



Effects of conventional and flash sintering methods on the properties of ZrO_2 - SnO_2 nanocomposites

Zeynep Çetinkaya*

Department of Metallurgical and Materials Engineering, Konya Technical University, 42250, Konya, Türkiye

Highlights:

- Conventional and flash sintering effects on the microstructure of ZrO_2 - SnO_2 nanocomposites
- Sintering technique effect on density and hardness values
- Capability effect of conventional and flash sintering on composite nanofibers

Keywords:

- Conventional sintering
- Composite nanofiber
- Flash sintering
- Hardness
- ZrO_2 - SnO_2

Article Info:

Research Article

Received: 23.02.2023

Accepted: 24.08.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1255470

Acknowledgement:

The author wishes to thank Dr. İlyas Şavklıyıldız for providing technical support.

Correspondence:

Author: Zeynep Çetinkaya
e-mail:
zsetinkaya@ktun.edu.tr
phone: +90 332 205 1945

Graphical/Tabular Abstract

ZrO_2 - SnO_2 nanocomposite was produced in nanofiber (NF) form in three different ratios by volume (%v/v) by electro-spinning technique. Microstructure and morphological characterization of NFs reveal the ternary system of ZrO_2 - SnO_2 - $ZrSnO_4$. ZrO_2 - SnO_2 - $ZrSnO_4$ CNFs were sintered for 1 hour at 1200 °C using conventional sintering (CS) (Figure A). Also, the flash sintering (FS) method was carried out at between 829 and 864 °C in 80 seconds.

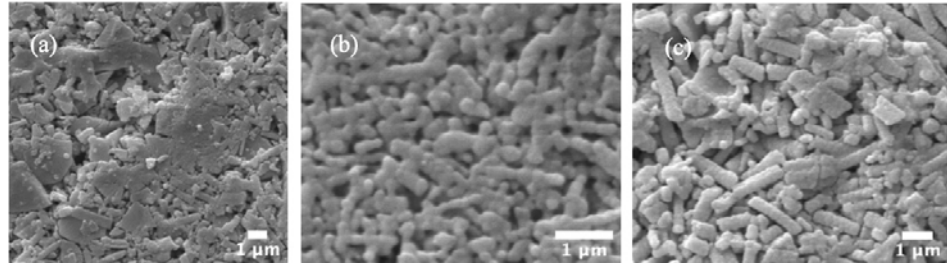


Figure A. SEM micrographs of a) ZrSn b) Zr_2Sn c) $2ZrSn$ CNF's conventional sintering

Purpose:

This study investigated the effects of the difference in sintering techniques on the sintering temperature and time, as well as on properties such as density and hardness.

Theory and Methods:

To prepare ZrO_2 - SnO_2 - $ZrSnO_4$ CNFs, by mixing three different compositions and two different solutions (ZrO_2 - SnO_2) ((%v/v), ZrO_2 - SnO_2 - $ZrSn$; 1/1, ZrO_2 - $2SnO_2$ - Zr_2Sn ; 1/2, $2ZrO_2$ - SnO_2 - $2ZrSn$; 2/1) was prepared (details in the experimental section). CNFs in these compositions were prepared as pellets by an isostatic press after grinding in the mill. All pellets were sintered with two methods: CS and FS.

Results:

When the composition ratio of NFs was changed, both the band gap and the FS event affected the temperature and sinter time variation. FS experiments were used at 3.77mA/mm² current cutoff under thermal (844-878 °C) and electric field (420V/mm). Highly dense nanocomposites were obtained in less than 80 seconds with a maximum power absorption of 1.58W/mm³. When CS applied all the compositions of the pellets, CS micrograph results (Figure A) showed these values obtained are lower than FS densities, with acceptable (~80%) sintering densities.

Conclusion:

Due to the low sintering temperature and time, nanostructured surface morphology has emerged, which determines the surface biochemical properties of nanocomposites. After the CS process, the density and hardness values obtained are ~18% and ~30% less, respectively, compared to FS. Zr_2Sn composition in the pellets of the ZrO_2 - SnO_2 - $ZrSnO_4$ CNF system gave the best results in both sintering (CS and FS) processes. As the amount of Sn (%v/v) in the composition increases, the density increases, but the hardness value decreases. It has been proven that in ZrO_2 - SnO_2 - $ZrSnO_4$ CNFs, denser and harder compositions are obtained with FS treatment than CS (Figure A). When all these results are evaluated, it is believed that the synthesized nanocomposites can be tested for use as a valid candidate in the health system, such as dental implants, due to their antimicrobial effect and non-toxicity in the model organism.



Geleneksel ve flaş sinterleme yöntemlerinin ZrO_2-SnO_2 nanokompozitlerin özelliklerine etkisi

Zeynep Çetinkaya*^{ID}

Konya Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye

Ö N E Ç I K A N L A R

- Geleneksel ve flaş sinterleme yöntemlerinin ZrO_2-SnO_2 Nanokompozitlerin mikroyapısına etkisi
- Sinterleme tekniğinin ZrO_2-SnO_2 Nanokompozitlerin yoğunluk ve sertlik değerlerine etkisi
- Kompozit nanofiberlerde geleneksel ve flaş sinterlemenin uygulanabilirliği

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 23.02.2023

Kabul: 24.08.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1255470

Anahtar Kelimeler:

Elektriksel sinterleme,
geleneksel sinterleme,
kompozit fiber,
 ZrO_2-SnO_2 ,
sertlik

ÖZ

ZrO_2-SnO_2 nanokompoziti, elektro-eğirme tekniği ile nanofiber (NF) formunda hacimce (%v/v) üç farklı oranda üretilmiştir. NF'lerin mikro yapısı ve morfolojik karakterizasyonu, $ZrO_2-SnO_2-ZrSnO_4$ 'ün üçlü sistemini ortaya koymaktadır. Ayrıca, NF'lerin bileşim oranı değiştirildiğinde, hem bant aralığı hem de elektriksel (flaş) sinterleme (ES veya FS) olayının sıcaklık ve sinter süresi değişimini etkilemiştir. FS deneyleri, termal (844-878°C) ve elektrik alanı (420V/mm) altında 3,77mA/mm² akım kesiminde kullanılmıştır. 1,58W/mm³ maksimum güç absorpsiyonu ile 80 saniyeden daha kısa bir sürede oldukça yoğun nanokompozitler elde edilmiştir. Düşük sinterleme sıcaklığı ve süresi sayesinde nanokompozitlerin nano yapıları yüzey morfolojisi elde edilmiştir. FS işleminin yanı sıra $ZrO_2-SnO_2-ZrSnO_4$ KNF'leri geleneksel sinterleme (GS) yöntemi kullanılarak 1200°C'de 1 saat süre ile sinterlenmiştir. Bu çalışmada, sinterleme tekniklerindeki farklılığın sinterlenme sıcaklığına ve süresine bunun yanında yoğunluk ve sertlik gibi özelliklerine etkileri incelenmiştir. Kompozisyondaki Sn miktarı (%v/v) arttıkça yoğunluk artmakta ancak sertlik değeri düşmektedir. $ZrO_2-SnO_2-ZrSnO_4$ KNF'lerinde FS işlemi ile GS'ye göre daha yoğun ve daha sert kompozisyonlar elde edildiği kanıtlanmıştır. Bu sonuçların tamamı değerlendirildiğinde, sentezlenen nanokompozitlerin, model organizmada antimikrobiyal etkisi ve toksik olmaması nedeniyle diş implantları gibi sağlık sisteminde geçerli bir aday olarak kullanılabilmesine inanılmaktadır.

Effects of conventional and flash sintering methods on the properties of ZrO_2-SnO_2 nanocomposites

H I G H L I G H T S

- Conventional and flash sintering methods on the microstructure of ZrO_2-SnO_2 nanocomposites
- Sintering technique effect on density and hardness values
- Capability effect of conventional and flash sintering on composite nanofibers

Article Info

Research Article

Received: 23.02.2023

Accepted: 24.08.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1255470

Keywords:

Conventional Sintering,
composite nanofiber,
flash sintering,
hardness,
 ZrO_2-SnO_2

ABSTRACT

ZrO_2-SnO_2 nanocomposite was produced in nanofiber (NF) form in three different ratios by volume (%v/v) by electro-spinning technique. Microstructure and morphological characterization of NFs reveal the ternary system of $ZrO_2-SnO_2-ZrSnO_4$. Also, when the composition ratio of NFs was changed, both the band gap and the electrical (flash) sintering (ES or FS) event affected the temperature and sinter time variation. FS experiments were used at 3.77mA/mm² current cutoff under thermal (844-878°C) and electric field (420V/mm). Highly dense nanocomposites were obtained in less than 80 seconds with a maximum power absorption of 1.58W/mm³. Thanks to the low sintering temperature and time, the nanostructured surface morphology of the nanocomposites was obtained. In addition to the FS process, $ZrO_2-SnO_2-ZrSnO_4$ CNFs were sintered for 1 hour at 1200°C using the conventional sintering (GS) method. This study investigated the effects of the difference in sintering techniques on the sintering temperature and time, as well as on properties such as density and hardness. As the amount of Sn (%v/v) in the composition increases, the density increases, but the hardness value decreases. It has been proven that in $ZrO_2-SnO_2-ZrSnO_4$ CNFs, denser and harder compositions are obtained with FS treatment compared to GS. When all these results are evaluated, it is believed that the synthesized nanocomposites can be used as a valid candidate in the health system such as dental implants due to their antimicrobial effect and non-toxicity in the model organism.

1. Giriş (Introduction)

Enerji, insanların yaşamlarının hemen her alanında sahip oldukları taleplerden biridir. Dünya nüfusu ve kaynakların tüketim hızı arttıkça, insanların enerji tüketimi konusunda yaptıkları seçimler daha da önem kazanmaktadır [1]. Dünya bu küresel çevre sorunlarına daha hızlı yaklaşırken, enerji kaynaklarını daha ekonomik kullanmanın yollarını araştırmak büyük ilgi görmektedir. Son on yılda enerji tasarrufu dünyada önemli bir trend haline gelmiş ve insanları daha az enerji kullanmaya yönlendirmiştir. Enerji tasarrufunun en büyük etkileri, enerjinin yoğun kullanım alanlarından biri olan endüstriyel uygulamalarda görülmektedir. Pek çok farklı sektör uygulamasında yapılacak tasarruf uygulamalarının küresel etkilerinin yanı sıra şirketlere ve insanlığa büyük fayda sağlayacağı bilinen bir gerçektir. Elektrik tasarrufu sağlayacak tüm teknolojiler ile üretim maliyetleri düşecek ve fosil yakıtlardan elektrik üreten ülkelerde doğa kirliliği büyük ölçüde önlenmiş olacaktır [2].

Seramik malzemelerde sinterleme, birbiriyle temas eden partiküllerin yüksek sıcaklıklarda birbirine yapışması, erimeden birleşmesidir [3, 4]. Bu bağ, erime sıcaklığının altındaki katı haldeki atomik hareketlerle oluşmaktadır. Geleneksel seramik yoğunlaştırılmada, sinterleme, oldukça yoğun malzeme elde etmek için yüksek sıcaklıkta uzun süreli ısıtma işlemleri içermektedir. Sinterleme işleminde gözeneklerin küçültülmesi; bulk malzemedeki ilk gözeneklilik oranı, sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresi ile belirlenmektedir [3, 4]. Seramik malzemelerin sinterlenmesi için birçok farklı yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları; basınçsız sinterleme, sıcak izostatik presleme (HIP) [5], gaz basınçlı sinterleme (GPS) [6], kıvılcım plazma sinterleme (SPS) [7] ve FS [8, 9] yöntemleridir. Bu yöntemler arasında zirkonyumun sinterlenmesi için literatürde en sık kullanılan yöntem; 1200-1550°C'de konvansiyonel sinterleme fırınlarında 1 ile 5 saat arasında işlem görmesidir [10]. Sinterleme yöntemlerinde kullanılan yüksek sıcaklık ve uzun süre nedeniyle elektrik tüketimi oldukça artmaktadır.

Elektrik akımı kullanılarak sinterleme işlemine verilebilecek en temel örnek SPS'dir [7]. Bu yöntemle sinterleme sıcaklığı çok fazla düşürülemez de sinterleme süresi önemli ölçüde kısaltılabilmektedir. SPS'de düşük voltaj, çok yüksek akım prensibi ile grafit kalıp içindeki seramik malzemeye joule ısıtması uygulanmaktadır. Malzemelerin yoğunlaştırılmasının çok kısa sürede ve nispeten düşük bir sıcaklıkta gerçekleştiği bir DC elektrik alanı kullanan FS yöntemi, son yıllarda büyük ilgi görmüştür [9, 11, 12]. Buluşu kısa bir süre önce yapılan FS yönteminde, toz presleme ile hazırlanan seramik numuneye fırında düşük voltaj uygulanmakta ve fırın sıcaklığı belirli bir hızda artırılmaktadır. SPS'den farklı olarak, elektrik alan sadece numuneye uygulanmakta ve uygulanan voltaj düşük seviyede tutulmaktadır. Ancak daha sonra iletkenliğin türüne (elektronik, iyonik veya polaron) ve yasak bant aralığına (bant aralığı, E_g) bağlı olarak, kütle belirli bir sıcaklığa ulaştığında iletkenliği kendiliğinden artmakta ve numuneden elektrik akımı geçmektedir [13-16]. Numune üzerinden sadece 20-30 saniye süre ile elektrik akımı geçmekte ve bu süre zarfında numunede çok hızlı fiziksel büzülme/büzülme meydana gelmektedir. Böylece, numune yoğunluğu %55'ten %97'ye üstüne çıkmaktadır. FS yöntemleri genellikle yarı iletkenler için uygundur [17, 18]. Kaçak akım sıcaklığı, inkübasyon süresi ve FS'nin ayarlanması, esas olarak iletkenlik ve bant aralığı gibi malzemenin özellikleri ile birlikte numuneye uygulanan termal ve elektrik alanla ilişkilidir [19, 20]. Ayrıca yukarıda bahsi geçen tüm sinterleme yöntemleri arasında FS yöntemi kullanıldığında zamandan ve sıcaklıktan, dolayısıyla enerjiden önemli ölçüde tasarruf edilmektedir.

Yüksek bant aralıklarına (3,0 ile 7,0) sahip olan Zr, Hf, Mo ve Ti geçiş metalleri çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar arasında, ZrO₂ olağanüstü mekanik ve yapısal kararlılık sergilemekte ayrıca yüksek erime sıcaklığına (2715°C) sahiptir. Biyomedikal (örneğin; implant ve yapay kemik) ve endüstriyel uygulamalar gibi

çeşitli alanlarda ZrO₂ malzemelerinin geniş uygulamaları vardır [2, 21]. ZrO₂, elektriksel bir substrat veya bir elektrot malzemesi olarak bilinmesine rağmen, yüksek bant aralığı (5 eV'nin üzerinde) nedeniyle nadiren gerçek bir elektrik malzemesi olarak düşünülmektedir. Eşsiz özellikleri nedeniyle nanokompozitler için umut vaat eden bir yapı taşı olarak kabul edilmektedir. Yüksek sertliği, termal kararlılığı ve kimyasal inertliği onu çeşitli uygulamalar için ideal bir seçim haline getirmektedir.

SnO₂'nin üç kristal fazı tetragonal, kübik ve ortorombik olarak tanımlanmaktadır. İlki, ikincisinden farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir. Ortorombik faz, sentez yöntemi ve çeşitli deneysel koşullar ile ilgilidir. SnO₂, oksijen eksikliği özellikleri gösteren bir tür yarı iletkenidir. Diğer elementlerle doping yapılarak katalizör olarak kullanılabilir. ZrO₂, yüksek kimyasal kararlılık, düşük toksisite ve mekanik mukavemet sergileyen yaygın olarak kullanılan bir geçiş metalidir. Son yıllarda bilim adamları, metal oksitlere eklenen ikincil metal oksitlerin etkisini sıklıkla araştırmıştır [22-24]. ZrO₂'nin özel yüzey asitliği ve SnO₂'nin elektriksel özellikleri nedeniyle, zirkonyum ve kalay oksitler (ZrO₂ ve SnO₂) n-tipi yarı iletken oksitlerin bilinen örnekleridir ve literatürde gaz sensörleri, güneş enerjisi hücreleri, katalizörler ve optoelektronik cihazlar gibi birçok farklı uygulamada yaygın konu olarak ele alınmaktadır.

Sol-jel [25, 26], hidrotermal yöntem [27, 28] ve birlikte çöktürme [29, 30] gibi çeşitli tekniklerle sentezlenen (ZrSnO₄) nanoparçacıkları ve ince filmler hakkında literatürde az sayıda makale çalışılmıştır. Ancak bildiğimiz ve literatürde araştırdığımız kadarıyla ZrO₂-SnO₂ nanokompozit malzemelerin NF olarak üretimi ve bunların geleneksel veya flaş sinterlenmesi ile ilgili bir makale bulunmamaktadır. Sinterleme yöntemi ile seramik malzemelerde tane büyümesi, sertlik ve yoğunluk gibi özelliklerde iyileşmeler gözlenmektedir. Ayrıca bu üç özellikte birbiri ile ilişkilidir. Yoğunluk arttıkça taneler birbiri ile daha çok temasta olacak ve malzemede taneler arası mesafe küçülerek porozite azalmış olacaktır. Aynı zamanda bu taneler arası birleşme ile birlikte malzemenin dayanımı yani sertlik değeri de artacaktır [31].

Malzemelerin mekanik yükler altında gösterdikleri davranışlara mekanik özellikler denilmektedir. Bu özellikler sadece atomlararası bağ kuvvetleri ile değil ayrıca malzemelerin iç yapısıyla da ilişkilidir. Bu sebeple, malzemelerin iç yapısı değiştirilerek farklı mekanik özellikler elde etmek mümkündür. Malzemelerin mekanik özellikleri çalışma koşullarına bağlı olarak farklı test yöntemleri ile incelenmektedir. Malzemenin çalışması hedeflenen ortam koşullarına göre, korozyon, darbe, aşınma, aşırı sıcaklık, yorulma, kırılabilirlik, sertlik gibi faktörler dikkate alınmaktadır.

Bu çalışmada, farklı oranlarda üretilen ZrO₂-SnO₂ (n-n tipi) nanokompozit fiberler ve bileşim oranının GS ile elde edilen yoğunluk ve sertlik değerlerinin FS'deki değerlere etkisi araştırılmıştır. Bu teknik ile ayrıca seçilen malzeme sistemlerinde sinterleme sıcaklığı ve süresi karşılaştırılmış aynı zamanda hangi sinterleme yönteminin enerji tasarruflu ve tane büyümesinin engellediğini, nihai ürünün sertlik ve yoğunluğunu nasıl etkilediği incelenmiştir. Ayrıca, ZrO₂-SnO₂ nanokompozit malzemelerin bir başka çalışmada biyouyumluluğu ve toksisitesi biyolojik uygulamalarda olası kullanımı için araştırma yapılmıştır [32].

2. Deneysel Yöntem (Experimental Method)

2.1. Kimyasallar (Chemicals)

Öncül madde olarak zirkonyum (IV) nitrat pentahidrat (Zr(NO₃)₄.5H₂O, Çin) ve kalay (IV) klorür pentahidrat (SnCl₄.5H₂O, Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Elektro-eğirme çözeltisinin hazırlanması için polivinil piroidon (PVP, Mw= 1.3x10⁶, Sigma-

Aldrich tercih edilmiştir. Asetik asit (Tekkim), etanol (C_2H_5OH , %99 saf) ve N-N-dimetil formamid (DMF, %99 saf) Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. Tüm kimyasallar, daha fazla saflaştırılmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

2.2. $ZrO_2-SnO_2-ZrSnO_4$ KNF'lerin Hazırlanması (Preparation of the $ZrO_2-SnO_2-ZrSnO_4$ CNFs)

Zirkonyum (IV) nitrat pentahidrat ve kalay (IV) klorür pentahidrat, etanol, asetik asit ve DMF gibi çözücü katkı maddeleri ile birlikte bir öncü madde olarak kullanılmıştır. Sentezin ilk adımında 0,15 g PVP, 2,5 ml etanol ve 1 ml asetik asitten oluşan bir çözücü içinde 2 dakika boyunca çözdürülmüştür. Daha sonra çözeltiye $50^\circ C$ 'de 1,5 g $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ eklenmiş 20 dakika sonunda şeffaf çözelti beyaz renge dönüşmüştür. Elektro-eğirme işleminden önce çözelti oda sıcaklığına soğutulmuştur. KNF'leri üretmek için elektro-eğirmede kullanılmak üzere diğer çözelti solüsyonu hazırlanmıştır. SnO_2 NF üretmek için tipik bir çözelti prosedürü kullanılmıştır [33]. 1,2 g $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, 6,6 ml DMF ve 6,6 ml etanol solüsyonunda 1 saat $30^\circ C$ 'de çözdürülmüştür. Daha sonra çözeltiye 1,2 g PVP ilave edilmiş ve $48^\circ C$ 'de 16 saat karıştırılmıştır. Bu sıcaklıkta çözeltinin rengi beyaz olarak kalmıştır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözelti rengi şeffaf hale gelmiştir. $ZrO_2-SnO_2-ZrSnO_4$ KNF'leri hazırlamak için üç farklı bileşimde ve iki farklı çözelti karıştırılarak (ZrO_2-SnO_2) ((%v/v), ZrO_2-SnO_2-ZrSn ; 1/1, $ZrO_2-2SnO_2-Zr2Sn$; 1/2, $2ZrO_2-SnO_2-2ZrSn$; 2/1) hazırlanmıştır. Çözeltiler elektro-eğirme işleminden önce homojenizasyon için oda sıcaklığında belirlenen oranlarda hazırlanmış ve 30 dakika süre ile karıştırılmıştır.

Elektro-eğirme işlemi için, kompozit viskoz öncül malzeme 22 ½-gauge paslanmaz çelik iğne ile şırıngaya aktarılmıştır. Şırınga ucu, uygulanan 18 kV voltaj altında yüksek voltajlı bir DC güç kaynağı (Spellman SL30) kullanılarak elektrikleştirilmiştir. İğne ucu ile hedef (elektriksel olarak iletken Al folyo substratı) arasındaki mesafe 10 cm, çözeltinin besleme hızı 0,8 mL/saat olarak ayarlanmıştır. Toplanan KNF'ler gece boyunca atmosferik ortamda kurutulmuş, ardından $550^\circ C$ 'de $3^\circ C$ /dakika ısıtma hızıyla ve organik maddeleri tamamen uzaklaştırmak için atmosferik koşullar altında 5 saat boyunca aynı sıcaklıkta tutularak kalsine edilmiştir [34]. (Şekil 1)

2.3. Karakterizasyon (Characterization)

ZrO_2 , SnO_2 ve ZrO_2-SnO_2 KNF'lerin FT-IR spektrumları, adım aralığı 1 cm^{-1} olan Perkin Elmer GX Spektrometresinde ATR yöntemi kullanılarak $4000-400\text{ cm}^{-1}$ olarak kaydedilmiştir. NF faz tanımlaması, X-Işını kırınımı (XRD, Bruker D8 Advance, Cu-K α , $\lambda=1.54\text{ \AA}$) ile yapılmıştır. Tarama hızı, 10 ila 80° arasında $2^\circ/dk$ olarak belirlenmiştir. Toplanan ve kalsine edilmiş NF'lerin mikroyapısal analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM, SM-Zeiss LS-10) ile

araştırılmıştır. $ZrO_2-SnO_2-ZrSnO_4$ KNF'lerin boyutları ve dağılımı, Image J yazılımı ile hesaplanmıştır. Örneklerin UV-Vis spektrumları ve bant aralığı özelliklerini incelemek için VWR 3100-PC UV-Vis spektrofotometre ile dalga boyu aralıkları 250 ile 900 nm arasında seçilmiştir. KNF peletlerin yoğunlukları Arşimet prensibi ile ve sertlik değerleri ise MikroVickers (HV, Bulut Makine) ile elde edilmiştir.

2.4. $ZrO_2-SnO_2-ZrSnO_4$ KNF peletlerin hazırlanması (Preparation of the $ZrO_2-SnO_2-ZrSnO_4$ CNF pellets)

Isıl işlem görmüş $ZrO_2-SnO_2-ZrSnO_4$ KNF'ler, zirkonya (ZrO_2) bilyeler kullanılarak 1 saat boyunca değirmende öğütülmüştür. Öğütülmüş toz, ağırlıkça %5 polietilen glikol (PEG, $C_2H_6O_2$) ile agat havanda harmanlanmış, daha sonra tozu 200 MPa [32, 35-37] basınç altında disk şeklinde (13 mm çap ve 1.5 mm kalınlık) preslemek için sertleştirilmiş paslanmaz çelik kalıp kullanılmıştır. Elde edilen peletlerin her bir oranından GS ve FS deneyleri için 2'şer adet hazırlanmıştır.

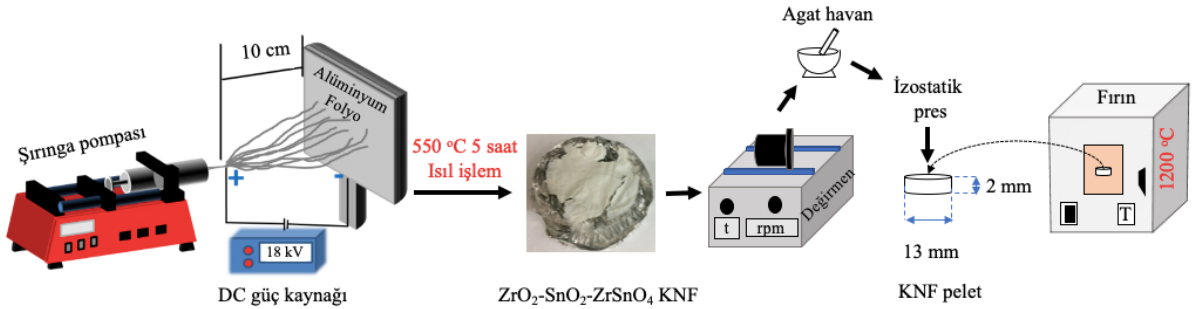
2.5. $ZrO_2-SnO_2-ZrSnO_4$ KNF peletlerin GS işlemi ve karakterizasyonu (CS and characterization of the $ZrO_2-SnO_2-ZrSnO_4$ CNF pellets)

Disk şeklindeki peletler için Zr-Sn-O faz diyagramları incelenmiş ve numuneler $3^\circ C$ /dak. sıcaklık artışıyla 1 saat boyunca $1200^\circ C$ 'de geleneksel olarak atmosferik ortama sahip fırında sinterlenmiştir. Sinterlenen KNF peletler FS işlemi uygulanan peletlerle aynı karakterizasyon işlemlerine tabi tutulmuştur.

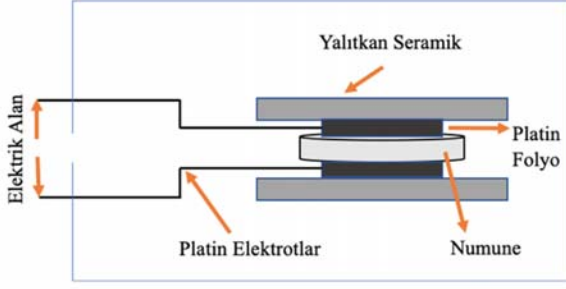
2.6. $ZrO_2-SnO_2-ZrSnO_4$ KNF peletlerin FS işlemi ve karakterizasyonu (FS and characterization of the $ZrO_2-SnO_2-ZrSnO_4$ CNF pellets)

Disk şeklindeki numune, elektrik alan destekli deney [34, 38] için bir paralel plakalı kapasitör deney düzeneğine yerleştirilmiştir (Şekil 2). Uygulanan elektrik alan için numunelerin yüzeyi, ohmik kontaklar uygulamasına izin veren platin folyolarla kaplanmış ve daha sonra güç kaynağının kablolarına bağlanmıştır. Akım ve gerilim değerlerindeki değişim sıcaklık yerine zamanın bir fonksiyonu olarak izlenmiştir. Deneye hazır numunelerin üstüne ve altına elektrot görevi göreceği iki tel yerleştirilmiştir. Bir elektrik alan uygulamak için deneylerde gümüş, bakır, çelik ve platin teller kullanılabilir. Bu çalışmada, numunenin her iki tarafı, elektrik alanı uygulamak ve tüm deney döngüsü boyunca $ZrO_2-SnO_2-ZrSnO_4$ KNF pelet tarafından geçici bir akım çekilmesini sağlamak için kullanılan platin folyolarla kaplanmıştır.

Platin folyo kullanılarak numunenin her iki tarafına numune yüzeyinde homojen ve düzgün elektrik alan ve omik temas uygulanmıştır. FS sırasında elektrik alanını uygulamak için kullanılan elektrotların fırına girişini sağlamak için yalıtımlı girişler hazırlanmıştır. Platin folyolar, fırının dışında bulunan güç kaynağına paslanmaz çelik tellerle bağlanmıştır.



Şekil 1. ZrO_2-SnO_2 KNF'nin hazırlanması ve geleneksel olarak sinterlenme aşamalarının şematik gösterimi
(Scheme of the preparation and conventional sintering of ZrO_2-SnO_2 CNFs)



Şekil 2. FS deney düzeneği (Experiment setup of the FS)

Geleneksel ve flaş sinterlenmiş KNF'lerin sertlik ölçümleri için ise MicroVickers (HV, Bulut Makine, 2012) cihazı kullanılmıştır. Daha sonra, tüm numunelerin yoğunlukları Arşimet metodu kullanılarak ölçülmüştür.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

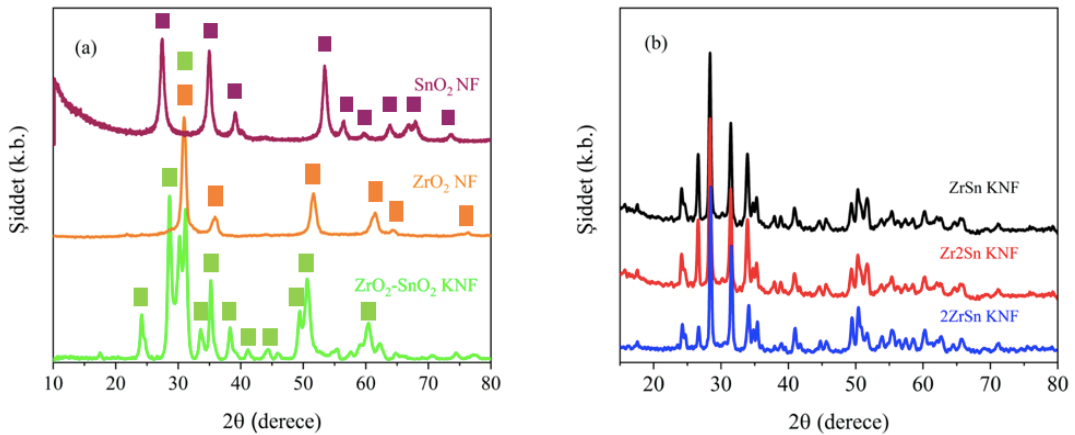
Isıl işlem görmüş ZrO_2 - SnO_2 KNF'ler ile birlikte saf ZrO_2 ve SnO_2 NF'lerin kristal yapıları XRD analizi ile incelenmiştir (Şekil 3). Şekil 3'de verilen kristalografik desen, $550^\circ C$ 'de ısıl işlem uygulanmış NF örneklerine aittir. Bu kırım desenindeki tüm kırınım tepe noktaları, sırasıyla 88-0287 [33, 39] ve 49-1642 [40, 41] JCPDS Kartı ile eşleştirilen SnO_2 'nin tetragonal yapısına ve ZrO_2 nanoipliğin kübik fazı ile eşleşmektedir. Bu, kalsinasyon adımlarının başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ve SnO_2 ve ZrO_2 'nin kristalizasyon fazı için fazlardan bir tepeye karşılık gelmediğini ve herhangi bir kirlilik tepe noktası olmadığını göstermektedir. Ayrıca SnO_2 ve ZrO_2 NF'lerin kristalit boyutu Scherrer denklemi [32] ile hesaplanmıştır. Ana pikler kullanılarak SnO_2 ve ZrO_2 için sırasıyla ortalama 26 nm ve 13 nm'dir. Bu şekildeki alt desen, $ZrSnO_4$ 'ün ortorombik fazı ile oldukça iyi uyum göstermektedir (JSPCDS Kart No 048-0889) [27, 29, 42]. Ancak toplanan ZrO_2 ve SnO_2 KNF'lerin tüm pikleri $ZrSnO_4$ 'e dönüşmediği görülmektedir. Bu nedenle ZrO_2 - SnO_2 - $ZrSnO_4$ 'ten oluşan üçlü kompozit sistem bu şekilde ifade edilmiştir. $2ZrSn$ sistemi ZrO_2 'ce, Zr_2Sn KNF ise ana içerik olarak SnO_2 'ce daha zengin nanokompozitler olduğu ortaya çıkmıştır.

Saf ZrO_2 , SnO_2 nanoipliklerin ve $ZrSn$, Zr_2Sn ve $2ZrSn$ KNF'ler formlarının FT-IR spektrumları elde edilmiştir (Şekil 4). Organik

yapıların uzaklaştırılması için tüm numuneler $550^\circ C$ 'de kalsine edilmiştir. Kalsinasyondan sonra bağlar daha da güçlenmekte ve $Zr-O-Sn$ oluşumunu desteklemektedir. PVP'nin karakteristik pikleri, sırasıyla CH_2 simetrik olmayan gerilim, $C=O$ gerilimi, CH_2 eğilimi ve $C-N$ gerilim titreşim bantları için tanımlanan 2949, 1650, 1424 ve 1290 cm^{-1} 'dir [43]. $550^\circ C$ 'de ısıl işlemden sonra PVP pikleri kaybolmakta ve saf SnO_2 NF'leri 558, 519 ve 484 cm^{-1} 'de yer alan iki ana piki bulunmaktadır. İlk tepe noktası, bitişik yüzey oksit gruplarının yoğunlaşmasıyla oluşturulan yüzey köprülme oksijeninin $Sn-O-Sn$ ve $Zr-OH$ gerilim hattında ifade edilmekte ve sonraki tepe noktaları, SnO_2 oluşumunu doğrulayan $Sn-O$ 'nun gerilme titreşimleriyle bağlantılıdır. Ayrıca bu piklerin varlığı, kompozit nanomalzemelerin kompozisyonunu onaylayan $Zr-O-Sn$, $Zr-O$ ve $Sn-O$ bantlarının varlığıdır. $Zr-O-C$ ve $-OH$ bantlarının titreşimleri sırasıyla 1015 ve 1641 cm^{-1} 'dir. Köprü oluşturmayan $-OH$ gruplarının titreşim zirveleri 1415 cm^{-1} 'de bulunmaktadır [32].

Toplanan KNF'ler ve ısıl işlem görmüş $ZrO_2 - SnO_2 - ZrSnO_4$ KNF yapılarının morfolojisi, SEM kullanılarak incelenmiştir. $ZrSn$, Zr_2Sn ve $2ZrSn$ KNF'ler pürüzsüz, boncuksuz ve ipliksi benzeri yapılara ve ısıl işlem öncesi sırasıyla ortalama 320, 290 ve 540 nm çaplara sahiptir (Şekil 5a, b ve c). SEM görüntülerine göre, $550^\circ C$ 'de ısıl işlemden sonra tüm KNF'lerin sürekli ve üniform yapılarını koruduğunu ve ortalama çaplarının sırasıyla 230, 215 ve 360 nm olduğunu göstermektedir. $550^\circ C$ 'de 5 saat kalsinasyon sonrasında toplanan KNF'lerin ortalama çapında $\sim\%28-36$ arasında büzülme gözlenmiştir. Üretilen KNF'lerin değirmende öğütüldükten sonra fiber yapılarının bozulmadığı sadece boyutlarının kısaldığı kanıtlanmıştır (Şekil 5d).

Homojen yapılu kompozit ZrO_2-SnO_2 KNF'ler için bant aralığı özelliklerinin incelenmesi, FS özellikleri araştırmasını destekleyen kanıtlar için ayrıca kontrol edilmiştir. 200-700 nm dalga boyu aralığında elektroegirilmiş $ZrO_2-SnO_2-ZrSnO_4$ KNF'lerin absorpsiyon davranışları incelenmiştir. KNF'ler sadece UV'de değil aynı zamanda görünür bölgede de absorpsiyon sergilemiştir. Ayrıca, saf ve kompozit ZrO_2 NF'ler, SnO_2 bileşim miktarının NF'lerin bant aralığı özellikleri üzerindeki etkisini belirlemek için 200 ile 700 nm arasındaki dalga boyu aralığında UV-vis spektrofotometre kullanılarak incelenmiştir. Şekil 6a'da saf ve kompozit $ZrSn$, Zr_2Sn ve $2ZrSn$ KNF'lerin optik emilimi gösterilmiştir. NF'ler ile karşılaştırma için saf SnO_2 NF'in absorpsiyon değeri de grafiğe dahil edilmiştir. Saf ve KNF'lerin eğrileri, ultraviyole dalga boyu alanında, ancak görünür ışık aralığına yakın absorpsiyon gösterdiği kanıtlanmıştır. Saf NF'lerle (ZrO_2 ve SnO_2)



Şekil 3. a) Isıl işlem görmüş SnO_2 ve ZrO_2 NF ve $ZrO_2-SnO_2-ZrSnO_4$ KNF'lerin ve b) GS işlemi sonrası $ZrO_2-SnO_2-ZrSnO_4$ KNF'lerin XRD desenleri

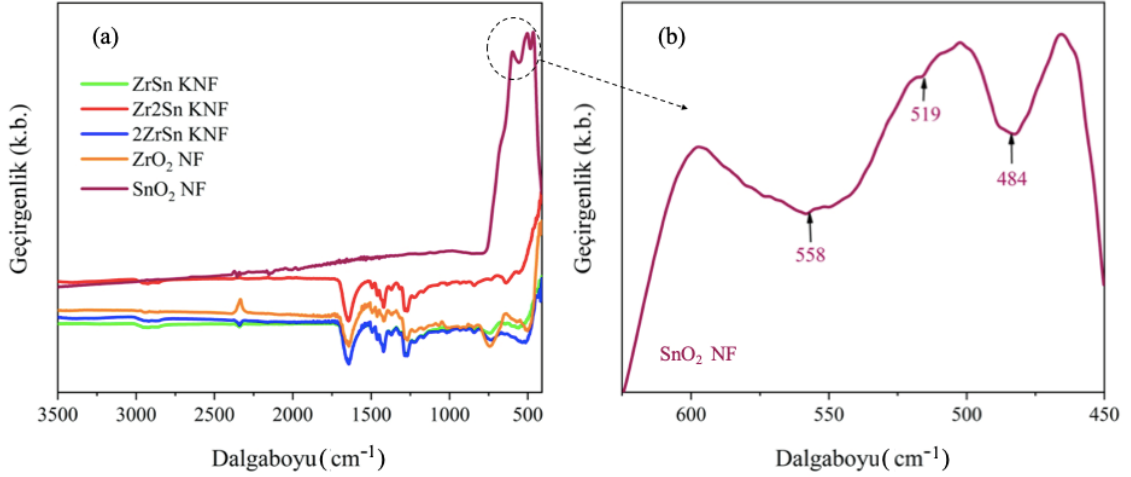
(a) XRD patterns of heat treated SnO_2 and ZrO_2 NFs and $ZrO_2-SnO_2-ZrSnO_4$ CNFs and b) $ZrO_2-SnO_2-ZrSnO_4$ CNFs after CS treatment)

karşılaştırıldığında, diğer NF numunelerinin absorpsiyon kenarları neredeyse benzer mavi kayma derecelerine sahip ve absorpsiyon ise artmaktadır. Şekil 6a'da gösterildiği gibi KNF'lerde Sn'nin varlığı, bant aralığında yeni enerji seviyelerinin oluşmasına neden olmakta, bu nedenle tepe noktaları 322–340 nm aralığını kaydırmaktadır. Ayrıca absorpsiyon kenarı, saf ZrO₂ ve SnO₂ NF'ler için sırasıyla 310 ve 344 nm ve kompozit ZrSn, Zr₂Sn, 2ZrSn NF'ler için sırasıyla 326,3; 339,7 ve 322,1 nm olarak sonuçlanmıştır (Şekil 6a).

Bu bilgilere göre, $(\alpha h\nu)^n$ ve $h\nu$ arasındaki ilişki ve Tauc formülasyonu olan E_g 'ye göre ekstrapolasyonlu kesişme noktası hesaplanarak grafik haline getirilmiştir (Şekil 6b). NF'lerin bant aralığı, Tauc denklemi kullanılarak bulunmuştur (Eş. 1) [39].

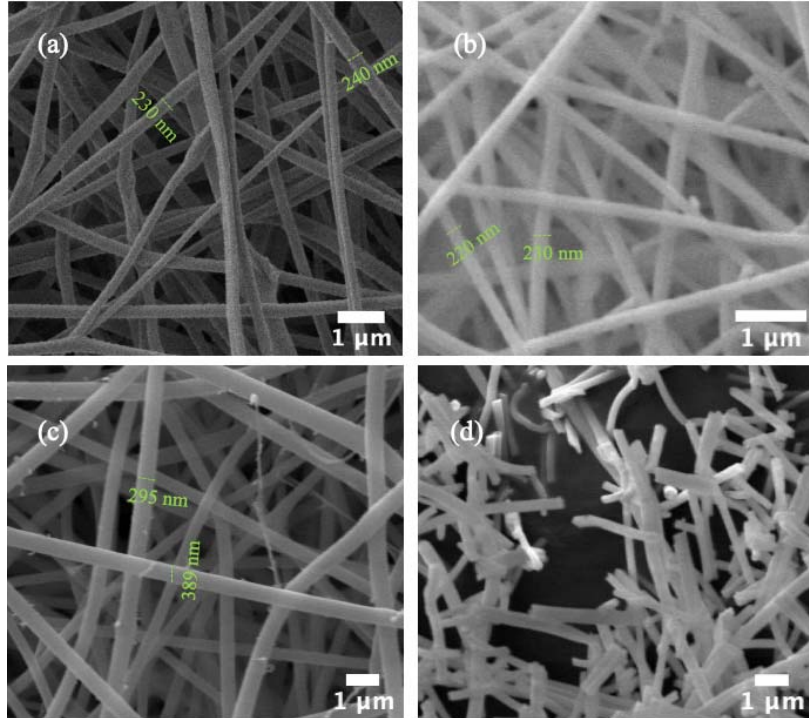
$$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g) \quad (1)$$

Tauc denkleminde; α absorpsiyon katsayısı ve $h\nu$ foton enerjisidir. KNF sonuçlarının E_g değerleri, aynı sırayla 4,0; 3,60; 3,80; 3,65 ve 3,85 eV bant boşluklarına karşılık gelmektedir (Şekil 6b). Sn katkısının artması, Zr - Sn katalizörünün girişimsiz bölgesinin 4,0 eV'den 3,60 eV'ye kaymasıyla sonuçlanmıştır. Bu davranış, katalizörün bant aralığının azaldığını göstermektedir. Zr katyonunun hacim oranındaki artış veya Zr iyonu ile elektron taşıyan elektron arasındaki spin-değişim etkileşimi, bant aralığının azalmasına neden olmuş olabilir [39, 44]. Birinci etkileşim valans bandının alt alanını azaltırken, ikinci etkileşim valans bandının üstünü genişletmektedir. Bu nedenle bant aralığı daralmaktadır. Zr atomlarının yasak bantta



Şekil 4. a) ZrSn, Zr₂Sn, 2ZrSn KNF'lerin ve saf ZrO₂, SnO₂ NF'lerin FT-IR spektrumu, b) saf SnO₂ NF'in (daire içerisine alınmış alanın) detaylı FT-IR spektrumu

(a) FT-IR spectrum of ZrSn, Zr₂Sn, 2ZrSn KNFs and pure ZrO₂, SnO₂ NFs, b) detailed FT-IR spectrum of pure SnO₂ NF (circled area))



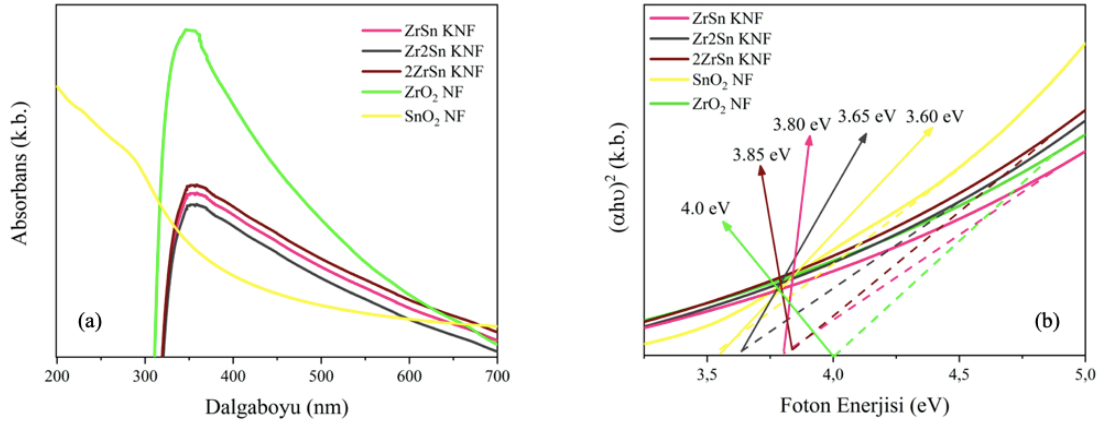
Şekil 5. a) ZrSn, b) Zr₂Sn, c) 2ZrSn KNF'lerin kalsinasyon sonrası, d) KNF'lerin değirmende öğütüldükten sonraki SEM mikrografları (a) ZrSn, (b) Zr₂Sn, (c) 2ZrSn CNFs after calcination, (d) SEM micrographs of KNFs after milling)

tutulmasından dolayı Zr kusur durumlarının oluşumu gözlenmiştir [45]. Zr doping molekülleri arttıkça, bu kusur durumlarının yoğunluğu artar, bu da bant aralığının artması veya kırmızı bölgeye kaymanın azalmasıyla sonuçlanmaktadır.

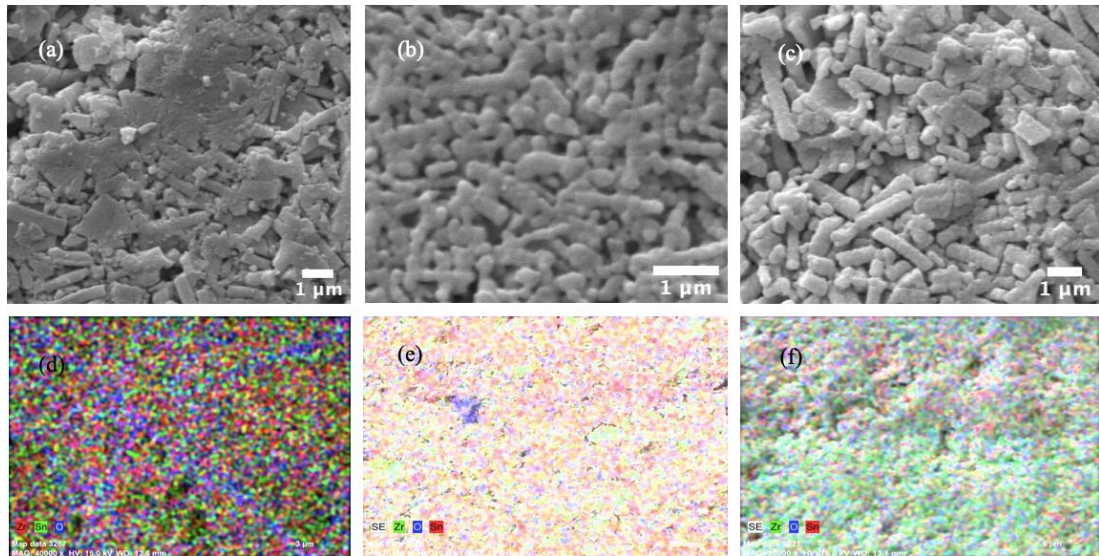
Zr kusur durumlarının fiber boyutu üzerindeki etkisini göstermek için Anitha, "ortalama kristalit boyutu" adı verilen bir kavram ortaya koymaktadır. Numunenin fiber boyutu küçüldükçe, örneğe giderek daha fazla bozukluk dahil edilecektir. Bu fenomene kristal bozukluğu denir. Zr - Sn KNF'ler, Zr iyonlarından daha küçük bir yarıçapa sahip olduğundan, Zr içeriği arttıkça parçacıklara daha fazla düzensizlik eklenecektir. Bu çalışmanın sonuçları, bant aralığı enerjisinin SnO₂ ile katkılanarak azaltılmasının, Zr⁴⁺'ün Zr³⁺ iyonlarının oluşumunu sağlayan Sn iyonları ile yer değiştirmesine yol açabileceğini göstermektedir. Bu fenomen ayrıca kafes yapısını bozabilir ve çözeltideki oksijen boşluk konsantrasyonunu artırabilir [39, 43].

GS çalışmasında ZrO₂ - SnO₂ - ZrSnO₄ KNF kompozisyonları için kırılma yüzeyinden alınan SEM mikrografları Şekil 7'de

gösterilmektedir. Şekil 7a'da tane sınırlarının diğer iki kompozisyona göre tane sınırlarının daha fazla birbirine geçtiği gözlenmektedir. Ancak bu kompozisyonda (ZrSn) homojen bir sinterlenme işlemi gözlenmemektedir. Bunun yanında Şekil 7b'de ise KNF'lerin tane sınırlarının birbirine daha çok birleştiği aynı zamanda diğer iki kompozisyona göre daha homojen sinterlenme işlemi gerçekleştiği anlaşılmıştır. Ancak Şekil 7c'de GS işleminin taneler arası sınırların ortadan kalkmadığını, sinterleme işleminin diğer iki kompozisyona göre daha az gerçekleştiği gözlenmektedir. Bu sonuçları destekleyen diğer bir çalışma ise peletlerin sinterleme işlemi sonrası yoğunluk ve sertliklerinin ölçülmesidir. EDX ve SEM verileri kullanılarak KNF peletlerde bulunan fazları tanımlamak ve kanıtlamak amacıyla renk eşleşmesi üzerine çalışılmıştır. Bu sonuçlarla birlikte KNF'lerdeki elementel dağılımda belirlenmiştir. Zr, Sn ve O elementlerinin dağılımı sonucu elde edilen verilerle birlikte oluşan kompozisyon XRD datası ile eşleşmiştir (Şekil 3b ve 7d, e ve f). Zr, Sn ve O renklendirilerek gösterilmiştir. Şekil 7d, e ve f'deki siyah bölgeler ise elementin elde edildiği bölgede bulunmadığını göstermektedir. ZrO₂ - SnO₂ - ZrSnO₄ KNF kompozisyonlarının FS çalışması daha önceki



Şekil 6. a) ZrSn, Zr₂Sn, 2ZrSn KNF'ler ve saf ZrO₂ ve SnO₂ NF'lerin UV-Vis spektrumları, b) saf ZrO₂ ve SnO₂ NF ve ZrO₂-SnO₂-ZrSnO₄ KNF'ler için bant aralığı değerleri ile foton enerjisinin bir fonksiyonu olarak $(\alpha h\nu)^2$ 'nin grafikleri
(a) UV-Vis spectra of ZrSn, Zr₂Sn, 2ZrSn CNFs and pure ZrO₂ and SnO₂ NFs, b) graphs of $(\alpha h\nu)^2$ as a function of photon energy with band gap values for pure ZrO₂ and SnO₂ NF and different compositions of ZrO₂-SnO₂-ZrSnO₄ CNFs)



Şekil 7. a) ZrSn, b) Zr₂Sn, c) 2ZrSn KNF'lerin geleneksel sinterleme sonrası SEM mikrografları, d, e, f) sırasıyla KNF'lerin SEM-EDX mikrografları
(SEM micrographs of a)ZrSn, b)Zr₂Sn, c) 2ZrSn CNFs after CS, d, e and f) SEM-EDX micrographs of CNFs, respectively)

çalışmada incelenmiştir [32]. Özetlenecek olursa; paralel plaka kondansatör geometrisindeki üç $ZrO_2 - SnO_2 - ZrSnO_4$ KNF örneğinin hepsine 420 V/mm'lik bir elektrik alanı uygulanmıştır. Akım kesme yoğunluğu, güç kaynağının voltaj kontrolünden akım kontrolüne otomatik olarak geçiş yaptığı sınır olan 3,77 mA/mm² olarak belirlenmiştir. Yani akım kesme yoğunluğunun aşılmaması için gerilim sabit tutulmuştur. Numune, 20°C/dak. ısıtma hızında ısıtılmış ve akım-gerilim verileri zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilmiştir. FS'de üç aşama tanımlanmaktadır: (i) inkübasyon aşaması, bu çok küçük akım çekiminde monolitik artış gözlenir, (ii) akımın hızla maksimum kesme değerine yükseldiği ve bu noktada güç kaynağının voltajdan akım kontrolüne geçtiği geçiş aşaması; ve (iii) kararlı durum hem akım hem de gerilim sabit tutulur [19, 20]. Başlangıçta, ZrSn numunesi için $T_f = 843^\circ C$ 'ye (fırın sıcaklığı) kadar akım çekimi saptanmamış, bu da ZrSn numunesinin 420 V/mm altında $25^\circ C < T_f < 662^\circ C$ için yalıtkan davranışta olduğunu göstermektedir. Başka bir deyişle, ZrSn numunesi bulk yoğunluğa sahip bir toz kompakttır, burada 420 V/mm uygulanan elektrik alan, uygun partikül-partikül temaslarının olmaması ve $843^\circ C$ 'ye kadar düşük iletkenlik nedeniyle numune boyunca akım çekmeye yetmemektedir. İnkübasyon başlangıcı olan $T_f = 843^\circ C$ 'ye yükseltildiğinde 0,05 mA/mm² akım kaçağı gözlenmiştir. Sıcaklıkta $861^\circ C$ 'ye kadar daha fazla artış, akım çekişinde 60 saniyeden daha kısa sürede 1,0 mA/mm²'lik bir artışa yol açmaktadır. Daha sonra akım çekişinde hızlı bir artış sergileyen numune için 5 saniyede $864^\circ C$ 'de akım kesme sınırına (3,77 mA/mm²) tırmanan geçiş durumu başlar. Bu noktada numune maksimum güç emilimini 1,58 W/mm³ olarak kaydedilmektedir. Güç kaynağı aşırı joule ısınmasını önlemek için voltaj kontrolünden akım kontrolüne geçmiştir. Bu nedenle, güç kaynağı, FS için kararlı durum aşaması olarak tanımlanan 3,77 mA/mm² akım sınırını stabilize etmek için elektrik alanını 365 V/mm'ye düşürmektedir. Kararlı durum sırasında daha fazla güç emilimi, aşırı joule ısınmasına ve bu da anormal tane büyümesine neden olmaktadır. Bu nedenle, akım yoğunluğu $T_f = 864^\circ C$ noktasından sonra 3,77 mA/mm²'de stabilize edildikten sonra güç 15 saniye içinde kapatılmaktadır. Ayrıca, oldukça yoğun bir numune için sabit elektrik iletkenliği ile bağlantılı olarak $ZrO_2 - SnO_2$ için FS işleminin bir parçası olarak kararlı durum aşamasında yayılan 15 saniye dikkate alınmaktadır. Bu çalışmanın sınır koşulları altında $864^\circ C$ 'de tane sınırı oluşumunun tamamlanmasından ardından, boşluk yükünün 15 saniye içinde denge konfigürasyonuna yeniden düzenlendiğini varsayılmaktadır.

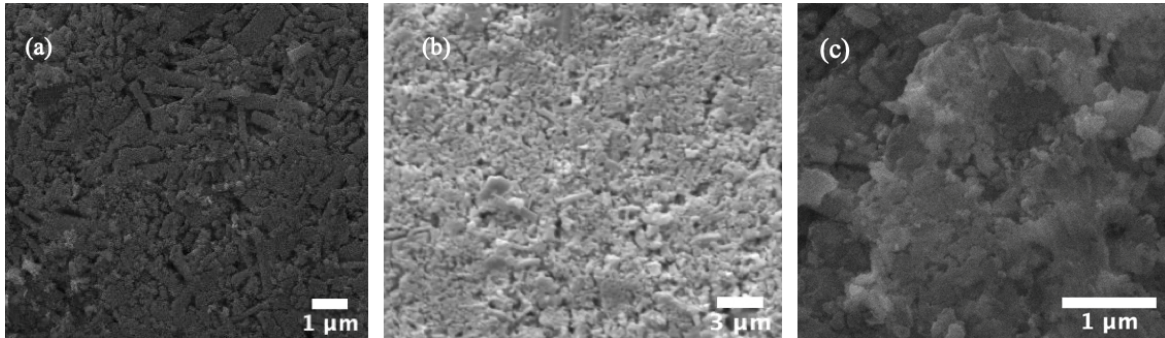
Diğer iki bileşik (Zr_2Sn ve $2ZrSn$) durumunda, FS'nin üç aşamasında farklı bir flaş olayı gözlenmiştir. Zr_2Sn ve $2ZrSn$ numuneleri için mevcut sızıntı sıcaklığı $829^\circ C$ ve $857^\circ C$ 'de ölçülmüştür, bu da malzemenin iletkenlik davranışı ile bileşimlerindeki bant yapısı ile doğrudan ilişkilidir. ZrO_2 malzeme sistemi, SnO_2 'den daha yüksek bir bant aralığı değeri göstermekte, bu nedenle daha yüksek bir bant aralığı değeri, daha yüksek sıcaklıklarda akım çekilmesine neden

olmaktadır. Birçok çalışmada bildirildiği gibi FS sıcaklığının bant aralığı yapısı ile birlikte farklı iletkenlik türleri farklılaştırılmıştır [3, 4, 6, 7, 9-12, 14-17, 20, 46]. $2ZrSn$ kompozitlerde daha yüksek ZrO_2 içeriği, daha yüksek bir sıcaklıkta akım çekerken, Zr_2Sn kompozitlerinde artan SnO_2 içeriği, daha düşük sıcaklıklarda akım kaçağına yol açmaktadır. Zr_2Sn ve $2ZrSn$ kompozitleri için inkübasyon süresine daha yakından bakıldığında, bileşim içeriği de inkübasyon süresini etkiler. Zr_2Sn kompozitleri, $2ZrSn$ malzeme sistemi için daha yüksek inkübasyon sürelerinin gözlemlendiği diğer iki sisteme kıyasla daha kısa inkübasyon süresini göstermiştir. Genel olarak, malzeme sisteminin iletkenliği ve bant yapısı da inkübasyon süresini belirlemiştir. Zr_2Sn ve $2ZrSn$ kompozitleri için geri kalan deney aşamaları $ZrSn$ malzeme sistemi olarak devam etmiş ve herhangi bir tekillik gözlenmemiştir. Yukarıda bahsedildiği gibi, $ZrO_2 - SnO_2$ kompozitleri, farklı sıcaklıklarda önceden ayarlanmış maksimum akım sınırına (3,77 mA/mm²) ulaştı. FS mekanizmasını anlamak için $ZrO_2 - SnO_2$ malzeme sistemleri tarafından güç emilimi miktarı çok önemlidir. Joule ısıtma, böyle bir mekanizmayı açıklamak için kapsamlı bir şekilde çalışılan ısıtma sistemidir. Parçacık-parçacık temaslarındaki yerel sıcaklığın, erime noktası civarındaki sıcaklıklara farklılaştığı varsayılmaktadır. Sonuç olarak, yüksek termal aktivasyonda çok yüksek bir difüzyon hızı önemlidir. Bu çalışmada, nispeten düşük kesme akım yoğunluğu ve 80 saniyeden daha kısa sürede tamamlanan hızlı yoğunlaştırmanın kısa süresi nedeniyle daha az Joule ısıtması beklenmektedir. Yukarıdaki teoriye rağmen, [47] tarafından verilen kara cisim modelini kullanarak tüm numunelerin sıcaklıklarını hesaplanmıştır (Eş. 2).

$$T^{\otimes} = T_f \left[1 + \frac{W}{\Xi T_f^4} \left(\frac{\Omega}{\Lambda} \right) \right]^{\frac{1}{4}} \quad (2)$$

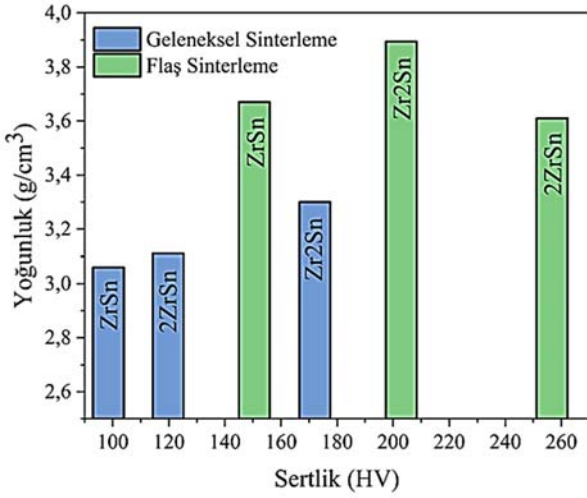
T^{\otimes} ve T_f , sırasıyla numune ve fırın sıcaklığını ifade etmektedir. W numune tarafından emilen güç, Ξ kara cisim radyasyon sabiti ($5,67 \times 10^{-8} \text{ W/(m}^2\text{K}^4)$) ve (Ω/Λ) numunenin yüzey-hacim oranıdır.

Sonuç olarak, $864^\circ C$ 'de $ZrO_2-SnO_2-ZrSnO_4$ 'ün ultra-hızlı yoğunlaştırılması için sınırlı etkiye sahip fırın sıcaklığının %10'u içinde bir numune sıcaklığı ortaya koymaktadır. Bu nedenle Joule ısıtması, ZrO_2-SnO_2 'nin FS'sinde tek yönetim mekanizması değildir. En önemlisi, oldukça yoğun numune elde etmemizi sağlayan FS, bu çalışmada $T_f = 864^\circ C$ 'de 80 saniyeden daha kısa sürede gerçekleştirilmiştir; bu, $ZrO_2 - SnO_2$ malzeme sisteminin $1200^\circ C$ 'de ve 1 saatte gerçekleştirilen geleneksel sinterleme sisteminde oldukça verimli bir sonuçtur [39, 43]. Paralel plaka kondansatör geometrisi deney düzeneği, makul bir yoğunluk değeri ile düşük sinterleme süresi ve sıcaklığında sinterleme için bir faktör olan numunenin tamamında tekdüze elektrik alanı sağlamaktadır. (Şekil 8) $ZrO_2-SnO_2-ZrSnO_4$ KNF'lerin her bir oranına ait GS ve FS peletlerinin yoğunlukları



Şekil 8. FS sonrası a) ZrSn, b) Zr_2Sn , c) $2ZrSn$ KNF'lerin SEM mikrografları (SEM micrographs of a) ZrSn, b) Zr_2Sn , c) $2ZrSn$ CNFs after FS)

Arşimet prensibine göre hesaplanmıştır. GS işlemi sonrasında KNF'ler sırasıyla 3,11; 3,3 ve 3,06 g/cm³ yoğunluklara sahiptir (Şekil 9). Elde edilen bu değerler FS yoğunluklarına kıyasla daha düşük olmakla birlikte kabul edilebilir (~%80) sinterleme yoğunluklarına sahiptir. Ayrıca ZrO₂-SnO₂-ZrSnO₄ KNF peletlerin GS ve FS işlemlerinden sonra sertlik değerleri de ölçülmüştür (Şekil 9). Geleneksel olarak sinterlenmiş tüm ZrO₂-SnO₂-ZrSnO₄ KNF peletlerin FS peletlerine göre ortalama yoğunlukları ~%18, sertlik değerleri ise ~30 daha düşüktür. SEM görüntülerinden anlaşıldığı gibi, geleneksel olarak sinterlenmiş KNF peletlerde tane sınırlarının tam olarak kaybolmadığı ve diğer tüm FS peletlere göre gözenekliliğin daha yüksek olduğunu kanıtlayan diğer tüm sonuçlar tarafından da desteklenmektedir. Bununla birlikte, KNF'lerde Zr içerisindeki Sn miktarı (%ağ. veya %v/v) arttıkça kompozisyonun nispi yoğunluğu arttığı için sinterlenme işlemleri sonrası da benzer yüksek yoğunluk değerleri gözlenmiştir (Şekil 9). Benzer şekilde FS işleminden sonra (Zr'nin yüksek sertlik değerine sahip olmasından dolayı) nispi olarak sertlik değerleri Zr miktarı (%v/v) arttıkça daha yüksek sertlik değeri elde edilmiştir. Bu sonuçlar ile birlikte kompozisyondaki Sn arttıkça yoğunluğun arttığı, Zr arttığında ise yoğunluğun düştüğü fakat sertlik değerinin arttığı kanıtlanmıştır. ZrO₂-SnO₂-ZrSnO₄ KNF peletlerin GS işleminden sonra sertlik değerleri sırasıyla 104, 125,3 ve 177,6 HV; FS sonrası ise, sırasıyla 145, 197,4 ve 251,2 HV olarak hesaplanmıştır. Zr-Sn alaşımı (%95 Zr, %2 Sn vd.) kompozisyonlarının literatüre göre sertlik değeri 180 HV olduğu rapor edilmiştir [48]. Ancak bu Zr-Sn kompozisyonuna Fe, Ti ve Al vb. alaşımlandırılmış malzemelerin sertlik değeridir. Bilgimiz dahilinde literatürde benzer şekilde katkısız yapılan alaşımlandırma çalışması yoktur. Sonuç olarak, GS ve FS sonrasında Zr₂Sn KNF peletinin en yüksek sertlik değerine sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 9. ZrO₂-SnO₂-ZrSnO₄ KNF peletlerin geleneksel ve flaş sinterleme sonrası sertlik ve yoğunluk değerleri (Hardness and density values of ZrO₂-SnO₂-ZrSnO₄ CNF pellets after CS and FS)

4. Sonuçlar (Conclusions)

ZrO₂-SnO₂-ZrSnO₄ KNF'ler üç farklı hacimde (ZrO₂-SnO₂ - ZrSn; 1/1, ZrO₂-2SnO₂ -Zr₂Sn; 1/2, 2ZrO₂-SnO₂ - 2ZrSn; 2/1) elektroçerme tekniği ile üretilmiştir. Kalsine edilmiş her bir KNF'in mikroyapısı ve morfolojik özellikleri XRD, FT-IR, SEM, UV-vis analizi ile karakterize edilmiş ve sonuçlar ZrO₂-SnO₂-ZrSnO₄ üçlü sistemini ortaya çıkarmıştır. Ayrıca, KNF'lerde SnO₂ hacimce (%v/v) arttıkça, bant aralığının azalmasıyla birlikte fiberlerin çapları da azalma eğilimi göstermiştir. GS ve FS deneyleri, 3,77mA/mm² akım

kesme limiti ile termal (844-878°C) ve elektrik alan (420V/mm) altında gerçekleştirilmiştir. 1,58 W/mm³ lük maksimum güç emilimi, 80 saniyeden daha kısa sürede oldukça yoğun (~%98) nanokompozitler elde edilmiştir. Düşük sinterleme sıcaklığı ve süresi nedeniyle, nanokompozitlerin yüzey biyokimyasal özelliklerini belirleyen nanoyapılı yüzey morfolojisi ortaya çıkmıştır. GS işlemi sonrasında ise elde edilen yoğunluk ve sertlik değerleri FS'ye oranla sırasıyla ~%18 ve ~%30 daha azdır. ZrO₂-SnO₂-ZrSnO₄ KNF sistemine ait peletlerde Zr₂Sn kompozisyonu her iki sinterleme (GS ve FS) işleminde de en iyi sonuçları vermiştir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Dr. İlyas Şavklıyıldız'a cihaz ve teknik desteği için teşekkür ederim.

Kaynaklar (References)

- Kaviyarasu, K., Kotsedi, L., Simo, A., Fuku, X., Mola, G. T., Kennedy, J., Maaza, M. Photocatalytic activity of ZrO₂ doped lead dioxide nanocomposites: Investigation of structural and optical microscopy of RHB organic dye, *Applied surface science*, 421, 234-239, 2017.
- Ali Baig, A. B., Rathinam, V., Palannathan, J., Photodegradation activity of yttrium-doped SnO₂ nanoparticles against methylene blue dye and antibacterial effects, *Applied Water Science*, 10 (2), 76, 2020.
- Coble, R.L., *Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models*, Sömiya, S., Moriyoshi, Y. (eds) *Sintering Key Papers*. Springer, Dordrecht, 55-67, 1990.
- Coble, R.L., *Sintering crystalline solids II. Experimental test of diffusion models in powder compacts*, Sömiya, S., Moriyoshi, Y. (eds) *Sintering Key Papers*. Springer, Dordrecht, 69-83, 1990.
- Bocanegra-Bernal, M. H., Hot isostatic pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramics, *Journal of Materials Science*, 39 (21), 6399-6420, 2004.
- Mitomo, M., Uenosono, S., Gas pressure sintering of β -silicon nitride, *Journal of Materials Science*, 26, 3940-3944, 1991.
- Mamedov, V., Spark plasma sintering as advanced PM sintering method, *Powder Metallurgy*, 45 (4), 322-328, 2002.
- Akdoğan, E. K., Şavklıyıldız, İ., Biçer, H., Paxton, W., Toksoy, F., Zhong, Z., Tsakalagos, T., Anomalous lattice expansion in yttria-stabilized zirconia under simultaneous applied electric and thermal fields: A time-resolved in situ energy dispersive X-ray diffractometry study with an ultrahigh energy synchrotron probe, *Journal of Applied Physics*, 11 (23), 2013.
- Cologna, M., Rashkova, B., Raj, R., Flash sintering of nanograin zirconia in < 5 s at 850°C, *Journal of the American Ceramic Society*, 93, (11), 3556-3559, 2010.
- Dahl, P., Kaus, I., Zhao, Z., Johnsson, M., Nygren, M., Wiik, K., Grande, T., Einarsrud, M. A., Densification and properties of zirconia prepared by three different sintering techniques, *Ceramics International*, 33 (8) 1603-1610, 2007.
- Francis, J. S. C., Raj, R., Flash-sinter forging of nanograin zirconia: field assisted sintering and superplasticity, *Journal of the American Ceramic Society*, 95 (1), 138-146, 2012.
- Francis, J. S. C., Raj, R., Influence of the field and the current limit on flash sintering at isothermal furnace temperatures, *Journal of the American Ceramic Society*, 96 (9), 2754-2758, 2013.
- Cologna, M., Prette, A. L. G., Raj, R., Flash-sintering of cubic yttria-stabilized zirconia at 750°C for possible use in SOFC manufacturing, *Journal of the American Ceramic Society*, 94 (2), 316-319, 2011.
- Hao, X., Liu, Y., Wang, Z., Qiao, J., Sun, K., A novel sintering method to obtain fully dense gadolinia doped ceria by applying a direct current, *Journal of Power Sources*, 210, 86-91, 2012.
- Karakuscu, A., Cologna, M., Yarotski, D., Won, J., Francis, J. S., Raj, R., Uberuaga, B. P., Defect structure of flash-sintered strontium titanate, *Journal of the American Ceramic Society*, 95 (8), 2531-2536, 2012.
- M'Peko, J. C., Francis, J. S. C., Raj, R., Field-assisted sintering of undoped BaTiO₃: Microstructure evolution and dielectric permittivity, *Journal of the European Ceramic Society*, 34 (15), 3655-3660, 2014.

17. Prette, A. L., Cologna, M., Sglavo, V., & Raj, R., Flash-sintering of Co_2MnO_4 spinel for solid oxide fuel cell applications, *Journal of Power Source*, 196 (4), 2061-2065, 2011.
18. Yu, M., Grasso, S., Mckinnon, R., Saunders, T., & Reece, M. J., Review of flash sintering: materials, mechanisms and modeling, *Advances in Applied Ceramics*, 116 (1), 24-60, 2017.
19. Bichaud, E., Chaix, J. M., Carry, C., Kleitz, M., & Steil, M. C., Flash sintering incubation in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TZP}$ composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 35 (9) 2587-2592, 2015.
20. Wang, Q., Zhang, G., Li, Y., Hong, Z., Wang, D., Shi, S., Application of phase-field method in rechargeable batteries, *Computational Materials*, 6 (1), 176, 2020.
21. Lee, N. W., Yoon, K. R., Lee, J. Y., Park, Y., Pyo, S. J., Kim, G. Y., Ha, D. H., Ryu, W. H., Highly conductive off-stoichiometric zirconium oxide nanofibers with controllable crystalline structures and bandgaps and improved electrochemical activities, *ACS Applied Energy Materials*, 2 (5), 3513-3522, 2019.
22. Abd-Elwahed, M. S., Ibrahim, A. F., Reda, M. M., Effects of ZrO_2 nanoparticle content on microstructure and wear behavior of titanium matrix composite, *Journal of Materials Research and Technology*, 9 (4), 8528-8534, 2020.
23. Akdoğan, E. K., Şavklyıldız, İ., Berke, B., Zhong, Z., Wang, L., Vaughan, M., Tsakalakos, T., High-pressure phase transformations in $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$ nanocomposites, *Applied Physics Letters*, 99 (14), 2011.
24. El-Wazery, M., Electrical and mechanical performance of zirconia-nickel functionally graded materials, *International Journal of Engineering*, 2013, 26.4: 375-382.
25. Akdoğan, E. K., Şavklyıldız, İ., Berke, B., Zhong, Z., Wang, L., Weidner, D., Croft, M. C., Tsakalakos, T., Pressure effects on phase equilibria and solid solubility in $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$ nanocomposites, *Journal of Applied Physics*, 111 (5), 2012.
26. Şavklyıldız, İ., Akdoğan, E. K., Zhong, Z., Wang, L., Weidner, D., Vaughan, M., Croft, M. C., Tsakalakos, T., Phase transformations in hypereutectic $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$ nanocomposites at 5.5 GPa, *Journal of Applied Physics*, 113 (20), 2013.
27. Anitha, V. S., Lekshmy, S. S., Joy, K., Bandgap tuning of $\text{ZrO}_2\text{-SnO}_2$ nanocomposite thin films by sol-gel dip coating technique, *Materials Today: Proceedings*, 2 (3), 1026-1030, 2015.
28. Surbhi, S., Kumar, S., Studies on Structural Parameters of $\text{ZrO}_2\text{-SnO}_2$ Binary System, In *Physics of Semiconductor Devices: 17th International Workshop on the Physics of Semiconductor Devices*, Springer International Publishing, 717-719, 2014.
29. Anitha, V. S., Lekshmy, S. S., Joy, K., Effect of Mn doping on the structural, magnetic, optical and electrical properties of $\text{ZrO}_2\text{-SnO}_2$ thin films prepared by sol-gel method, *Journal of Alloys and Compounds*, 675, 331-340, 2016.
30. Kim, J. S., Kim, S. Y., Kim, D. H., Ott, R. T., Kim, H. G., Lee, M. H., Effect of hydrothermal condition on the formation of multi-component oxides of Ni-based metallic glass under high temperature water near the critical point, *AIP Advances*, 5 (7), 2015.
31. Shima, S., Alexander, J. M., Tobias, S. A., Koenigsberger, F., *Proceedings of the Thirteenth International Machine Tool Design and Research Conference*, Macmillan Education UK, London, 471-478, 1973.
32. Çetinkaya, Z., Güneş, E., Şavklyıldız, İ., Investigation of biochemical properties of flash sintered $\text{ZrO}_2\text{-SnO}_2$ nanofibers, *Materials Chemistry and Physics*, 293, 126900, 2023.
33. Dursun, S., Kaya, I. C., Kalem, V., Akyıldız, H., UV/visible light active CuCrO_2 nanoparticle- SnO_2 nanofiber p-n heterostructured photocatalysts for photocatalytic applications, *Dalton Transactions*, 47 (41), 14662-14678, 2018.
34. Çetinkaya, Z., Kalem, V., Production of red mud based nanofibers and their potential in arsenate removal from waste water, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 43(7), 1079-1088, 2022.
35. Biçer, H., Akdoğan, E. K., Şavklyıldız, İ., Haines, C., Zhong, Z., & Tsakalakos, T., Thermal expansion of nano-boron carbide under constant DC electric field: An in situ energy dispersive X-ray diffraction study using a synchrotron probe, *Journal of Materials Research*, 35 (1), 90-97, 2020.
36. Çetinkaya, Z., Flaş sinterleme yönteminin uçucu kül mikroyapısına etkisi, *Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 37 (1), 137-144, 2021.
37. Şavklyıldız, İ., Okur, Ç., Akdoğan, E. K., Flash sintering and dielectric properties of $\text{K}_0.5\text{Na}_0.5\text{NbO}_3$, *Journal of the American Ceramic Society*, 105 (1), 469-480, 2022.
38. Şavklyıldız, İ., Demir, A., Flash sintering effect on PMN-PT ceramics. *El-Cezeri*, 8 (2), 793-799, 2022.
39. Song, S., Wei, J., He, X., Yan, G., Jiao, M., Zeng, W., Dai, F., Shi, M., Oxygen vacancies generated by Sn-doped ZrO_2 promoting the synthesis of dimethyl carbonate from methanol and CO_2 , *RSC advances*, 11(56), 35361-35374, 2021.
40. Channu, V. R., Kalluru, R. R., Schlesinger, M., Mehring, M., & Holze, R., Synthesis and characterization of ZrO_2 nanoparticles for optical and electrochemical applications, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 386 (1-3), 151-157, 2011.
41. Shi, F., Li, Y., Wang, H., Zhang, Q., Fabrication of well-dispersive yttrium-stabilized cubic zirconia nanoparticles via vapor phase hydrolysis, *Progress in Natural Science: Materials International*, 22 (1), 15-20, 2012.
42. Athar, T., Vishwakarma, S. K., Bardia, A., Alabass, R., Alqarlosy, A., Khan, A. A., Green approach for the synthesis and characterization of ZrSnO_4 nanopowder, *Applied Nanoscience*, 6, 767-777, 2016.
43. Anitha, V. S., Lekshmy, S. S., Joy, K., Effect of annealing temperature on optical and electrical properties of $\text{ZrO}_2\text{-SnO}_2$ nanocomposite thin films, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24, 4340-4345, 2013.
44. Mote, V. D., Dargad, J. S., Dole, B. N., Effect of Mn doping concentration on structural, morphological, and optical studies of ZnO nanoparticles, *Nanoscience and Nanoengineering*, 1(2), 116-122, 2013.
45. Sokolov, V. I., Druzhinin, A. V., Gruzdev, N. B., Dejneka, A., Churpita, O., Hubicka, Z., Jastrabic, L., Trepakov, V., Optical evidence of strong coupling between valence-band holes and d-localized spins in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, *Physical Review B*, 81(15), 153104, 2010.
46. Cologna, M., Francis, J. S., Raj, R., Field-assisted and flash sintering of alumina and its relationship to conductivity and MgO -doping, *Journal of the European Ceramic Society*, 31(15), 2827-2837, 2011.
47. Raj, R., Analysis of the power density at the onset of flash sintering, *Journal of the American Ceramic Society*, 99 (10), 3226-3232, 2016.
48. Wagner, R. K., Kline, H. E., High-Strength Zirconium Alloys, *Atomics International*, 1959.