazı tanelerin yaklaşık 1 µm boyutuna ulaştığı görülmektedir. 1450 ve 1500°C’de tanelerin büyümesi ile birlikte tane içi gözeneklerin azaldığı görülmektedir.

4.3.3.2.1 Yitriya ile Stabilize Zirkonyanın SEM+EDS Analiz Sonuçları

1400 °C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunesinin kırık yüzeylerine ait SEM görüntüsü ve EDS analiz sonucu Şekil 4.37’de verilmiştir.



Şekil 4.37 1400 °C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunesine ait kırık yüzey SEM +EDS analizi sonuçları

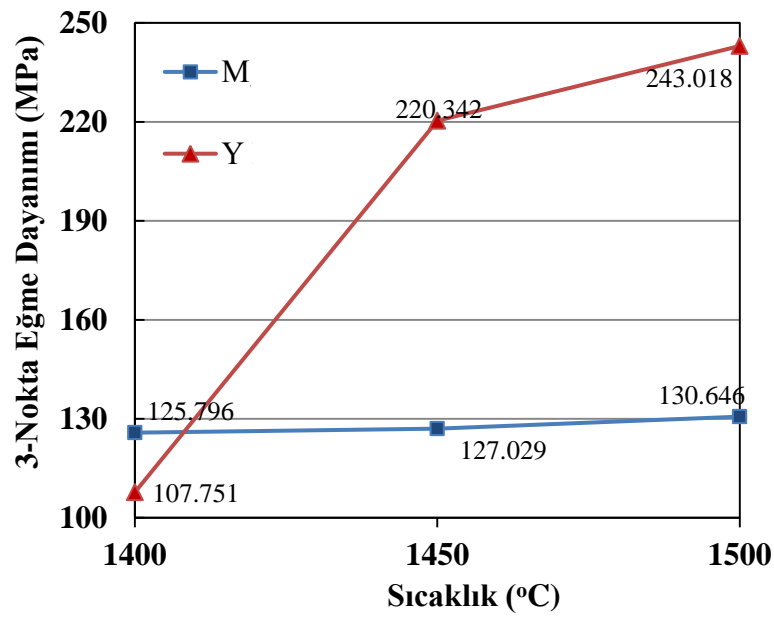
Şekil 4.37’de sunulan analiz sonuçları 1 ve 2 no’lu tanenin zirkonya olduğunu göstermektedir.

4.3.4 Magnezyum ve Yitriya ile Stabilize Zirkonyanın 3- Nokta Eğme Mukavemeti Sonuçları

Hazırlanan magnezyum ve yitriya ile stabilize zirkonya numunelerinin 3-nokta eğme mukavemeti değerleri Çizelge 4.4'te sunulmuştur.

Çizelge 4.4 Numunelerinin zirkonya tipi ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişen 3-nokta eğme mukavemeti test sonuçları

Numune	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	3-Nokta Eğme Mukavemeti (MPa)
M	1400	125,796
M	1450	127,029
M	1500	130,646
Y	1400	107,751
Y	1450	220,342
Y	1500	243,018



Şekil 4.38 1400, 1450 ve 1500 °C'de sinterlenen magnezyum ve yitriya ile stabilize zirkonya numunelerinin 3-nokta eğme mukavemeti grafiği

Çizelge 4.4 ve Şekil 4.38'deki sonuçlar incelendiğinde, her iki tip numunede de artan sıcaklıkla sinterlemenin daha iyi gerçekleştiği ve dolayısıyla mukavemet değerlerinin arttığı görülmüştür. 1400 °C'de magnezyum ile stabilize zirkonyanın mukavemet değeri yitriya ile stabilize zirkonyaya göre daha yüksektir. 1450 ve 1500 °C'de yitriya ile stabilize zirkonyanın mukavemet değerleri hızlı bir artış göstererek magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerinin mukavemet değerlerini geçmiştir. Bunun sebebinin magnezyum ile stabilize zirkonya numunenin içerdiği yüksek gözenek miktarı olduğu düşünülmektedir. En yüksek mukavemet değeri 243,018 MPa ile 1500 °C'de sinterlenen Y numunesine aitken, M numunesinin en yüksek değeri 1500 °C'de 130,646 MPa'dır.

4.3.5 Magnezyum ve Yitriya ile Stabilize Zirkonyanın Sertlik Testi Sonuçları

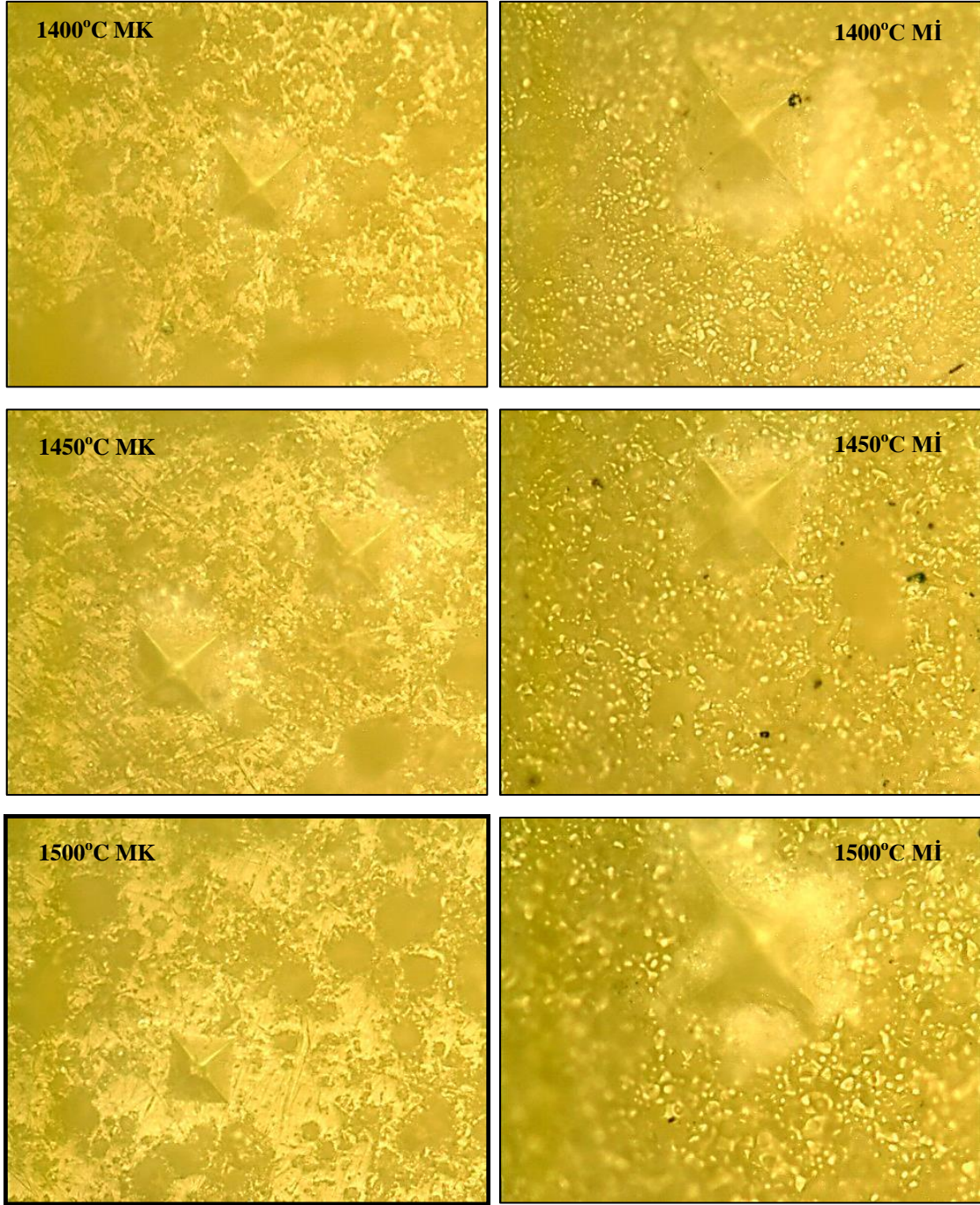
1400, 1450 ve 1500 °C'de sinterlenmiş magnezyum ve yitriya ile stabilize zirkonyanın kuru pres ve soğuk izostatik numunelerinin mikro sertlik cihazında Vickers piramit elmas uç kullanılarak, 15 sn süre ile 4,903 N yük uygulanarak belirlenen sertlik değerleri Çizelge 4.5'de ve elde edilen sertlik izleri Şekil 4.39, Şekil 4.40'ta sunulmuştur. Kuru pres numunelerine parlatma işlemi uygulanırken, soğuk izostatik pres numunelerine parlatma işlemi uygulanmamıştır.

Çizelge 4.5 Magnezyum ve yitriya ile stabilize zirkonya numunelerinin sertlik testi sonuçları

Sıcaklık (°C)	Şekillendirme Yöntemi	Sertlik HV	
		M	Y
1400	Kuru Pres	673	1159
	<u>Soğuk İzostatik Pres</u>	<u>624</u>	<u>1505</u>
1450	Kuru Pres	695	1320
	<u>Soğuk İzostatik Pres</u>	<u>695</u>	<u>1605</u>
1500	Kuru Pres	881	1485
	<u>Soğuk İzostatik Pres</u>	<u>1215</u>	<u>1717</u>

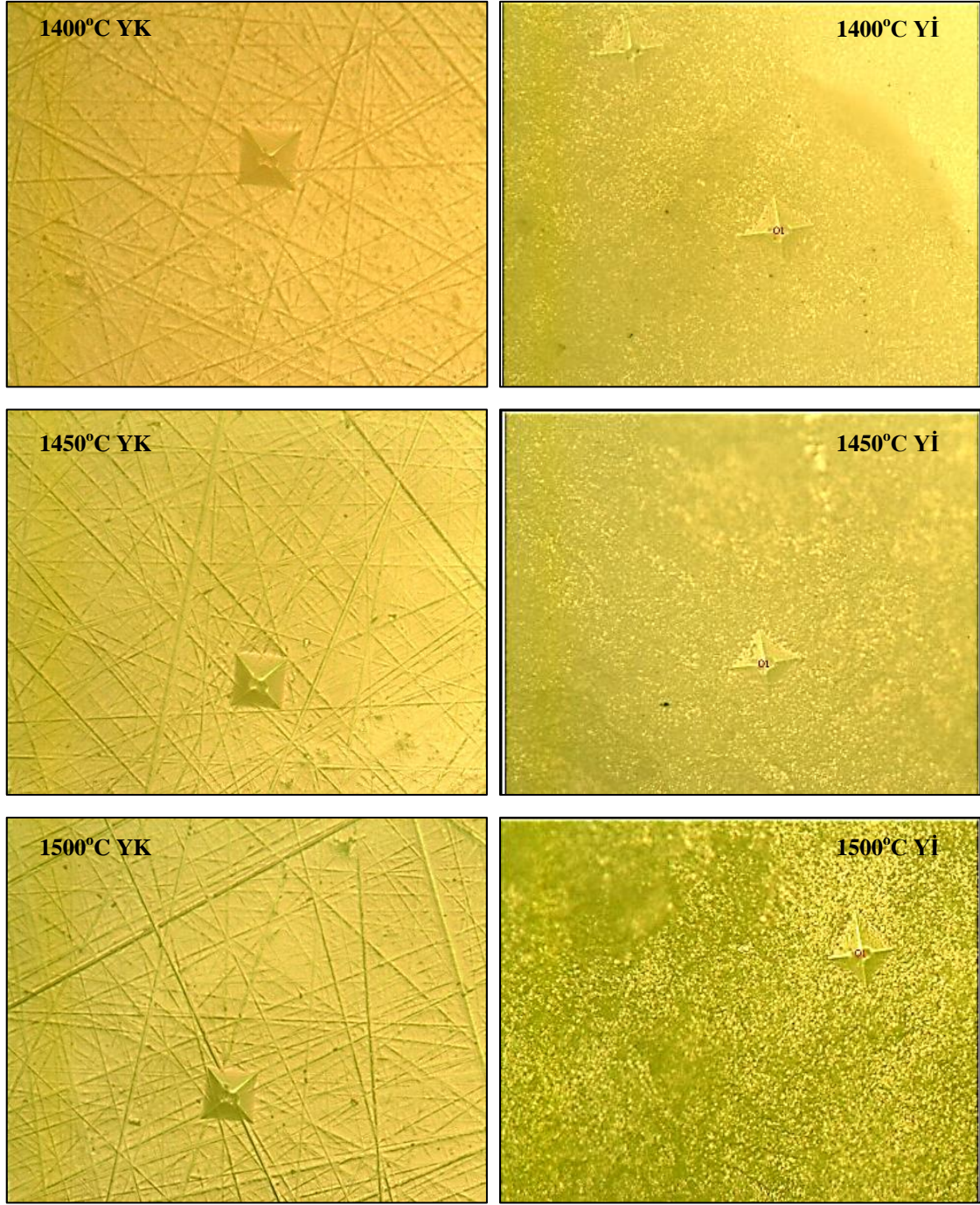
Çizelge 4.5'teki sertlik değerleri incelendiğinde 1400, 1450 ve 1500 °C'de sinterlenen bütün numunelerin artan sıcaklıkla birlikte sertlik değerlerinde artış görülmektedir. Ayrıca şekillendirme yöntemine bakıldığında her iki tip numunede de soğuk izostatik pres numunelerinin sertlik değerlerinin kuru pres numunelerinin sertlik değerlerine göre daha yüksek olduğu görülmekte ve bunun nedeninin ise kuru pres numunelerinin parlatma işlemi uygulanması ile ortaya çıkan kapalı gözeneklerin açık gözeneklere kıyasla çok daha fazla oluşunun olduğu düşünülmektedir.

En Yüksek sertlik değeri 1717 HV ile Yİ numunelerine aitken, magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerin en yüksek sertlik değeri 1215 HV ile Mİ numunesine aittir. Yitriya ile stabilize zirkonya numunelerinin sertlik değerleri tüm sinterleme sıcaklıklarında magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerine oranla çok daha yüksektir. Bunun sebebinin magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerin içerdiği yüksek gözenek miktarları olduğu düşünülmektedir. MK numunelerinin 1400 ve 1450 °C'deki sertlik değerlerinde az bir fark artış görülürken, 1500 °C'de sertlik değerinde daha fazla bir artış görülmektedir. Mİ numunelerinde ise 1400 ve 1450 °C'deki sertlik değerlerinde yine az bir fark artış görülürken, 1500 °C'de sertlik değerinde ise yaklaşık %50 bir artış görülmektedir ve bu değer yitriya ile stabilize zirkonyanın sertlik değerlerine oldukça yakındır.



Şekil 4.39 1400, 1450 ve 1500 °C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerine ait sertlik izleri görüntüleri

Şekil 4.39’deki görüntüler incelendiğinde MK numunelerinin Mİ numunelerine göre daha poroz bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni yapılan parlatma işlemi sonrası ortaya çıkan kapalı gözeneklerdir.



Şekil 4.40 1400, 1450 ve 1500 °C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunelerine ait sertlik izleri görüntüleri

Şekil 4.40’teki görüntüler incelendiğinde YK numunelerinin Yİ numunelerine göre daha poroz bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni yapılan parlatma işlemi sonrası ortaya çıkan kapalı gözeneklerdir.

4.4 Yapılan Farklı Denemeler ve Sonuçları

Magnezyum ile stabilize zirkonya (magnezyum klorür+kalsiyum oksit katkılarıyla) ve yitriya ile stabilize zirkonya numunelerin elde edilen test ve analiz sonuçları değerlendirildikten sonra, tüm test ve analiz sonuçlarını olumsuz etkileyen magnezyumla stabilize zirkonya numunelerin içerdiği yüksek poroziteyi en aza indirmek, daha yoğun ve sağlam bir yapı elde etmek için iki farklı toz hazırlanmasına karar verilmiştir. Bu amaçla monoklinik zirkonyaya ağırlıkça %5,86 (%16 mol) MgO'e denk gelecek miktarda magnezyum klorür (MKZ) ve ayrıca ağırlıkça %5,86 (%16 mol) MgO'e denk gelecek miktarda magnezyum nitrat (MNZ) katkılarıyla hazırlanan tozlar önce 700 °C'de 2 saat kalsine edilmiş ve kalsinasyon işlemi sonrası tozlar 5 saat atritör değirmende alkol ile öğütülüp, kuru preste 282 kg/cm² (140 Bar) basınç ile şekillendirip, 1400 °C'de 8 saat sinterlenmiştir. Sinterlemesi işlemi gerçekleşen numunelerin fiziksel ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

4.4.1 MKZ ve MNZ Numunelerinin Fiziksel Test Sonuçları

Numunelerin kuru, su emmiş ve su içindeki ağırlıklarından hareketle katkı cinsine bağlı olarak fiziksel özellikleri hesaplanmıştır. 1400 °C'de sinterlenen MKZ ve MNZ numunelerinin fiziksel özellikler test sonuçları Çizelge 4.6'da sunulmuştur.

Çizelge 4.6 MKZ ve MNZ numunelerinin fiziksel özellikler test sonuçları

Numune	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Görünür Gözenek (%)	Kapalı Gözenek (%)	Toplam Gözenek (%)	Görünür Yoğunluk (gr/cm ³)	Kütle Yoğunluğu (gr/cm ³)	Nispi Yoğunluk (%)	Su emme (%)	Pişme Küçülmesi (%)
MKZ	1400	0,545	14,697	15,242	5.199	5.170	84,745	0,105	16,243
MNZ	1400	0.701	17,332	18,033	5,035	5,000	81,972	0,140	15,060

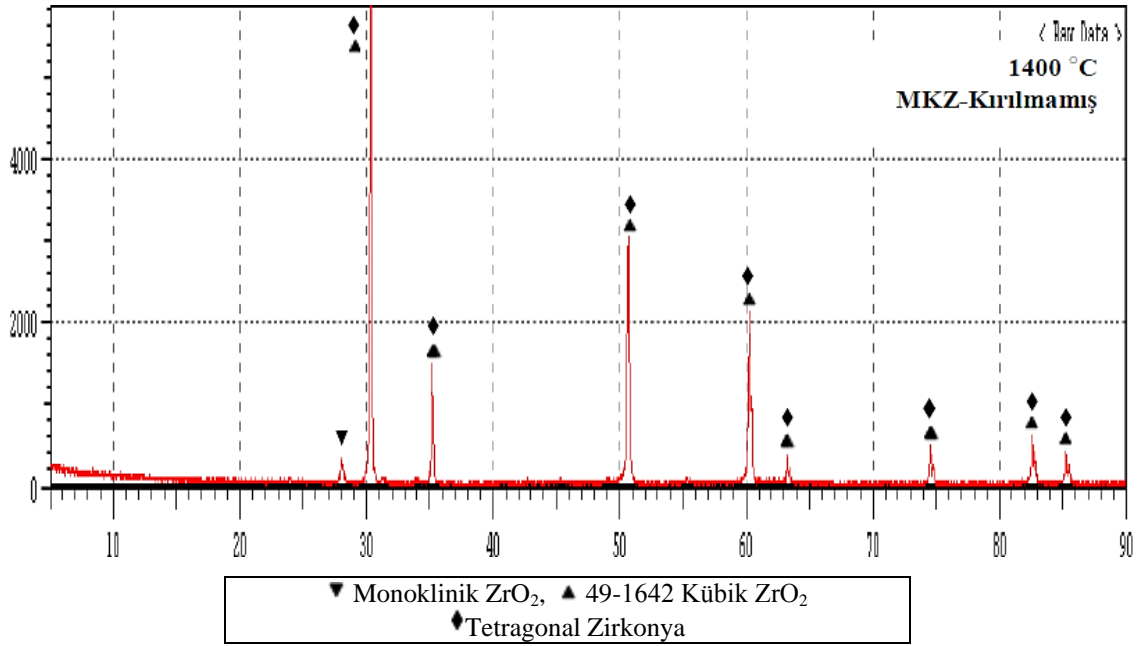
Çizelge 4.6'daki fiziksel özellikler test sonuçları incelendiğinde, MKZ numunelerinin MNZ numunelerine göre daha iyi sonuçlara sahip olduğu görülmektedir. En düşük toplam gözenek % 15,242, en yüksek kütle yoğunluğu 5,170 gr/cm³ ve en yüksek doluluk oranı % 84.745 ile MKZ numunesine aitken, MNZ numunesine ait toplam

gözenek % 18,033, kütle yoğunluğu 5,000 gr/cm³ ve doluluk oranı % 81.972'dir. Daha önce yapılan çalışmalara kıyasla bu çalışmada toz hazırlama işlemi sırasında yapılan öğütme işlemi sonrası elde edilen ince toz boyutu sayesinde taneler arası boşluklar küçülmüş, gözenek yüzdeleri azalmış ve yoğunluk değerleri artmıştır.

4.4.2 X-Işınları Difraktometresi (XRD) Faz Analizi Sonuçları

4.4.2.1 MKZ'nın (XRD) Faz Analizi Sonuçları

1400 °C'de sinterlenen MKZ numunesinin kırılmamış yüzey XRD paterni Şekil 4.41'de sunulmuştur.

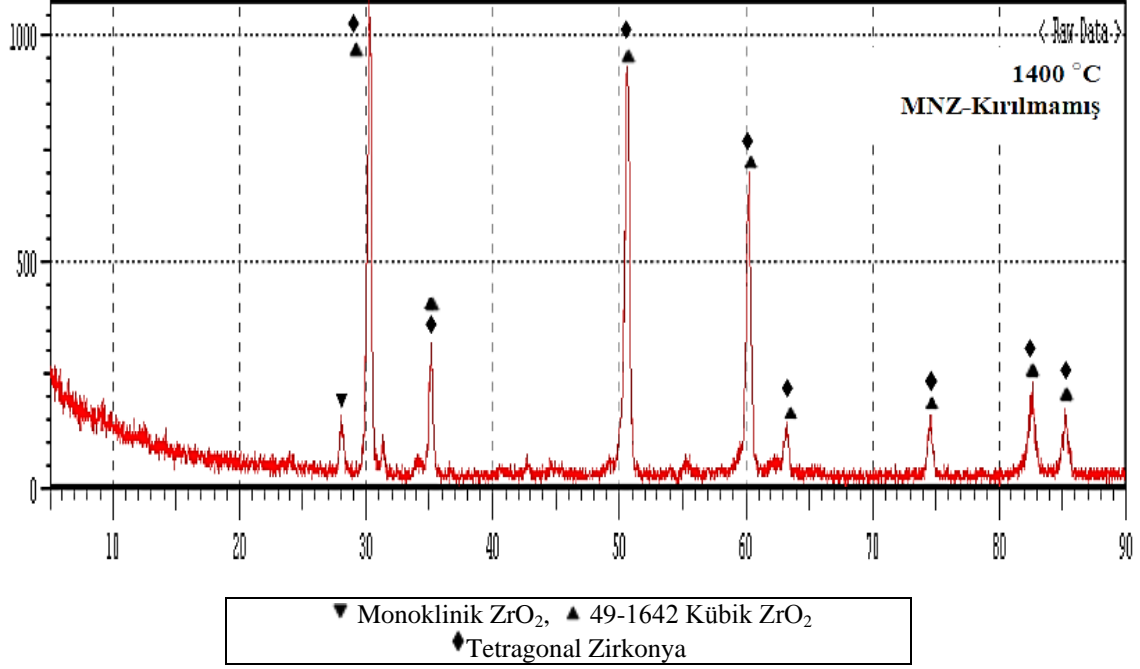


Şekil 4.41 1400 °C'de sinterlenen MKZ numunesinin kırılmamış yüzey XRD paterni

Şekil 4.41'deki 1400 °C'de sinterlenen MKZ numunesinin kırılmamış yüzey XRD analiz sonucu incelendiğinde, yapının m- zirkonya, k- zirkonya ve t- zirkonyadan meydana geldiği görülmektedir.

4.4.2.2 MNZ'nın (XRD) Faz Analizi Sonuçları

1400 °C'de sinterlenen MNZ numunesinin kırılmamış yüzey XRD paterni Şekil 4.42'de sunulmuştur.



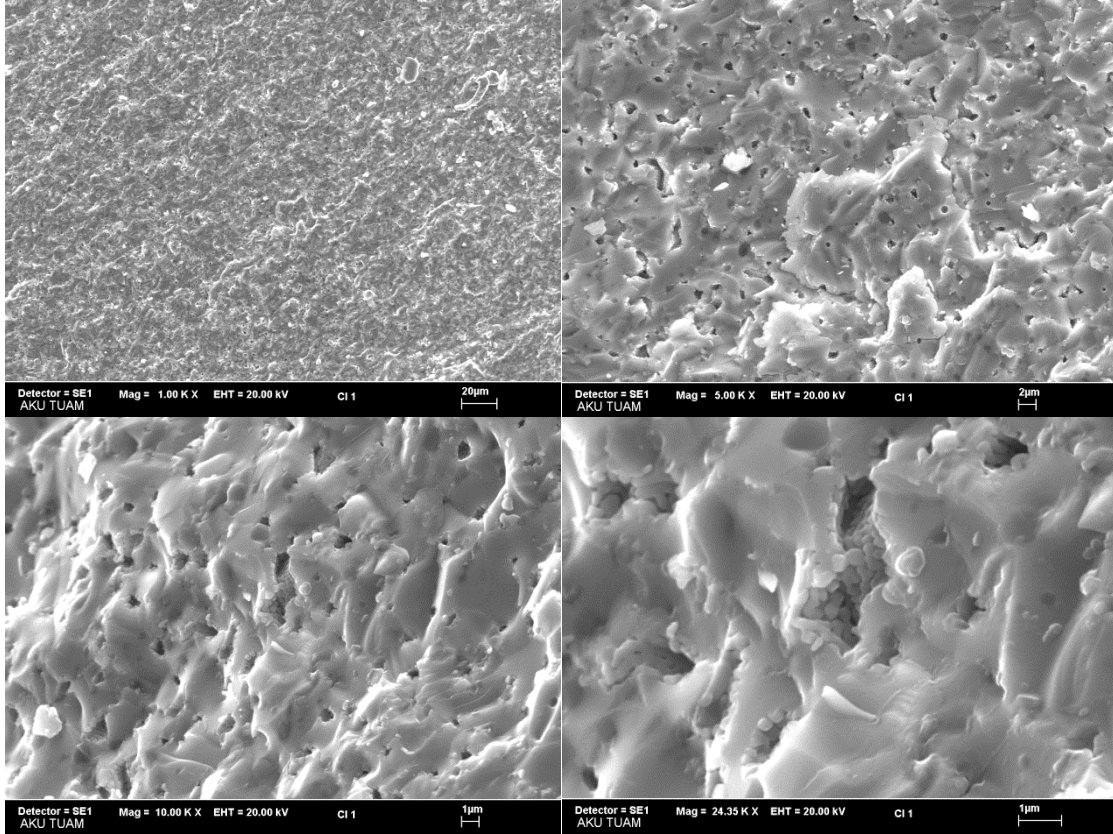
Şekil 4.42 1400 °C'de sinterlenen MNZ numunesinin kırılmamış yüzey XRD paterni

Şekil 4.42'deki 1400 °C'de sinterlenen MNZ numunesinin kırılmamış yüzey XRD analiz sonucu incelendiğinde, yapının m-zirkonya, k-zirkonya ve t-zirkonyadan meydana geldiği görülmektedir.

4.4.3 SEM ve EDS Analizi Sonuçları

4.4.3.1 MKZ'nın SEM Analizi Sonuçları

1400 °C'de sinterlenen MKZ numunesinin kırık yüzeyine ait SEM görüntüleri Şekil 4.43'de sunulmuştur.

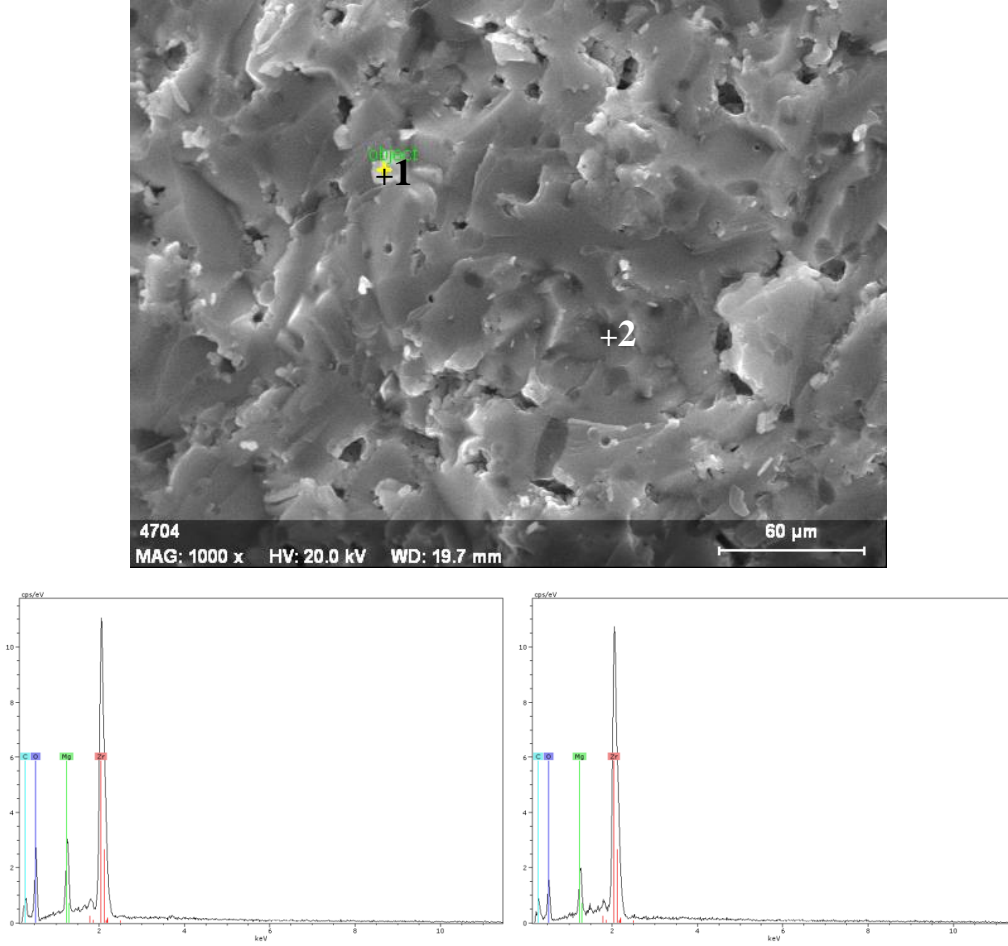


Şekil 4.43 1400 °C'de sinterlenen MKZ numunesine ait kırık yüzey SEM analizi görüntüleri

Şekil 4.43'teki 1400 °C'de sinterlenen MKZ numunesinin kırık yüzeyine ait SEM görüntüleri incelendiğinde, yapının yaklaşık 0,2 µm gibi oldukça düşük tane boyutuna sahip tanelerden oluştuğu görülmektedir. İnce tane boyutu sayesinde sinterleme daha iyi gerçekleşmiştir. MKZ numunesine ait fiziksel test sonuçlarında elde edilen daha düşük toplam gözenek, daha yüksek kütle yoğunluğu ve daha yüksek doluluk oranı gibi değerlerle doğru orantılı olarak SEM görüntülerinde de daha yoğun bir yapı görülmektedir.

4.4.3.1.1 MKZ'nın SEM+EDS Analizi Sonuçları

1400 °C'de sinterlenen MKZ numunesinin kırık yüzeyine ait SEM+EDS analiz sonuçları Şekil 4.44'te sunulmuştur.



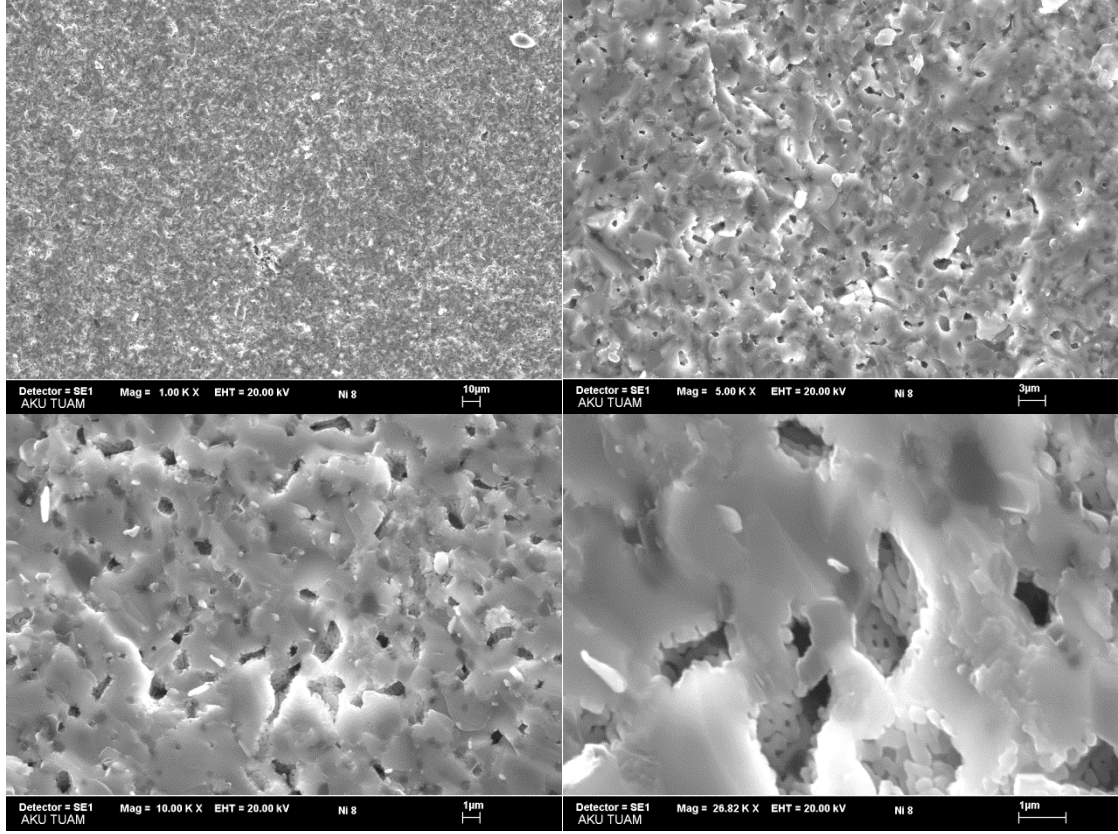
Element	Ağırlık	(1)	(2)
Carbon	%	10.13	11.65
Oxygen	%	46.34	39.36
Magnesium	%	3.39	3.61
Zirconium	%	40.14	45.39

Şekil 4.44 1400 °C'de sinterlenen MKZ numunesine ait kırık yüzey SEM +EDS analiz sonuçları

Şekil 4.44'te sunulan analiz sonuçları 1 no'lu ve 2 no'lu tanenin az miktar magnezyum içeriğine sahip zirkonya olduğunu göstermektedir.

4.4.3.2 MNZ'nin SEM Analizi Sonuçları

1400 °C'de sinterlenen MNZ numunesinin kırık yüzeyine ait SEM görüntüleri Şekil 4.45'de sunulmuştur.

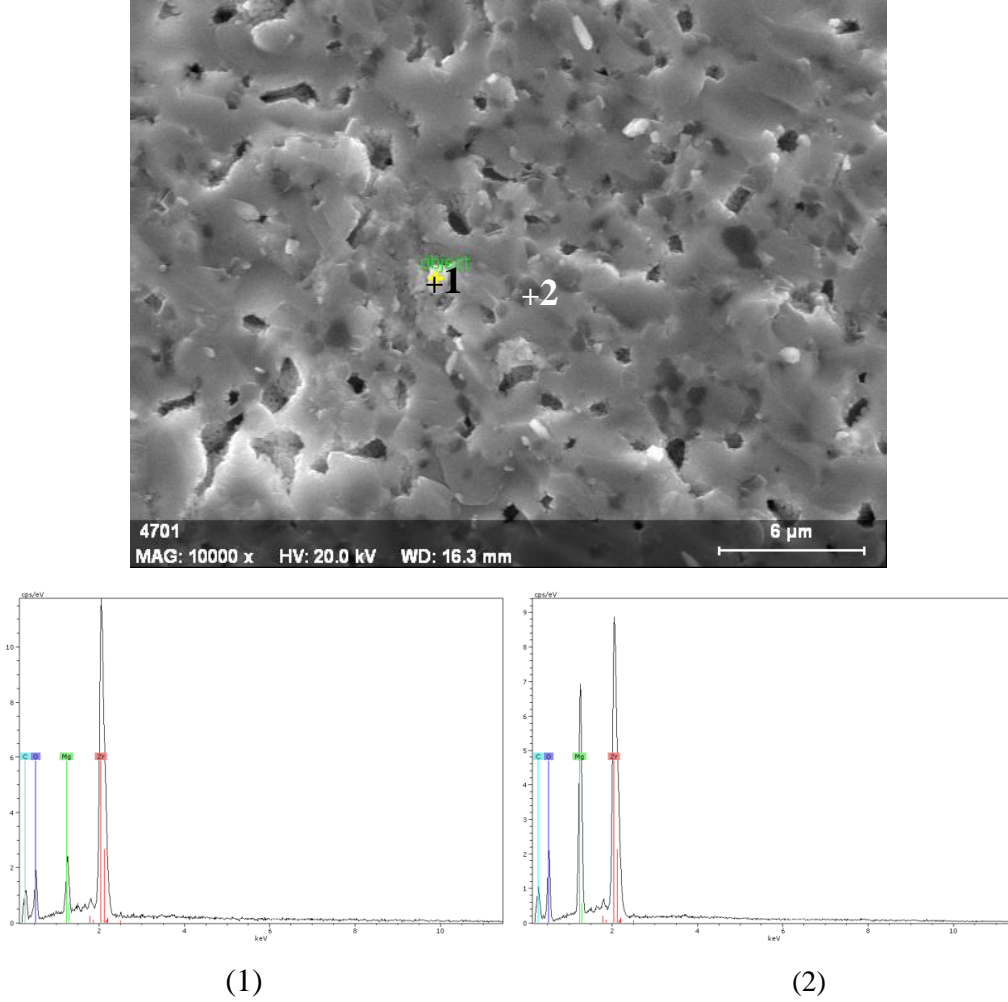


Şekil 4.45 1400 °C'de sinterlenen MNZ numunesine ait kırık yüzey SEM analizi görüntüleri

Şekil 4.45'deki 1400 °C'de sinterlenen MNZ numunesinin kırık yüzeyine ait SEM görüntüleri incelendiğinde, yapının yaklaşık 0,4 µm tane boyutuna sahip tanelerden oluştuğu görülmektedir. İnce tane boyutu sayesinde sinterleme iyi gerçekleşmiştir. MNZ numunesine ait fiziksel test sonuçlarında elde edilen düşük toplam gözenek, yüksek kütle yoğunluğu ve yüksek doluluk oranı gibi değerlerle doğru orantılı olarak SEM görüntülerinde de daha yoğun bir yapı görülmektedir.

4.4.3.2.1 MNZ'nin SEM+EDS Analizi Sonuçları

1400 °C'de sinterlenen MNZ numunesinin kırık yüzeyine ait SEM+EDS analiz sonuçları Şekil 4.46'da sunulmuştur.



Element	Ağırlık	(1)	(2)
Carbon	%	19.77	16.09
Oxygen	%	57.73	50.54
Magnesium	%	2.01	12.34
Zirconium	%	20.49	21.02

Şekil 4.46 1400 °C'de sinterlenen MNZ numunesine ait kırık yüzey SEM +EDS analiz sonuçları

Şekil 4.46'da sunulan analiz sonuçları 1 no'lu tanenin az miktar magnezyum içeriğine sahip zirkonya ve 2 no'lu tanenin ise daha yüksek miktar magnezyum içeriğine sahip zirkonya olduğunu göstermektedir.

4.4.4 MKZ ve MNZ Numunelerinin 3-Nokta Eğme Mukavemeti Test Sonuçları

Hazırlanan MKZ ve MNZ numunelerin 3-nokta eğme mukavemeti değerleri Çizelge 4.7’de sunulmuştur.

Çizelge 4.7 MKZ ve MNZ numunelerinin 3-nokta eğme mukavemeti test sonuçları

Numune	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Üç Nokta Eğme Dayanımı (MPa)
MKZ	1400	127,743
MNZ	1400	116,624

Çizelge 4.7’deki 1400 °C’de sinterlenen MKZ ve MNZ numunelerinin 3-okta eğme mukavemeti test sonuçları incelendiğinde, en yüksek değer 127,743 MPa ile MKZ numunesine aitken, MNZ numunesi de 116,624 MPa değerine sahiptir.

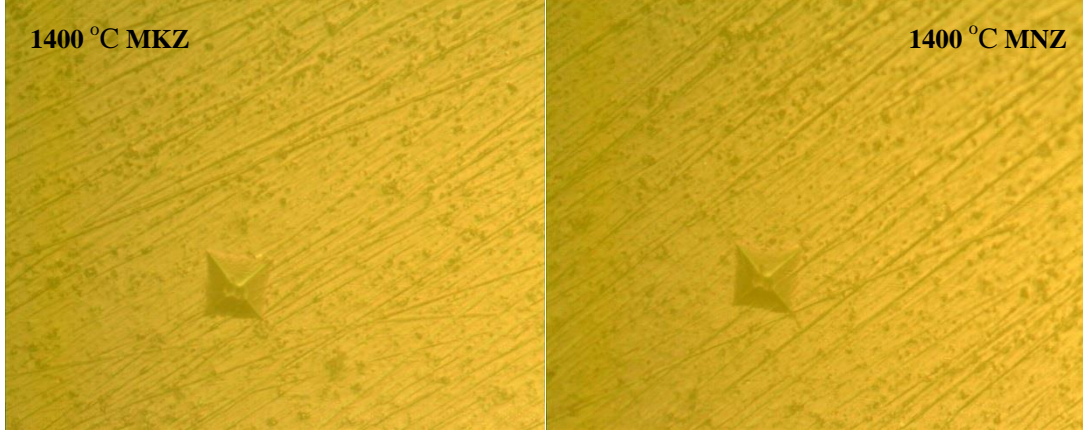
4.4.5 MKZ ve MNZ Numunelerinin Sertlik Testi Sonuçları

1400 °C’de sinterlenen parlatma işlemi uygulanmış kuru pres MKZ ve MNZ numunelerinin mikro sertlik cihazında Vickers piramit elmas uç kullanılarak, 15 sn süre ile 4,903 N yük uygulanarak belirlenen sertlik değerleri Çizelge 4.8’de ve elde edilen sertlik izleri Şekil 4.47’de sunulmuştur.

Çizelge 4.8 MKZ ve MNZ numunelerinin sertlik testi sonuçları

Sıcaklık (°C)	Şekillendirme Yöntemi	Sertlik HV	
		MKZ	MNZ
1400	Kuru Pres	1241	1203

Çizelge 4.8’deki 1400 °C’de sinterlenen MKZ ve MNZ numunelerinin sertlik değerleri incelendiğinde, en yüksek sertlik değeri 1241 HV ile MKZ numunesine aitken, MNZ numunesi de 1203 HV ile MKZ numunesine yakın bir sertlik değerine sahiptir.



Şekil 4.47 1400 °C’de sinterlenen MKZ ve MNZ numunelerine ait sertlik izleri görüntüleri

Şekil 4.47’deki 1400 °C’de sinterlenen MKZ ve MNZ numunelerinin sertlik görüntüleri incelendiğinde, her iki numuneye ait yüzeyin de poroz bir yapıya sahip olduğu görülmekle birlikte por boyutları oldukça düşüktür. MKZ ve MNZ numunelerinin ince toz boyutuna sahip olması ve taneler arası boşlukların küçük olması sebebiyle por boyutu küçüktür.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada, öncelikle magnezyum ile stabilize zirkonya dental alt yapı seramiği üretmek için ticari kalitede m-zirkonya temin edilmiştir. Magnezyum ile stabilize zirkonya dental alt yapı seramiklerinin bulgularını kıyaslama yapabilmek için yurtdışından yitriya ile stabilize zirkonya tozu temin edilmiştir.

Tetragonal zirkonya üretim çalışmalarında öncelikle ön çalışma olarak; ZrO_2 'ya farklı oranlarda MgO ilave edilerek, jet değirmende farklı şekillerde (kuru, sulu ve alkollü) ve farklı sürelerde (1, 2 ve 8 saat) karıştırılarak, kuru preste şekillendirilip $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 saat sinterlenerek birçok farklı deneme yapılmıştır. Bu ön denemelerin XRD paternleri incelendiğinde tetragonal fazın elde edilemediği görülmüştür ve bu nedenle Mg kaynağı olarak zirkonya ile daha iyi reaksiyona gireceği düşünülen magnezyum klorür kullanılmasına karar verilmiştir.

Monoklinik zirkonyaya ağırlıkça %5,86 (%16 mol) MgO'e denk gelecek miktarda magnezyum klorür ve kalsiyum oksit ilavesi ile hazırlanan toz karışımı jet değirmende sulu olarak karıştırıldıktan sonra süzme işlemi yapılarak kurutulup kısmen stabilize zirkonya tozu üretimi için gerekli toz hazırlanmıştır. Üretimi gerçekleştirilen magnezyum ile stabilize zirkonya ve hazır temin edilen yitriya ile stabilize zirkonya tozları kuru pres ve soğuk izostatik presleme teknikleri kullanarak şekillendirilmiştir. Şekillendirilmesi yapılan magnezyum ve yitriya ile stabilize zirkonya numunelerine yapılan ön kurutma işlemi sonrası 1400 , 1450 ve $1500\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda 4 saat süre ile sinterleme işlemi uygulanmıştır. Sinterleme işlemi gerçekleşen magnezyum ve yitriya ile stabilize zirkonya numunelerin fiziksel ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

Ayrıca magnezyum ile stabilize zirkonya (magnezyum klorür+kalsiyum oksit katkılarıyla) ve yitriya ile stabilize zirkonya numunelerin elde edilen test ve analiz sonuçları değerlendirildikten sonra, tüm test ve analiz sonuçlarını olumsuz etkileyen magnezyumla stabilize zirkonya numunelerin içerdiği yüksek poroziteyi en aza indirmek, daha yoğun ve sağlam bir yapı elde etmek için iki farklı toz hazırlanmasına karar verilmiştir. Bu amaçla monoklinik zirkonyaya ağırlıkça %5,86 (%16 mol) MgO'e

denk gelecek miktarda magnezyum klorür (MKZ) ve ayrıca ağırlıkça %5,86 (%16 mol) MgO'e denk gelecek miktarda magnezyum nitrat (MNZ) katkılarıyla hazırlanan tozlar önce 700 °C'de 2 saat kalsine edilmiş ve kalsinasyon işlemi sonrası tozlar 5 saat atritör değirmende alkol ile öğütülüp, kuru preste 282 kg/cm² (140 Bar) basınç ile şekillendirip, 1400 °C'de 8 saat sinterlenmiştir. Sinterlemesi işlemi gerçekleşen numunelerin fiziksel ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır;

- Tetragonal zirkonya üretimi için 1400 °C'de sinterlemesi yapılan tozun XRD paterni incelendiğinde; yapının yaklaşık 2θ 30'da (111) yüzlük piki bulunan kübik ve tetragonal fazlardan oluştuğu, tetragonal fazın kübik fazdan çatal pik oluşumuyla ayırt edildiği ve bunların yanında kalsiyum zirkonat fazının da bulunduğu görülmektedir.
- 1400,1450 ve 1500 °C sıcaklıklarda sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerinin fiziksel test sonuçları incelendiğinde, artan sinterleme sıcaklığı ile su emme, görünür gözenek, toplam gözenek ve görünür yoğunluk değerlerinin azaldığı, bununla birlikte kapalı gözenek ve kütle yoğunluğu değerlerinin de arttığı görülmektedir. Açık gözeneklerin bir kısmının da kapalı gözeneğe dönüşmesi nedeni ile kapalı gözenek miktarında artış meydana geldiği anlaşılmaktadır. Ayrıca MK numunelerinin Mİ numunelerine göre daha iyi sonuçlara sahip olduğu görülmektedir. En düşük toplam gözenek % 32,700, en yüksek kütle yoğunluğu 4,105 gr/cm³ ve en yüksek doluluk oranı %67,295 ile 1500 °C'de sinterlenen MK numunesine aittir. Magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerin pişme küçülmesi sonuçlarına bakıldığında, kuru pres ve soğuk izostatik pres numunelerinin her ikisi de artan sıcaklıkla pişme küçülmesi %'leri artış göstermiştir. En yüksek pişme küçülmesi % 16,342 ile 1500 °C'de sinterlenen Mİ numunesine aittir.
- 1400,1450 ve 1500 °C sıcaklıklarda sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunelerinin fiziksel test sonuçları incelendiğinde, artan sinterleme sıcaklığı ile su emme, görünür gözenek, toplam gözenek ve kapalı gözenek değerlerinin

azaldığı, bununla birlikte görünür yoğunluk ve kütle yoğunluğu değerlerinin de arttığı görülmektedir. Açık gözeneklerin bir kısmının da kapalı gözeneğe dönüşmesi nedeni ile kapalı gözenek miktarında artış meydana geldiği anlaşılmaktadır. Ayrıca Yİ numunelerinin YK numunelerine göre daha iyi sonuçlara sahip olduğu görülmektedir. En düşük toplam gözenek % 2,997, en yüksek kütle yoğunluğu $5,917 \text{ gr/cm}^3$ ve en yüksek doluluk oranı %97 ile 1500°C 'de sinterlenen Yİ numunesine aittir. Yitriya ile stabilize zirkonya numunelerin pişme küçülmesi sonuçlarına bakıldığında, kuru pres ve soğuk izostatik pres numunelerin her ikisinde artan sıcaklıkla pişme küçülmesi %'leri artış göstermiştir. En yüksek pişme küçülmesi % 20,024 ile 1500°C 'de sinterlenen YK numunesine aittir.

- Toplu fiziksel sonuçlara bakıldığında, yitriya ile stabilize zirkonya numunelerinin magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerine göre daha iyi sonuçlara sahip olduğu görülmektedir. Yitriya ile stabilize zirkonya numunelerine bakıldığında soğuk izostatik numunelerinin daha iyi sonuçlara sahipken, magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerinde ise kuru pres numunelerinin daha iyi sonuçlara sahip olduğu görülmektedir. En düşük toplam gözenek % 2,997, en yüksek kütle yoğunluğu $5,917 \text{ gr/cm}^3$ ve en yüksek doluluk oranı %97 ile 1500°C 'de sinterlenen Yİ numunesine aittir.
- 1400 , 1450 ve 1500°C 'de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerin kırılmamış yüzey ve kırık yüzey XRD paternleri ayrı ayrı incelendiğinde, her iki çeşit yüzeyde de 1400°C 'de o-Ca zirkonat, k-zirkonya ve t-zirkonya fazlarının oluştuğu görülmekte ve 1450°C 'de sinterlenmiş numunelerde ise k-zirkonya fazı yoktur, bunun yerine diğer bir kart numarasına sahip k-zirkonya ($\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,85}$) fazının oluştuğu görülmektedir. Ayrıca o-Ca zirkonat ve t-zirkonya fazlarının pik şiddetlerinde artma meydana geldiği görülmektedir. 1500°C 'de sinterlenen numunede ise o-Ca zirkonat, k-zirkonya ($\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,85}$) ve t-zirkonya fazlarının yanında MgO fazının ortaya çıktığı belirlenmiştir. Buna göre, MgO içeren fazın MgO'yu serbest bırakarak, o-Ca zirkonat fazının pik şiddetinin de artmasına neden olmuştur.

- 1400, 1450 ve 1500 °C’de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerin kırılmamış yüzey ve kırık yüzey XRD paternleri karşılaştırmalı olarak incelendiğinde, 1400°C’de sinterlenen numunelerde her iki yüzeyde de o-Ca zirkonat, k-zirkonya ve t-zirkonya fazları bulunmakta ve kırılmamış yüzeye göre kırık yüzeyde bütün fazların pik şiddetlerinde azalma meydana geldiği görülmektedir. 1450°C’de sinterlenen numunelerde her iki yüzeyde de o-Ca zirkonat, k-zirkonya ($\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,85}$) ve t-zirkonya fazlarının bulunduğu görülmektedir. Kırık yüzeyde kırılmamış yüzeye göre o-Ca zirkonat fazının pik şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir. Ayrıca kırık yüzeyde kırılmamış yüzeye göre k-zirkonya ($\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,85}$) ve t-zirkonya fazlarının 2θ 30’daki pik şiddetlerinde bir miktar azalma meydana gelirken, 50 ve 60’taki pik şiddetlerinde artış meydana gelmiştir. 1500°C’de sinterlenen numunelerde her iki yüzeyde o-Ca zirkonat, k-zirkonya ($\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,85}$), t-zirkonya fazlarına ilaveten MgO fazının da bulunduğu görülmektedir. Kırık yüzeyde kırılmamış yüzeye göre o-Ca zirkonat, k-zirkonya ($\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,85}$) ve t-zirkonya pik şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir. Ayrıca kırılmamış yüzeye göre kırık yüzeyde MgO %50 daha fazladır. Zirkonyanın şebekesinden çıkıp serbest kaldığı düşünülmektedir.
- 1400, 1450 ve 1500 °C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunelerin kırılmamış yüzey ve kırık yüzey XRD paternleri ayrı ayrı incelendiğinde, 1400 °C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunelerin kırılmamış yüzeyinde büyük oranda t-zirkonya görülürken buna ek olarak az miktarda m-zirkonya fazı bulunmaktadır. 1400°C’ye göre 1450 °C’de t-zirkonya ve m-zirkonya fazlarının pik şiddetlerinin düştüğü, sinterleme sıcaklığı artışı ile 1500 °C’de t-zirkonya pik şiddetlerinin tekrar arttığı, m-zirkonya pik şiddetinin çok az arttığı görülmektedir. 1400 ve 1450 °C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunelerin kırık yüzeylerinde ise sadece t-zirkonya fazı görülmektedir. Sinterleme sıcaklığı artışı ile 1500°C’de t-zirkonyanın yanı sıra iki tip h-zirkonya ($\text{h-ZrO}_2/\text{h-Zr}_{0,82}\text{Y}_{0,18}\text{O}_{1,91}$) ve m-zirkonya fazlarının meydana geldiği görülmektedir. 1550 °C’de ise bütün fazlarda bir azalma görülmektedir. Zirkonya esalı seramik malzemelerde tokluk artışında önemli olan elde edilen t-

zirkonyanın gerilim altında monoklinik yapıya dönüşebilmesidir. Sinterleme sıcaklığının artması ile kırılma esnasında tetragonal-monoklinik dönüşümü daha fazla olmuştur. Yani 20 28,5 ve 30'daki m ve t-zirkonya pik boyları kıyaslandığında yüksek sıcaklıklarda sinterlenen t-zirkonyanın kırılma esnasında daha fazla m-zirkonyaya dönüştüğü görülmektedir.

- 1400, 1450 ve 1500 °C'de sinterlenmiş yitriya ile stabilize zirkonya numunelerin kırılmamış yüzey ve kırık yüzey XRD paternleri karşılaştırmalı olarak incelendiğinde, 1400°C'de sinterlenen numunede kırılmamış yüzeyde t-zirkonya ve m-zirkonya fazlarının bulunduğu, kırık yüzeyde ise kırılmamış yüzeye göre m-zirkonyanın bulunmadığı ve t-zirkonya fazının pik şiddetlerinde oldukça fazla bir düşüşün meydana geldiği görülmektedir. 1450°C'de sinterlenen numunede kırılmamış yüzeyde t-zirkonya fazının yanı sıra az miktarda m-zirkonya fazı bulunmaktadır. Kırık yüzeyde ise kırılmamış yüzeye göre m-zirkonya fazının bulunmadığı t-zirkonya fazının pik şiddetlerinde düşme meydana geldiği görülmektedir. 1500°C'de sinterlenen numunede kırılmamış yüzeyde t-zirkonya fazı ve az miktar m-zirkonya fazı bulunmaktadır. Kırık yüzeyde t-zirkonya fazının pik şiddetlerinde düşme, m-zirkonya fazının pik şiddetinde ise az miktar artış meydana gelmiştir. Kırık yüzeyde ayrıca t-zirkonya ve m-zirkonya fazının yanı sıra iki tip hegzagonal zirkonya (h-ZrO₂/h- Zr_{0,82}Y_{0,18}O_{1,91}) fazının meydana geldiği görülmektedir.
- 1400, 1450 ve 1500 °C'de sinterlenen magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde, 1400 °C'de sinterlemenin tamamen gerçekleşmediği ve taneler arasında yaklaşık 2-4 µm'lik gözeneklerin bulunduğu görülmektedir. 1450 ve 1500 °C'de sinterlenen numunelerde ise sinterlemenin ilerlediği ve tanelerin büyüdüğü görülmektedir. 1450 °C'de bazı tanelerin yaklaşık 5 µm, 1500 °C'de ise bazı tanelerin yaklaşık 8 µm boyutlarına ulaştığı görülmektedir. 1450 ve 1500°C'de tanelerin büyümesi ile birlikte tane içi gözeneklerin azaldığı görülmektedir. 5000 büyütmedeki SEM görüntüleri incelendiğinde kırılmanın daha çok düzensiz, tane içi kırılma şeklinde olduğu anlaşılmaktadır.

- 1400, 1450 ve 1500 °C’de sinterlenen yitriya ile stabilize zirkonya numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde, 1400 °C’de sinterlemenin tamamen gerçekleşmediği ve tanelerin küçük olduğu görülmektedir. 1450 ve 1500 °C’de sinterlenen numunelerde ise sinterlemenin ilerlediği ve tanelerin büyüdüğü görülmektedir. 1450 °C’de bazı tanelerin yaklaşık 0,5 µm boyutuna ulaştığı, ayrıca artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte 1500 °C’de ise bazı tanelerin yaklaşık 1 µm boyutuna ulaştığı görülmektedir. 1450 ve 1500°C’de tanelerin büyümesi ile birlikte tane içi gözeneklerin azaldığı görülmektedir.
- 1400, 1450 ve 1500 °C’de sinterlenen magnezyum ve yitriya ile stabilize zirkonya numunelerinin 3-nokta eğme mukavemeti test sonuçları incelendiğinde, her iki tip numunede de artan sıcaklıkla sinterlemenin daha iyi gerçekleştiği ve dolayısıyla mukavemet değerlerinin arttığı görülmektedir. 1400 °C’de magnezyum ile stabilize zirkonyanın mukavemet değeri yitriya ile stabilize zirkonyaya göre daha yüksektir. 1450 ve 1500 °C’de yitriya ile stabilize zirkonyanın mukavemet değerleri hızlı bir artış göstererek magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerinin mukavemet değerlerini geçmiştir. Bunun sebebinin magnezyum ile stabilize zirkonya numunenin içerdiği yüksek gözenek miktarı olduğu düşünülmektedir. En yüksek mukavemet değeri 243,018 MPa ile 1500 °C’de sinterlenen Y numunesine aitken, M numunesinin en yüksek değer 1500 °C’de 130,646 MPa’dır.
- 1400, 1450 ve 1500 °C’de sinterlenen magnezyum ve yitriya ile stabilize zirkonya numunelerinin sertlik sonuçları incelendiğinde, bütün numunelerin artan sıcaklıkla birlikte sertlik değerlerinde artış görülmektedir. Ayrıca şekillendirme yöntemine bakıldığında her iki tip numunede de soğuk izostatik pres numunelerinin sertlik değerlerinin kuru pres numunelerinin sertlik değerlerine göre daha yüksek olduğu görülmekte ve bunun nedeninin ise kuru pres numunelerinin parlatma işlemi uygulanması ile ortaya çıkan kapalı gözeneklerin açık gözeneklere kıyasla çok daha fazla oluşunun olduğu düşünülmektedir. En yüksek sertlik değeri 1717 HV ile 1500 °C’de sinterlenen Yİ numunelerine aitken, magnezyum ile stabilize zirkonyanın en yüksek sertlik değeri 1215 HV ile 1500 °C’de sinterlenen Mİ numunesine aittir.

- 1400 °C’de sinterlenen MKZ ve MNZ numunelerinin fiziksel test sonuçları incelendiğinde, MKZ numunelerinin MNZ numunelerine göre daha iyi sonuçlara sahip olduğu görülmektedir. En düşük toplam gözenek % 15,242, en yüksek kütle yoğunluğu 5,170 gr/cm³ ve en yüksek doluluk oranı %84.745 ile MKZ numunesine aitken, MNZ numunesine ait toplam gözenek % 18,033, kütle yoğunluğu 5,000 gr/cm³ ve doluluk oranı %81.972’dir. Daha önce yapılan çalışmalara kıyasla bu çalışmada toz hazırlama işlemi sırasında yapılan öğütme işlemi sonrası elde edilen ince toz boyutu sayesinde taneler arası boşluklar küçülmüş, gözenek yüzdeleri azalmış ve yoğunluk değerleri artmıştır.
- 1400 °C’de sinterlenen MKZ ve MNZ numunelerinin XRD analiz sonuçları incelendiğinde, her iki tip numunenin de m-zirkonya, k-zirkonya ve t-zirkonya fazlarından meydana geldiği görülmektedir.
- 1400 °C’de sinterlenen MKZ numunesinin SEM görüntüleri incelendiğinde, yapının yaklaşık 0,2 µm gibi oldukça küçük tanelerden oluştuğu görülmektedir. İnce tane boyutu sayesinde sinterleme daha iyi gerçekleşmiştir. MKZ numunesine ait fiziksel test sonuçlarında elde edilen daha düşük toplam gözenek, daha yüksek kütle yoğunluğu ve daha yüksek doluluk oranı gibi değerlerle doğru orantılı olarak SEM görüntülerinde de daha yoğun bir yapı görülmektedir. Ayrıca sinterleme süresinin daha önce yapılan çalışmalara göre daha yüksek tutulması da sinterlemenin daha iyi gerçekleşip, daha yoğun yapıların eldesini sağlamıştır.
- 1400 °C’de sinterlenen MNZ numunesinin SEM ve EDS sonuçları incelendiğinde, SEM görüntülerinden yapının yaklaşık 0,4 µm tane boyutuna sahip tanelerden oluştuğu görülmektedir. İnce tane boyutu sayesinde sinterleme iyi gerçekleşmiştir. MNZ numunesine ait fiziksel test sonuçlarında elde edilen düşük toplam gözenek, yüksek kütle yoğunluğu ve yüksek doluluk oranı gibi değerlerle doğru orantılı olarak SEM görüntülerinde de daha yoğun bir yapı görülmektedir.

- 1400 °C’de sinterlenen MKZ ve MNZ numunelerinin 3-nokta eğme mukavemeti test sonuçları incelendiğinde, en yüksek değer 127,743 MPa ile MKZ numunesine aitken, MNZ numunesi de 116,624 MPa değerine sahiptir.
- 1400 °C’de sinterlenen MKZ ve MNZ numunelerinin sertlik testi sonuçları incelendiğinde, en yüksek sertlik değeri 1241 HV ile MKZ numunesine aitken, MNZ numunesi de 1203 HV ile MKZ numunesine yakın bir sertlik değerine sahiptir.

Elde edilen bütün sonuçlar değerlendirildiğinde, genel olarak yitriya ile stabilize zirkonya numunelerin magnezyum ile stabilize zirkonya numunelere kıyasla daha iyi sonuçlara sahip olduğu, bunun nedeninin de magnezyum ile stabilize zirkonya numunelerin içerdiği yüksek porozite olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle yapılan farklı denemelerin (MKZ-MNZ) sonuçları incelendiğinde poroziteyi en aza indirmek ve sinterlemeyi kolaylaştırmak için attritör değirmende öğütme işleminin gerekli olduğu, ayrıca sinterleme süresinin artırılmasıyla daha yüksek sıcaklıklara çıkılmasına gerek kalmadan daha yoğun yapılar elde edilebileceği sonucuna varılmıştır. Bu konunun üzerinde daha fazla çalışılarak daha iyi sonuçlar elde edilebileceği düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Abi, C.B. (2009). Geleneksel ve Teknik Seramiklerin Kırılma Tokluğunun İncelenmesi. Doktora Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bil. Enstitüsü, Afyonkarahisar
- Aktaş, B., Tekeli, S., Küpeli, G., Bozkurt, Y., Gülsoy, Ö. ve Salman S. (2008). NiO/YSZ (Yitriya ile Kararlı Hale Getirilmiş Zirkonya) Seramiklerin Kırılma Tokluğuna Mikroyapının Etkisi. *Afyon Kocatepe Üniv. Fen Bil. Dergisi*, 61-67
- Altıncı, P. ve Can, G. (2010). Tam Seramik Restorasyonlarda Klinik Başarı. *ADO Klinik Bilimler Dergisi*, **4, 1**: 477-481
- Basu, B., Vleugels, J. and Van Der Biest, O. (2004). Toughness tailoring of yttria Doped zirconia ceramics. *Materials Science and Engineering*, **A 380**: 215-221.
- Bayramoğlu, E., Özkan, Y. (2012). Cam Seramik Restorasyonlar ve Zirkonya Alt Yapılı Seramik Restorasyonların Karşılaştırılması. *Atatürk Üniv. Diş Hek. Fak. Dergisi*, **6**: 110-123
- Biçer, G. (2010). Zirkonyum Oksit Altyapılı Tüm Seramik Restorasyonlar. Bitirme Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir
- Boyacıoğlu, T. (2007). Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde Elektrolit Malzemesi Olarak Kullanılan Kübik Zirkonyum Oksitin Değişik Oranlarda Metal Oksit Katkıları ile Oda Sıcaklığındaki Mekanik Özelliklerinin İyileştirilmesi. Yük. Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Buğurman Yalım, B. ve Türker, Ş.B. (2012). Klinikte Zirkonya Esaslı Seramikler. *Atatürk Üniv. Diş Hek. Fak. Dergisi*, **5**: 91-97
- Bultan, Ö., Öngül, D. ve Türkoğlu, P. (2010). Zirkonyanın Mikroyapılarına ve Üretim Şekline Göre Sınıflandırılması. *İstanbul Üniv. Diş Hek. Fak. Dergisi*, **44, 2**: 197-204
- Chaim, R., Basat, G. and Demyanets, A.K., (1997). Effect of Oxide Additives on Grain Growth During Sintering of Nanocrystalline Zirconia Alloys. *Materials Letters*, **35**: 245-250

- Chevalier, J., Gremillard, L., Virkar, A.V. and Clarke, D.R. (2009). The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends. *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, **9**: 1901-1920
- Denry, I. and J. Kelly, J.R. (2008). State of The Art of Zirconia for Dental Applications. *Dent. Mat.*, **24**: 299-307
- Eğilmez, F., Biçer, A.Z.Y. ve Ergün, G. (2010). Zirkonyumla Güçlendirilmiş Seramikler ve Dental İmplantolojide Kullanımı. *Cumhuriyet Dental Journal*, **13**, **2**: 72-80
- Evans, P.A., Stevens, R. ve Binner, J.G.P. (1984). Quantitative X-ray Diffraction Analysis of Polymorphic Mixes of Pure Zirconia. *Ceramic Transactions Journal*, **83**, **22**: 39-43
- Fischer, H., Rentzsch, W. and Markx R. (2002). R-Curve Behavior of Dental Ceramic Materials. *J. Dent. Res.*, **81**, **8**: 547-551
- Garvie, R.C. (1970) Zirconium Dioxide and Some of Its Binary Systems. *High Temperature Oxides* Part II, 117-166
- Green, D.J., Hannink, R.H.J. and Swain, M.V. (1989). Transformation Toughening of Ceramics. *CRC Press*, Florida
- Hannink, R.H.J. (1983). Microstructural Development of Sub-Eutectoid Aged MgO-ZrO₂ Alloys. *J. Mat. Sci*, **18**, **2**: 457-470
- Hoosain, S.E. (2010). Sintering and Optimization of Stabilized Zirconia. MSc Thesis, University of Witwatersrand, Johannesburg
- Hwang, S.L. and Chen, I.W. 1990. Grain Size Control of Tetragonal Zirconia Polycrystals Using the Space Charge Concept. *J. Am. Ceram. Soc.* **73**: 3269
- Karaalioglu, O.F. ve Duymuş, Z.Y. (2008). Diş Hekimliğinde Uygulanan CAD/CAM Sistemleri. *Atatürk Üniv. Diş Hek. Fak. Dergisi*, **18**, **1**: 25-32
- Karakoca, S. ve Yılmaz, H. (2006). Zirkonyum ve Sabit Protezlerde Kullanımı. *Atatürk Üniv. Diş Hek. Fak. Dergisi*, 36-44

- Kaya, G. ve Karasu, B. (2008). Metal Desteksiz Seramik Kron ve Köprü Protezlerinin Üretimi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 261-272
- Kayış, A. (2006). Farklı Oranlarda Al₂O₃ Katkılı % 8 Mol Yitriya ile Dengelenmiş Kübik Zirkonyada Mikroyapı-Elektriksel İletkenlik İlişkisi. Yük. Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Kawata, Y., Rouse, I.M. and Van Der Spuy, R.C.M. (1986). Baddelyte Zirconia Now and The Future. 7th Industrial Minerals International Congress, Monte Carlo
- Kazemi, F., Saberi, A., Malek-Ahmadı, S., Sohrabi, S., Rezaie, H.R. and Tahriri, M. (2011). A Novel Method for Synthesis of Metastable Tetragonal Zirconia Nanopowders at Low Temperatures. *Ceramisc-Silicaty*, **55**, **1**: 26-30
- Kelly, J.R. and Denry, I. (2008). Stabilized Zirconia as A Structural Ceramic- An Overview. *Dental Materials*, **24**, **3**: 289-298
- Lee, W.E. and Rainforth, W.M. (1994). Ceramic Microstructures: Property Control by Processing. *Chapman & Hall, London*, 451-508
- Malkoç, M.A. ve Sevimay M. (2009). Protetik Diş Hekimliğinde Zirkonyum ve Kullanım Alanları. *Selçuk Üniversitesi Diş Hek. Fak. Dergisi*, **18**: 208-216
- Pasinli, A. (2004). Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, **4**: 25-34 (www.teknolojikarastirmalar.org)
- Reckziegel, A. (1986). Properties and Applications of Advanced Zirconia Ceramics. *Ceramic Forum Int.*, **63**, **7/8**: 378-385
- Rosentritt, M. (2008). A Focus on Zirconia : An In-vitro Lifetime Prediction of Zirconia Dental Restorations. PhD Thesis, Universiteit Van Amsterdam, Netherlands
- Seyfioğlu Polat, Z., Toprak, D., Tacir, İ.H. ve Eskimez, Ş. (2008). Sabit Protezlerde Kullanılan Estetik Alt Yapı Materyaller. *Dicle Dişhekimliği Dergisi*, **9**, **2**: 94-102
- Şener, I.D. ve Türker, Ş.B. (2009). Kimyasal Yapılarına Göre Tam Seramik Restorasyonlar. *Atatürk Üniv. Diş Hek. Fak. Dergisi*, **19**, **1**: 61-67

- Takmak, T. Ö. (2007). Beylikova Manyezit Açık Ocağının Üretim Planlaması. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir
- Tikhonovsky, A. (2001). Plastic Deformation of Cubic Zirconia Single Crystals: The Influence of the Orientation of Compression Axis and Yttria Stabilizer Content. PhD Thesis, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg
- Tinschert, J., Natt, G., Mohrbotter, N., Spiekermann, H. and Schulze, K. A. (2007) Lifetime of Alumina and Zirconia Ceramics Used for Crown and Bridge Restorations. *J Biomed Mater Res.*, **80**, **3**:17–21
- Türkoğlu, P., Bultan, Ö. ve Öngül, D. (2010). Tam Seramik Restorasyonlarda Dayanıklılığı Etkileyen Faktörler. *İstanbul Üniversitesi Diş Hek. Fak. Dergisi*, **44**, **1**: 45-53
- Uludamar, A. ve Aygün, Ş., (2012). Zirkonya Esaslı Tam Seramik Restorasyonlar. *Atatürk Üniv. Diş Hek. Fak. Dergisi*, **5**: 132-141
- Volpato, C.A.M., Garbelotto, L.G.D.A, Fredel, M.C. and Bondioli, F. (2011). Application of Zirconia in Dentistry: Biological, Mechanical and Optical Considerations. *Advances in Ceramics-Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment*, 397-420
- Zhang, F., Chen, C.H., Raitano, J.M., Hanson, C.H., Caliebe, W.A., Khalid, S. and Chan, S.W. (2006). Phase Stability in Ceria-Zirconia Binary Oxide Nanoparticles: The Effect of The Ce⁺³ Concentration and The Redox Environment. *J. Applied Physics*, **99**, **8**: 084313
- Zivko-Babić, J., Andreja, C. and Jakovac, M. (2005). Zirconium Oxide Ceramics in Prosthodontics. *Acta Stomat Croat*, **39**, **1**: 25-28

İnternet Kaynağı

Görüntü Tarihi

1. <http://www.americanelements.com/newpage3.htm> 08.06.2013
2. http://en.wikipedia.org/wiki/Magnesium_oxide 10.06.2013
3. http://en.wikipedia.org/wiki/Magnesium_chloride 10.06.2013
4. http://www.azot-trans.com/tr/products/fertilizers/azot/magnezyum_nitr 10.06.2013

ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı : Emine Gamze YAZICI
Doğum Yeri ve Tarihi : Burhaniye/Balıkesir 02.11.1982
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) :05065723607

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Burhaniye Süper Lisesi
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Böl.
Yüksek Lisans :

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl :

Yayımları (SCI ve diğer) :

Diğer konular