

SERYUM DİOKSİT İLAVESİNİN ZİRKONYUM DİOKSİTİN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

İzzet Bülent Nilüfer*

BH Mühendislik-Danışmanlık
Üsküdar, İstanbul
bulent@ar-ge.info

Hasan Gökçe

Dr.,
İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi,
Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., İstanbul
gokceh@itu.edu.tr

Hüseyin Çimenoglu

Prof. Dr.,
İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi,
Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., İstanbul
cimenoglu@itu.edu.tr

Lütfi Öveçoğlu

Prof. Dr.,
İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi,
Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., İstanbul
ovecoglu@itu.edu.tr

ÖZET

Diş protezi imalatı için işlenebilir blokların üretiminde kullanılan baskıya hazır İtiryum oksit (Y₂O₃) ile stabilize edilmiş ticari Zirkonyum dioksit (ZrO₂) tozlarına ağırlıkça %1'e varan değişik oranlarda Seryum dioksit (CeO₂) ilave edildikten sonra tek eksen baskı ile üretilen numuneler, 1450°C'de 2 saat süre ile sinterlenmiştir. Bu çalışmada, Zirkonyum'a ağırlıkça %0,5'e kadar CeO₂ ilavesinin başlangıç tozlarından üretilen numunelere kıyasla sertlik ve kırılma tokluğunu birlikte artırdığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Zirkonyum dioksit, seryum dioksit, sertlik, kırılma tokluğu

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF CERIA ADDITION ON THE PROPERTIES OF ZIRCONIA

ABSTRACT

Cerium dioxide (CeO₂) is added in different ratios up to 1 wt.%, to commercial press ready Yttrium oxide (Y₂O₃) stabilized Zirconium dioxide (ZrO₂) powders which are used in manufacturing of machinable blocks for dental applications. Samples were produced by sintering at 1450 °C for 2 hours after uniaxial pressing. In this study, it is determined that, addition of CeO₂ up to 0.5 wt.% led to an increments in both the hardness and the fracture toughness in comparison to those of the samples manufactured from the starting powder.

Keywords: Zirconia, ceria, hardness, fracture toughness

* İletişim yazarı

Geliş tarihi : 21.06.2013
Kabul tarihi : 20.05.2014

Nilüfer, İ. B., Gökçe, H., Çimenoglu, H., Öveçoğlu, L. 2014. "Seryum Dioksit İlavesinin Zirkonyum Dioksit Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi," Mühendis ve Makina, cilt 55, sayı 652, s. 30-33.

1. GİRİŞ

Zirkonyum dioksit (ZrO₂), yüksek sıcaklıklarda çalışabilme, korozyon ve aşınmaya dayanç, yüksek mukavemet ve kırılma tokluğu, yarı iletkenlik, ısıl ve difüzyon bariyer davranışı ve biyo-uyumluluk gibi ilgi çekici özellikleri sebebi ile ileri teknoloji mühendislik uygulamalarında daha fazla kullanım alanı bulmaktadır [1-4]. Oda sıcaklığında monoklinik kristal yapıya sahip olan ZrO₂, ısıtıldığında önce tetragonal, daha yüksek sıcaklıklarda ise yüzey merkezli kübik kristal yapıya dönüşür. ZrO₂ seramikler, monoklinik-tetragonal dönüşüm sıcaklığının altında, ön sinter işlemine tabi tutulduklarında talaşlı işleme teknikleri ile kolay ve hassas bir şekilde şekillendirilebildiklerinden işlenebilir seramik olarak da isimlendirilmektedir. Talaşlı işleme sonrası yapılan yüksek sıcaklık sinter işlemi ile bu seramiklere yüksek sertlik ve mukavemet kazandırılmaktadır [4].

ZrO₂ seramikler, monolitik-tetragonal faz dönüşümünün sebep olacağı hacimsel değişimin önlenmesi için itriyum oksit (Y₂O₃) ve/veya magnezyum oksit (MgO) ile stabilize edilmektedir. Stabilize edici oksit miktarı ve cinsine göre oda sıcaklığında yapı, tetragonal, kübik+tetragonal veya tamamen kübik olabilir [4- 6]. Stabilize edilmiş ZrO₂'te tetragonal faz, etrafındaki kübik taneler sebebi ile üretim aşamasında oda sıcaklığında kararlı olan monoklinik kristal yapısına dönüşmez. Kullanım sırasında uygulanan gerilme etkisi ile oluşan bir çatlak, tetragonal tanelerin yanından veya içinden geçerken tetragonal-monoklinik dönüşümü gerçekleştirir ve bu durum, çatlakın ilerlemesini güçleştirir. Dönüşüm toklaşması adı verilen bu olay, tetragonal yapıdaki ZrO₂ seramiklerin diğer teknik seramiklerden daha yüksek kırılma tokluğu sergilemesine sebep olmaktadır [2-9].

Literatürde Y₂O₃ kadar olmasa da seryum dioksidin (CeO₂), tetragonal ZrO₂'in kararlılığını artırdığına, kimyasal özelliklerini geliştirdiğine ve özellikle düşük konsantrasyonlarda mekanik özellikleri üzerinde olumlu etkide bulunduğu değinilmiştir [10-14]. Söz konusu çalışmalarda, CeO₂ ilaveli ZrO₂ tozları (genellikle katı eriyik formunda) kullanılmıştır. Bu çalışmada ise ticari kalite baskıya hazır Y₂O₃ stabilize ZrO₂ tozlarına baskı öncesinde basit bir karıştırma işlemi ile CeO₂ ilave edilmiş ve CeO₂ miktarına bağlı olarak (ağırlıkça %1'e kadar) sinter sonrası mekanik özellikler (sertlik ve kırılma tokluğu) incelenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, ortalama tane boyutu 56 µm olan baskıya hazır Y₂O₃ stabilize ZrO₂ ve ortalama tane boyutu 7 µm olan CeO₂ tozları kullanılmıştır. Çalışma kapsamında, başlangıç tozu olan Y₂O₃ stabilize ZrO₂ tozlarına ağırlıkça %0,25, 0,5 ve 1,0 oranlarında CeO₂ ilave edildikten sonra, kuru karıştırıcıda 1 saat karıştırılarak toz karışımları hazırlanmıştır. Bu toz karı-

şımları ve başlangıç tozu, tek eksenli preste 400 MPa basınç uygulanarak 25,4 mm çapında, 8 mm yüksekliğinde kompaktlanmış ve atmosferik fırında 1450°C'de 2 saat sinterlenmiştir. Her gruptan 5 adet numune üretilmiştir.

Sinter sonrası numunelerde; sertlik, yoğunluk ve indentasyon kırılma tokluğu ölçümleri yapılmış, mikroyapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Yoğunluk ölçümleri Arşimed yöntemi kullanılarak TS4633'e göre yapılmıştır [15]. Numunelerde oluşan fazların belirlenmesi için Bruker D8 Difraktometre ile X-ışınları difraksiyon (XRD) paternleri çekilmiştir. Ölçümler, 20-70° açılar arasında yapılmıştır. Mikroyapı incelemeleri için numuneler, metalografik parlatma yapıldıktan sonra, 1375°C'de 45 dakika termal dağlanmış. Mikroyapı incelemeleri, HITACHI TM 1000 masa tipi taramalı elektron mikroskopunda (SEM) gerçekleştirilmiştir.

Numunelere sertlik ölçümleri için 2 kg'lık batma yükü, indentasyon kırılma tokluğu hesaplamaları için ise 10 kg'lık batma yükü 10 saniye süre ile uygulanmıştır. 2 kg'lık batma yükü numune yüzeylerinde oluşturulan sertlik izlerinin çevresinde herhangi bir çatlamaya sebep olmazken, 10 kg'lık batma yükünde oluşturulan sertlik izlerinin köşegenlerinde ise çatlaklar oluşmuştur. İndentasyon sonrasında numune yüzeylerinde oluşturulan sertlik izlerinin boyutları ve iz köşegenlerinde oluşan çatlakların uzunlukları optik mikroskop yardımıyla ölçülmüştür. İndentasyon kırılma tokluğu (K_{IC}) aşağıda verilen Denklem 1 yardımıyla MPa √m biriminde hesaplanmıştır [16- 19].

$$K_{IC} = 0,016 * \frac{\sqrt{E/H}}{c^{3/2} * 10^6} * P \quad (\text{Denklem 1})$$

Denklemde E, elastisite modülü (GPa); H, sertlik (GPa) ve c ise ortalama çatlak uzunluğudur (mm). Gerek sertlik ölçümleri gerekse de kırılma tokluğu hesaplamaları için her gruptan en az 2 numune incelenmiş ve her numunede en az beş ölçüm yapılmıştır.

3. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

Sinterlenen numunelerde yoğunluk, 5,90 ila 5,96 gr/cm³ aralığında ölçülmüştür. Bu numunelerdeki bağlı yoğunluk, %97-98 mertebesinde olup, Y₂O₃ stabilize ZrO₂ tozlarına ağırlıkça %1'e kadar CeO₂ ilavesi yoğunluk üzerinde kayda değer bir etki yapmamıştır. Bu sonuçlar, incelenen numunelerde porozite oranının da aynı düzeyde olduğunu göstermektedir.

Şekil 1'de incelenen numunelerin XRD paternleri verilmiştir. XRD analizlerine göre ticari Y₂O₃ stabilize ZrO₂ tozlarından üretilen numuneler, tetragonal kristal yapıya sahiptir. Bu toza CeO₂ tozu ilavesi ile birlikte XRD paterninde (Zr_{0,98}Ce_{0,02}) O₂ piki oluşmuş ve bu faza ait pik, artan CeO₂ ilavesi ile birlikte daha da belirginleşmiştir. Başlangıç tozundan ve bu toza

ağırlıkça %0,5 oranında CeO₂ ilave edilen toz karışımından üretilmiş numunelerin mikroyapılarına ait SEM fotoğrafları örnek olarak Şekil 2'de verilmiştir. Başlangıç tozundan üretilen numunenin mikro-yapısı ile CeO₂ ilaveli toz karışımlarından üretilen numunelerin mikroyapısı birbirine benzer olup, 0,39-0,41 µm aralığında tane boyutuna sahiptir. İncelenen numuneler, ince taneli tetragonal ZrO₂ matrise sahiptir ve bu nu-

munelere CeO₂ ilavesiyle matrisin tane boyutu değişmemiştir. Şekil 1'deki XRD paterni de göz önüne alındığında, yüksek büyütme (10.000 X) SEM çalışmalarında CeO₂ ilavesi ile ortaya çıkan (Zr_{0,98}Ce_{0,02}) O₂ fazı ayırt edilememiştir.

Tablo 1'de, farklı oranlarda CeO₂ içeren ticari Y₂O₃ stabilize ZrO₂'nin sertlik değerleri verilmiştir. Başlangıç tozundan üretilen numuneler, 1500 HV₂ sertliğinde olup, CeO₂ ilavesi ile daha da yüksek sertlik değerleri sergilemiştir. En yüksek sertlik değeri, 1667 HV₂ olarak, ağırlıkça %0,50 CeO₂ ilaveli numunede elde edilmiştir. Başlangıç sertliği referans alındığında %0,50 CeO₂ ilavesi yaklaşık olarak %10'luk bir sertlik artışı sağlamıştır.

Tablo 1. Ticari Y₂O₃ Stabilize ZrO₂ Tozlarına CeO₂ İlavesi ile Üretilen Numunelerin Ortalama Sertlik Değerleri

% CeO ₂ oranı	Sertlik (HV ₂)
0	1500 ± 32
0,25	1629 ± 65
0,50	1667 ± 48
1,00	1563 ± 67

Tablo 2'de, farklı oranlarda CeO₂ içeren ticari Y₂O₃ stabilize ZrO₂'nin Denklem 1 kullanılarak hesaplanan kırılma tokluk değerleri verilmiştir. Kırılma tokluğu hesaplamalarında Tablo 1'de, verilmiş olan ortalama sertlik değerleri, 10 kg yük uygulanarak yapılan indentasyon sonrasında batma izi köşegenlerinde oluşan çatlakların optik mikroskopla ölçülen ortalama uzunlukları kullanılmıştır. Literatürde Y₂O₃ stabilize ZrO₂'nin elastisite modülü 190-220 MPa alınarak belirtilmiş olup [9, 18, 19], bu çalışmada elastisite modülü 190 GPa alınmıştır. Başlangıç tozundan üretilen numunelerde kırılma tokluğu 4,2 MPa√m olarak hesaplanmıştır. Ağırlıkça %0,25 ve %0,50 CeO₂ ilave edilen numunelerde bu değer, yaklaşık %20 mertebesinde artmıştır. %1 CeO₂ ilavesi ile üretilen numunelerin kırılma tokluğunda ise başlangıç malzemesine göre %5'lik bir azalma meydana gelmiştir. Fu ve arkadaşlarının [10] CeO₂-ZrO₂ katı eriyik tozları ile yaptıkları bir çalışmada, yapıda, Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂ oluşumuna bağlı olarak toklukta artış olduğu belirtilmiş ve tokluk artışı da tane boyutu küçülmesi ve dönüşüm toklaşması ile açıklanmıştır. Theunissen ve arkadaşları [10] ise seryum ilavesi ile yapıda t' fazı oluşturmadığı sürece tokluk artışı sağlayabileceğini vurgulamışlardır. ZrO₂ seramiklere ilave edilen katkı oranına bağlı olarak miktarı artan t' fazı, tetragonal kristal yapıya sahip olup, monoklinik yapıya dönüşmediğinden kırılma tokluğunu olumsuz yönde etkilemektedir. Bu açıklamalara göre incelenen Y₂O₃ stabilize ZrO₂ tozlarından üretilen numunelerde, ağırlıkça %0,5'den daha fazla oranlarda artan CeO₂ miktarı ile kırılma tokluğunun azalmasının yapıda t' fazı oluşumundan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Tablo 2. Ticari Y₂O₃ Stabilize ZrO₂ Tozlarına CeO₂ İlavesi ile Üretilen Numunelerin Kırılma Tokluğu (Kc) Değerleri

% CeO ₂ oranı	Kırılma Tokluğu (MPa√m)
0	4,20 ± 0,22
0,25	5,12 ± 0,23
0,50	5,00 ± 0,01
1,00	3,96 ± 0,04

Özetle, bu çalışma kapsamında yapılan sertlik ölçümleri (Tablo 1) ve kırılma tokluğu hesaplamaları (Tablo 2), baskıya hazır Y₂O₃ stabilize ZrO₂ tozuna ağırlıkça %0,5'e kadar CeO₂ ilavesinin mekanik özellikleri (sertlik ve kırılma tokluğu) olumlu yönde etkilediğini ortaya koymuştur.

4. SONUÇ

Bu çalışmada, dışçilik uygulamaları için ticari olarak üretilmiş baskıya hazır Y₂O₃ stabilize ZrO₂ tozlara ağırlıkça %1,0'a varan oranlarda CeO₂ ilave edilmesinden sonra kuru karıştırıcıda 1 saat karıştırılan tozlar, tek eksenli preste 400 MPa basınç altında kompaktlanmıştır. Bu kompaktlar, atmosferik fırında 1450°C'de 2 saat süre ile sinterlenmiştir. Esas itibarı ile tetragonal ZrO₂ kristal yapısında olan sinterlenmiş numuneler matrisine CeO₂ ilavesi (Zr_{0,98}Ce_{0,02}) O₂ fazı oluşumunu teşvik etmiştir. CeO₂ ilavesi, matris morfolojisinde ve tane boyutunda kayda değer bir değişime neden olmamıştır. Ağırlıkça %0,25 ve %0,5 CeO₂ içeren toz karışımlarından üretilen numunelerde, başlangıç tozundan üretilen numunelere nazaran sertlikte %10, kırılma tokluğunda ise %20 mertebelerinde artış kaydedilmiştir.

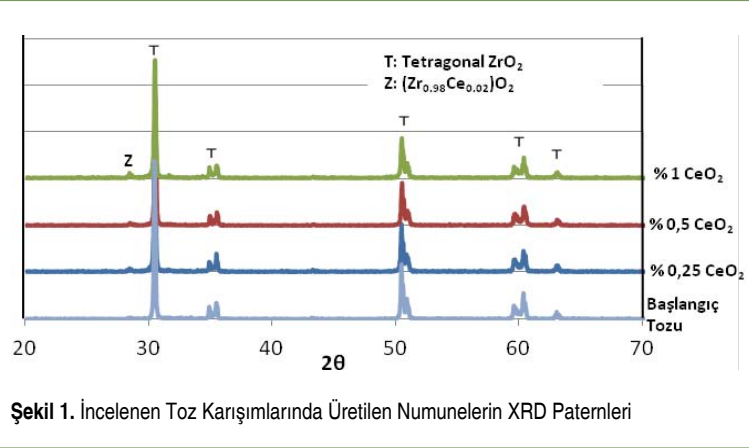
TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı destekleyen İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine teşekkür ederim.

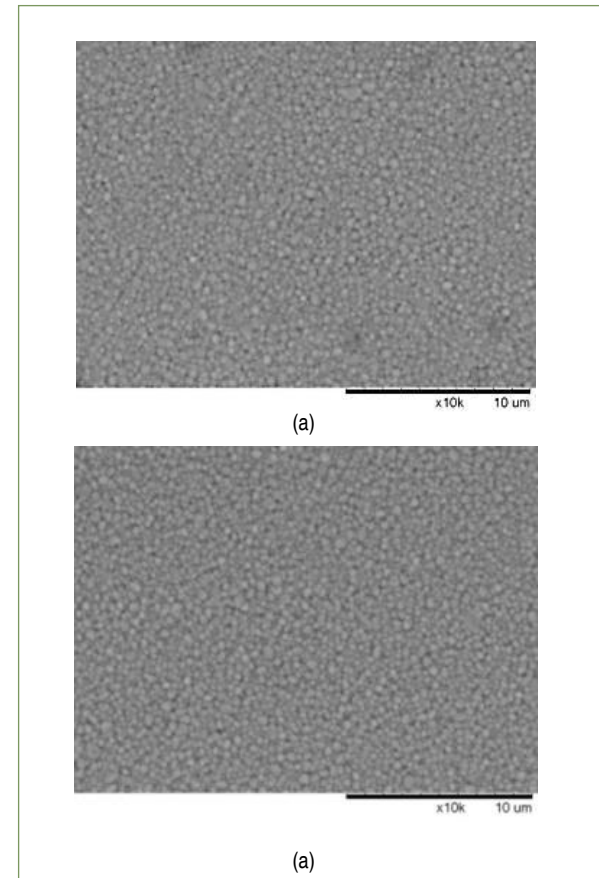
KAYNAKÇA

- Geçkinli, A. 1992. İleri Teknoloji Malzemeleri, İTÜ Matbaası, İstanbul.
- Chevalier, J., Gremillard, L., Virkar, A. V., Clarke, D. R. 2009. "The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trend," Journal of the American Ceramic Society, vol. 92, p. 1901-1920.
- Manicone, P. F., Iommetti, P. R., Raffaelli, L. 2007. "An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications," Journal of Dentistry, vol. 35, p. 819-826.
- Bocanegra-Bernal, M. H., Torre, S. D. 2002. "Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics," Journal of Materials Science, vol. 37, p. 4947-4971.
- Kisi, E. H., Howard, C. J. 1998. "Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation," Key Engineering Materials, vol. 153-154, p. 1-36.

- Hannink, R. H. J., Kelly, P. M., Muddle, B. C. 2000. "Transformation toughening in zirconia-containing ceramics," Journal of the American Ceramic Society, vol. 83, p. 461-487.
- Smuk, B., Szutkowska, M., Walter, J. 2003. "Alumina ceramics with partially stabilized zirconia for cutting tools," Journal of Materials Processing Technology, vol. 133, p. 195-198.
- Casellas, D., Cumbreira, F. L., Sanches-Bajo, F., Forsling, W., Llanes, L., Anglada, M. 2001. "On the transformation toughening of Y-ZrO₂ Ceramics with mixed Y-TZP/PSZ microstructures," Journal of European Ceramic Society, vol. 21, p. 765-777.
- Kim, H. C., Shon, I. J., Jeong, I. K., Ko, I. Y., Munir Z. A. 2007. "Sintering of ultra-fine tetragonal Ytria-Stabilized Zirconia ceramics," Journal of Materials Science, vol. 42, p. 9409-9414.
- Fu, Y. P., Hu, S. H., Liu, B. L. 2009. "Structure characterization and mechanical properties of CeO₂-ZrO₂ solid solution system," Ceramics International, 35, p. 3005-3011.
- Theunissen, G. S. A. M., Bouma, J. S., Winnubst, A. J. A. 1992. "Mechanical properties of ultra-fine grained zirconia ceramics," Journal of Materials Science, vol. 27, p. 4429-4438.
- Theunissen, G. S. A. M., Winnubst, A. J. A., Burggraaf, A. J. 1992. "Effect of dopants on the sintering behaviour and stability of tetragonal zirconia ceramics," Journal of the European Ceramic Society, vol. 9, p. 251-263.
- Burger, W., Richter, H. G., Piconi, C., Vatteroni, R., Cittadini, A., Boccacari, M. 1997. "New Y-TZP for medical grade zirconia," Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 8, p. 113-118.
- Alleman, J. A., Michel, B., Marki, H. B., Gauckler, L. J., Moser, E.M. 1995. "Grain growth of differently doped zirconia," Journal of the European Ceramic Society, vol. 15, p. 951-985.
- TS 4633. 1985. "Pişmiş şekilli refrakter mamuller- görünür porozite, su emme, görünür katı yoğunluk, hacim ağırlığı tayini- suda kaynatma metodu," TSE, Ankara.
- Bakshi, D. S., Basu, B., Mishra, K. 2006. "Microstructure and mechanical properties of sinter-HIPed ZrO₂-ZrB₂ composites," Composites Part A3, p. 2128-2135.
- Anstis, G. R., Chantukul, P., Lawn, B. R., Marshall, D. B. 1981. "A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness," Journal of the American Ceramic Society, vol. 64, p. 553-557.
- Gottsi, G. A., Galenko, V. I. 1997. "Comparative analysis of fracture toughness test methods for ceramics and crystals at room and lower temperatures," Strength of Materials, vol. 29, p. 3.
- Quinn, G. D., Bradt, R. C. 2007. "On Vickers indentation fracture toughness test," Journal of the American Ceramic Society, vol. 90, p. 673-680.



Şekil 1. İncelenen Toz Karışımlarında Üretilen Numunelerin XRD Paternleri



Şekil 2. a) Başlangıç Tozundan, b) Ağırlıkça %0,5 CeO₂ İçeren Toz Karışımından Üretilen Numunelerin Mikroyapılarına Ait SEM Fotoğrafları