

## NiO / YSZ (YİTRİYA İLE KARARLI HALE GETİRİLMİŞ ZİRKONYA) SERAMİKLERİN KIRILMA TOKLUĞUNA MİKRO YAPININ ETKİSİ

B. Aktaş<sup>1</sup>, S. Tekeli<sup>2</sup>, G. Küpeli<sup>1</sup>, Y. Bozkurt<sup>1</sup>, Ö. Gülsoy<sup>3</sup>, S. Salman<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü; Göztepe, İstanbul

<sup>2</sup>Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü; Beşevler, Ankara

<sup>3</sup>Center for Advanced Vehicular Systems, Mississippi State University/USA

<sup>4</sup>School of Materials Science and Engineering, Gatech/USA

### ÖZET

Saf zirkonya yalıtkan bir malzeme olup yüksek sıcaklığa ısıtıldığında allotropik değişimler gösterir ve kristal latisinde hata konsantrasyonu çok düşüktür. Oda sıcaklığında monoklinik yapıda olan zirkonya 1170 °C'de %5'lik bir hacimsel küçülme ile tetragonal yapıya ve bu yapıda 2370 °C' de kübik yapıya dönüşür. Kübik yapı, zirkonya'nın ergime sıcaklığı olan 2680 °C'ye kadar kararlıdır. Bu çalışmada; ağırlıkça %1 oranında NiO ve %99 oranındaki YSZ tozlardan numuneler, koloidal işleme ve basınçsız sinterleme ile üretildi. EDS analiz sonuçları; %1 oranındaki NiO ilavesinin kübik zirkonya matriksinde ve tane sınırlarında çözündüğünü gösterdi. Sertlik ve kırılma toklukları vickers uç yöntemi kullanılarak ölçüldü. Kırılma tokluğu sonuçları; ağırlıkça %1 oranındaki NiO ilavesi ile YSZ seramiklerin kırılma tokluğunda bir artma olduğunu gösterdi. NiO katkı elemanı, kübik zirkonya tane sınırlarında ikinci bir faz olarak bulunur ve bu ikinci faz ile YSZ arasındaki Young modülü ve termal genleşme katsayısındaki farklılıklar, çatlakların yön değiştirmesine sebep olarak, kırılma tokluğunda bir artış meydana getirmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** YSZ (Yitriya ile Kararlı Hale Getirilmiş Zirkonya), NiO, Sinterlenebilirlik, Kırılma Tokluğu ( $K_{IC}$ ).

### 1. GİRİŞ

Yitria ile dengelenmiş kübik zirkonyanın bilinen bir çok kullanım alanı vardır, örneğin uzay, havacılık, otomobil, sağlık (insan vücuduna en iyi uyum sağlayan malzemelerden biri zirkonyadır), yüksek sıcaklıkta çalışan türbin bıçakları ve en önemlisi katı elektrolittir [1]. Katı elektrolit olarak kullanılan kübik zirkonya geniş bir sıcaklık ve oksijen kısmi basıncında yüksek oksijen iyon iletkenliğine sahiptir (aynı orijinden gelmesine rağmen tetragonal zirkonya yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemet ve düşük oksijen iyon iletkenliği sergiler)[2-7]. Bu sebepten dolayı kübik zirkonya ısı bariyeri, oksijen sensörü ve katı oksit yakıt hücrelerinde katı elektrolit malzemesi olarak yaygınca kullanılır. Bu uygulamalarda kübik zirkonyanın sadece yüksek iyon iletkenliğine sahip olması değil aynı zamanda yüksek mukavemet ve kimyasal ve elektriksel kararlılığa da sahip olması gereklidir. Fakat kübik zirkonyanın yüksek sıcaklıklarda düşük mukavemet sergilemesinden dolayı bu malzemenin katı elektrolit olarak kullanımında çeşitli zorluklarla karşılaşmaktadır (Katı oksit yakıt hücrelerindeki elektrolitler en iyi iyon iletkenliğini yaklaşık 1000 °C sıcaklıkta sergiler) [8]. Yani yüksek sıcaklık ve bu sıcaklıklarda uzun süreli beklemlerde elektrolit malzemesinde aşırı tane büyümesi ile malzeme mukavemet kaybına uğrayarak yakıt hücresinin kullanılamaz hale gelmesini sağlar.

Kübik zirkonyanın, tetragonal zirkonya gibi yüksek mukavemet yeteneğine sahip olmasını sağlamak için yapılması gerek ilk iş, kübik zirkonyanın sinterleme ve yüksek sıcaklıklardaki kullanımı sırasında

görülen tane büyümesinin ya tamamen engellenmesi yada sınırlanması gerekmektedir. Böylece küçük tanelere sahip malzemelerdeki mekanik dayanımında artması beklenir.

Bu çalışmada; katı oksit yakıt h creti (SOFC) olarak kullanılan kübik zirkonyanın (YSZ) kırılma tokluğuna ve mikroyapısına NiO katkısının etkisi araştırıldı.

## 2. DENEYSEL ÇALIŐMALAR

Başlangıç malzemesi olarak kullanılan %8 mol yitriya ile kararlı hale getirilmiş kübik zirkonya (8YSZ) toz, Tosoh firmasından (Japonya) ve koloidal silika ise Nissan Kimyasal Endüstri Co. Ltd. firmasından (Japonya) temin edildi. Ortalama toz partikül boyutları; 8YSZ için 20 nm, silika için ise 10-20 nm idi. Kullanılan 8YSZ tozun kimyasal kompozisyonu; ağırlıkça %13.6 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %85.9'u ZrO<sub>2</sub> içerisindeki empürite oranları ise (ağırlıkça %) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.25, SiO<sub>2</sub> 0.10, TiO<sub>2</sub> 0.12, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.003, Na<sub>2</sub>O 0.002 ve CaO 0.02 içermektedir.

Kırılma tokluğu ve mikro yapı incelemeleri için deney numuneleri kollodial işlem ile üretildi. Ağırlıkça %99 oranında 8YSZ ve ağırlıkça %1 oranında NiO tozlar bir plastik konteyner içerisinde zirkonya bilyalar kullanılarak etanol içerisinde speks karıştııda 12 saat karıştırma yapıldı. Bu karıştırma ile birbirine aglomera olan tozlar kırılarak 8YSZ tozlar içerisinde, NiO tozların homojen karışmasını sağladı. Elde edilen bulamaç haldeki tozlar kurutuldu ve karışım haldeki tozlar bir 60  m'lik bir elekten geçirildi. Mikroyapı ve kırılma tokluğu deneyleri için tozlar 10 mm çaptaki elik bir kalıpta 200 MPa basınçta tek eksenli kuru presleme yöntemi ile pelet şeklinde üretildi. Numuneler 1400 C'de 10 saat sinterlendi. Sinterlenmiş numunelerin yoğunlukları Arşimed yöntemi ile ölçüldü.

Sinterlemeden sonra numunelerin yüzeyleri 1  m'lik elmas pasta ile parlatıldı ve sonra numunelerin sinterleme sıcaklığının 50  C altındaki bir sıcaklıkta 1 saat bekletilerek termal dağlama yapıldı. Enerji dispersive X-ışını spektrometre (EDS) ile donatılmış bir Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak sinterlenmiş numunelerin mikro yapı karakterizasyonu yapıldı. Tane boyutları mikro yapı üzerinden ortalama doğrusal kesme yöntemi kullanılarak ölçüldü.

Hem sertlik hemde kırılma toklukları Vickers entik u kullanılarak ölçüldü. Sertlik  l mleri için izler parlatılmış numune yüzeylerine 2 kg bir yük 15 saniye uygulanarak, her bir numune için 10 adet yapıldı. Sertlikler aşağıdaki denklem 1 kullanılarak, her bir iz için optik olarak belirlenmiş çentiğin diagonal uzunluğundan hesaplandı.

$$H_v = 1,854 P / d^2 \quad (1)$$

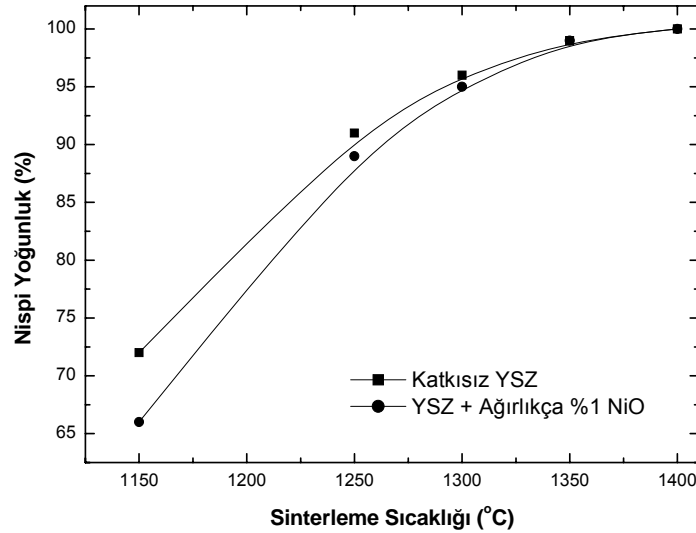
Burada; H<sub>v</sub>, Vickers sertliğini, P, uygulanan yükü (kg) ve d, ortalama diagonal uzunluğunu (mm) göstermektedir. Kırılma tokluğu izden gidilerek belirlendi. Parlatılmış numunelerin 10 farklı bölgesine sertlik izi yapıldı. İz sonucu oluşan çatlakların uzunluğu ölçüldü. Çeşitli evresel faktörlerden ve nemden etkilenmesin diye her bir numuneye uygulanan yükten hemen sonra çatlaklar ölçüldü. Kırılma tokluğu, Anstis ve diğerleri tarafından önerilen (half-penny-crack) formül kullanılarak hesaplandı [9].

$$K_{IC} = 0.016 (E / H_v)^{1/2} (P / C^{3/2}) \quad (2)$$

Burada; K<sub>IC</sub>, kırılma tokluğunu, E, Young modülünü, H<sub>v</sub>, Vickers sertliğini, P, uygulanan yükü ve C ise çatlak uzunluğunu göstermektedir.

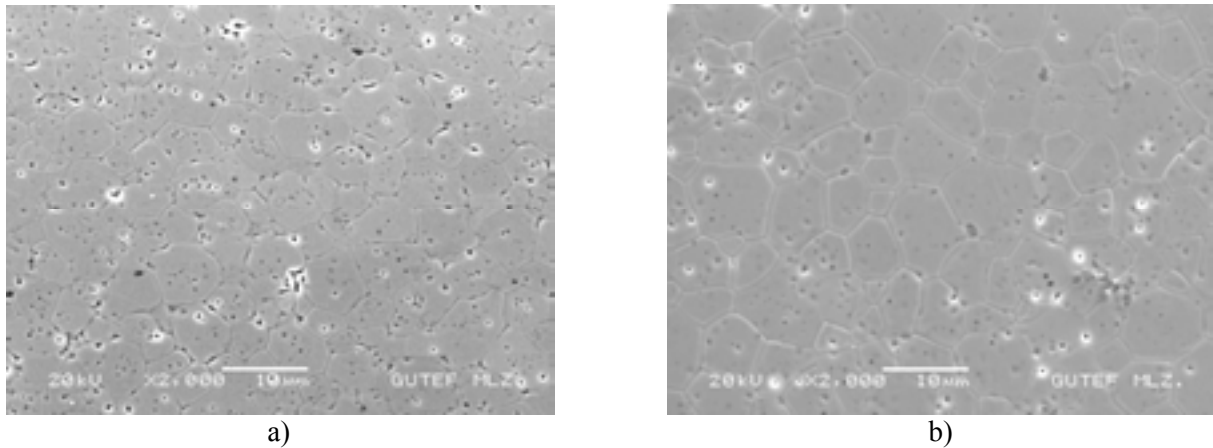
### 3. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŐMA

Şekil 1’de Katkısız ve ağırlıkça %1 oranında NiO katkılı kübik zirkonya (YSZ) malzemelerin nispi yoğunlukları gösterilmektedir. Sıcaklık arttıkça nispi yoğunluklarda artma olduğu görülmektedir. Katkısız ve %1 NiO katkılı kübik zirkonya numunelerin nispi yoğunluk sonuçları; sırasıyla 1350  C’de %96 ve %99 dur. NiO katkısı ile kübik zirkonyanın nispi yoğunluğunda artma olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, NiO’in kübik zirkonya içerisinde  z n rl ğu sınırlıdır. Kübik zirkonya içerisinde çözünemeyen NiO 1350  C’de tane sınırlarında ötektik sıvı faz olarak bulunur. Bu tane sınırındaki sıvı faz, kübik zirkonya tanelerini ıslatarak (sıvı faz sinterleme) yođunlaŐmayı sağlar.



Şekil 1. Katkısız ve %1 NiO katkılı zirkonyanın sinterleme eğrileri.

Şekil 2.’de katkısız ve ağırlıkça %1 oranında NiO katkılı kübik zirkonya (YSZ) numunelerin SEM mikroyapıları görülmektedir. Katkısız kübik zirkonya numunedeki taneler kaba, eŐ kesimli olup kısmen boŐluk içermektedir. Ağırlıkça % 1 katkılı NiO numune ise katkısız numuneye oranla kısmen daha büyük taneler ve az oranda küçük boŐluklar içermektedir.

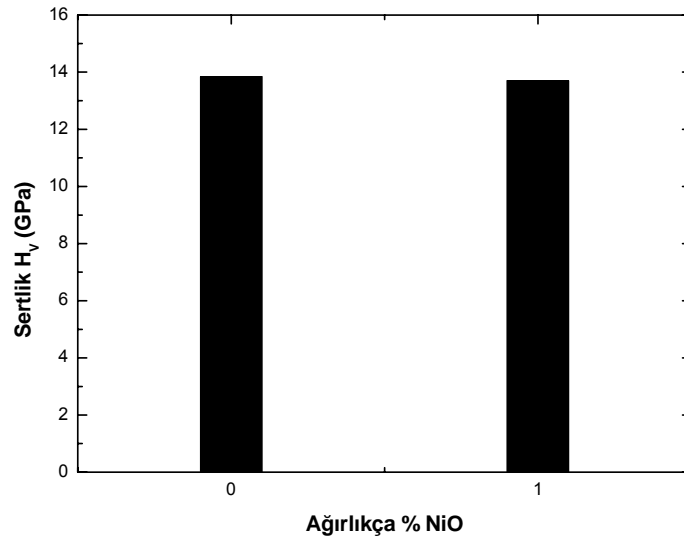


Şekil 2. SEM mikro yapıları, a) Katkısız YSZ ve b) %1 NiO katkılı YSZ

EDS analizi sonuçları da, NiO’in daha çok kübik zirkonya tane sınırlarında çözündüğünü ve tane sınırlarında Ni<sup>+2</sup> konsantrasyonunun daha yüksek olduğunu göstermiŐtir. NiO’in kübik zirkonya

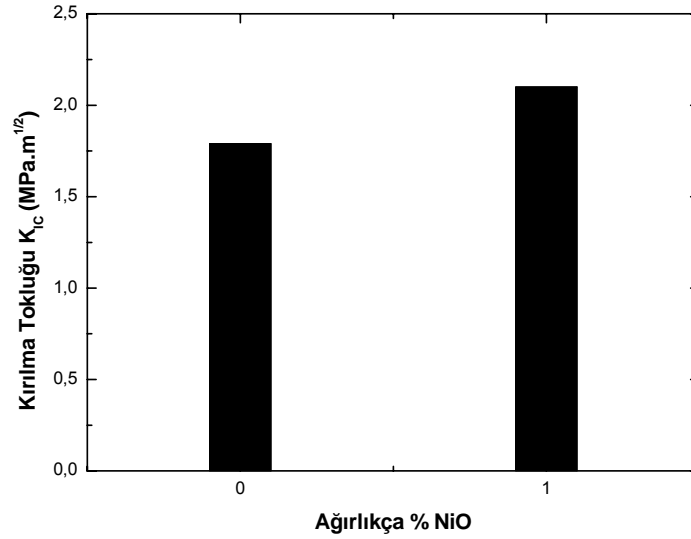
matriksinde sınırlı çözünürlüğü, valans değerliğinin ve iyonik yarıçapının zirkonyadan farklı olmasından kaynaklanmaktadır.

Katkısız YSZ ve ağırlıkça %1 NiO katkılı YSZ malzemelerin vickers sertlik sonuçları Şekil 3’de gösterilmektedir. Vickers sertlik sonuçları incelendiğinde katkısız kübik zirkonyanın 13.84 GPa. ve %1 NiO katkılı kübik zirkonyanın ise 13.7 GPa. olarak bulundu. Kübik zirkonyanın sertliğinde, NiO katkısı ile herhangi bir değişme meydana gelmemiştir. Tane boyutu ölçüm sonuçlarına göre, katkısız ve %1 NiO katkılı YSZ numunelerin tane boyutları birbirine yakındır. Sertlikte herhangi bir değişimin olmaması, katkısız ve NiO katkılı kübik zirkonya numunelerin tane boyutlarının birbirine yakın olması sebep olmuştur. Seramiklerin sertliğine; malzemenin içsel olarak deformasyon edilebilme ve çoklu faz, tane boyutu, tane sınırı oryantasyonu, porozite ve tane sınırının oluşum şekli gibi bir çok faktör etki etmektedir[10].



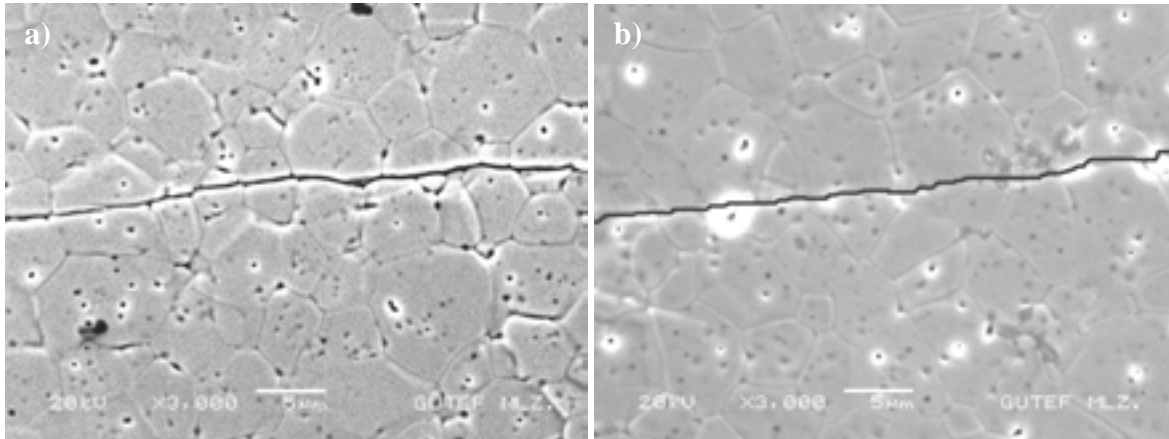
Şekil 3. Ağırlıkça %1 NiO ilavesinin kübik zirkonyanın sertliğine olan etkisi.

Katkısız ve ağırlıkça %1 oranında NiO katkılı kübik zirkonyanın kırılma tokluğu değerleri Şekil 4’de verilmiştir. NiO katkısı ile kübik zirkonyanın kırılma tokluğunda bir artma meydana geldiği gözlemlendi. Katkısız ve %1 oranında NiO katkılı kübik zirkonyanın kırılma tokluk değerleri sırası ile; 1.79 MPa.  $m^{1/2}$  ve 2.1 MPa.  $m^{1/2}$  olarak hesaplandı. Kırılma tokluğundaki bu artış %1 oranındaki NiO katkı elemanın kübik zirkonya matriks içerisinde düşük oranda çözünürken, tane sınırlarında yüksek oranda çözünen NiO ötektik fazı çatlağın yön değiştirmesine sebep olur ve kırılma tokluğunu artırır. Kırılma tokluğunun artışına diğer bir sebep artık gerilmelerdir. Kübik zirkonya ve NiO arasındaki Young modülü ve termal genleşme katsayıları arasındaki farktan dolayı meydana gelen artık gerilmeler, çatlakların yön değiştirmesine sebep olur bu da kırılma tokluğunun artmasına neden olur.



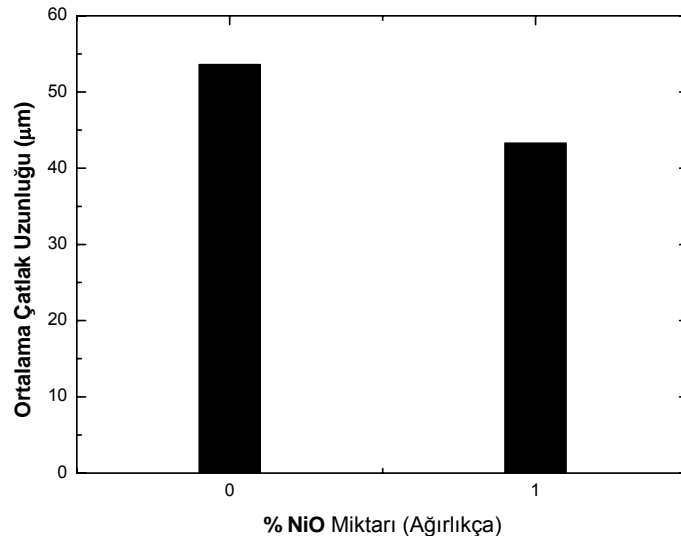
**Şekil 4.** Ağırlıkça %1 NiO ilavesinin kübik zirkonyanın kırılma tokluğuna olan etkisi.

Şekil 5’de yüzeyleri parlatılmış numunelere mikro vickers ucu ile 2 kg’lık y k uygulayarak üretilmiş çatlakların SEM mikroyapıları gösterilmektedir. Katkısız kübik zirkonya numunelerinde, ağırlıkça %1 oranında NiO katkılı zirkonyaya göre çatlakların daha uzun olduğu gözlemlendi (Şekil 6). Katkısız kübik zirkonyada vickers u ile üretilen çatlaklar daha çok taneler arası kırılma şeklinde ilerlediği, %1 NiO katkılı kübik zirkonyada ise çatlaklar hem tane içi hem de taneler arası kırılma şeklinde ilerlediği görülmektedir (Şekil 5). Seramik esaslı kompozitlerde çatlak yolu; artık gerilmeler, seramik malzemenin mikro yapısı, evre şartları ve yükleme/boşaltma oranı gibi faktörler tarafından etkilenmektedir[11].



**Şekil 5.** Kırılma modları a) Katkısız YSZ b) Ağırlıkça %1 NiO katkılı YSZ.

Matriksin partiküllerden daha yüksek bir termal genleşme katsayısına ( $\alpha$ ) ve Young modülüne (E) sahip olduğu bir seramik matriksli kompozitte çatlak, taneler içerisinden geçerek ilerler. Eğer matriksin partiküllerden daha düşük bir termal genleşme katsayısına ( $\alpha$ ) ve Young modüllerine (E) sahip olduğu bir seramik matriksli kompozit söz konusu ise bu durumda; çatlak, taneler arasından geçerek ilerler.



Şekil 6. Katkısız ve %1 NiO katkılı YSZ numunelerin ortalama çatlak uzunlukları.

#### 4. SONUÇLAR

1. Ağırlıkça %1 NiO katkısı ile kübik zirkonyanın 1350  C’de nispi yoğunluğu %99’a çıkmıştır. NiO katkısı zirkonyanın yoğunlaşmasını arttırmıştır. NiO kübik zirkonya tane sınırlarında ötektik sıvı fazı oluşturur ve taneleri ıslatarak (sıvı faz sinterleme) yoğunlaşmayı sağlar.

2. %1 oranında NiO katkısı kübik zirkonyanın (YSZ) kırılma tokluğunda bir miktar artış meydana getirmiştir. Katkısız ve NiO katkılı YSZ’nin kırılma tokluk değerleri sırasıyla, 1.79 MPa. m<sup>1/2</sup> ve 2.1 MPa. m<sup>1/2</sup> olarak hesaplandı. Kırılma tokluğundaki bu artış, YSZ ve NiO’in Young modülleri ve termal genleşme katsayılarındaki farklılık, artık gerilmeler meydana getirir. Bu artık gerilmeler, çatlak yolu üzerinde yeni çatlaklar oluşturarak çatlakların y n değiştirmesine sebep olur. Çatlakların yön değiştirmesi ve yeni çatlaklar oluşturması çatlağın enerjisinin azalmasına sebep olur ve kırılma tokluğunda bir artış meydana getirir.

3. SEM mikro yapı incelemeleri neticesinde katkısız kübik zirkonya numunede tamamen taneler arası kırılma ve %1 NiO katkılı kübik zirkonya (YSZ) numunede ise hem tane içi hem de taneler arası kırılma meydana geldi. NiO ve YSZ arasındaki Young modülü ile termal genleşme katsayısı arasındaki farklılık kırılma tipinde etkili olmuştur.

#### 5. KAYNAKLAR

1. Geçkinli, E.A., İleri Teknoloji Malzemeleri, İ.T. . Matbası, İsrnbul, Türkiye, 1992.
2. Lange, F.F., Journal of the American Ceramic Society, 61, p.85, 1978.
3. Anderson, C.A., Gupta, T.K., Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia, American Ceramic Society, Columbus, OH, 3, p.184-201, 1981.
4. Claussen, N., Ruele, M., Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia, American Ceramic Society, Columbus, OH, 3, p.137-163, 1981.
5. Grain, C.T., Journal of the American Ceramic Society, 50, p.288, 1967.
6. Scott, M.G., Journal of Materials Science, 10, p.1527, 1975.

7. Marder, J.M., Mitchel, T.E., Heuer, A.H., Acta Metall., 31, p.387, 1983.
8. Zhang, T., Zeng, Z., Huang, H., Hing, P., Kilner, J., Materials Letters, 57-1, p.124-129, 2002.
9. Anstis, G.R., Chantikul, P., Lawn, B.R., Marshall, D.B., Journal of American Ceramic Socceity, 64, p.533-543, 1981.
10. Lee, W.E., Rainforth, W.M., Ceramic Microstructures:Property Control by Processing, Chapman and Hall, UK, 1994.
11. Shanghua, W., Influence of Crack Path on Fracture Toughness of Ceramic Matrix Composites, PhD. Thesis, Birmingham, Alabama, USA, p.6-16, 2001.

