

Zirkonya Matrisli Seramik-Seramik Kompozitler

Arife Yurdakul¹

Özet

“Seramik Çelik” olarak adlandırılan zirkonyum dioksit/zirkonya (ZrO_2) başta dental ve biyomedikal uygulamalar olmak üzere kesici uçlar, rulmanlar, zırh malzemeleri ve sensörler gibi çok geniş yelpazeye dağılmış birçok farklı kritik sayılabilecek alanlarda oldukça dikkat çekici bir ileri teknoloji seramik malzemesidir. ZrO_2 'ya bu kadar çok uygulama alanında kendisine yer bulmasını sağlayan en önemli faktör, tıpkı çeliklerde olduğu gibi martensitik faz dönüşümü sergileyebilmesidir. Bu durum çoğunlukla, %3 mol itriyum oksit ile oda sıcaklığında kararlı kılınmış tetragonal zirkonya polikristalin (3YTZP) seramikleri için karakteristik olup, 3YTZP seramiklerinin yüksek mekanik (sertlik, tokluk ve eğilme mukavemeti vb.) ve tribolojik özelliklerinin sebebi olarak gösterilmektedir. Ancak gelişen teknoloji ve ihtiyaç duyulan uygulama alanlarından beklenen mühendislik özelliklerinin sürekli güncellenmesi nedeniyle, yeni malzeme arayışları hız kesmeden devam etmektedir. Bu noktada, 3YTZP esaslı seramik malzemelerinde mukavemet değerlerinden ödün vermeden hem tok hem de sert olarak üretebilmek bu alanda çalışan bilim insanları için önemli bir araştırma konusu olmuştur. Böylece, 3YTZP matris faz olarak düşünülerek sırasıyla alümina (Al_2O_3), silisyum karbür (SiC), titanyum diborür (TiB_2), zirkonyum diborür (ZrB_2) ve silisyum nitrür (Si_3N_4) gibi oksit, karbür, borür ve nitrür grubu ileri teknoloji seramiklerinin takviye ikincil faz olarak kullanıldığı seramik-seramik kompozit üretimleri gerçekleştirilmiştir. Bu kitap bölümünde, sertlik, tokluk, eğilme mukavemeti ve aşınma karakteristikleri gibi mekanik ve tribolojik özelliklerin 3YTZP/ Al_2O_3 , 3YTZP/ SiC , 3YTZP/ TiB_2 , 3YTZP/ ZrB_2 ve 3YTZP/ Si_3N_4 kompozitlerinde nasıl optimize edildiği anlatılmaktadır. Burada bahsedilen hususların araştırmacılar tarafından iyi bir şekilde anlaşılması, 3YTZP matris esaslı ancak farklı yeni takviye fazlarla güçlendirilmiş yeni kompozitlerin üretilmesinde öncü olacağı ve bu alanda yeni kapılar açacağı değerlendirilmektedir.

1 Doç.Dr., Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, arife.yurdakul@dpu.edu.tr, ORCID ID: 0000-0002-3126-7336

1. Giriş

Yüksek eğme mukavemeti, üstün biyouyumluluğu ve yüksek kimyasal direnci nedeniyle zirkonyum oksit [zirkonya (ZrO_2)], bugüne kadar birçok farklı fonksiyonel ve yapısal amaçlar için yaygın olarak kullanılmıştır. Diş, kalça ve diz implantları gibi biyomalzemeler, kesme takımları, balistik zırh, rulmanlar ve seramik burç gibi uygulamalar en önemli kullanım alanlarına örnek olarak gösterilebilir [1-2]. Saf ZrO_2 , sıcaklık aralığına bağlı olarak çeşitli polimorfik fazlarda bulunabilir. Monoklinik (m- ZrO_2 ; oda sıcaklığından $1170^\circ C$ 'ye kadar), tetragonal (t- ZrO_2 ; $1170-2370^\circ C$ arasında) ve kübik (c- ZrO_2 ; $2370^\circ C$ 'den ergime noktası $2680^\circ C$ 'ye kadar)[3-4]. Tetragonal form, monoklinik formdan daha yoğundur ve faz dönüşümü sırasında (yaklaşık $1000^\circ C$), yapılarında çatlakların oluşmasıyla birlikte hacimde önemli bir değişiklik meydana gelir. Bu nedenle, birçok yüksek sıcaklık uygulamasında saf ZrO_2 'nin kullanımı sınırlıdır. Ancak, ZrO_2 kısmen veya tamamen stabilize edilebilir ve bu nedenle birçok uygulamada başarıyla kullanılmaktadır. ZrO_2 bazlı yapısal seramikler üç gruba ayrılır: (a) dönüşümle toklaştırılmış ZrO_2 , (b) kısmen stabilize edilmiş ZrO_2 (PSZ) ve (c) tetragonal ZrO_2 polikristalleri (TZP). Yüksek sıcaklıklarda, çeşitli oksitler (örneğin MgO , CaO ve Y_2O_3) ZrO_2 ile katı çözeltiler oluşturur ve bu da yüksek sıcaklıktaki kübik fazın daha düşük bir sıcaklıkta stabilize edilmesini mümkün kılar. PSZ, ZrO_2 modifikasyonlarının (kübik ve tetragonal) bir karışımıdır ve yetersiz kübik faz oluşturan katkılar (kararlaştırıcı) eklendiğinde oluşur. Tamamen kararlaştırılmış ZrO_2 , uygun miktarlarda MgO , Y_2O_3 ve CaO gibi oksitlerin katılanmasıyla üretilir. Bu durumda, kübik yapıya sahip katı bir çözelti elde edilir. Kararlaştırıcının türüne bağlı olarak temelde iki farklı mikro yapı oluşur. Örneğin, MgO ilavesi nispeten iri tanelerin oluşmasına yol açarken, itriyum oksit (Y_2O_3) ilavesi ise ince taneli bir mikroyapı ile sonuçlanır [5].

t- ZrO_2 kristal yapısına 3 mol % Y_2O_3 katkılanırıldığında, oda sıcaklığında ortaya çıkan ürüne itriyum stabilize tetragonal ZrO_2 polikristalin (3YTZP) seramik adı verilmektedir. Ayrıca 3YTZP'ler biyo-esaslı seramiklerde mekanik özellikleri geliştirmek için kullanılan en popüler malzemedir. 900 ila 1100 MPa arasında yüksek eğilme mukavemeti sergilerler. Bununla birlikte, 8–12 MPa.m^{1/2} civarında düşük veya orta derecede kırılma tokluğuna sahiptir. Ancak nispeten düşük sertlikleri ($HV-20^\circ C$, 1120 kg/mm^2) tribolojik uygulamalarda kullanımlarını kısıtlamaktadır [3,4,6].

Literatür araştırmasına dayanarak, stres kaynaklı tetragonal kristal yapıdan monoklinik yapıya (t- $ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$) faz dönüşümü, önemli bir hacim

değişikliğine (~%4-5) neden olarak ilerleyen çatlakların yakınında oluşan baskı neticesinde yüksek kırılma tokluğu ve mukavemeti kazanmada anahtar bir rol oynar. Böylece 3YTZP seramiklerinde oluşan çatlakları engellemek için dönüşüm toklaşması meydana gelir [7-9]. Bununla birlikte, 3YTZP'lerin bu mükemmel mekanik özellikleri, $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ faz dönüşümü nedeniyle nemli ortamda düşük sıcaklıkta (150–400°C) bozunmadan dolayı zarar görmektedir. Bu yüzden dönüşüm toklaşmasının keşfinden günümüze kadar yapılan çalışmalarda, YTZP monolitik malzemelerin mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla, ZrO_2 matrisine oksit ve oksit olmayan faz takviyesi ile kompozit formunda üretim yapmanın mümkün olduğu görülmüştür [10-11].

3YTZP seramiklerinin kırılma tokluğunu iyileştirmeye yönelik çalışmalar incelendiğinde, ilk olarak Y_2O_3 'ün kararlaştırıcı olarak %3'ten daha az mol oranında (örn. %1,5-2 mol) kullanıldığı dikkat çekmektedir. Başta Al_2O_3 olmak üzere karbon nanotüpler (CNT), grafen vb. birçok farklı ikincil takviye malzemesi ilave edilerek, 3YTZP'nin kırılma tokluğu geliştirilmeye çalışılmıştır. Ayrıca kıvılcım plazma sinterleme (SPS), mikrodalga sinterleme gibi farklı yeni sinterleme tekniklerinin ve iki aşamalı sinterlemenin 3YTZP seramiklerinin mekanik özelliklerinin geliştirilmesine etkileri rapor edilmiştir. Bu araştırmalar bilimsel açıdan çok önemli katkılar sağlasa da, tam yoğun kütlelerin elde edilememesi, ikincil fazların 3YTZP içerisinde tam olarak dağılamaması ve önerilen yeni sinterleme tekniklerinin sanayileşmeye uygun olmaması bilinen dezavantajlar olarak değerlendirilebilir [10]. Bu nedenle 3YTZP'lerin kırılma dayanımını iyileştirmek için hala daha pratik, endüstriyel ve uygulanabilir yeni yaklaşımlara ihtiyaç vardır. Bu doğrultuda, seramik-seramik kompozit yapıların geliştirilmesi ile birlikte nitelikli malzeme üretimi önem kazanmıştır.

1.1. Alümina (Al_2O_3) ile Toklaştırılmış Zirkonya (ATZ) Kompozitleri

Alümina (Al_2O_3) ile toklaştırılmış zirkonya (ATZ) kompozitleri, yüksek mukavemet, sertlik, tokluk ve aşınma direnci gibi olağanüstü mekanik özellikleri nedeniyle birçok endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılan çekici bir yapısal seramik olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu özellikler, ZrO_2 fazının dışarıdan uygulanan stres tarafından tetiklenmesi ile tetragonal fazdan monoklinik faza dönüşümünden etkilenmektedir. ATZ kompozitlerinde sinterleme işlemi sırasında oluşan kalıntı gerilim ile oluşan bu faz dönüşüm, mikro yapı tasarımı ile kontrol edilebilmektedir [12].

Al_2O_3 içeren seramikler, mükemmel mekanik performansına bağlı olarak en yaygın kullanılan yapısal seramiklerden birisidir. Ancak düşük

kırılma tokluğu, mühendislikte geniş uygulama alanını sınırlamaktadır. Bu noktada, birçok araştırmacının konu üzerinde iyileştirici yöntemler sunduğu bilinmektedir. Çatlak ucu çevresindeki alanlarda elastik olmayan tahribat nedeniyle, Al_2O_3 seramiklerinin kırılma tokluğunu geliştirmek için stresse tetiklenmiş yarı-kararlı $t-ZrO_2$ 'nin $t \rightarrow m$ dönüşümünü kullanan faz dönüşüm toklaşması, burada geleneksel ve etkili bir yöntem olarak dikkat çekmektedir [13].

Saf ZrO_2 'deki martensitik dönüşüm sırasında fazın neden olduğu hacimsel değişim (%4'ün üzerinde) nedeniyle, kararlı sinterlenmiş ZrO_2 seramiklerini elde etmek zordur. Böylece ZrO_2 'ye 3 mol % itriyum oksit gibi az miktarda katkı elementinin ikame edilmesiyle, oda sıcaklığında tetragonal faz (3YTZP; tetragonal zirkonya polikristalin) kararlaştırılmış olur. Az miktarda Al_2O_3 parçacıkları içeren ZrO_2 ; yani alümina ile toklaştırılmış zirkonya (ATZ) kompoziti, Al_2O_3 'ün yüksek mukavemeti, sertliği ve kimyasal kararlılığı ile tokluk ve biyouyumluluk gibi dikkate değer mekanik özelliklerin bir kombinasyonunu sergiler. Bu ATZ kompoziti, aşınmaya ve korozyona dirençli malzemeler gerektiren birçok endüstriyel parçalarda yaygın kullanılan çekici bir yapısal seramiktir. Ayrıca, ATZ kompozitleri son zamanlarda biyouyumlulukları ve estetik, fiziksel ve mekanik özellikleri nedeniyle ortopedik cerrahi, diş hekimliği ve biyomedikal implantlarda (ortopedik kalça protezleri, endosseöz implantlar ve seramik kronlar gibi) uygulama için talep görmektedir [12].

ATZ kompozitlerinin mekanik özellikleri paslanmaz çelikler ile karşılaştırılabilir. Ancak ATZ metalik malzemelere göre daha düşük tokluk nedeniyle kırılmandır. Yüzey taşlama işlemi ve nemli ortamda yaşlanma, ATZ kompozitinin özelliklerini bozabilir. ATZ ile ilişkili bu dezavantajlar, ZrO_2 matrisinin tane boyutu ve matris içindeki Al_2O_3 'ün parçacık boyutunu içeren mikro yapı özelliklerinin tasarlanması ve stabilize ZrO_2 'de gözlemlenen faz dönüşüm toklaşmasının maksimuma çıkarılmasıyla azaltılabilir. Tane büyümesi kontrol edildiğinde, faz dönüşümünün ($t \rightarrow m$) daha az olduğu bilinmektedir. Ayrıca ZrO_2 'nin tane boyutu faz dönüşümünü etkileyen önemli bir faktördür. Bu nedenle ZrO_2 'nin faz dönüşümünü sınırlandırmak için tane büyümesini optimize etmek önemlidir. Kompozitteki ZrO_2 matrisinin kalıntı stresi, stresse tetiklenmiş faz dönüşümü için çok önemlidir. Çünkü bu durum, çatlak tarafından absorbe edilen stresse ilişkilidir. Özellikle ATZ kompozitlerindeki artık gerilmeler, ZrO_2 ve Al_2O_3 'ün çekme ve basmaya maruz kalmasına bağlı olarak, ATZ bileşenlerinin (ZrO_2 matrisi ve Al_2O_3 parçacıkları) elastik özellik uyumsuzluğu ve farklı termal genleşme katsayıları nedeniyle yüksek sıcaklıkta sinterleme sonrasında soğutma işlemi sırasında ortaya çıkabilir. Bununla birlikte, ATZ kompozitlerinin yüksek sıcaklıklarda

sinterlenmesinden sonra soğuma hızının kontrol edilmesi ile bu kalıntı gerilmeler kontrol edilebilmektedir [12].

Yapılan bir çalışmada [12], 1550°C'de ATZ kompozitleri sinterlendikten sonra farklı soğutma hızının mekanik özellikleri, mikroyapısal gelişimine ve matris fazının kalıntı gerilimine etkisi araştırılmıştır. ATZ kompozitlerinin mekanik özellikleri özellikle de kırılma tokluğu, yüksek sıcaklıklarda sinterleme sonrası soğutma işlemi sırasında oluşan kalıntı gerilmelere bağlı olduğu belirtilmiştir [12].

En yaygın kullanılan seramik biyomalzemeler mükemmel biyouyumluluklarından dolayı Al_2O_3 ve ZrO_2 'dir. Al_2O_3 'ün ana avantajları yüksek sertliği ve aşınma direncidir. ZrO_2 ise daha düşük Young modülünün yanı sıra daha yüksek mukavemet ve kırılma tokluğu sergiler. Diş implantları için seramik bileşenler geliştirmek amacıyla, sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve Al_2O_3 içeriğinin $ZrO_2-Al_2O_3$ kompozitlerinin mekanik özellikleri ve sitotoksikite üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla 3 mol % Y_2O_3 içeren t- ZrO_2 seramikleri değerlendirilmiştir [14].

Al_2O_3 miktarının artması ile birlikte kompozit malzemelerin sertliğinde lineer bir artış gözlemlenmiştir. Ağırlıkça %30 oranında Al_2O_3 ilavesi ile sertlik 1600 HV değerine ulaşmıştır. Öte yandan, kompozitlerin yaklaşık 8 MPa.m^{1/2} olan kırılma tokluğu Al_2O_3 içeriğinden etkilenmemiştir. Görünüşe göre, düşük t- ZrO_2 içerikleri, ZrO_2 matrisi ile Al_2O_3 taneleri arasındaki termal uyumsuzluktan kaynaklanan gerilmeler tarafından telafi edilmektedir. Ağırlıkça %20 Al_2O_3 içeren ve 1600°C'de 120 dakika sinterlenen numunelerin eğilme dayanımı 690 MPa'a yakın olup, Young modülü 200 GPa'dır. Ayrıca, biyouyumluluk ön testi, $ZrO_2-Al_2O_3$ kompozit malzemenin sitotoksik olmayan olarak sınıflandırılabilceğini ve bu nedenle implant bileşenleri olarak olası uygulamalar için büyük potansiyele sahip olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada, $ZrO_2-Al_2O_3$ kompozitinin estetik özelliklerinin yanı sıra mükemmel mekanik özellikleri ve biyouyumluluğu nedeniyle, dental implant uygulamalarında biyoseramik malzeme olarak kullanılabileceği gösterilmiştir [14].

Upadhyaya ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada, 3YTZP matris fazı için tane büyümesini engelleme potansiyeli gösteren Al_2O_3 dispersiyonları kullanılmıştır [15]. Tek fazlı seramik-seramik kompozit sistemlerin toz prosesi kritik bir adımdır. Küçük tane boyutlu partikül takviyelerinin matris fazında dağılımı için sentez gerçekleştirilmiştir. Mekanik alaşımlama, çözeltilerin buharlaştırılarak ayrıştırılması, birlikte çöktürme ve sol-jel vb. gibi çeşitli yöntemler ile çalışılmıştır. Mevcut çalışmada, yaş kimyasal metot olan birlikte çöktürme ile üretilen, iki gelişen fazın karşılıklı

etkileşimi anlatılmıştır. 3YTZP ve Al_2O_3 için kristalleşme davranışı XRD analiz ile incelenmiştir. TG-DTA ve XRD analizleri, kristalleşmenin Al_2O_3 takviyesi ile engellendiğini ortaya koymuştur [15].

Basu ve arkadaşları [16], $ZrO_2-Al_2O_3$ kompozitlerini üretmek amacıyla, ağırlıkça %20 (hacimce %28) Al içeren itriyum oksit ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya (YTZP) polikristallerini kullanmışlardır. Kompozitler (%28 hacim içerikli) Al_2O_3 ile $1450^\circ C$ 'de 1 saat süreyle vakumda sıcak presleme yoluyla üretilmiştir. Mikroyapı ve mekanik özellikler ticari ZrO_2 -%20 Al_2O_3 seramiği ile de karşılaştırılmıştır. Elde edilen toklukta gözlenen farklılık, itriyum oksit içeriği ile dağılımı ve Al_2O_3 partiküllerinden kaynaklanan kalıntı gerilimler nedeniyle açıklanmıştır. Karıştırma metodu ile oluşturulan homojen olmayan itriyum (Y) dağılımı ve azaltılmış toplam itriyum oksit içeriği ile yeni geliştirilen kompozitlerin tokluk değeri ~ 10 MPa.m^{1/2}a kadar artış göstermiştir. Böylelikle ticari ZrO_2 'nin, ağırlıkça %20 Al_2O_3 içeren seramiklerden iki kat daha fazla tokluk değerine sahip olduğu görülmüştür. Araştırma sonuçlarına dayanarak, TZP- Al_2O_3 kompozitlerinin tokluğunu uygun değerlere getirmek için basit bir yaklaşım önerilmiştir [16]. Dönüşüm toklaşmasının, ana toklaşma mekanizması olduğu gözlemlenmiştir. Dönüşüm sıcaklığının ZrO_2 'nin tane boyutunun artmasına bağlı olarak artış göstereceği, baskılanmış t- ZrO_2 'nin dönüşüm davranışı ve kararlılığın tane boyutuna bağlı olduğu, yüzey ve gerinim enerjisi, kimyasal serbest enerji ve matriste monoklinik fazın çekirdekleşme zorluğu açıklanmıştır. ZrO_2 matrisinin mükemmel tokluğu korunurken, YTZP/ Al_2O_3 kompozitlerinde sertlik ise önemli ölçüde artmıştır. Kompozitlerde dönüşüm toklaşmasının artışına katkıda bulunan diğer mikroyapısal değişkenler, mekanik karıştırma ile üretilen kompozitlerin mikroyapısında geniş ve homojen olmayan bir itriyum oksit dağılımının olmasıdır.

ZrO_2 , Al_2O_3 ve $Al_2O_3-ZrO_2$ (ATZ) kompozitleri farklı teknikleri optimize etmek ve değerlendirmek için kullanılmaktadır. Bu malzemeler biyoyoumluluk, mukavemet, yorulma ve aşınma direnci özelliklerinden dolayı biyomedikal endüstri için çok caziptir. Diş, protez ve implant endüstrisi, eklemeli imalat (Eİ) teknolojisinin odak noktalarından üçüdür. Işığa duyarlı çamur süspansiyonların geliştirilmesi, 3D baskı sırasında en önemli noktalardan biridir ve bu nedenle, mikro yapıda iyi bir homojenlik sağlamak ve genel kusurları azaltmak için koloidal prosesin kullanılması gereklidir. Son zamanlarda bazı araştırmacılar, katı madde içeriği, çözücü, dağıtıcı vb. gibi farklı parametrelere dikkat çekerek çamur süspansiyonların gelişimine odaklanmışlardır. Borlaf ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, litografi esaslı seramik üretimi (LCM) ve dijital ışık prosesi (DLP) tekniğinde UV kürlenebilir süspansiyonların geliştirilmesi için bir ve iki adımda uygulanan

proses sonuçlarının karşılaştırmaları yapılmıştır. Sinterlenmiş bünyelerde %99 civarında ortalama yoğunluk değerleri ile birlikte mikro gözenekler tespit edilmiştir. Her iki yöntem ile benzer özelliklere sahip ZrO_2 numuneleri üretilmiştir. Tek adımda hazırlanan UV takviyeli süspansiyondan hazırlanan ATZ için 781 MPa eğme mukavemeti değerine sahipken, iki adımda hazırlanan numunelerde delaminasyon oluştuğu belirtilmiştir [17].

1.2. Zirkonya (ZrO_2)-Silisyum Karbür (SiC) Kompozitleri

Dönüşümle toklaştırılmış ZrO_2 sisteminde, sadece dönüşümle toklaştırma yoluyla hem mukavemeti hem de tokluğu iyileştirmenin zor olduğu yapılan çalışmalarda belirtilmiştir. Bu mükemmel özellikler, sadece ortam sıcaklığında elde edilen tetragonal (t- ZrO_2) fazdan monoklinik (m- ZrO_2) faza stresle tetiklenmiş faz dönüşümünden kaynaklanmaktadır. Bu özellikler artan sıcaklıkla önemli ölçüde azalmaktadır. Çünkü daha yüksek sıcaklıklarda t- ZrO_2 faz kararlılığının artmasıyla t- ZrO_2 'den m- ZrO_2 'ye dönüşüm toklaşması etkisi azalır. Ayrıca, düşük sıcaklıklarda, yaklaşık 200°C'de tavlama esnasında da mekanik özellikleri bozulur [18].

Kompozit tekniği ve özellikleri iyileştirmek için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Visker, levha, fiber veya partikül gibi ikincil takviye fazlarının matris içinde dağıtıldığı kompozit tekniği en etkili yöntemlerden biridir ve yaygın olarak kullanılmaktadır [19]. Son araştırmalar, matris taneleri içinde veya tane sınırlarında nano boyutlu partikül içeren seramik kompozitlerin (nanokompozitler olarak adlandırılır) yüksek sıcaklıklarda bile mükemmel mekanik özelliklere sahip olduğunu bildirmiştir. Matris malzemesi ve takviye arasındaki termal genleşme katsayılarının (CTE) uyumsuzluğuna dayanan artık gerilmeler ve dağıtılan faz tarafından yüksek sıcaklıklarda çatlak sapması ve tane sınırı kaymasının engellenmesi sebep olarak gösterilmiştir. Bu nedenle nanokompozit teknikleri 3 mol % Y_2O_3 katkılı ZrO_2 (3YTZP) için uygulanmış ve hem mukavemeti hem de tokluğu artırmak için 3YTZP/SiC nanokompozitleri üretilmiştir. SiC partikülü, 3YTZP'den çok daha düşük termal genleşme katsayısına, yüksek Young modülüne ve yüksek sıcaklıklarda mükemmel mekanik özelliklere sahip olduğu için bu çalışmada ikinci faz olarak kullanılmıştır. Ayrıca, düşük ve yüksek sıcaklıklarda ısıl işlem ile mekanik özelliklerin azalmasını yanı sıra, termal iletkenlik ve termal kararlılıkta da iyileşmeler beklenmektedir [18]. Bamba ve arkadaşları tarafından, YTZP/SiC nanokompozitleri sıcak presleme kullanılarak başarılı bir şekilde üretilmiştir. Nano-kompozitlerin mikroyapısı ve mekanik özellikleri değerlendirilmiş ve SiC partikülünün 3YTZP'nin özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. SiC partikülü yoğunlaşma ve tane büyümesini engellemiş ve böylece nanokompozitler ince ve homojen

bir mikro yapıya sahip olmuştur [18]. Ding ve arkadaşları, hacimce %20'ye kadar SiC partikülleri içeren, basınçsız sinterlenmiş ve ardından sıcak izostatik preslenmiş Y-TZP seramiklerin mikroyapısı ve mekanik özelliklerini incelemiştir. ZrO₂ matrisinin tane büyümesi SiC ilavelerinden önemli ölçüde etkilenmemiştir. Sertlik, Young modülü ve kırılma tokluğu (K_{IC}) değerinin arttığı ve eğilme mukavemetinin (σ_b) artan SiC içeriği ile azaldığı bulunmuştur. Maksimum K_{IC} ve σ_b sırasıyla 7-8 MPa.m^{1/2} ve 849 MPa hesaplanmıştır. SiC ilaveleri, çatlak boyutlarının artmasına ve düşük sıcaklıkta yaşlandırma sırasında t-ZrO₂'nin termal kararlılığının azalmasına neden olmuştur. Baskın toklaştırma mekanizması mikro çatlak olarak belirlenmiştir. Stres kaynaklı faz dönüşümü yalnızca ikincil bir rol oynamıştır [20].

SiC-visker takviyeli 3Y-TZP (SiCw/3Y-TZP) kompozitlerinin döngüsel yorulma çatlak büyümesinin ilk incelemesi Zhan ve arkadaşları tarafından [21] gerçekleştirilmiştir. Visker takviyeli bir seramik üzerinde elde edilen yeni deneysel sonuçlar, toklaştırılmış seramiklerin döngüsel yorulma davranışı hakkındaki bilgi birikimine katkıda bulunacaktır. Deneyler, sabit tepe yükü koşulu altında döngüsel olarak gerilim altında dört nokta eğme numuneleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Dört noktalı eğme numuneleri kullanılarak yapılan uzun çatlak deneylerine dayanarak, döngüsel yorulma çatlak büyüme oranlarının (10⁻¹⁰- 10⁻⁵ (m /döngü) aralığında) maksimum gerilme yoğunluğu faktörüne ve yük oranına duyarlı olduğu bulunmuştur. Diğer seramik malzemelere benzer şekilde, uzun çatlak yorulma eşiğinin (ΔK_{TH}), indentasyon kırılma tokluğunun (K_{IC}) %45'i mertebesinde olduğu ve artan kırılma tokluğu ile arttığı bulunmuştur. Çalışma ile SiCw/Y-TZP kompozitlerinde yorulma çatlak büyümesinin mekanik olarak indüklenen döngüsel bir süreç olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, sonuçlar hem tokluğun hem de çatlak büyüme direncinin visker içeriğine bağlı olduğunu göstermektedir. Kompozitlerde yorulma çatlak büyümesinin mikroplastikle ilişkili bir mekanizma izlediği öne sürülmektedir. Mikro çatlama, mikroplastisite için makul bir genel açıklama olarak kabul edilmektedir [21].

1.3. Zirkonya (ZrO₂)-Titanyum Diborür (TiB₂) Kompozitleri

Uzun yıllar boyunca titanyum diborür (TiB₂) hafif zırh için ilgi çekici malzemelerden biri olmuştur. Bu bileşik nozul, conta, kesici takım, kalıp ve aşınmaya dayanıklı ürünler için geniş ticari uygulamalar içermektedir. TiB₂ ayrıca, erimiş alüminyuma karşı mükemmel ıslanabilirliği ve korozyon direnci nedeniyle alüminyum üretiminde elektrot yapımında potansiyel uygulama alanı bulmuştur [5,23].

TiB₂ mükemmel bir sertliğe (1800-2700 kg/mm²) sahip olmasına rağmen, ancak kırılma tokluğu çok yüksek olmamakla (5-7 MPa.m^{1/2}) birlikte, ayrıca orta düzeyde de bir eğilme mukavemetine sahiptir. Bu nedenle, TZP-TiB₂ kompozitlerinin tribolojik uygulamalar için umut verici kompozit malzemeler olduğu düşünülmektedir. TiB₂-ZrO₂ kompozitinin bir başka avantajı da, özellikle kübik fazda ilave edilecek ZrO₂ durumunda, termal genleşme katsayısı uyumsuzluğunun düşük olmasıdır. Oda sıcaklığında, TiB₂ ve c- ZrO₂ için termal genleşme katsayıları sırasıyla 7.19x10⁶ ve 8.0x10⁶ K⁻¹ 'dir. Yapılan çalışmada [5], ZrO₂ ve itriyum oksit ile yakılarak sentezlenen TiB₂'nin mikroyapı görüntülerinde, gelişmiş TiB₂ kristallerinin ZrO₂ fazına iyi bağlandığı gözlemlenmiştir. Ortalama küçük partikül boyutuna sahip kompozit tozlar elde etmek için, yanma sıcaklığının azaltılması gerektiği belirtilmiştir. Bu durumda, çeşitli miktarlarda ZrO₂ eklenecek farklı bileşimlere sahip ürünler elde edilmektedir. Şaşırtıcı bir şekilde, yapılan deneylerde oluşan TiB₂ kristallerinin, yanma sıcaklığının ve ortalama parçacık boyutunun geniş aralıkta (ağırlıkça %35'e kadar) ZrO₂ ilavesinden etkilenmediğini göstermiştir. Ancak seyreltme, yanma cephesi hızını etkilemiştir. ZrO₂'yi tam olarak stabilize etmek için, yeterli miktarda itriyum oksit reaksiyona giren karışıma ilave edilmiştir. Eklenen itriyum oksit miktarına bağlı olarak, tetragonal ((ZrO₂)_{0.91}(Y₂O₃)_{0.09})_{0.917}) veya kübik oksitler ((ZrO₂)_{0.88}(Y₂O₃)_{0.12})_{0.893}) elde edilmiştir. ZrO₂ ilaveli, titanyum ve bor tozlarının yakma tekniği (CS) ile doğrudan sentezlenerek kompozitlerin üretimi gerçekleştirilmiştir [5].

Parçacık takviyeli seramik matrisli kompozitlerde, ikincil bir fazın varlığı genellikle termal genleşme katsayısı uyumsuzluğu nedeniyle kalıntı stres oluşturur. Artık gerilmenin büyüklüğü, farklı fazlar arasındaki E-modülü uyumsuzluğuna da bağlıdır. Yapılan bir çalışmada, artık gerilimin ve farklı ZrO₂ başlangıç tozlarının ZrO₂-TiB₂ kompozitlerindeki tetragonal ZrO₂'nin dönüşümü ve tokluğu üzerindeki etkisi araştırılmıştır [22]. Aynı zamanda, çalışmalarda yüksek toklukta malzemeler geliştirmek için TiB₂ gibi çeşitli kırılma matrislere t-ZrO₂ fazının ilavesi de gerçekleştirilmiştir. Ancak TiB₂ gibi sert bir faza sahip, YTZP kompozitlerinin tokluğunu kontrol eden farklı mikroyapısal değişkenler ile ilgili kapsamlı bir çalışma yapılmamıştır.

ZrO₂ matrisindeki katkılama dağılımının, YTZP seramiklerinin tokluğu üzerinde büyük bir etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Çalışmada, ticari olarak temin edilebilen farklı Y₂O₃ ile karıştırılmış ZrO₂ tozlarının, hacimce %30 TiB₂ katkılı ZrO₂ kompozitlerinin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi açıklanmıştır. ZrO₂ başlangıç tozlarının yapısal farklılıkları ve kalıntı stresin, TiB₂ kompozitlerinin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi bildirilmiştir. Ayrıca ZrO₂ matrisindeki itriyum dağılımının, YTZP bazlı kompozitlerin

tokluğuna etkisi açıklığa kavuşturulmuştur. Hacimce %30 TiB_2 içeren tam yoğun t- ZrO_2 kompozitleri $1450^\circ C$ 'de vakumda sıcak presleme ile üretilebilmiştir. Kompozitlerde, kırılma tokluğu $10 MPa.m^{1/2}$ ve sertlik değerleri 13 GPa olarak tespit edilmiştir. ZrO_2 - TiB_2 kompozitlerinin ZrO_2 matrisindeki kalıntı çekme gerilmesinin, t- ZrO_2 matrisinin dönüşebilirliği ve kompozitlerin genel tokluğu üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur.

Kalıntı streslerin faz dönüşümü üzerine etkileri, itriyum oksit ile kaplı ZrO_2 tozları ile kıyaslandığında, birlikte çöktürme yöntemi ile üretilmiş ZrO_2 tozlarında daha belirgin olduğu saptanmıştır. TiB_2 fazı tarafından oluşan çatlak sapması, aktif ve önemli bir toklaştırma mekanizması olarak tespit edilmiştir. Tetragonal fazın tane boyutunun elde edilen tokluk üzerinde herhangi bir etkisi yok gibi görünse de, ZrO_2 matrisindeki itriyum dağılımı, t- ZrO_2 fazının dönüşebilirliğini ve dönüşüm tokluğunu kontrol etmede ek bir değişken olarak tanımlanmıştır. Bu nedenle, ZrO_2 matrisindeki kalıntı gerilmelerle birlikte bu faktörün, YTZP içeren dönüşümle toklaştırılmış malzemelerin geliştirilmesinde tasarım parametreleri olarak dikkate alınması gerektiği ifade edilmiştir [22].

Basu ve arkadaşları tarafından [23], yüksek tokluğa sahip itriyum oksit ile kararlaştırılmış tetragonal zirkonya polikristalin (YTZP) kompozitlerini geliştirmek için sert TiB_2 parçacıkları ile takviye yapılmıştır. Deneysel sonuçlar, hacimce %30 TiB_2 içeren tam yoğun YTZP kompozitlerinin 13 GPa sertlik değerinde, 1280 MPa'a kadar yüksek mukavemet ve $1450^\circ C$ 'de vakumda sıcak presleme ile $10 MPa.m^{1/2}$ 'a kadar mükemmel bir indentasyon kırılma tokluğu ile elde edilebileceğini ortaya koymuştur. Saf monoklinik ve 3 mol % Y_2O_3 ile çöktürülmüş ZrO_2 başlangıç tozlarının karıştırılmasıyla elde edilen toplam 2,5 mol % itriyum oksit içeriğine sahip bir ZrO_2 matrisi için optimum kompozit tokluğu elde edilmiştir. Geleneksel 3 mol % itriyum oksit ile çöktürülmüş ZrO_2 tozları ile karşılaştırıldığında, 3 mol % itriyum oksit kaplı ZrO_2 - TiB_2 (70/30) kompozitlerinde elde edilen üstün tokluğun, ZrO_2 başlangıç tozundaki %3 mol itriyum oksit stabilizatör dağılımı ile elde edildiği vurgulanmıştır. TiB_2 katkılı %3 mol itriyum oksit içeren YTZP ile 3 mol % YTZP ve m- ZrO_2 toz karışımına sahip monolitik formlarda tamamen tetragonal faz elde edilirken, 2 mol % itriyum oksit içeren TiB_2 katkılı kompozitlerde önemli oranda tetragonalden monoklinik faza dönüşüm (m- ZrO_2 %67,4) gözlemlenmiştir. Ayrıca, 2,5 ve 3 mol % itriyum oksit ile kararlaştırılan ZrO_2 - TiB_2 (70/30) kompozitlerinde t- ZrO_2 fazının dönüşebilirliği, saf ZrO_2 matris malzemelerinden daha yüksektir. Bu durum, TiB_2 ilavesinin t- ZrO_2 fazına dönüşebilirliğini artırdığını göstermektedir. Aynı zamanda böylesi seramiklerde baskın toklaştırma mekanizmasının

dönüşüm toklaşması olduğu da aşıkardır. Kompozitlerin genel tokluğuna yönelik dönüşüm toklaşmasının büyük ölçüde ZrO_2 matris bileşimine ve TiB_2 katkısı ile meydana gelen artık gerilmelere bağlı olduğu oldukça açıktır. TiB_2 ilavesi, ZrO_2 matrisinde t- ZrO_2 'ya dönüşebilirliğini artıran termal artık çekme gerilmelerine neden olur. Dönüşüm toklaşmasının 2,5 ve 3 mol % itriyum oksit içeren ZrO_2 - TiB_2 kompozitlerinde ana mekanizma olduğu tespit edilirken, çatlak sapmasının da aktif olduğu gözlemlenmiştir [23].

TiB_2 'nin yüksek sertliğe sahip birkaç borürden biri olarak, yüksek sıcaklıklarda ZrO_2 ile kimyasal olarak uyumlu olması beklenmektedir. Hacimce %50'den daha az TiB_2 içeren, YTZP bakımından zengin kompozitler hakkındaki mevcut bilgiler literatürde sınırlıdır. 1,94 mol % Y_2O_3 ile kararlaştırılmış ZrO_2 nanotozlardan üretilen, ağırlıkça %80'den fazla ZrO_2 içeren ZrO_2 - TiB_2 kompoziti 1500°C'de hazırlanmıştır. Saf ZrO_2 ve TiB_2 'den oluşan kompozitler (TiB_2 - ağırlıkça %30 ZrO_2) için 800 MPa'dan daha yüksek mukavemet ve 7-9 MPa.m^{1/2} tokluk değeri, yüksek saflıkta 1800-1900°C'de sinterlenmiş numunelerden elde edilmiştir. m- ZrO_2 ile hazırlanan TiB_2 - ZrO_2 sistemindeki deneysel sonuçların, tane boyutu incelmelerinin yanı sıra Ti'nin ZrO_2 'ye difüzyonu ve bir (Ti,Zr) B_2 katı çözeltilisinin oluşumu sonucunda t- ZrO_2 fazının kısmi bir stabilizasyonunun gerçekleşmesi ile ilişkili olduğunu açıklamışlardır [24].

Deneysel sonuçlardan Ti'nin her zaman ZrO_2 tanelerinde, TiB_2 tanelerinde de her zaman Zr konsantrasyonunun bulunup bulunmayacağı konusunda kesin sonucuna varmanın mümkün olmadığı yapılan benzer çalışmalardan gözlemlenmiştir. Bu durum Sarbu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, ZrO_2/TiB_2 (70/30) kompozit numunelerinin EDS ile yapılan ilk mikrokompizasyon incelemesi sırasında da ortaya çıkmıştır. Ti'nin, TiB_2 taneciklerinden ZrO_2 taneciklerine difüzyonunun enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) mikroanaliz verilerine dayanarak kesin olarak tespit edilemeyeceği kanaatine varılmıştır. Bu nedenle, X-ışını floresans tekniği yerine mevcut çalışmada yalnızca elektron enerji kaybı spektroskopisi (EELS) kullanılmıştır. ZrO_2/TiB_2 (70/30) kompozitleri için detaylı mikroyapı incelemesi, YTZP matrisine hacimce %30 TiB_2 eklenmesinin kompozitin sertliğinde önemli ölçüde iyileşme sağlamadığını gösteren deneysel sonuçların uygun bir şekilde açıklanmaması nedeniyle gerçekleştirilmiştir. Ti, ne ZrO_2 taneciklerinin içinde nede ZrO_2 taneleri arasındaki üçlü bağlantıları dolduran amorf taneler arası faz içeren bölgelerde tespit edilmemiştir. Ti yalnızca büyük titanyum borür taneleri ile BN aglomeratı arasındaki amorf fazda tespit edilmiştir. Zr hiçbir zaman amorf tanecikler arası fazda veya titanyum borür tanelerinin içinde tespit edilmemiştir. Literatürde önerildiği gibi, (Ti,Zr) B_2 katı çözeltilisinin oluşumunun yanı sıra Ti interdifüzyonu

ile t-ZrO₂ fazının stabilizasyonu, 1450°C'de sıcak preslenen ZrO₂-TiB₂ kompozitleri için hariç tutulmaktadır [24].

1.4. Zirkonya (ZrO₂)-Zirkonyum Diborür (ZrB₂) Kompozitleri

IVB grubu metal borürlerinden olan zirkonyum borürler, ultra yüksek sıcaklık malzemesi olarak birçok alanda kullanım yeri bulmakta olup, ileri teknoloji refrakter seramik malzemeler olarak adlandırılırlar [25]. Güçlü kovalent bağ nedeniyle, geçiş metal borürleri yüksek ergime noktası (3245°C), yüksek sertlik, yüksek elastik modül, elektriksel ve termal iletkenliğin (60-130 W/m.K) yanı sıra, ergimiş metallere ve bazik olmayan cüruflara karşı olan inert kimyasal davranışları ve üstün termal şok direnci olan bir malzemedir [26-27]. Zr-B ikili faz diyagramına göre, zirkonyum borür fazları olarak, ZrB (927°C'ye kadar), ZrB₁₂ (1720-2030°C aralığında) ve ZrB₂ (3227°C'ye kadar) bileşikleri mevcuttur ve bunlar arasında en kararlı faz ZrB₂'dir [25].

ZrB₂'nin süperiletkenlik davranışları literatürde incelenmiş ve güncel olarak da incelenmeye devam etmektedir. Çeşitli oksit ya da karbür katkıları ile geliştirilen zirkonyum borür esaslı kompozit malzemeler (ZrB₂-ZrC, ZrB₂-ZrO₂, ZrB₂-SiC, ZrB₂-SiO₂, ZrB₂-B₄C, vb.) mükemmel fiziksel ve mekanik özellikler göstermektedir [25].

Bununla birlikte, düşük kırılma tokluğu ve mukavemeti, zayıf sinterlenebilirlik ile birleştiğinde, monolitik borürlerin yapısal malzemeler olarak uygulamasını sınırlamaktadır [26]. Literatürde, 3 mol % itriyum oksit içeren ZrO₂ ve ZrB₂ kompozitler ile ilgili olarak Basu ve arkadaşları [26] tarafından, hacimce %30 ZrB₂ içeren itriyum oksit ile kararlaştırılmış YTZP kompozitleri, 1450°C'de 1 saat boyunca vakumda sıcak presleme ile hazırlanmıştır. Kompozit üretimi için farklı ticari ZrO₂ başlangıç tozlarının yanı sıra, birlikte çöktürme yöntemi ile üretilen ZrO₂ toz karışımları kullanılmıştır. Elde edilen kompozitlerin mekanik özelliklerinde ölçülen farklılıkların mikroyapı, ZrB₂ katkısından kaynaklanan kalıntı stres gerilmeler, kararlaştırıcı içeriği ve dağılımı nedeniyle meydana geldiği açıklanmıştır. Stabilizatör içeriği ve dağılımı önemli olurken, ZrO₂ matrisindeki kalıntı gerilmenin t-ZrO₂'nin dönüşebilirliğini etkileyen önemli bir ek faktör olduğu bulunmuştur. ZrB₂ fazı tarafından çatlak sapması, kompozitlerde aktif bir toklaştırma mekanizması olarak tanımlanmıştır. Mekanik özellikleri incelendiğinde, 9MPa.m^{1/2} kırılma tokluğu ve 13 GPa sertlik değeri elde edilmiştir. İtريum oksit kaplı tozların kullanımı ile 10 MPa.m^{1/2} maksimum kompozit tokluğu ayrıca sağlanabildiği kaydedilmiştir. ZrO₂-ZrB₂ kompozitlerinin tokluğunu optimize etmek için basit bir 'toz

karıştırma' yönteminin etkili olduğu bulunmuştur. Mevcut çalışmada matrisin tokluğu, 2 mol % Y içeriği ile en yüksek değer elde edilirken, kompozitlerin tokluğunun 2,5 mol % Y kullanıldığında maksimum olduğu ve daha sonra itriyum seviyesinde azalma ile birlikte tokluğun azaldığı bulunmuştur. Bu durum, ZrO_2 esaslı kompozitlerin geliştirilmesinde son derece önemlidir [26]. Burada dönüşüm toklaşması, optimize edilmiş kompozitlerde baskın toklaşma mekanizması olarak gözlemlenmiştir. ZrO_2 - ZrB_2 kompozitlerinin ZrO_2 matrisindeki kalıntı çekme gerilmesinin, t- ZrO_2 matrisinin dönüşebilirliğini ve kompozitlerin dönüşüm tokluğu üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Deneysel sonuçlar, kalıntı gerilmenin kompozitlerin dönüşüm tokluğunun optimize edilmesinde dikkate alınması gerektiğini açıkça göstermektedir. ZrO_2 matrisindeki genel itriyum içeriği ve dağılımı, t- ZrO_2 dönüştürülebilirliğini ve buna eşlik eden dönüşüm tokluğunu kontrol etmede kilit faktörler olarak tanımlanmıştır. Dolayısıyla tüm bu faktörler, YTZP bazlı dönüşüm tokluğu kazandırılmış malzemelerin geliştirilmesinde önemli tasarım parametreleri olarak dikkate alınmalıdır. Ayrıca, ZrB_2 fazı tarafından meydana gelen çatlak sapması aktif ve ek bir toklaştırma mekanizması olarak tanımlanmıştır.

Tribolojik uygulamalar için, yüksek toklukta ve sertlikte seramiklerin geliştirilmesi her zaman büyük bir itici güç olmuştur. Bu nedenle tribolojik özellikleri değerlendirmek ve anlamak için kapsamlı araştırma çabaları ortaya konulmuştur. Bakshi ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada [28], argon (Ar) atmosferi altında 110 MPa basınçta 1400°C'de 1 saat boyunca sinterleme-HIP işleminden sonra yoğun, hacimce %30 ZrB_2 içeren TZP kompozitlerinin üretilebileceği bildirilmiştir. İnce tane boyutunda ZrB_2 takviyeleri ile YTZP malzemelerin mekanik özelliklerini önemli ölçüde artırdığı ve bu kompozitlerde yüksek sertlik (16 GPa) ve mükemmel tokluk (18 MPa.m^{1/2}) gibi mekanik özellikler tespit edilmiştir. Kompozitlerin sürtünme ve aşınma özellikleri ise malzeme parametrelerine (matris ile takviye fazın içeriği ve hacmi, sertlik, tokluk vb.) ve çalışma parametrelerine (kayma hızı, yük, nem vb.) bağlıdır. Aşınma mekanizması, kayma temaslarındaki tribokimyasal reaksiyonlar tarafından kontrol altına alınmaktadır. Burada, ZrO_2 faz dönüşümünün rolü ihmal edilebilir düzeyde bulunmuştur. Tüm kompozitler, incelenen sürtünme koşulları altında çeliğe karşı düşük aşınma oranı (107-108 mm³/Nm) sergilemektedir. Ayrıca, kompozitlerin aşınma oranı artan toklukla birlikte azalmakta ve %2 mol Y ile stabilize edilmiş ZrO_2 matrisli kompozitlerde daha yüksek aşınma direnci ölçülmüştür. Birlikte çöktürülmüş 3 mol % itriyum oksit ile stabilize edilmiş ZrO_2 kompozitlerinde nispeten daha yüksek aşınma oranı (107 mm³/Nm) kaydedilmiştir. Bu durum, tokluğun tribolojik uygulamalar için önemli

malzeme parametrelerinden biri olarak kritik bir şekilde dikkate alınması gerektiğini göstermektedir. Fenomenolojik aşınma modeli üzerine yapılan bu çalışmada, sinter-HIP olmuş ZrO_2 - ZrB_2 kompozitlerinin gevrek kırılma ve şiddetli aşınmaya karşı yüksek direncinin öncelikle mükemmel kırılma tokluğundan kaynaklandığını ortaya koymaktadır [28].

Bakshi ve arkadaşları tarafından [29], sıcak izostatik pres (sinter-HIP) yöntemi kullanılarak üretilen hacimce %30 ZrB_2 partikülleri ile güçlendirilmiş sert ve tok ZrO_2 kompozitlerinin mikroyapısı ve özellikleri incelenmiştir. Sinter-HIP kompozitlerinin mikroyapısı ve mekanik özellikleri üzerine ZrO_2 matris bileşiminin (Y_2O_3 içeriği) etkisi araştırılmıştır. Tamamen yoğun sinterHIP mikroyapısında; mikron altı ZrO_2 matrisindeki ZrB_2 partiküllerinin (1-3 μm) dağılımı dikkat çekmiştir. Bu çalışmanın önemli bir sonucu, ZrO_2 bazlı kompozitlerde ilk kez mükemmel bir sertlik (20 GPa) ve tokluk (18 $MPa \cdot m^{1/2}$) değerinin elde edilmiş olmasıdır. Kırılma yüzeyindeki m- ZrO_2 içeriği, dönüşüm toklaştırma mekanizmasının tokluk artışı için aktif bir mekanizma olduğunu göstermektedir. Ek olarak, ZrB_2 partikülleri tarafından meydana gelen çatlak sapması da kompozitin toklaşmasına katkıda bulunmuştur. İndantasyon çatlak uzunluğu ölçümlerine ve aynı zamanda ZrO_2 ve ZrB_2 için teorik elastik modül değerlerine dayanarak indantasyon tokluğu, Anstis'in formülasyonuna göre değerlendirilmiştir. Tokluk değerleri 7-18 $MPa \cdot m^{1/2}$ gibi geniş bir aralıkta değişmektedir [29]. Tokluktaki bu büyük değişimin, ZrO_2 matrisindeki Y_2O_3 stabilizasyonundaki değişimden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, daha düşük % mol itriyum oksit içeriğine sahip ZrO_2 matrisli kompozitler için tokluğun daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Elde edilen tokluk değerlerinin diğer ZrO_2 içerikli kompozitler ile karşılaştırıldığında, sıcak izostatik preslenmiş ZrO_2 - ZrB_2 kompozitlerinin, TiB_2 [30], Al_2O_3 [16] veya ZrB_2 [29] ile takviye edilmiş sıcak preslenmiş ZrO_2 kompozitlerinden önemli ölçüde daha yüksek tokluğa sahip olduğu, takviye içeriğinin ise hacimce %30 civarında olabileceği söylenmektedir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) mikroyapı görüntülerinde mikroçatlak izine rastlanılmamıştır. t- ZrO_2 fazının HIP ile sinterlenmiş mikroyapıda bulunmasına bağlı olarak, stresle tetiklenmiş dönüşüm toklaşması mekanizmasının baskın toklaştırma mekanizması olduğunu göstermektedir [29]. Basıncsız sinterleme yöntemiyle üretilen hacimce %30 ZrB_2 içeren ZrO_2 - ZrB_2 kompozitlerinde [30] ise, sinterleme 1400-1600°C sıcaklık aralığında Ar atmosferinde 1 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, başlangıç tozu olarak 3Y-TZP ve itriyum içermeyen m- ZrO_2 tozları kullanılmıştır. ZrO_2 matrisindeki itriyum içeriğinin yanı sıra sinterleme sıcaklığının kompozitlerin yoğunlaşması, mikroyapısı ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar incelendiğinde, 1400°C

ve 1500°C'de üretilen kompozitlerin mükemmel sertlik (12 GPa) ve kırılma tokluğu ($10\text{-}15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) değerleri elde edilmiştir. Bununla birlikte, 1600°C ve üzerindeki sıcaklıklarda sinterlemenin mekanik özellikleri olumsuz etkilediği gözlemlenmiştir.

1.5. Zirkonya (ZrO_2)-Silisyum Nitrür (Si_3N_4) Kompozitleri

Gelişmiş bir yapısal seramik olan silisyum nitrür (Si_3N_4), yüksek eğilme mukavemeti, iyi sürünme direnci ve yüksek sertlik gibi birçok mükemmel özelliğe sahiptir. Aslında, Si_3N_4 aşırı düzeydeki termal şok ve termal değişimlere dayanabilen birkaç önemli monolitik seramik malzemeden biridir. Bu ilginç özellikleri nedeniyle gaz türbini motorları, termokupl tüpleri ve ergimiş metallere yönelik potalar gibi yüksek sıcaklıktaki yapısal uygulamalar için uygun bir ileri teknoloji seramik malzemesidir. Bu özellikler temel olarak Si ve N iyonları arasında oluşan güçlü kovalent kimyasal bağlar nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Bununla birlikte, çoğu seramik gibi, geleneksel Si_3N_4 seramiği de zayıf kırılma tokluğuna sahiptir. Bu durum da düşük hasar toleransına ve zayıf güvenilirliğe, yani küçük Weibull modülüne yol açar [31-33]. Literatür araştırması, sıcak preslenmiş Si_3N_4 'ün kırılma tokluğunun 3-5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ aralığında olduğunu ve bu değerlerin beklenen uygulamalar için kabul edilebilir bir noktada olmadığını göstermektedir [32]. Monolitik Si_3N_4 seramiklerinin işlevsel ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için bir takviye bileşeni olarak yüksek performanslı nanolif ve nanopartiküller kullanılarak kompozit malzemeler geliştirilmeye çalışılmıştır. Takviye olarak partikül ZrO_2 ilavesinin, stres kaynaklı martensitik t \rightarrow m dönüşüme ve mikro çatlak toklaştırmasına dayanan toklaştırma mekanizmalarıyla seramiklerin kırılma tokluğunu artırdığı bildirilmiştir [31]. Cain ve arkadaşları sıcak preslenmiş ZrO_2 -SiAlON kompozitlerinin kırılma tokluğunu araştırmıştır. Sistemin kırılma tokluğunun ZrO_2 içeriğinin artmasıyla iyileştiği ve hacimce %30 ZrO_2 içeren SiAlON kompoziti için 7,5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 'ye ulaştığı bulunmuştur. Ayrıca, Hirano ve arkadaşları ağırlıkça %5 Y_2O_3 - ZrO_2 ilavesinin sadece β -Sialon kompozitinin kırılma tokluğunu ve sertliğini iyileştirmekle kalmadığını, aynı zamanda bu bileşiğin sinterlenmesine de büyük ölçüde yardımcı olduğunu göstermiştir [31]. t- ZrO_2 'nin takviye bileşeni olarak kullanılması Si_3N_4 seramiklerinin kırılma tokluğunun iyileştirilmesinde etkili olsa da, ZrO_2 bileşeni ve Si_3N_4 matrisi arasındaki yüksek sıcaklık etkileşimi, özellikle 1600°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda sinterleme sırasında ZrN veya ZrON fazlarının oluşumuna yol açtığı gözlemlenmiştir. Si_3N_4 - ZrO_2 kompozitlerinin hava atmosferinde 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, zirkonyum nitrür ve zirkonyum oksinitrür fazları kolayca oksitlenir ve kompozit gövdelerin yapısal bozulmasına yol açan %4-5'lik bir hacim

artışı ile birlikte m-ZrO₂'ye dönüşür [31]. Sayyadi-Shahraki ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [31], ZrO₂ içeriğinin hacimce % 0 -30 arasında değiştiği tam yoğun Si₃N₄-ZrO₂ nano-kompozitleri, 10 dakika boyunca 30 MPa basınç altında 1600°C'de kıvılcım plazma sinterleme (SPS) yoluyla üretilmiştir. Sinterlenmiş nano-kompozitlerin XRD grafikleri, ZrO₂ bileşeninin tamamının tetragonal kristal yapıda kararlı olduğunu, kıvılcım plazma sinterleme (SPS) işlemi sırasında ne m-ZrO₂ ne de istenmeyen ZrN/ZrON fazının oluşmadığını göstermiştir. t-ZrO₂ partiküllerinin Si₃N₄ matrisi içinde homojen dağılımı SEM analizi ile gözlemlenmiştir. Mekanik özellikleri değerlendirildiğinde, Si₃N₄ bazlı kompozitlerin sertliğinin 16,6 GPa'dan 13,2 GPa değerine düştüğünü, kırılma tokluğunun ise ZrO₂ içeriğinin hacimce %0'dan %30'a çıkarılmasıyla 5,8 MPa.m^{1/2} 'dan 7,1 MPa.m^{1/2} değerine yükseldiğini göstermiştir. Bu durum, sırasıyla β-Si₃N₄'ün yerinde oluşumuna ve stres kaynaklı t-ZrO₂→m-ZrO₂ faz dönüşümüne bağlı olmasıyla açıklanmıştır. Ayrıca Si₃N₄ seramiklerinin biyo-aktif olduğu ve kolayca osteointegre olabildiği kanıtlanmıştır [34]. ZrO₂ seramikleri üzerinde in-vitro ve in-vivo testler mutajenik veya kanserojenik etkiler için bulgu gösterilmemiştir. ZrO₂'nin biyolojik aktivitesini iyileştirmek ve mevcut biyolojik dokulara entegrasyonunu sağlamak için hidroksiapatit gibi aktif fazlarla alaşımlama, kaplamalar, yüzey lazer modifikasyonları ve tekstüre etme gibi birçok farklı işlem önerilmiştir. Hem mekanik dayanıklılığa hem de estetiğe sahip olsa da, kendine özgü biyo-kararlılığa genellikle biyolojik entegrasyon eksikliği ile sonuçlanmaktadır. Yapılan çalışmada [34], osteointegrasyonu geliştirmek amacıyla biyomedikal ZrO₂, biyolojik yanını iyileştirmek için Si₃N₄ tozu ile lazerle kaplama işlemi geliştirilmiştir. Proses, nano-kristalin/amorf silikon içinde dağılmış Si₃N₄ partikülleri ile kompozit kaplama oluşumu ile sonuçlanmıştır. Mikroskopik gözlem, tabakanın alt tabakaya yapıştığını göstermiştir. Lazer kaplama işleminin uygulanması, pürüzlülüğün artmasına neden olarak biyolojik dokularla etkileşim olasılığını ve dolayısıyla biyoaktiviteyi daha da artırmıştır. Lazer kaplama, en yüksek ergime noktalı seramikleri bile eritebilen yüksek yoğunluklu bir lazer kaynağı ve genellikle tel veya toz şeklinde bir hammaddeden oluşan güçlü ve çok yönlü bir tekniktir. Eritilen malzemeler daha sonra kaplama üretmek ve aynı zamanda hasarlı bileşenleri onarmak için kullanılabilir.

Sonuç

Bu çalışmada, ileri teknoloji seramikleri alanında çalışan araştırmacılara bir kılavuz olması açısından oksit esaslı zirkonya (ZrO₂) seramikleri göz önünde bulundurularak, ZrO₂'nin alümina (Al₂O₃), silisyum karbür (SiC), titanyum diborür (TiB₂), zirkonyum diborür (ZrB₂) ve silisyum nitrid (Si₃N₄) gibi

sırasıyla oksit, karbür, borür ve nitrür grubu ileri teknoloji seramikleri ile gerçekleştirilen seramik-seramik kompozit üretimlerine örneklemelerden detaylı bir şekilde bahsedilmiştir. Burada, ilgili alanda çalışmak isteyen araştırmacılar mevcut yazın taramasını incelediklerinde, özellikle 3 mol % Y_2O_3 ile kararlı kılınmış tetragonal ZrO_2 polikristalin (3YTZP) matris içerisine değişen ağırlıkça ve hacimce % miktarlarda Al_2O_3 , SiC, TiB_2 , ZrB_2 ve Si_3N_4 takviyesi sayesinde oluşturulan 3YTZP/ Al_2O_3 , 3YTZP/SiC, 3YTZP/ TiB_2 , 3YTZP/ ZrB_2 ve 3YTZP/ Si_3N_4 kompozitlerinin hem üretim hem de fiziksel, mekanik ve tribolojik özelliklerinin istenilen uygulama alanlarına bağlı olarak nasıl uygun hale getirilebileceklerini görmeleri mümkün olabilecektir. Özellikle mekanik ve tribolojik özelliklerin ayarlanmasında, ZrO_2 'nin stres kaynaklı t→m dönüşüm toklaştırması ile katkı ilavelerinin çatlak sapması gibi temel mekanizmaların etkin rol oynadığı anlaşılabilir. Mevcut kitap bölümünün burada bahsedilen 3YTZP esaslı zirkonya seramiklerinin mühendislik özelliklerinin iyileştirilmesi ve/veya geliştirilmesinde burada bahsedilen bileşiklerden farklı yeni takviye fazlarla güçlendirilmesinde öncü olacağı ve yeni kapılar açacağı değerlendirilmektedir.

Kaynakça

- [1] Souza R. C., Santosa C., Barboza M.J.R., Baptista C. A. R. P., Strecker K., Elias C. N., (2008), Performance of 3YTZP Bioceramics Under Cyclic Fatigue Loading. *Materials Research* 11, 89-92.
- [2] Coppola B., Lacondemine T., Tardivat C., Montanaro L., Palmero P., (2021), Designing alumina-zirconia composites by DLP-based stereolithography: Microstructural tailoring and mechanical performances. *Ceramics International* 47, 13457-13468.
- [3] Yurdakul A., Balci O., (2021), Effects of titanium diboride on the mechanical, tribological, and microstructural properties of alumina toughened co-doped (Y-Mg) stabilized zirconia composites. *Advanced Composites and Hybrid Materials* 4, 415-434.
- [4] El-Ghany O.S., Sherief A.H., (2016), Zirconia based ceramics, some clinical and biological aspects: Review. *Future Dental Journal* 2, 55-64.
- [5] Hayk K., Suren K., (2008), Combustion Synthesis of Titanium Diboride and Zirconia Composite Powders. Part I. *J. Am. Ceram. Soc.* 91, 3504-3509.
- [6] Zhigachev A.O., Rodaev V. V. , Umrikhin A. V., Golovin Y. I., (2019), The effect of silica content on microstructure and mechanical properties of calcia-stabilized tetragonal zirconia polycrystalline ceramic. *Ceramic International* 45, 627-633.
- [7] Chen C.R., Li S.X., Zhang Q., (1999), Finite element analysis of stresses associated with transformations in magnesia partially stabilized zirconia. *Mater Sci Eng A* 272, 398-409.
- [8] Kelly J.R., Denry I., (2008), Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. *Dental Materials* 24, 289-298.
- [9] Khaskhoussi A., Calabrese L., Bouaziz J., Proverbio E., (2017), Effect of TiO₂ addition on microstructure of zirconia/alumina sintered ceramics. *Ceramics International* 43, 1039210402.
- [10] Soylemez B., Sener E., Yurdakul A., Yurdakul H.,(2020), Fracture toughness enhancement of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystalline ceramics through magnesia-partially stabilized zirconia addition. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 5, 527-534.
- [11] Kocjan A., Cotic J., Kosmac T. , Jevnikar P., (2021), In vivo aging of zirconia dental ceramics – Part I: Biomedical grade 3YTZP. *Dental Materials* 37, 443-453.
- [12] Patil S., Patil D. R., Jung I.C., Ryu J., (2022), Effect of cooling rates on mechanical properties of alumina-toughened zirconia composites. *Ceramics International* 48, 21048-21053.

- [13] Rong S., Ji Z., Zhu Y., Zhang J., (2007), Effect of rod-like grain on properties and toughening mechanism of 3YTZP/Al₂O₃ ceramics. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 18, 3888-392.
- [14] Santos C., Teixeira L.H.P., Daguano J.K.M.F., Rogero S.O., Strecker K., Elias C.N., (2009), Mechanical properties and cytotoxicity of 3YTZP bioceramics reinforced with Al₂O₃ particles. *Ceramics International* 35, 709-71.
- [15] Upadhyaya D.D., Gonal M.R., Prasad R., (1999), Studies on crystallization behaviour of 3YTZP/Al₂O₃ composite powders. *Materials Science and Engineering A270*, 133-136.
- [16] Basu B., Vleugels J., Van Der Bies O., (2004), ZrO₂-Al₂O₃ composites with tailored toughness. *Journal of Alloys and Compounds* 372, 278-284.
- [17] Borlaf M., Szubra N., Serra-Capdevila A., Kubiak W. W., Graule T., (2020), Fabrication of ZrO₂ and ATZ materials via UV-LCM-DLP additive manufacturing technology. *Journal of the European Ceramic Society* 40, 1574-1581.
- [18] Bamba N., Choa Y., Sekino T., Niihara K., (2003), Mechanical properties and microstructure for 3 mol% yttria doped zirconia/silicon carbide nanocomposites. *Journal of the European Ceramic Society* 23, 773-780.
- [19] Shi J. L., Li L., Guo J. K., (1998), Boundary Stress and its Effect on Toughness in Thin Boundary Layered and Particulate Composites: Model Analysis and Experimental Test on YTZP-based Ceramic Composites. *Journal of the European Ceramic Society* 18, 2035-2043.
- [20] Ding Zh., Oberacker R., Thümmel F., (1993), Microstructure and mechanical properties of yttria-stabilised tetragonal zirconia polycrystals (YTZP) containing dispersed silicon carbide particles. *Journal of the European Ceramic Society* 12, 377-383.
- [21] Zhan G.D., Zhang Y.Z., Shi J.L., Yen T.S., (1997), Cyclic Fatigue-Crack Propagation in SiC-Whisker Reinforced YTZP Composites, *Journal of the European Ceramic Society* 17, 1011-1017.
- [22] Basu B., Vleugels J., Van Der Biest O., (2004), Development of ZrO₂-TiB₂ composites: role of residual stress and starting powders. *Journal of Alloys and Compounds* 365, 266-270.
- [23] Basu B., Vleugels J., Van der Biest O., (2005), Processing and mechanical properties of ZrO₂-TiB₂ composites. *Journal of the European Ceramic Society* 25, 3629-3637.
- [24] Sarbu C., Vleugels J., Van der Biest O., (2007), Phase instability in ZrO₂-TiB₂ composites. *Journal of the European Ceramic Society* 27, 2203-2208.

- [25] Balcı Ö., Akçamlı N., Ağaogulları D., Öveçoğlu M.L., İsmail Duman, (2017), Otoklavda sentezlenen ZrB₂-ZrO₂ tozlarının farklı tekniklerle sinterlenmesi ve yığın yapıların mikroyapısal ve bazı mekanik özelliklerinin incelenmesi. *BORON 2* (1), 1-10.
- [26] Basu B., Vleugels J., Van Der Biest O., (2002), Development of ZrO₂-ZrB₂ composites. *Journal of Alloys and Compounds* 334, 200-204.
- [27] Dokumacı E., Özkan İ., Önay A.B., (2018), Gözenekli ZrB₂ Peletlerin Farklı Sıcaklıklardaki Oksidasyon Davranışları. *Dokuz Eylül Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, Cilt 20, Sayı 58.
- [28] Das Bakshi S., Basu B., Mishra S.K., (2006), Fretting wear properties of sinter-HIPed ZrO₂-ZrB₂ composites. *Composites: Part A* 37, 1652-1659.
- [29] Das Bakshi S., Basu B., Mishra S.K., (2006), Microstructure and mechanical properties of sinter-HIPed ZrO₂-ZrB₂ composites. *Composites: Part A* 37, 2128-2135.
- [30] Mukhopadhyay A., Basu B., Das Bakshi S., Mishra S.K., (2007), Pressureless sintering of ZrO₂-ZrB₂ composites: Microstructure and properties. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 25, 179-188.
- [31] Sayyadi-Shahraki A., Rafiaei S.M., Ghadami S., Nekouee K.A., (2019), Densification and mechanical properties of spark plasma sintered Si₃N₄/ZrO₂ nano-composites. *Journal of Alloys and Compounds* 776, 798-806.
- [32] Zhao W., Cui J., Rao P., (2018), Effect of molten zone ablated by femto-second lasers on fracture toughness of Si₃N₄ measured by SEVNB method. *Journal of the European Ceramic Society* 38, 2243-2246.
- [33] Yang J-M., Tieg T-N., (1995), Chapter 2- Strength and toughness of ceramic composites at elevated temperatures. *High Temperature Mechanical Behaviour of Ceramic Composites*, 87-119.
- [34] Fu Q., Fu J., Wang J., Li S., Zhao Y., Defects control of silicon nitride ceramics by oscillatory pressure sintering and consequent hot isotropic pressing. *Ceramics International* In Press.