

**Düşük Sıcaklıklarda Sinterlenebilen β -SiAlON
Seramiklerinin Üretimi**

Proje No: 108M461

Yrd. Doç. Dr. Zafer TATLI
Doç. Dr. Adem DEMİR
Yrd. Doç. Dr. Vedat DEMİR

MART 2011
SAKARYA

ÖNSÖZ

Teknolojinin gelişimiyle rekabet şartları da gittikçe zorlaşmakta yeni gelişmeleri gerektirmektedir. İleri teknoloji seramikleri halen gelişmekte olan bir sektör olup daha çok gelişmiş ülkelerin ilgi alanına girmektedir. Gerek endüstriyel anlamda gerekse ülkelerin stratejik güçleri anlamında daha sıkı bir rekabet ortamının oluşması ve gittikçe artan daha yüksek performans ihtiyacı sebebiyle bu ihtiyaçları karşılayabilecek olan ileri teknoloji seramiklerinin üretimi önemli gelişmişlik kriterlerinden biri olarak görülmektedir. İleri teknoloji seramiklerinin daha ekonomik şekilde üretimi ve üretim şartlarının geliştirilmesi en önemli konulardandır. İleri teknoloji seramikleri incelendiğinde özellikle 1970'lerde Japonya'da Kamigaito ve Oyama ve İngiltere'de Jack ve Wilson tarafından birbirinden bağımsız olarak keşfedilen ve özellikle 90'lardan sonra geliştirilmeye çalışılan SiAlON seramikleri yüksek sıcaklık mukavemeti, üstün aşınma direnci, yüksek sertliği ve kırılma tokluğu özellikleri sebebiyle öne çıkmıştır. Bu sebeplerden ötürü bu proje β -SiAlON seramiklerinin üretim prosesinin geliştirilerek daha ekonomik üretiminin sağlanmasına üzerine hazırlanmıştır. Bu proje TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Grubu tarafından 1001 Projeleri kapsamında finansal olarak desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	0
İÇİNDEKİLER	2
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	5
TABLolar LİSTESİ	23
ÖZET	30
ABSTRACT	32
A) GİRİŞ.....	33
B) GENEL BİLGİLER (LİTERATÜR).....	34
1. SİLİSYUM NİTRÜR (Si_3N_4) SERAMİKLERİ.....	34
1.1. Silisyum Nitrürün Yapısı.....	34
1.1.1. α - Si_3N_4 seramikleri	35
1.1.2. β - Si_3N_4 seramikleri	36
1.1.3. Silisyum Nitrürde $\alpha \rightarrow \beta$ Faz Dönüşümü.....	36
1.2. Silisyum Nitrür Seramiklerin Sinterlenmesi	37
1.3. Sıvı Faz Sinterlemesi.....	37
1.4. Silisyum Nitrür Sinterleme Metotları	39
1.4.1. Basınsız Sinterleme (PS)	40
1.4.2. Gaz Basıçlı Sinterleme (GPS).....	41
1.4.3. Reaksiyon Bağlamalı Silisyum Nitrür(RBNS).....	41
1.4.4. Sıcak Presleme(HPNS).....	42
1.4.5. Sıcak İzostatik Presleme(HIPSN)	42
1.5.6. Spark Plazma Sinterleme (SPS).....	42
2. SiAlON SERAMİKLERİ.....	43
2.1.1. α -SiAlON Seramikler	45
2.1.2. β -SiAlON Seramikler	46
2.1.3. α / β -SiAlON Kompozit Seramikler.....	47
2.2. SiAlON Malzemelerin Mekanik Özellikleri	48
2.2.1. Sertlik	48
2.2.2. Kırılma Tokluğu.....	48
2.2.3. Sürünme Direnci	48
2.2.4. Oksidasyon	49
2.3. Silisyum Nitrür Esaslı (Sialon, Si_3N_4) Seramiklerinin Kullanım Alanları.....	49
2.3.1. Gaz Türbinleri.....	50
2.3.2. Dizel Motorlar.....	50
2.3.3. Rulmanlar ve Contalar.....	51
2.3.4. Talaşlı İşleme Takımları.....	51
2.3.5. Silisyum Nitrür İşleme Takımlarını Kullanmanın Avantajları.....	52
2.3.6. Refrakterler	53
3. SİLİSYUM NİTRÜR BAZLI (SiAlON, Si_3N_4) SERAMİKLERİN SİNERLENMESİNDE KATKI MADDELERİNİN ROLÜ	53
3.1. Metal oksit katkılı SiAlON sistemleri.....	54
3.1.1. Mg-Si-Al-O-N sistemi.....	54
3.1.2. Y-Si-Al-O-N sistemi	55

3.2. Yeni Bir Katkı Malzemesi Olarak Florürün Silisyum Nitrür Bazlı Seramiklerin Sinterlenmesine Etkisi	57
C) GEREÇ VE YÖNTEM.....	60
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	60
4.1. Proje Kapsamında Yapılan Alımlar	60
4.1.1. Makine Teçhizat Temini.....	60
4.1.2. Gerekli Sarf Malzemelerinin Temini	61
4.2. Deney Düzeneklerinin Hazırlanması Toz Karıştırma Ünitelerinin Kurulması	63
5. KOMPOZİSYON HAZIRLAMA ÇALIŞMALARI.....	64
5.1. Toz Kompozisyonlarının Hesaplanması Ve Belirlenmesi	64
5.2. Çalışılan Toz Kompozisyonları	65
5.3. SiAlON Seramiklerinin Üretiminde Kompozisyon Hazırlama	67
5.4. Z=1 Değerlikli β -SiAlON Seramiği Üretimi.....	68
5.5. MgO-SiO ₂ Sistemiyle Yoğunlaştırma Çalışmaları	69
5.6. MgO-SiO ₂ Sisteminin Florür İlavesiyle Modifiye Edilmesi.....	70
5.7. Y ₂ O ₃ -MgO-SiO ₂ Sistemiyle Yoğunlaştırma Çalışmaları.....	72
5.8. Y ₂ O ₃ -MgO-SiO ₂ Sisteminin Florür İlavesiyle Modifiye Edilmesi.....	72
5.9. Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃ -MgO Sistemiyle Sinterlenen Kompozisyonlardan SiAlON Üretim ve Yoğunlaştırma Çalışmaları.....	73
5.9.1. Düşük Ötektik İçin Kompozisyon Belirlenmesi.....	74
5.9.2. Faz tahmini İçin Kompozisyon Belirlenmesi	75
5.10. Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃ -MgO Sisteminin Florür İlavesiyle Modifiye Edilmesi	75
5.11. Düşük Katkı Oranıyla Y ₂ O ₃ -MgO-SiO ₂ Sisteminde Yoğunlaştırma Çalışmaları ..	76
5.12. Y ₂ O ₃ -MgO-SiO ₂ Sisteminin Florür İlavesiyle Modifiye Edilmesi.....	77
5.13. Si ₃ N ₄ Esaslı Seramiklerin Sinterlenmesinde Toz Yatak (Packing-Powder) Sisteminin Kullanımı	78
5.14. Toz Hazırlama İşlem Basamakları	80
6. TOZ ŞEKİLLENDİRME ÇALIŞMALARI.....	83
6.1. Hazırlanan Tozların Şekillendirilmesi İçin Kalıp Dizaynlarının Yapılması	83
6.2. Tozların Kalıplarda İlk Şekillerinin Verilmesi.....	86
6.3. Sinterleme Öncesi İyi Bir Paketleme Elde Etmek İçin Soğuk İsostatik Presleme (CIP) Çalışmalarının Yapılması	87
7. SİNERLEME ÇALIŞMALARI	89
7.1. Basıncsız Sinterleme	89
7.2. Sinterleme Parametreleri	89
8. SİNERLENMİŞ MALZEMELERİN KARAKTERİZASYONU	91
8.1. Yoğunluk Ölçümü.....	91
8.2. X-Işınları Difraktometresiyle Faz Analizi.....	92
8.4. Taramalı Elektron Mikroskopuyla Mikroyapı Analizi	94
9. MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN ÖLÇÜLMESİ	97
9.1. Mikro Sertlik Deneyi.....	97
9.2. Kırılma Tokluğu Ölçümü (Indentasyon Tekniği).....	98
9.3. Eğme Dayanımı Ölçümü	100
9.4. Dört Nokta Eğilme Deneyleri.....	100
9.5. Dört Nokta Eğilme Deney Düzeniği	100
9.6. Dört Nokta Eğilme Deney Numuneleri.....	101
9.7. Dört Noktadan Eğme Deneyi Formülü	102
9.8. Eğilme Deneyleri İçin Numune Hazırlanması.....	103
D) BULGULAR.....	106

10. DENEYSSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ.....	106
10.1. Yoğunluk Karakterizasyonu	106
10.2. Mikro Yapısal Karakterizasyon	146
10.3. XRD Analizleri	191
10.4. Mikro Vickers Sertlik Deneyi.....	207
10.5. Farklı Katkı Oranlarının Sertlik Ve Kırılma Tokluğu Üzerine Etkisi.....	212
10.6. Dört Nokta Eğme Deneyi Sonuçları	214
10.7. Eğme Testi Sonucunun Kırılma Davranışı Makro İncelenmesi	229
11. DÜŞÜK KATKI ORANLI SİNERLEME ÇALIŞMALARİ	231
11.1. Toz Yatağı Kompozisyonu Belirleme Çalışmaları	231
11.2. Düşük Katkılı Kompozisyonların Yoğunlaşma Davranışının İncelenmesi	235
11.3. Düşük Katkılı Kompozisyonların Taramalı Elektron Mikroskopuyla Mikro Yapısal Karakterizasyonlarının İncelenmesi	240
12. KESİCİ UÇ FORMUNDA ÜRETİLEN β - SiAlON SERAMİKLERİNİN PERFORMANS TESTLERİ	245
12.1. Performans Testi Öncesi Kesme Parametrelerinin Belirlenmesi.....	246
12.1.1. Kesme Parametreleri	246
12.1.2. Kesme Hızı	247
12.1.3. Talaş Derinliği	248
12.1.4. Kesici Takım Ömrü.....	248
12.1.5. İşleme zamanı	251
12.2. Takım Aşınması	252
12.2.1. Aşınma Mekanizmaları	252
12.2.2. Takım Aşınma Tiplerinin Sınıflandırılması.....	253
12.3. Seramik Kesici Uç Formlarının Seçimi	256
12.4. SiAlON Kesici Takımın Yüzeylerinin Taşlanarak İşlemeye Hazır Hale Getirilmesi	259
12.5. β -SiAlON Seramiğinin Sertleştirilmiş AISI 4140 Çeliğini İşleme Performansı Deneyleri	260
12.5.1. AISI 4140 Islah Çeliği Mekanik Özellikleri.....	260
12.5.2. AISI 4140 Islah Çeliğinin Isıl İşlemi	261
12.6. β -SiAlON Takımlarının Sertleştirilmiş AISI 4140 Çeliğini İşleme Sırasında Oluşan Aşınma Sonuçları	261
12.7. β -SiAlON Kesici Takımıyla Endüstride Çelik İşlemede Kullanılan WC Kesici Takımının Karşılaştırılması.....	274
12.7.1. Tungsten Karbür Kesici Takımlar.....	274
12.7.2. Tungsten Karbürlerin Sınıflandırılması.....	275
12.7.3. İşlenen Malzeme Pürüzlülüğü Bakımından β -SiAlON Kesici Takımlarının WC Kesici Takımlarıyla Karşılaştırılması	277
13. SPARK PLAZMA SİNERLEME (SPS)	279
13.1. Spark (Kıvılcım) Plazma Sinterleme Çalışmaları.....	279
13.2. SPS Metoduyla Yapılan Deneysel Çalışmalar	280
13.3. Ürünlerin Karakterizasyonu	286
13.3.1. Yoğunluk Sonuçları.....	287
13.3.2. SEM Çalışmaları.....	289
13.3.3. XRD Sonuçları.....	292
13.4. SPS Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	293
14. DENEYSSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMALAR	295
14.1. Genel Sonuçlar.....	295

14.2. Öneriler.....	299
E) KAYNAKÇALAR.....	302

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. 1 Silisyum nitrürün kristal yapısı (Kuşhan, 2000).....	35
Şekil 1. 2. Si ₃ N ₄ fazının sıvı faz sinterleme aşamaları. (Hampshire, Jack, 1981).....	38
Şekil 1. 3. Si ₃ N ₄ 'ün sıvı faz sinterlemesindeki çözünme-yeniden çökeltme aşamasının şematik gösterimi(Hampshire, Jack, 1981).....	39
Şekil 2. 1. Si-Al-O-N sisteminin tetrahedral gösterimi(Jack,1976)	43
Şekil 2. 2. 1700-1730°C deki Si-Al-O-N faz diyagramı(Mandal,1992)	44
Şekil 2. 3. Me-Si-Al-O-N sistemini gösteren Janecke prizması (Kuşhan, 2000)	45
Şekil 2. 4. SiAlON Seramiğinden yapılmış turbo motor pervanesi	50
Şekil 2. 5. SiAlON Seramiklerinden yapılmış çeşitli rulmanlar ve aşındırıcı bilyeler	51
Şekil 2. 6. Havacılık malzemelerinin artan aşınma direnciyle yüksek hızlı işlenmesi için yeni bir SiAlON sınıfı olan SX5 ve SX9	52
Şekil 2. 7. Alüminyum endüstrisinde refrakter malzeme olarak çeşitli tüplerin ve termokupulların kılıf malzemesi olarak SiAlON kullanılmıştır	53
Şekil 3. 1. 1800 C Mg-Si-Al-O-N sisteminin MgO-Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃ görüntüsü (Jack,1976).....	55
Şekil 3. 2. Silisyum Nitrür Bazlı seramiklerde Kullanılabilecek katkı maddeleri (Harkins,1982)	56
Şekil 3. 3. (a)Silikat camlarda Mg'un yapısal rolü (b)Silikat camlarında şebekemodifiye edici olarak florürün yapısal rolü.....	58
Şekil 3. 4. Alümina-silikat camında florürün rolü	59
Şekil 4. 1. Rotary Evaporatör cihazı.....	61
Şekil 4. 2. Etüv Fırını.....	61
Şekil 4. 3. (a) Bor Nitrür tozu (b) UBE firmasından Silisyum Nitrür	62
Şekil 4. 4. (a) Sinterleme Katkı Maddeleri (Al ₂ O ₃ , MgO, Y ₂ O ₃ , AlN) (b) İzopropil Alkol...62	
Şekil 4. 5. (a)Agat Havan (b) 100µ 300µ' luk elekler	62
Şekil 4. 6. Beher ve pipet.....	63
Şekil 5. 1. SiO ₂ -MgO-Al ₂ O ₃ üçlü faz diyagramı	65
Şekil 5. 2. MgO-SiO ₂ ikili sisteminin diyagramı (Hampshire, 1981)	70

Şekil 5. 3. Mg-Si-Al-O-N beşli faz diyagramı (PETZOW, 1987).....	74
Şekil 5. 4. MgO-Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃ üçlü diyagramının Si ₃ N ₄ köşesinin büyütülmesiyle seçilen toz kompozisyonlarının gösterimi.....	75
Şekil 5. 5. Toz hazırlama işlem basamakları diyagramı.....	81
Şekil 5. 6. Toz hazırlamada kullanılan bilyalı değirmen cihazı ve Si ₃ N ₄ bilyalar.....	82
Şekil 6. 1. Dairesel kesitli kalıp şekli.....	84
Şekil 6. 2. Eş eksenli kesici uç standartlarında tasarlanan kalıp çizimi.....	85
Şekil 6. 3. Hazırlanan tozların (a) sıkıştırılmadan önce (b)dairesele kalıpla sıkıştırıldıktan sonraki hali (c) eş eksenli kalıpla sıkıştırıldıktan sonraki hali.....	86
Şekil 6. 4. Seramik peletlerin yoğunluklarının artırılmasında kullanılan soğuk izostatik pres.....	87
Şekil 6. 5. 250MPa basınçta sıkıştırılan kompaktların zamana bağlı ham yoğunluk değerlerindeki artış.....	88
Şekil 7. 1. Yüksek sıcaklık grafit fırını.....	90
Şekil 8. 1. 1/1000 gr hassasiyetli hassas terazi.....	92
Şekil 8. 2. XRD cihazının genel görünümü.....	93
Şekil 8. 3. Struers Labopol-25 parlatma ve zımparalama cihazı.....	94
Şekil 8. 4. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünümü(Tatli, 2008).....	95
Şekil 8. 5. SEM cihazının genel görünümü.....	96
Şekil 9. 1. Vickers mikro sertlik testinin şematik görüntüsü a) kesit b) üstten görüntüsü.....	98
Şekil 9. 2. Future-tech corp. FM-700 mikrosertlik ölçme cihazı.....	98
Şekil 9. 3. İndentasyon testi ile oluşturulan çatlaklar a) Palmqvist b) Radyal ve yanal çatlaklar. (Szutkowska, 2005).....	99
Şekil 9. 4. Dört nokta eğme deneyi şematik gösterimi.....	103
Şekil 9. 5. Metal kalıplarda şekillendirilmiş sinterleme öncesi ham numune resmi.....	104
Şekil 9. 6. A) sinterleme sonrası B) sinterleme öncesi numune resimleri.....	104
Şekil 9. 7. Deneylerde kullanılan 4 nokta eğme deneyi düzeneği.....	105
Şekil 10. 1. 1550°C' de basınçsız sinterlenen %3 MgO (O3) ve %3(4,65) MgF ₂ (O3F)katkılı SiAlON toz kompozisyonlarının zamana bağlı yoğunluk grafiği.....	107
Şekil 10. 2. 1600°C' de basınçsız sinterlenen %3 MgO (O3) ve %3(4,65) MgF ₂ (O3F)katkılı SiAlON toz kompozisyonlarının zamana bağlı yoğunluk grafiği.....	107

Şekil 10. 3. 1650°C' de basınçsız sinterlenen %3 MgO (O3) ve %3(4,65) MgF ₂ (O3F)katkılı SiAlON toz kompozisyonlarının zamana bağlı yoğunluk grafiği.....	108
Şekil 10. 4. 1550°C' de basınçsız sinterlenen %5 MgO (OS) ve %5(7,75) MgF ₂ (OSF)katkılı SiAlON toz kompozisyonlarının zamana bağlı yoğunluk grafiği	109
Şekil 10. 5. 1600°C' de basınçsız sinterlenen %5 MgO (OS) ve %5(7,75) MgF ₂ (OSF)katkılı SiAlON toz kompozisyonlarının zamana bağlı yoğunluk grafiği	110
Şekil 10. 6. 1650°C' de basınçsız sinterlenen %5 MgO (OS) ve %5(7,75) MgF ₂ (OSF)katkılı SiAlON toz kompozisyonlarının zamana bağlı yoğunluk grafiği	110
Şekil 10. 7. M1, MF2 kompozisyonlarının 1450°C'de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	117
Şekil 10. 8. M3, MF4 kompozisyonlarının 1450°C'de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	117
Şekil 10. 9. M1, MF2 kompozisyonlarının 1500°C'de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	118
Şekil 10. 10. M3, MF4 kompozisyonlarının 1500°C'de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	119
Şekil 10. 11. M1, MF2 kompozisyonlarının 1550°C'de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	120
Şekil 10. 12 M3, MF4 kompozisyonlarının 1550°C'de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	120
Şekil 10. 13. M1, MF2 kompozisyonlarının 1600°C'de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	121
Şekil 10. 14. M3, MF4 kompozisyonlarının 1600°C'de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	122
Şekil 10. 15. M1, MF2 kompozisyonlarının 1650°C'de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	123
Şekil 10. 16. M3, MF4 kompozisyonlarının 1650°C'de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	123
Şekil 10. 17. M1, MF2 kompozisyonlarının 1700°C'de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	124
Şekil 10. 18. M3, MF4 kompozisyonlarının 1700°C'de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	125

Şekil 10. 19. M1, MF2 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-120 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	126
Şekil 10. 20. M3, MF4 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-120 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	126
Şekil 10. 21. S2, FS2 kompozisyonlarının 1450°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının grafiksel gösterimle karşılaştırılması	130
Şekil 10. 22. S3 ve FS3 kompozisyonlarının 1450°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının grafiksel gösterimle karşılaştırılması	131
Şekil 10. 23. S4 ve FS4 kompozisyonlarının 1450°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının grafiksel gösterimle karşılaştırılması	131
Şekil 10. 24. S2 ve FS2 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının grafiksel gösterimle karşılaştırılması	133
Şekil 10. 25. S3 ve FS3 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının grafiksel gösterimle karşılaştırılması	133
Şekil 10. 26. S4 ve FS4 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının grafiksel gösterimle karşılaştırılması	134
Şekil 10. 27. S2 ve FS2 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının grafiksel gösterimle karşılaştırılması	135
Şekil 10. 28. S3 ve FS3 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının grafiksel gösterimle karşılaştırılması	136
Şekil 10. 29. S4 ve FS4 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının grafiksel gösterimle karşılaştırılması	136
Şekil 10. 30. S2, FS2 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	138

Şekil 10. 31. S3, FS3 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	138
Şekil 10. 32. S4, FS4 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	139
Şekil 10. 33. S2, FS2 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	140
Şekil 10. 34. S3, FS3 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	141
Şekil 10. 35. S4, FS4 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	141
Şekil 10. 36. S2, FS2 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	143
Şekil 10. 37. S3, FS3 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	143
Şekil 10. 38. S4, FS4 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	144
Şekil 10. 39. S2, FS2 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	145
Şekil 10. 40. S3, FS3 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	145
Şekil 10. 41. S4, FS4 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-120 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	146
Şekil 10. 42. M1 [% 91,5 SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 + %1,5MgO] kompozisyonunun 1450°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü	149
Şekil 10. 43. MF2 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 + %2,32 ağ. MgF2 (=%1,5MgO)] kompozisyonunun 1450°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	149
Şekil 10. 44. M1 kodlu [% 91,5SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 + %1,5MgO] kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü	150

Şekil 10. 45. MF2 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 +%2,32 ağ. MgF2 (= %1,5MgO)] kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	150
Şekil 10. 46. M1 kodlu [% 91,5SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 + %1,5MgO)] kompozisyonunun 1550°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü	151
Şekil 10. 47. MF2 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 +%2,32 ağ. MgF2 (= %1,5MgO)] kompozisyonunun 1550°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	151
Şekil 10. 48. M1 kodlu [% 91,5SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 + %1,5MgO)] kompozisyonunun 1600°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü	152
Şekil 10. 49. MF2 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 +%4,65 ağ. MgF2 (= %1,5MgO)] kompozisyonunun 1600°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	152
Şekil 10. 50. M1 kodlu [% 91,5SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 + %1,5MgO)] kompozisyonunun 1650°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü	153
Şekil 10. 51. MF2 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 +%2,32 ağ. % MgF2 (= %1,5MgO)] kompozisyonunun 1650°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	153
Şekil 10. 52. M1 kodlu [% 91,5SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 + %1,5MgO)] kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü	155
Şekil 10. 53. M1 kodlu [% 91,5SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 + %1,5MgO)] kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin line EDS analizi	155
Şekil 10. 54. M1 kodlu [% 91,5SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 + %1,5MgO)] kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin noktasal EDS analizi.....	156
Şekil 10. 55. MF2 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 +%2,32 ağ. MgF2 (= %1,5MgO) kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	156

Şekil 10. 56. MF2 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y ₂ O ₃ +%2,32 ağ.% MgF ₂ (=1,5MgO)] kompozisyonunun 1650°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin genel EDS analizi	157
Şekil 10. 57. MF2 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y ₂ O ₃ +%2,32 ağ.% MgF ₂ (=1,5MgO)] kompozisyonunun 1650°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin noktasal EDS analizi.....	157
Şekil 10. 58. M1 kodlu [% 91,5SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y ₂ O ₃ + %1,5MgO)] kompozisyonunun 1750°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü	158
Şekil 10. 59. MF2 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y ₂ O ₃ +%2,32 ağ. MgF ₂ (=1,5MgO)] kompozisyonunun 1750°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	158
Şekil 10. 60. M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7 Y ₂ O ₃ + %3MgO] kompozisyonunun 1450°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü	159
Şekil 10. 61. MF4 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y ₂ O ₃ + %4,65 ağ. MgF ₂ (=3MgO)] kompozisyonunun 1450°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	159
Şekil 10. 62. M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7 Y ₂ O ₃ + %3MgO] kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü	160
Şekil 10. 63. MF4 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7 Y ₂ O ₃ + %4,65 ağ. MgF ₂ (=3MgO)] kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	160
Şekil 10. 64. M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7 Y ₂ O ₃ + %3MgO] kompozisyonunun 1550°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü	161
Şekil 10. 65. MF4 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y ₂ O ₃ + %4,65 ağ. MgF ₂ (=3MgO)] kompozisyonunun 1550°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	161
Şekil 10. 66. M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y ₂ O ₃ + %3MgO] kompozisyonunun 1600°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü	162

Şekil 10. 67. MF4 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 + %4,65 ağ. MgF2 (= %3MgO)] kompozisyonunun 1600°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	162
Şekil 10. 68. M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 + %3MgO] kompozisyonunun 1650°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü	163
Şekil 10. 69. MF4 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 + %4,65 ağ. MgF2 (= %3MgO)] kompozisyonunun 1650°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	163
Şekil 10. 70. M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 + %3MgO] kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü	164
Şekil 10. 71. M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 + %3MgO] kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin line EDS analizi	165
Şekil 10. 72. M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 + %3MgO] kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin noktasal EDS analizi.....	165
Şekil 10. 73. MF4 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 + %4,65 ağ. MgF2 (= %3MgO)] kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	166
Şekil 10. 74. MF4 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 + %4,65 ağ. MgF2 (= %3MgO)] kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin line EDS analizi	166
Şekil 10. 75. MF4 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 + %4,65 ağ. MgF2 (= %3MgO)] kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin noktasal EDS analizi	167
Şekil 10. 76. M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 + %3MgO] kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü	167
Şekil 10. 77. MF4 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 + %4,65 ağ. MgF2 (= %3MgO)] kompozisyonunun 1750°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	168

Şekil 10. 78. S2 kompozisyonunun 1450°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	170
Şekil 10. 79. FS2 kompozisyonunun 1450°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	171
Şekil 10. 80. S3 kompozisyonunun 1450°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	171
Şekil 10. 81. FS3 kompozisyonunun 1450°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	172
Şekil 10. 82. S4 kompozisyonunun 1450°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	172
Şekil 10. 83. FS4 kompozisyonunun 1450°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	173
Şekil 10. 84. S2 kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	173
Şekil 10. 85. FS2 kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	174
Şekil 10. 86. S3 kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	174
Şekil 10. 87. FS3 kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	175
Şekil 10. 88. S4 kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	175
Şekil 10. 89. FS4 kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	176
Şekil 10. 90. FS2 kompozisyonunun 1550°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	176
Şekil 10. 91. S2 kompozisyonunun 1550°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	177
Şekil 10. 92. FS3 kompozisyonunun 1550°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	177
Şekil 10. 93. S3 kompozisyonunun 1550°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	178

Şekil 10. 94. S4 kompozisyonunun 1550°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	178
Şekil 10. 95. FS4 kompozisyonunun 1550°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	179
Şekil 10. 96. S2 kompozisyonunun 1600°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	179
Şekil 10. 97. FS2 kompozisyonunun 1600°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	180
Şekil 10. 98. FS3 kompozisyonunun 1600°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	180
Şekil 10. 99. S3 kompozisyonunun 1600°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	181
Şekil 10. 100. S4 kompozisyonunun 1600°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	181
Şekil 10. 101. FS4 kompozisyonunun 1600°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	182
Şekil 10. 102. FS2 kompozisyonunun 1650°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	182
Şekil 10. 103. S2 kompozisyonunun 1650°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	183
Şekil 10. 104. S3 kompozisyonunun 1600°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	183
Şekil 10. 105. FS3 kompozisyonunun 1600°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	184
Şekil 10. 106. FS4 kompozisyonunun 1650°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	184
Şekil 10. 107. FS4 kompozisyonunun 1650°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	185
Şekil 10. 108. S2 kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	185
Şekil 10. 109. FS2 kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	186

Şekil 10. 110. S3 kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	186
Şekil 10. 111. FS3 kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	187
Şekil 10. 112. S4 kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	187
Şekil 10. 113. FS4 kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	188
Şekil 10. 114. S2 kompozisyonunun 1750°C’de 30dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	188
Şekil 10. 115. FS2 kompozisyonunun 1750°C’de 30dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	189
Şekil 10. 116. S2 kompozisyonunun 1750°C’de 60dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	189
Şekil 10. 117. FS2 kompozisyonunun 1750°C’de 60dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	190
Şekil 10. 118. S2 kompozisyonunun 1750°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	190
Şekil 10. 119. FS2 kompozisyonunun 1750°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	191
Şekil 10. 120. 1650 °C de değişik sürelerde sinterlenen M1 ve MF2 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği.....	195
Şekil 10. 121. 1650 °C de değişik sürelerde sinterlenen M3 ve MF4 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği.....	195
Şekil 10. 122. 1700 °C de değişik sürelerde sinterlenen M1 ve MF2 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği.....	196
Şekil 10. 123. 1700 °C de değişik sürelerde sinterlenen M3 ve MF4 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği.....	197
Şekil 10. 124. 1750 °C de değişik sürelerde sinterlenen M1 ve MF2 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği.....	197
Şekil 10. 125. 1750 °C de değişik sürelerde sinterlenen M3 ve MF4 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği.....	198

Şekil 10. 126. Farklı sıcaklıklarda M1 ve MF2 kompozisyonlarının 60dk sinterlemesi sonucu gerçekleşen β dönüşüm oranları.....	198
Şekil 10. 127. Farklı sıcaklıklarda M1 ve MF2 kompozisyonlarının 120dk sinterlemesi sonucu gerçekleşen β dönüşüm oranları.....	199
Şekil 10. 128. Farklı sıcaklıklarda M3 ve MF4 kompozisyonlarının 60dk sinterlemesi sonucu gerçekleşen β dönüşüm oranları.....	199
Şekil 10. 129. Farklı sıcaklıklarda M3 ve MF4 kompozisyonlarının 120dk sinterlemesi sonucu gerçekleşen β dönüşüm oranları.....	200
Şekil 10. 130. 1650 °C de değişik sürelerde sinterlenen S2 ve FS2 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği.....	204
Şekil 10. 131. 1650 °C de değişik sürelerde sinterlenen S3 ve FS3 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği.....	204
Şekil 10. 132. 1650 °C de değişik sürelerde sinterlenen S4 ve FS4 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği.....	205
Şekil 10. 133. 1750 °C de değişik sürelerde sinterlenen S2 ve FS2 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği.....	205
Şekil 10. 134. 1750 °C de değişik sürelerde sinterlenen S3 ve FS3 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği.....	206
Şekil 10. 135. 1750 °C de değişik sürelerde sinterlenen S4 ve FS4 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği.....	206
Şekil 10. 136. M1 ve MF2 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesi sonucu elde edilen sertlik değerlerinin grafiksel gösterimi.....	209
Şekil 10. 137. M1 ve MF2 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesi sonucu elde edilen kırılma tokluğu değerlerinin grafiksel gösterimi.....	210
Şekil 10. 138. M3 ve MF4 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesi sonucu elde edilen sertlik değerlerinin grafiksel gösterimi.....	211
Şekil 10. 139. M3 ve MF4 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesi sonucu elde edilen kırılma tokluğu değerlerinin grafiksel gösterimi.....	211
Şekil 10. 140. Farklı oksit katkı oranlarına sahip M1 ve M3 numunelerinin 90dk süreyle sinterleme sonucu sıcaklığın fonksiyonu olarak sertlik değerlerinin değişimi.....	212
Şekil 10. 141. Farklı oksit + florür katkı oranlarına sahip MF2 ve MF4 numunelerinin 90dk süreyle sinterleme sonucu sıcaklığın fonksiyonu olarak sertlik değerlerinin değişimi.....	213

Şekil 10. 142. Farklı oksit katkı oranlarına sahip M1 ve M3 numunelerinin 90dk süreyle sinterleme sonucu sıcaklığın fonksiyonu olarak kırılma tokluğu değerlerinin değişimi.....	213
Şekil 10. 143. Farklı oksit + florür katkı oranlarına sahip MF1 ve MF3 numunelerinin 90dk süreyle sinterleme sonucu sıcaklığın fonksiyonu olarak kırılma tokluğu değerlerinin değişimi	214
Şekil 10. 144. M1, MF2, kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve relatif yoğunluk değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması	216
Şekil 10. 145. M3, MF4, kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve relatif yoğunluk değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması	216
Şekil 10. 146. M1, MF2, kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve % β dönüşümü değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması.....	217
Şekil 10. 147. M3, MF4, kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve % β dönüşümü değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması.....	217
Şekil 10. 148. M1, MF2, kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve relatif yoğunluk değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması	220
Şekil 10. 149. M3, MF4, kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve relatif yoğunluk değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması	220
Şekil 10. 150. M1, MF2, kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve % β dönüşümü değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması.....	221
Şekil 10. 151. M3, MF4, kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve % β dönüşümü değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması.....	221
Şekil 10. 152. M1, MF2, kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve relatif yoğunluk değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması	223

Şekil 10. 153. M3, MF4, kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve relatif yoğunluk değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması	224
Şekil 10. 154. M1, MF2, kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve % β dönüşümü değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması.....	224
Şekil 10. 155. M3, MF4, kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve % β dönüşümü değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması.....	225
Şekil 10. 156. M1, MF2, kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve relatif yoğunluk değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması	227
Şekil 10. 157. M3, MF4, kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve relatif yoğunluk değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması	227
Şekil 10. 158. M1, MF2, kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve % β dönüşümü değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması.....	228
Şekil 10. 159. M3, MF4, kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve % β dönüşümü değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması.....	228
Şekil 10. 160. a) Yüksek β dönüşüm oranına sahip (>%90 β) b) düşük dönüşüm oranına sahip (<%30) üretilen numunelerin kırılma davranışına örnek	230
Şekil 10. 161. (a) şekil 11 a) numunesinin kırık yüzey resmi (b) şekil 11 b) numunesinin kırık yüzey resmi	230
Şekil 11. 1. %5MgO + Si ₃ N ₄ kompaktının 1700°C’de 60dk a) %50 BN %45 Si ₃ N ₄ + %5 MgO paketleme tozu içinde b) sadece BN tozu içinde yapılan sinterleme sonucu elde edilen SEM resimleri	234
Şekil 11. 2. A, AF kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (0-120 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları.....	236
Şekil 11. 3. B, BF kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (0-120 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları.....	237

Şekil 11. 4. D, DF kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (0-120 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları.....	237
Şekil 11. 5. A, AF kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-120 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları.....	239
Şekil 11. 6. B, BF kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-120 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları.....	239
Şekil 11. 7. D, DF kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-120 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları.....	240
Şekil 11. 8. %3 Y ₂ O ₃ +%1 MgO katkılı z=1 değerlikli β-SiAlON kompozisyonunun 1750°C’de 90dk basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen numunenin parlatılmış yüzeyinin SEM resimleri	242
Şekil 11. 9. %3 Y ₂ O ₃ + %(1=) 1,55 MgF ₂ katkılı z=1 değerlikli β-SiAlON kompozisyonunun 1750°C’de 90dk basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen numunenin parlatılmış yüzeyinin SEM resimleri	242
Şekil 11. 10. %2 Y ₂ O ₃ +%1 MgO katkılı z=1 değerlikli β-SiAlON kompozisyonunun 1750°C’de 90dk basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen numunenin parlatılmış yüzeyinin SEM resimleri	243
Şekil 11. 11. %2 Y ₂ O ₃ + %(1=) 1,55MgF ₂ katkılı z=1 değerlikli β-SiAlON kompozisyonunun 1750°C’de 90dk basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen numunenin parlatılmış yüzeyinin SEM resimleri	243
Şekil 11. 12. %2 Y ₂ O ₃ +%0,5 MgO katkılı z=1 değerlikli β-SiAlON kompozisyonunun 1750°C’de 90dk basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen numunenin parlatılmış yüzeyinin SEM resimleri	244
Şekil 11. 13. %2 Y ₂ O ₃ + %(0,5=) 0,775MgF ₂ katkılı z=1 değerlikli β-SiAlON kompozisyonunun 1750°C’de 90dk basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen numunenin parlatılmış yüzeyinin SEM resimleri.....	244
Şekil 12. 1. Bir kesici takımında meydana gelen yan yüzey yanak aşınması(Ding et al., 2005).	249
Şekil 12. 2. Kesme işlemine etki eden faktörler (Sahin 2003).....	250
Şekil 12. 3. Takım ömrü – Kesme parametreleri ilişkisi(Gök,2006)	251
Şekil 12. 4. Yan yüzey yanak aşınması.	254
Şekil 12. 5. Krater aşınması (Nouari and Molinari, 2005).	254

Şekil 12. 6. Kesici takım üzerindeki aşınmaların şematik gösterimi, (a) Yanak ve çentik aşınması, (b) Krater aşınması, (c) Yığılma kenar (BUE) Talaş yığılması, (d) Küçük tanecik kopması, (e) Termal çatlaklar, (f) Uçun kırılması, (g) Plastik deformasyon (Gök, 2006).....	256
Şekil 12. 7. SiAlON kesici uç formları.....	257
Şekil 12. 8. Kesme performansı testleri için kullandığımız eş eksenli seramik kesici takımlar	258
Şekil 12. 9. Negatif açılı dış tornalama kateri.....	258
Şekil 12. 10. a) Seramik kesici takım bağlama aparatı b) Yüzey taşlama için kullanılan torna tezgâhı.....	259
Şekil 12. 11. Seramik kesici takım taşlamak için kullanılan elmas taşlama diski	260
Şekil 12. 12. AISI 4140 çeliğini Seramik kesici uç ile işlenmesi	262
Şekil 12. 13. AISI 4140 çeliğini değişik kesme ve ilerleme hızı ile 1 mm talaş derinliği verilerek işleyen MgF ₂ katkılı SiAlON kesici takımının talaş yüzeyinde meydana gelen krater aşınmaların görüntüsü (50X büyütmede)	264
Şekil 12. 14. AISI 4140 çeliğini değişik kesme ve ilerleme hızı ile 1 mm talaş derinliği verilerek işleyen MgF ₂ katkılı SiAlON kesici takımlarının serbest yüzeylerinde meydana gelen yanak aşınmaların görüntüsü (50X büyütmede).....	265
Şekil 12. 15. AISI 4140 çeliğini değişik kesme ve ilerleme hızı ile 1 mm talaş derinliği verilerek işleyen oksit katkılı SiAlON kesici takımının talaş yüzeyinde meydana gelen krater aşınmaların görüntüsü (50X büyütmede)	265
Şekil 12. 16. AISI 4140 çeliğini değişik kesme ve ilerleme hızı ile 1 mm talaş derinliği verilerek işleyen MgF ₂ katkılı SiAlON kesici takımlarının serbest yüzeylerinde meydana gelen yanak aşınmaların görüntüsü (50X büyütmede).....	266
Şekil 12. 17. MgF ₂ +Y ₂ O ₃ Katkılı β-SiAlON kesici uçlarının sertleştirilmiş 4140 çeliğini 0,11 mm ilerleme hızında ve değişik kesme hızlarında işleme sonucu yüzeylerinde meydana gelen ortalama aşınma miktarlarının grafiksel gösterimi.....	267
Şekil 12. 18. MgF ₂ +Y ₂ O ₃ katkılı β-SiAlON kesici uçlarının sertleştirilmiş 4140 çeliğini 0,16 mm ilerleme hızında ve değişik kesme hızlarında işleme sonucu yüzeylerinde meydana gelen ortalama aşınma miktarlarının grafiksel gösterimi.....	268
Şekil 12. 19. MgF ₂ +Y ₂ O ₃ Katkılı β-SiAlON kesici uçlarının sertleştirilmiş 4140 çeliğini 0,18 mm ilerleme hızında ve değişik kesme hızlarında işleme sonucu yüzeylerinde meydana gelen ortalama aşınma miktarlarının grafiksel gösterimi.....	269

Şekil 12. 20. MgO+Y ₂ O ₃ Katkılı β-SiAlON kesici uçlarının sertleştirilmiş 4140 çeliğini 0,11 mm ilerleme hızında ve değişik kesme hızlarında işleme sonucu yüzeylerinde meydana gelen ortalama aşınma miktarlarının grafiksel gösterimi.....	270
Şekil 12. 21. MgO+Y ₂ O ₃ Katkılı β-SiAlON kesici uçlarının sertleştirilmiş 4140 çeliğini 0,16 mm ilerleme hızında ve değişik kesme hızlarında işleme sonucu yüzeylerinde meydana gelen ortalama aşınma miktarlarının grafiksel gösterimi.....	271
Şekil 12. 22. MgO+Y ₂ O ₃ Katkılı β-SiAlON kesici uçlarının sertleştirilmiş 4140 çeliğini 0,18mm ilerleme hızında ve değişik kesme hızlarında işleme sonucu yüzeylerinde meydana gelen ortalama aşınma miktarlarının grafiksel gösterimi	272
Şekil 12. 23. Tizit Marka WC kesici takımları	276
Şekil 12. 24. Sertleştirilmiş AISI 4140 çeliğinin WC kesici takımlarıyla işlenmesi sonucu elde edilen yüzey pürüzlülüğü.....	277
Şekil 12. 25. Sertleştirilmiş AISI 4140 çeliğinin β-SiAlON kesici takımlarıyla işlenmesi sonucu elde edilen yüzey	278
Şekil 13. 1. SPS cihazının şematik gösterimi	280
Şekil 13. 2. Oksit katkıli kompozisyonun 1400°C’de 3dk SPSinterlenmesi	281
Şekil 13. 3. Florür katkıli kompozisyonun 1400°C’de 3dk SPS sinterlenmesi	282
Şekil 13. 4. Oksit katkıli kompozisyonun 1450°C’de 3dk SPS sinterlenmesi	282
Şekil 13. 5. Florür katkıli kompozisyonun 1450°C’de 3dk SPS sinterlenmesi	283
Şekil 13. 6. Oksit katkıli kompozisyonun 1400°C’de 3dk SPS sinterlenmesi	283
Şekil 13. 7. Florür katkıli kompozisyonun 1500°C’de 3dk SPS sinterlenmesi	284
Şekil 13. 8. Oksit katkıli kompozisyonun 1550°C’de 3dk SPS sinterlenmesi	284
Şekil 13. 9. Florür katkıli kompozisyonun 1550°C’de 3dk SPSinterlenmesi.....	285
Şekil 13. 10. Oksit katkıli kompozisyonun 1600°C’de 3dk SPS sinterlenmesi.....	285
Şekil 13. 11. Florür katkıli kompozisyonun 1600°C’de 3dk SP S sinterlenmesi	286
Şekil 13. 12. .Sinterlenmiş Si ₃ N ₄ seramiklerinin yoğunluklarının grafiksel gösterimi.....	288
Şekil 13. 13. Sinterlenmiş SiAlON seramiklerinin yoğunluklarının grafiksel gösterimi.....	289
Şekil 13. 14. S3 kompozisyonunun 1600°C’de 3 dakika süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	290
Şekil 13. 15. FS3 kompozisyonunun 1600°C’de 3 dakika süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	290

Şekil 13. 16. M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 + %3MgO] kompozisyonunun 1600°C’de3 dakika süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü	291
Şekil 13. 17. MF4 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 + %4,65 ağı. MgF2 (=%3MgO)] kompozisyonunun 1600°C’de 3 dakika süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	291
Şekil 13. 18. 1600 °C de 3 dk süreyle sinterlenmesi sonucu S3 kompozisyonlarının % β/α dönüşüm grafiği.....	292
Şekil 13. 19. 1600 °C de 3 dk süreyle sinterlenmesi sonucu MF4 kompozisyonlarının % β/α dönüşüm grafiği.....	293

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1. 1 α ve β - Si_3N_4 yapılarının kristalografik özellikleri (Grun, 1979).....	35
Tablo 1. 2. Si_3N_4 seramiklerinin sinterleme yöntemleri ile karşılaştırılması(Kurama, 2003)..	40
Tablo 2. 1. Silisyum Nitrür bazlı (SiAlON , Si_3N_4) Seramiklerinin Uygulama Alanları	49
Tablo 3. 1.%5 metal oksit ilavesiyle yoğunlaştırılmış silisyum nitrürler için sıvı faz oluşum sıcaklıkları (Hampshire,1985).....	56
Tablo 5. 1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler ve özellikleri	64
Tablo 5. 2. Y_2O_3 - MgO - SiO_2 Sistemi ile hazırlanan düşük ve yüksek katkı oranına sahip toz Kompozisyonları	66
Tablo 5. 3. MgO - SiO_2 Sistemi ile hazırlanan toz kompozisyonları.....	66
Tablo 5. 4. Si_3N_4 - Al_2O_3 - MgO Sistemi ile hazırlanan toz kompozisyonları	67
Tablo 5. 5. MgO - SiO_2 ikili sisteminden yararlanılarak hazırlanan $z=1$ değerlikli SiAlON toz kompozisyonlar	70
Tablo 5. 6. MgO - SiO_2 Sisteminin florür ilavesiyle modifiye edilmesi ile hazırlanan $z=1$ değerlikli SiAlON toz kompozisyonları	71
Tablo 5. 7. Y_2O_3 - MgO - SiO_2 üçlü sisteminden yararlanılarak hazırlanan $z=1$ değerlikli SiAlON toz kompozisyonları.....	72
Tablo 5. 8. Y_2O_3 - MgO - SiO_2 Sisteminin florür ilavesiyle modifiye edilmesi ile hazırlanan $z=1$ değerlikli SiAlON toz kompozisyonu	73
Tablo 5. 9. Si_3N_4 tozunu yoğunlaştırmak için hazırlanan $\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3$ katkılı toz kompozisyonları	74
Tablo 5. 10. Si_3N_4 tozunu yoğunlaştırmak için hazırlanan $\text{MgF}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ katkılı toz kompozisyonları	76
Tablo 5. 11. Y_2O_3 - MgO - SiO_2 üçlü sisteminden yararlanılarak hazırlanan $z=1$ değerlikli β - SiAlON toz kompozisyonları (% ağı.)	77
Tablo 5. 12. Y_2O_3 - MgO - SiO_2 Sisteminin florür ilavesiyle modifiye edilmesi ile hazırlanan $z=1$ değerlikli β - SiAlON toz kompozisyonu (% ağı.).....	77
Tablo 5. 13. İçerisinde sinterleme katkısı içeren toz yatak içerisinde Si_3N_4 toz kompaktının sinterlenmesi (Giachello, 1979)	79
Tablo 6. 1. Soğuk izostatik Presin (CIP) verimliliği üzerine zaman ve basıncın etkisi	88

Tablo 9. 1. Deney numunesi için tavsiye edilen açıklık boyutları ve ölçüler.....	102
Tablo 10. 1. Grafit fırında sinterlenen %3 MgO katkılı (O3) ve %4,65 MgF ₂ katkılı (O3F) SiAlON toz kompozisyonlarının sıcaklık ve zamana bağlı yoğunluk davranışları	106
Tablo 10. 2. Grafit fırında sinterlenen %5 MgO katkılı (OS) ve %7,75 MgF ₂ katkılı (OSF) SiAlON toz kompozisyonlarının sıcaklık ve zamana bağlı yoğunluk davranışları	108
Tablo 10. 3. M1, MF2, M3, MF4 kompozisyonlarının 1450°C’de farklı sürelerde (0-60dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.....	116
Tablo 10. 4. M1, MF2, M3, MF4 kompozisyonlarının 1450°C’de farklı sürelerde (90-150dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.....	116
Tablo 10. 5. M1, MF2, M3, MF4 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.....	118
Tablo 10. 6. M1, MF2, M3, MF4 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.....	118
Tablo 10. 7. M1, MF2, M3, MF4 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.....	119
Tablo 10. 8. M1, MF2, M3, MF4 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.....	119
Tablo 10. 9. M1, MF2, M3, MF4 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.....	121
Tablo 10. 10. M1, MF2, M3, MF4 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.....	121
Tablo 10. 11. M1, MF2, M3, MF4 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.....	122
Tablo 10. 12. M1, MF2, M3, MF4 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (90-120 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.....	122
Tablo 10. 13. M1, MF2, M3, MF4 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.....	124
Tablo 10. 14. M1, MF2, M3, MF4 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.....	124
Tablo 10. 15. M1, MF2, M3, MF4 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.....	125
Tablo 10. 16. M1, MF2, M3, MF4 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (90-120 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.....	125

Tablo 10. 17. S2, S3, S4, FS2, FS3, FS4 kompozisyonlarının 1450°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	129
Tablo 10. 18. S2, S3, S4, FS2, FS3, FS4 kompozisyonlarının 1450°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	130
Tablo 10. 19. S2, S3, S4, FS2, FS3, FS4 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde (0-60 dk).....	132
Tablo 10. 20. S2, S3, S4, FS2, FS3, FS4 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	132
Tablo 10. 21. S2, S3, S4, FS2, FS3, FS4 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	134
Tablo 10. 22. S2, S3, S4, FS2, FS3, FS4 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	135
Tablo 10. 23. S2, S3, S4, FS2, FS3, FS4 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	137
Tablo 10. 24. S2, S3, S4, FS2, FS3, FS4 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	137
Tablo 10. 25. S2, S3, S4, FS2, FS3, FS4 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	139
Tablo 10. 26. S2, S3, S4, FS2, FS3, FS4 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	140
Tablo 10. 27. S2, S3, S4, FS2, FS3, FS4 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	142
Tablo 10. 28. S2, S3, S4, FS2, FS3, FS4 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	142
Tablo 10. 29. S2, S3, S4, FS2, FS3, FS4 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	144
Tablo 10. 30. S2, S3, S4, FS2, FS3, FS4 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (90-120 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	145
Tablo 10. 31. M1 ve MF2 kompozisyonlarının 1450°C’de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları	192
Tablo 10. 32. M3 ve MF4 kompozisyonlarının 1450°C’de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları	193

Tablo 10. 33. M1 ve MF2 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları	193
Tablo 10. 34. M3 ve MF4 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları	193
Tablo 10. 35. M1 ve MF2 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları	193
Tablo 10. 36. M3 ve MF4 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları	194
Tablo 10. 37. M1 ve MF2 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları	194
Tablo 10. 38. M3 ve MF4 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları	194
Tablo 10. 39. M1 ve MF2 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları	194
Tablo 10. 40. M3 ve MF4 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları	195
Tablo 10. 41. M1 ve MF2 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları	196
Tablo 10. 42. M3 ve MF4 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları	196
Tablo 10. 43. M1 ve MF2 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları	197
Tablo 10. 44. M3 ve MF4 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları	198
Tablo 10. 45. 1450-1500 °C de değişik sürelerde basınçsız sinterlenen toz kompozisyonlarının %β dönüşüm oranları ve içerdiği fazlar.....	202
Tablo 10. 46. 1550–1600 °C de değişik sürelerde basınçsız sinterlenen toz kompozisyonlarının %β dönüşüm oranları ve içerdiği fazlar	202
Tablo 10. 47. 1650-1750 °C de değişik sürelerde basınçsız sinterlenen toz kompozisyonlarının %β dönüşüm oranları ve içerdiği fazlar.....	203
Tablo 10. 48. M1 ve MF2 numunelerinin farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen mikro sertlik ve kırılma tokluğu sonuçları.....	209

Tablo 10. 49. M3 ve MF4 numunelerinin farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen mikro sertlik ve kırılma tokluğu sonuçları.....	210
Tablo 10. 50. M1, MF2, kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti, relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri	214
Tablo 10. 51. M3, MF4 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti, relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri	215
Tablo 10. 52. M1, MF2, kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti,relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri	215
Tablo 10. 53. M3, MF4 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti,relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri	215
Tablo 10. 54. M1, MF2, kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti,relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri	218
Tablo 10. 55. M3, MF4 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti,relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri	218
Tablo 10. 56. M1, MF2, kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti,relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri	219
Tablo 10. 57. M3, MF4 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti,relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri	219
Tablo 10. 58. M1, MF2 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti,relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri	222
Tablo 10. 59. M3, MF4 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti,relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri	222

Tablo 10. 60. M1, MF2, kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti,relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri	222
Tablo 10. 61. M3, MF4 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti,relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri	222
Tablo 10. 62. M1, MF2, kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti, relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri	225
Tablo 10. 63. M3, MF4 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti, relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri	226
Tablo 10. 64. M1, MF2, kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti, relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri	226
Tablo 10. 65. M3, MF4 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti, relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri	226
Tablo 11. 1. Si ₃ N ₄ + MgO katkılı toz kompaktının farklı toz yatak kompozisyonlarında 1600°C’de 60dk basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen yoğunluklar	233
Tablo 11. 2. Si ₃ N ₄ + MgO katkılı toz kompaktının farklı toz yatak kompozisyonlarında 1650°C’de 60dk basınsız sinterlemeyle elde edilen yoğunluklar	233
Tablo 11. 3. A, B, D, AF, BF, DF kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	235
Tablo 11. 4. A, B, D, AF, BF, DF kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (90-120 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	236
Tablo 11. 5. A, B, D, AF, BF, DF kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	238
Tablo 11. 6. A, B, D, AF, BF, DF kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları	238
Tablo 12. 1. ISO kodlama sistemine göre uç tiplerinin gösterimi	258
Tablo 12. 2. AISI 4140 ıslah çeliği kimyasal bileşimleri	261

Tablo 12. 3. AISI 4140 ıslah çeliğinin ısıl işlem bilgileri	261
Tablo 12. 4. $MgF_2+Y_2O_3$ Katkılı β -SiAlON kesici uçlarının sertleştirilmiş 4140 çeliğini 0,11 mm ilerleme hızında ve değişik kesme hızlarında işleme sonucu serbest ve talaş yüzeylerinde meydana gelen ortalama aşınma miktarları	267
Tablo 12. 5. $MgF_2+Y_2O_3$ katkılı β -SiAlON kesici uçlarının sertleştirilmiş 4140 çeliğini 0,16 mm ilerleme hızında ve değişik kesme hızlarında işleme sonucu serbest ve talaş yüzeylerinde meydana gelen ortalama aşınma miktarları	267
Tablo 12. 6. $MgF_2+Y_2O_3$ katkılı β -SiAlON kesici uçlarının sertleştirilmiş 4140 çeliğini 0,18 mm ilerleme hızında ve değişik kesme hızlarında işleme sonucu serbest ve talaş yüzeylerinde meydana gelen ortalama aşınma miktarları	268
Tablo 12. 7. $MgO+Y_2O_3$ katkılı β -SiAlON kesici uçlarının sertleştirilmiş 4140 çeliğini 0,11 mm ilerleme hızında ve değişik kesme hızlarında işleme sonucu serbest ve talaş yüzeylerinde meydana gelen ortalama aşınma miktarları	269
Tablo 12. 8. $MgO+Y_2O_3$ katkılı β -SiAlON kesici uçlarının sertleştirilmiş 4140 çeliğini 0,16 mm ilerleme hızında ve değişik kesme hızlarında işleme sonucu serbest ve talaş yüzeylerinde meydana gelen ortalama aşınma miktarları	270
Tablo 12. 9. $MgO+Y_2O_3$ katkılı β -SiAlON kesici uçlarının sertleştirilmiş 4140 çeliğini 0,18 mm ilerleme hızında ve değişik kesme hızlarında işleme sonucu serbest ve talaş yüzeylerinde meydana gelen ortalama aşınma miktarları	271
Tablo 12. 10. β -SiAlON Kesici Takım kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (30-120 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.....	273
Tablo 12. 11. β -SiAlON Kesici Takım kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (30-120 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.....	273
Tablo 13. 1. Florür katkılı ve oksit katkılı sinterlenmiş Si_3N_4 seramiklerinin yoğunluk değerleri	287
Tablo 13. 2. Florür katkılı ve oksit katkılı sinterlenmiş SiAlON seramiklerinin yoğunluk değerleri	288

DÜŞÜK SICAKLIKTA SİNERLENEBİLEN β -SiAlON SERAMİKLERİNİN ÜRETİMİ

ÖZET

Bu çalışmada üretimi gerçekleştirilecek olan β -SiAlON (silisyum-alüminyum-oksi-nitrür), sinterlenebilen silisyum nitrür'ün bir türevidir. SiAlON'larda mukavemet, sertlik, yüksek sıcaklığa dayanıklılık, tokluk ve sinterlenebilme özelliklerini bir arada içerirler. Si_3N_4 güçlü kovalent bağ yapısına sahip olduğu için saf halde sinterlenmesi mümkün değildir. β -SiAlON'un sıvı faz sinterlemesi ile üretimi mümkündür. Bu yüzden, sinterlemeyi kolaylaştırıcı sıvı faz oluşturmak için oksit katkıları eklenir. β -SiAlON seramiklerinde sinteleme esnasında meydana gelen cam fazı, herhangi bir basınç uygulamadan yoğunlaşmayı sağlayabilmektedir.

Seramik üretiminde α - Si_3N_4 seramik tozlarının β -SiAlON seramiğine dönüşmesi ve yoğunlaşmanın artırılabilmesi için α - Si_3N_4 içerisine Al_2O_3 , AlN, MgO, Li_2O ve Y_2O_3 gibi ilave katkı tozları karıştırılır. Silisyum nitrür tanecikleri arasına giren bu katkı maddeleri sinterleme sırasında Kingery modelinde açıklandığı üzere 1700°C ve üzerinde ötektik reaksiyona girerek sıvı faz içerisinde çözünme-çökelme reaksiyonu ile hem α - Si_3N_4 'den β -SiAlON'a dönüşüm gerçekleşir hem de yoğunlaşma tamamlanır.

MgO, Si_3N_4 esaslı tozların sinterlenmesinde en önemli katkı maddelerinden birisidir. Bu çalışmada kompozisyona eklenen MgO yerine MgF_2 katkı maddesi kullanılarak sinterleme sıcaklığı 200 - 300°C aşağı çekilerek β -SiAlON seramiklerinin daha düşük sıcaklıklarda üretimi amaçlanmaktadır. Florür, güçlü bir silikat bağ kırıcı özelliğe sahip olduğundan camsı fazın oluşum sıcaklığını aşağı çekmektedir. Camlarda köprüleme yapmayan bir anyon olarak florür, oksijen iyonlarının arasında güçlü bir şebeke koparıcı olarak davranır. Böylece, tam yoğun β -SiAlON seramiğini düşük sıcaklıkta sinterleme gerçekleştirilebilir ve dolayısı ile enerji ve zaman tasarrufu sağlanabilir.

Projenin uygulama aşaması öncelikli olarak geniş bir literatür taramasının yapılması, toz karıştırma ve sıkıştırma ekipmanları hazırlanarak ham numuneler üretilmesi, ham

numunelerin atmosfer kontrollü fırında farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenerek β -SiAlON seramik üretiminin gerçekleştirilmesi, üretilen numunelerin SEM, XRD, EDS ve gözeneklilik gibi analizlerinin yapılması ve mekanik özelliklerinin incelenmesi, endüstriyel ürün tasarımı ve performans testleri yapılmasını kapsamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Si_3N_4 ; β -SiAlON; Sıvı Faz Sinterleme; Magnezyum Florür

FABRICATION OF LOW TEMPERATURE DENSIFIED β -SIALON CERAMICS

ABSTRACT

Silicon nitride ceramics have a good combination of mechanical and thermal properties. Si_3N_4 based SiAlON ceramics are obtained by respectively replacing silicon and nitrogen in Si_3N_4 by aluminium and oxygen. SiAlON ceramics offer advantages of easier fabrication compared with Si_3N_4 ceramics because of the lower viscosity and melting temperature of the liquid phase (LP) which facilitates easier densification at sintering temperatures. Another advantage is that the amount of intergranular phase can be reduced because the transient liquid phase can be absorbed into the matrix phase(s)

In order to obtain full density and transform α Si_3N_4 to β -sialon ceramics using oxide additives are added in to a Si_3N_4 . The LP occurs in between silicon nitride powders during high temperature sintering by using these additives. Solution-precipitation in the liquid phase according to Kingery model help either transformation of α silicon nitride to β -sialon or completing densification during the sintering. β -SiAlON transformation and densification method has been carried out since Jack 1970.

In this study, MgF_2 was added into composition instead of using MgO additive to reduce (200-300°C) sintering temperature for production of β -SiAlON ceramics. MgO is one of the well known sintering additives for Si_3N_4 powders. Fluorine as a non-bridging anion in glasses acts as a powerful network disrupter which oxygen ions. Thus, full dense β -SiAlON materials can be produced at lower temperature which means time and energy savings.

In context of the project, wide literature survey about Si_3N_4 ceramics, preparing of powder mixing unit, milling media and pressing equipments, producing early green samples products by manual pressing and CIP, sintering to produce β -SiAlON ceramic from prepared green samples at various temperatures and times in atmosphere controlled high temperature graphite furnace were carried out. Analysis of result products by XRD, SEM, EDS, investigation of porosity and mechanical tests were carried out. Industrial products were produced and examined their performance.

Keywords: Si_3N_4 ; β -SiAlON; Liquid Phase Sintering; Magnesium Fluoride

A) GİRİŞ

Teknolojinin gelişimiyle rekabet şartları da gittikçe zorlaşmakta yeni gelişmeleri gerektirmektedir. Seramikler son 100 yılda gittikçe artan bir önem kazanmakla birlikte son yıllarda üstün özelliklere sahip ileri teknoloji seramiklerinin önemi gittikçe daha iyi anlaşılmaktadır. Yüksek sıcaklık mukavemeti, üstün aşınma direnci, yüksek sertliği ve kırılma tokluğu özellikleri sebebiyle öne çıkan bir ileri teknoloji seramiği ise 1971'de Japonya'da Kamigaito ve Oyama tarafından ve 1972'de İngiltere'de Jack ve Milson tarafından keşfedilen SiAlON seramikleridir. İlk gelişen grup β -SiAlON seramikleri olup daha sonra ise teknolojik öneme sahip diğer bir SiAlON grubu olan yüksek sertliğe sahip α -SiAlON bulunmuştur. Fakat β yapısının α yapısına göre nispeten düşük sertliğe sahip olmasına rağmen üstün kırılma tokluğu sebebiyle tercih sebebi olmuştur. Son zamanda keşfedilen $\alpha + \beta$ yapısı ise iki yapının arasında özellikler sunmaktadır.

Silisyum nitrür kafes yapısı temelli olan SiAlON'lar güçlü kovalent bağları sebebiyle silisyum nitrürünkine benzer şekilde sıvı faz sinterleme metoduyla üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Fakat silisyum nitrürden farklı olarak basınçsız sintelemeye yüksek yoğunluklara daha kolay sinterlenmesiyle birlikte, silisyum nitrüre göre daha üstün özelliklere sahiptir. Silisyum nitrür bazlı seramikler alanında, oksitler daha nispeten düşük sıcaklıklarda sinterleme şartlarını sağlamak amacıyla sıklıkla kullanılır. Bu oksitler, Si_3N_4 başlangıç tozu, yüzey silikası ve oksit katkıların reaksiyonuyla bir sıvı faz oluşmasına sebep olur. Bu sıvı α -fazı silisyum nitrür tozlarının çözünmesini sağlayacak bir ortam sağlar. Bu α -fazı silisyum nitrür fazı yoğunlaşma prosesi boyunca β - fazı olarak yeniden çökecektir. Burada kullanılan sıvı fazın türü, viskozitesi, hacmi, oluşacak cam sisteminin ötektik sıcaklığı gibi özellikler malzemenin nihai özelliklerini, üretim prosesini etkileyecektir. Bu yüzden katkı kimyası, oksit nitrür fazın yapısının değiştirilmesi silisyum nitrür bazlı seramiklerin nihai özelliklerini, daha düşük sıcaklık sinterlenmesi dolayısıyla daha ekonomik üretim imkânı gibi üretim şartlarının geliştirilmesini önemli şekilde etkileyecektir.

B) GENEL BİLGİLER (LİTERATÜR)

1. SİLİSYUM NİTRÜR (Si₃N₄) SERAMİKLERİ

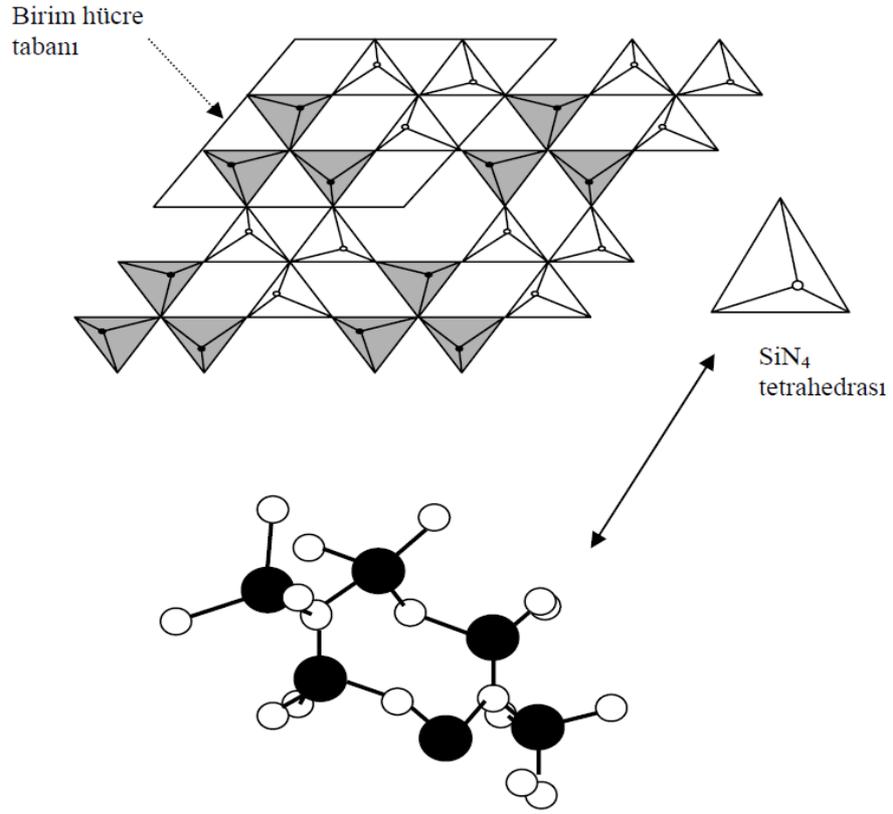
Silisyum nitrür, azot seramikleri içerisinde en yaygın kullanım alanı olan mühendislik malzemelerinden biridir. Yaklaşık 50 yıldır üzerinde yoğun çalışmalar yapılan bu malzemeyi mühendislik amaçlı uygulamalarda kullanılabilir kılan, mükemmel mekaniksel ve termal özelliklerdir. Si ve N atomları arasında kuvvetli kovalent bağ mevcuttur. Sert ortam şartlarına ve ağır yüklere karşı, metallerin ve polimerlerin kötü sonuç verdiği sıcaklıklarda dayanıklıdır. Silisyum nitrür seramiklerin yüksek sertlik, aşınma ve korozyon dirençleri onları kesici uç, öğütme bilyesi, yanma ve kaynak ağızlıkları gibi parçaların yapımında kullanılmaya yöneltmiştir(Akın, 2006).

Saf Si₃N₄ seramiklerinin sıvı faz sinterlenmesi ile çok büyük gelişmeler elde edilmiştir. Sinterleme sırasında birçok katkı maddesi sinterlemeyi kolaylaştırmak için (MgO, Y₂O₃, Al₂O₃ ve BeSiN₂) kullanılmaktadır (Lee, 1994).

1.1. Silisyum Nitrürün Yapısı

Silisyum nitrürün sinterlenmiş ve reaksiyon bağlı olmak üzere temelde iki formu mevcuttur. Ayrıca ince film şeklinde ve amorf formları da vardır. Her bir form kendine özgü üretim yöntemi, kompozisyon, yapı ve özellikler göstermektedir. Bu formlar temelde Si₃N₄'ün fiziksel ve kimyasal özelliklerini taşımaktadırlar.

Weiss ve Engelhand 1910 yılında Si₃N₄ yapısında Si ve N 3/4 stoikometrik oranında oluştuğunu belirlemişlerdir. Başlangıçta SiO₂'nin azot ile etkileşiminde SiN₂, Si₂N₂ve Si₃N₄ fazları gözlenmiştir. 1950'lerdeki x-ışınları analizlerinde, her ikisi de hegzagonal forma sahip α ve β şeklinde iki formu olduğu ortaya konmuştur. Genel olarak Si₃N₄ seramiklerinin yapısı Şekil 1.1'de verilmektedir. Buradan görüldüğü gibi yapı Si₃N₄ tetrahedralarından oluşmaktadır (Jack, 1982).



Şekil 1. 1 Silisyum nitrürün kristal yapısı (Kuşhan, 2000)

β - Si_3N_4 Yapısında c-ekseninde 300 pm'lik bir boşluk çapı oluşur. α - Si_3N_4 yapısında c-kayma yüzeyinde 140 pm çapında tünellerle bağlanmış büyük arayer atom boşlukları oluşur. X-ışınları çalışmaları α -fazının bağ uzunluğunun β 'ya göre daha değişken olduğunu ortaya koymuştur(JACK, 1982). Tablo 1.1 her iki formun özelliklerini ortaya koymaktadır.

Tablo 1. 1 α ve β - Si_3N_4 yapılarının kristalografik özellikleri (Grun, 1979)

Form	a (Å)	c (Å)	c/a	V(Å ³)	Yoğunluk (g/cm ³)
α - Si_3N_4	7,748	5,617	0,725	292	3,184
β - Si_3N_4	7,608	2,911	0,383	145,9	3,187

1.1.1. α - Si_3N_4 seramikleri

Genel formülü $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ şeklindedir. Düşük sıcaklık polimorfu olan bu faz 1400°C' ye kadar kararlı yapıdadır. Karakteristik (001) düzlemlerle heksagonal yapıya sahip, 3 boyutlu, köşeleri paylaşılmış ağ oluşturan Si_3N_4 tetrahedraları içerir. Si – N tabakları ABCDABCD..... şeklinde

bir dizilim gösterirler. β - Si_3N_4 ise ABAB..... şeklinde bir dizilim göstermektedir. Her iki polimorfda da ab tabakası aynı olmakla beraber, α - Si_3N_4 'deki fazlardan CD tabakasının varlığı, bu tabakanın AB tabakası üzerinde c – kayma düzleminde hareketi ile ilgilidir. α - Si_3N_4 'teki daha uzun dizilim nedeni ile bu polimorf daha sert bir yapıya sahiptir.(Akın, 2006).

1.1.2. β - Si_3N_4 seramikleri

Genel formülü Si_6N_8 şeklindedir. 1400°C ' ye kadar kararlı yapıda olan α - Si_3N_4 bu sıcaklığın üzerinde β - Si_3N_4 'e dönüşmektedir. β - Si_3N_4 , tüm sıcaklıklarda kararlı olan bir fazdır. Si ve N atomlarını içeren tabakalar yukarıda da belirlendiği gibi ABAB... şeklinde bir dizilim gösterirler.

Her ne kadar α - Si_3N_4 kristal yapısı, β - Si_3N_4 'e göre daha yüksek sertliğe sahip olsa da, β - Si_3N_4 mühendislik uygulamalarında daha fazla tercih edilmektedir. Çünkü bu form çubuksu mikroyapısı nedeni ile kendinden takviyelidir ki bu tokluk ve mukavemet açısından önemlidir.(Lee, 1994).

Yapılmış olan çalışmalarda farklı α / β oranına sahip Si_3N_4 başlangıç tozlarının kullanımı ile faz dönüşümü sonundaki β - Si_3N_4 tanelerinin ortalama en / boy oranlarının etkilenebildiği görülmüştür(Lange,1979).Yapılan sinterleme ilavelerinin, tane büyümesine etkileri de araştırılmıştır (Hampshire, 1983, Ziegler, 1987).

1.1.3. Silisyum Nitrürde $\alpha \rightarrow \beta$ Faz Dönüşümü

$\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümü silisyum nitrürde yeniden latis yapılanmasını gerektiren bir işlemdir. Bu tip bir işlem, taşınacak malzeme çözücü ile temas ettiğinde gerçekleşir. Kararsız haldeki malzeme çözünerek daha kararlı partiküller halinde çökler. Dönüşüm, silisyum nitrürün sıvı faz sinterlemesinde 1400°C üzerindeki sıcaklıklarda, α fazının metal-silisyum-oksinitrür sıvısı ile teması sonucunda görülmektedir. Termodinamik olarak bu reaksiyon Wild ve arkadaşları (1972) tarafından 1400°C için aşağıdaki şekilde açıklanmıştır(Wild, Grieveson, 1972).



1.2. Silisyum Nitrür Seramiklerin Sinterlenmesi

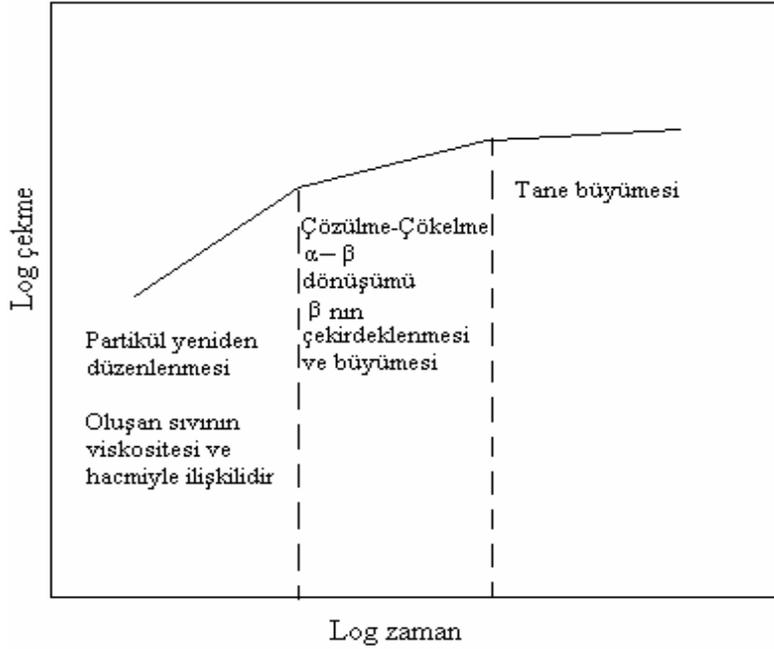
Silisyum nitrür güçlü kovalent bağı olması sebebiyle yüzeyden sinterlenmesi latis difüzyonu ve tane sınırı difüzyonu ile malzeme taşınımı gerçekleşmesi zordur. Silisyum nitrür güçlü kovalent bağı nedeniyle düşük difüzyon katsayısı demektir. Bu nedenle sinterleme başlaması için yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekmektedir. Sinterleme sıcaklığı difüzyon oluşacak kadar yükseldiğinde ise silisyum nitrürün yapısı bozunmaya başladığından iyi sonuçlar elde etmek için sıvı faz sinterlemesi ile sinterlenmektedir. Sıvı faz sinterlemesinde katılan sinterleme ilaveleri ile oluşan sıvı faz sinterleme sıcaklığını düşürerek sinterlenmeye katkıda bulunmaktadır. Silisyum nitrürün çeşitli sinterleme ilaveleri kullanılarak sıvı fazla sinterlenmesin deki temel amaç, difüzyon katsayısını çok düşük olmasından dolayı kütle taşınımının, bu sinterleme katkıları ve yüzey silikasından oluşan sıvı fazla gerçekleştirilmesine imkân tanımak ve böylece sinterleşmeyi sağlamaktır(Kuşhan, 2006).

1.3. Sıvı Faz Sinterlemesi

Silisyum nitrür seramikleri, ilk zamanlar çoğunlukla azot atmosferinde reaksiyon bağı sinterleme prosesi ile Si metali kullanılarak 1400°C'de üretilmiştir. Bu yöntemin avantajı, nitrürleme işleminde malzemenin çekmesinin az olması ve karmaşık şekillerin herhangi bir işleme tekniğine gerek kalmadan kabul edilebilir ölçülerde üretilmesidir. Ancak bu yöntemde malzeme sinterleme işlemi sonrası normal olarak % 20 (hacimce) kalıntı por içermektedir, bu da son ürünün mukavemetini düşürmektedir. Malzemede tane sınırı fazının az olmasından dolayı son ürün mekaniksel özelliklerini 1600°C'ye kadar koruyabilmektedir.

Tamamen yoğun bir malzeme eldesi, basınçsız sinterleme veya sıcak presleme yöntemlerinden biri ile MgO, CaO, Al₂O₃ ve/veya Y₂O₃ kullanılarak yapılmaktadır. Ancak, kullanılan katkı malzemesi taneler arası bir amorf camsı faz oluşturduğundan malzemenin yüksek sıcaklık özelliklerini kötüleştirmektedir (Matsudi, Masuda, 1994). Bu olumsuz etkiyi gidermek için yapılan işlem, taneler arası bu fazın bir ısıl işlem ile kristalleştirilerek malzemenin yüksek sıcaklık özelliklerinin iyileştirilmesidir(Lewis, Lumby, 1983),(Falk, Dunlop, 1987).

Sıvı faz sinterlemesinin altında yatan genel düşünce, yüzey silikasının ve akışkanlaştırıcı katkıların (özellikle metal oksitlerin) kullanımıyla sinterleme sıcaklığında kütle aktarımına ve Si₃N₄'ün yoğunlaşmasına izin veren oksinitrür sıvısının ilk olarak oluşturulmasıdır. Bu amaçla Kingery 1959 yılında yaptığı bir çalışmada sıvı faz sinterlemesinin üç aşama içerdiğini öne sürmüştür (Şekil 1.2.).



Şekil 1. 2. Si₃N₄ fazının sıvı faz sinterleme aşamaları. (Hampshire, Jack, 1981)

Birinci aşama: Parçaların düzenlenmesi

İkinci aşama: Çözünme ve çökme

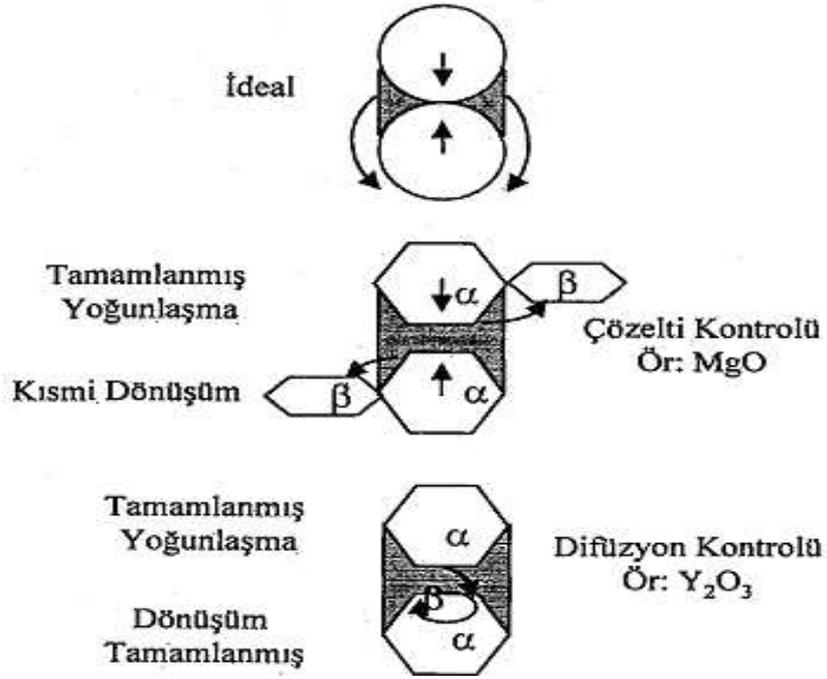
Son aşama: Tane büyümesi

Burada V₀ başlangıçta oluşan sıvı hacmi; Δv hacimsel değişimi; t, zaman; n, sinterleme mekanizmasını belirtmektedir.

$$\Delta v/v_0 \propto t^{1/n}$$

Burada prosesin hızını, sıvıdan çökme mekanizması kontrol ediyorsa n=3, hız sıvıya doğru difüzyon ile kontrol ediliyorsa n=5 olmaktadır α- Si₃N₄'den β- Si₃N₄'e dönüşüm bu aşamada meydana gelmektedir. Şekil 1.3'te şematik olarak sıvı faz sinterlemesinin ikinci aşaması görülmektedir. MgO ve Y₂O₃ ilaveleri için oksinitrür çözeltisinde α'nın çözünmesi, taneler arasındaki birleşme alanların meydana gelmektedir. MgO ilavesi yapıldığında hızlı malzeme

taşınımı, β fazının serbest yüzeylerde yeniden çökmesine ve dolayısıyla da tane merkezleri arasındaki mesafenin çekme ile azalmasına neden olur. Y_2O_3 kullanıldığında difüzyon hızı daha düşük olduğundan yavaş gerçekleşir ve önemli miktarda malzeme transferi olmadığından temas noktalarında β çökmesi meydana gelir ki dönüşüm pek fazla yoğunlaşma olmadan gerçekleşir (Wötting, 1983).



Şekil 1. 3. Si_3N_4 'ün sıvı faz sinterlemedeki çözünme-yeniden çökme aşamasının şematik gösterimi(Hampshire, Jack, 1981)

1.4. Silisyum Nitrür Sinterleme Metotları

Silisyum nitrür seramiklerinin, sıvı faz sinterlemesi ile yoğunlaştırılmasında değişik sinterleme yöntemleri kullanılmaktadır. Tablo 1.2'de görülen birkaç farklı yolla gerçekleştirilebilir.

Tablo 1. 2. Si₃N₄ seramiklerinin sinterleme yöntemleri ile karşılaştırılması(Kurama, 2003)

	Reaksiyon Bağlamalı (RBSN)	Sıcak presleme (HPSN)	Sinterleme (SSN)	Sıcak İzostatik Presleme (HIPSN)
Başlangıç Malzemesi	Si-tozu	Si ₃ N ₄ -tozu + katkı maddesi	Si ₃ N ₄ -tozu + katkı maddesi	Si ₃ N ₄ -tozu + katkı maddesi
Üretim basamakları	Kalıplama Nitrürleme ≤ 1420°C ≥72 saat	Sıcak presleme ≥ 1700°C ≥0,5 saat ≈ 30 MPa	Sinterleme ≥ 1750°C ≥1 saat P _{N₂} ≥ 0,1MPa GPS'te, P _{N₂} ≥ 30 MPa	HIP'de ≥ 1750°C ≥0,5 saat P _{Ar} ≥ 100MPa
Son Ürün	Sinterlendiği gibi	Son üründe işleme yapılmalı	Sinterlendiği gibi	Preslendiği gibi
Çekme (%)	0	≈10	≈15	≈15
Sinterleme sonrası işleme	Gerek yok	Gerek var	Az miktarda gerek var	Az miktarda gerek var
Porozite (%)	≥ %20	≈0	<%3	≈0
Kırılma Mukavemeti (MPa)	≈300 (T _{oda} -1400°C)	≥700°C (T _{oda} -1000°C)	≥700°C (T _{oda} -1000°C)	≥700°C (T _{oda} -1000°C)

1.4.1. Basıncsız Sinterleme (PS)

Bu metot, ucuz bir teknik olması, otomasyona uygunluğu ve kompleks parça üretimine imkan vermesi nedeniyle ilgi çekmektedir. Bu teknikte, toz karışımlarına sıkıştırma yoluyla, sinterleme öncesi istenen şekil verilir. Bu metodu da kendi içinde iki grupta toplamak mümkündür.

Ekonomik ve oldukça yaygın kullanım potansiyeli olan bir tekniktir. Bu yöntemle, yüksek basınç kullanmadan, yüksek yoğunluktaki malzemelerin üretilebilmesi için diğer sistemlere göre oldukça fazla miktarda katkı maddeleri kullanılmalıdır. Çünkü en yüksek sinterleme sıcaklığı Si₃N₄'ün bozunmasının başlayacağı, sıcaklıktır. Yoğunlaşma süreci sıcak

preslemeyle aynıdır. Basınç uygulandığında sinterleme için, yüksek yüzey alanına sahip toz kullanılması önemlidir.

Sinterleme sırasında "toz yatakları" olarak adlandırılan BN ve kendi kompozisyonuna benzer tozlarla ham numunenin parçanın etrafının sarılmasıyla buharlaşmanın azaltılmasının başarılabilirdiği kanıtlanmıştır. Böylece silisyum nitrür toz kompozisyonuna bitişik hızlı bir şekilde gaz dengesi oluşur. Böylece de buharlaşma minimize olur. Diğer bir yöntemde azot basıncını daha yüksek seviyelere (10MPa) arttırmaktır. Bu konuda Japonya da yapılan çalışmalar bu metotla ilgili önemli gelişmeler kaydedilmiştir. %97-99 teorik yoğunluk rutin olarak >1000MPa'ın üzerinde eğme mukavemetleri başarılmıştır.(Wötting, 1983)

Bu proje kapsamında yapılacak çalışmalarda basınçsız sinterleme metodunun yukarıda bahsedilen karmaşık parça üretimi, ekonomikli gibi temel avantajları sebebiyle basınçsız sinterleme metodu kullanılacaktır.

1.4.2. Gaz Basıçlı Sinterleme (GPS)

Si_3N_4 'ün bozunumunun, yüksek gaz basıncı uygulanarak önlenebileceği, ilk olarak 1976 yılında Mitomo tarafından, azot gazı kullanılarak gösterilmiştir (Mitomo,1976).

Bu teknikte, tane sınır difüzyonunun daha hızlı olduğu yüksek sıcaklıklarda sinterleme yapılabilir. Gazza tarafından yapılan çalışmada sinterlemenin ilk aşamasında düşük basınç (0.1 MPa) uygulanarak açık porozitelerin kapanmasına imkan verilmiş, ikinci basamakta ise gaz basıncı 2 MPa çıkartılıp yoğunlaşma sağlanmıştır.

1.4.3. Reaksiyon Bağlamalı Silisyum Nitrür(RBNS)

Reaksiyon bağlamalı silisyum nitrür (RBSN) üzerine 1950'den belli çalışmalar sürdürülmektedir. Bu metot genelde, izostatik preslenmiş, enjeksiyon kalıplanmış ve alçı dökümle şekillendirilmiş yaş peletlerin 1200-1450°C arasında azot gazı atmosferinde nitrürlenmesiyle üretilmektedir. Başlangıç malzemesi olarak silisyum tozu kullanılır.

1.4.4. Sıcak Presleme(HPNS)

Yüksek mukavemet ve yoğunluk elde etmek için uygulanan bir yöntemdir Silisyum nitrür tozu ve sinterlemeye yardımcı olacak oksit, bir grafit kalıp içinde, hem ısı hem de tek yönlü basınç uygulanarak şekillendirilir. 15-40 MPa arasında basınç uygulanır ve bir indüksiyon fırınında 1600-1800°C ye kadar ısıtılır. Kalıp ve piston bor nitrürle kaplanarak silisyum nitrürün bunlarla reaksiyonunu önler ve böylece sinterleme sonrası malzeme kalıptan kolayca çıkartılabilir. Sinterleme, yüzeyindeki silikat tabakası ile reaksiyona girerek sıvı fazı oluşturur. Yoğunlaşma sadece birkaç dakikada gerçekleşir presleme ise yaklaşık 1 saat devam eder.

1.4.5. Sıcak İzostatik Presleme(HIPSN)

Sıcak preslemeden tek farkı çok yönlü presleme olan bu teknik her ne kadar yüksek maliyet getirirse de yüksek yoğunluğa sahip kompleks parçaların üretilebilmesi açısından önemlidir. Toz peletlerin dışında, SSN ya da RBSN de bu yöntemle yoğunlaştırılabilir. Otoklava yerleştirilen numune inert olan argon ya da azot gazı kullanarak yüksek basınç ve sıcaklığa maruz bırakılır. Toz peletleri ve RBSN, büyük ve açık porlara sahip oldukları için, uygulanan gazın olumsuz etkilerini önlemek amacıyla numune önceden kapsülendir. Kontrollü olarak yapılan soğutma esnasında ise, cam kapsül kırılır ve kum püskürtülerek yüzey işlemi uygulanır. SSN'de ise açık porozite olmadığından kapsülleme yapılmaz. Burada amaç, mevcut olan kapalı porozitenin uzaklaştırılmasıdır (Hampshire, 1991).

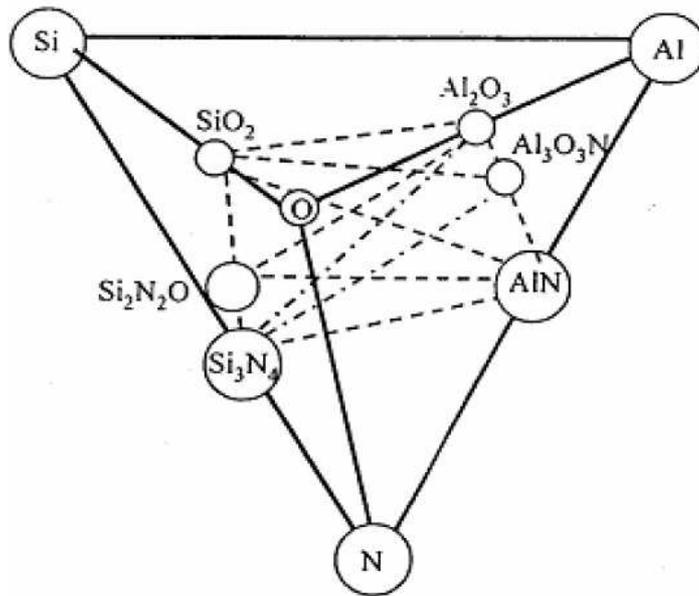
1.5.6. Spark Plazma Sinterleme (SPS)

SPS yeni hızlı sinterleme metodu olan SPS son on yılda bir çok araştırmacının büyük ilgisini çekmiştir. SPS sıcak preslemeye benzerdir. Çünkü sıcak preslemede toz iki grafit zımba arasındaki bir silindirik grafit kalıp içerisine yerleştirilerek yoğunlaştırılır. Halbuki SPS'deki ısıtma ne rezistans ne de indüksiyon değil Joule etkisiyledir. Böylece yüksek yoğunluktaki akım kalıp ve zımbalar (ve eğer iletken toz) sayesinde akar. Buda yüksek ısıtma ve soğutma hızına imkan sağlar. Bu esnada sinterleme süresi ve maksimum sıcaklıkta bekleme zamanı düşebilir. Bu yüzden, tane büyümesi hızlı soğutma ve daha kısa bekleme süresiyle sınırlanır. Daha kısa bekleme süresi de daha ince taneli bir mikro yapılı malzeme üretimine imkan sağlar (Omori, 2000)(Mamedov, 2002)(Zhang,2004).

2. SiAlON SERAMİKLERİ

SiAlON, silisyum nitrür üzerine kurulmuş geniş bir seramik alaşım sistemidir. Çok kristalli bünyeler basınçsız sinterleme tekniği ile üretilmiştir. SiAlON fazlarının çoğunluğu ortaya konmuş ve incelenmiştir. SiAlON fazları genel olarak: α -SiAlON β -SiAlON, AlN polytypoid fazlar. O'-SiAlON ve bunların dışında birçok polikristalin fazlar, çoğu silikatlar (alüminyum silikatlar) ve oksinitrürler olarak tanımlanabilir. SiAlON seramikler mükemmel yüksek sıcaklık, mekanik, ısı ve kimyasal özellikler sağladıklarından dolayı oldukça büyük ilgi alanı oluşturmuşlardır (Izhevskiy,2000) (Jack,1983).

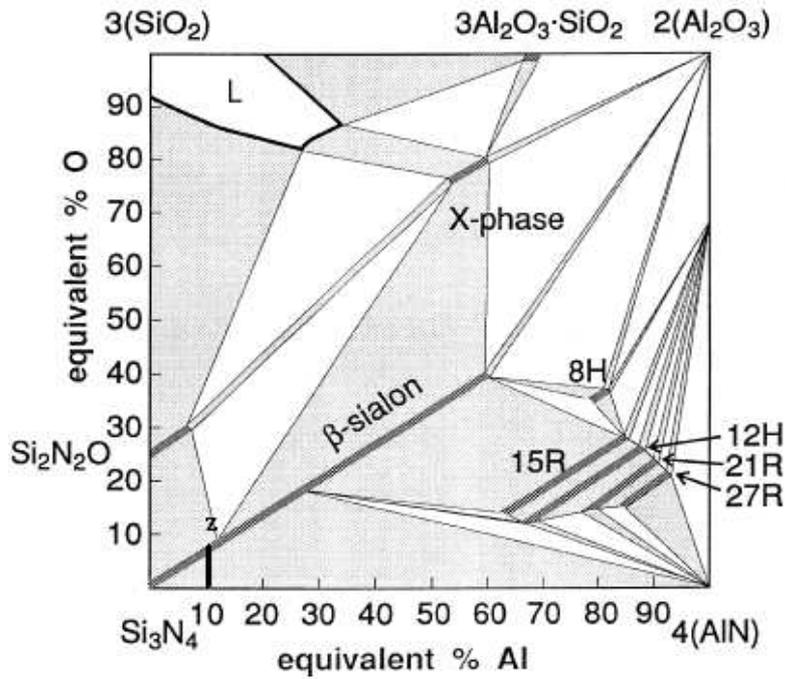
SiAlON seramikleri α ve β - Si_3N_4 üzerine kurulu α ve β -SiAlON olmak üzere iki temel formu içerir. α -SiAlON birim hücresi dört tane Si_3N_4 hücresini içerir ve Me-Si-Al-O-N faz diyagramında Si_3N_4 $4/3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{AlN})$ -MeN.3AlN iki boyutlu faz aralığında bulunur. Denge diyagramında α -SiAlON, Me iyonları ile stabilize olur. α -SiAlON'un homojenlik bölgesi $\text{Me}_x\text{Si}_{12-(pm+n)}\text{Al}_{(pm+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ formülü ile metal iyonu, $\text{Me}^{\text{p}+}$ yi içerir. Bu durumda iki değişim mekanizması gerçekleşir. Birincisi n (Si+N) ile n(Al+O) yer değiştirmesi ve ikincisi pm(Al^{3+}) ile pm(Si^{4+})'ün yer değişimidir. Şekil 2.1.'de Si-Al-O-N sistemini tetrahedral olarak göstermektedir. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi α -SiAlON faz bölgesi Y-Si-Al-O-N sistemi içinde bulunur. Bir başka açıdan iki boyutlu faz alanında $\text{Y}_x\text{Si}_3-(3x+n)\text{Al}_{(3x+n)}\text{O}_n\text{N}_{(y-n)}$ (burada $0.08 < x < 0.17$ ve $0.13 < n < 0.31$) bölgesinde α -SiAlON bulunur(Hampshire,1978 Jack,1976).



Şekil 2. 1. Si-Al-O-N sisteminin tetrahedral gösterimi(Jack,1976)

2.1. Si-Al-O-N Yapıları

SiAlON sistemleri mineral silikatların (SiO_4) tetrahedra yapısının bir türevi olan $(\text{Si,Al})(\text{O,N})$ tetrahedralarının birbiri üzerine inşasıyla kurulmuşlardır. Şekil 2.2'de gösterildiği üzere $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki M-Si-Al-O-N faz diyagramında eşdeğer miktar olarak alüminyum içeriği x-düzleminde (silisyumla dengede olarak) ve oksijen içeriği de y-düzleminde (azotla dengede) belirtilerek çizilmiştir.



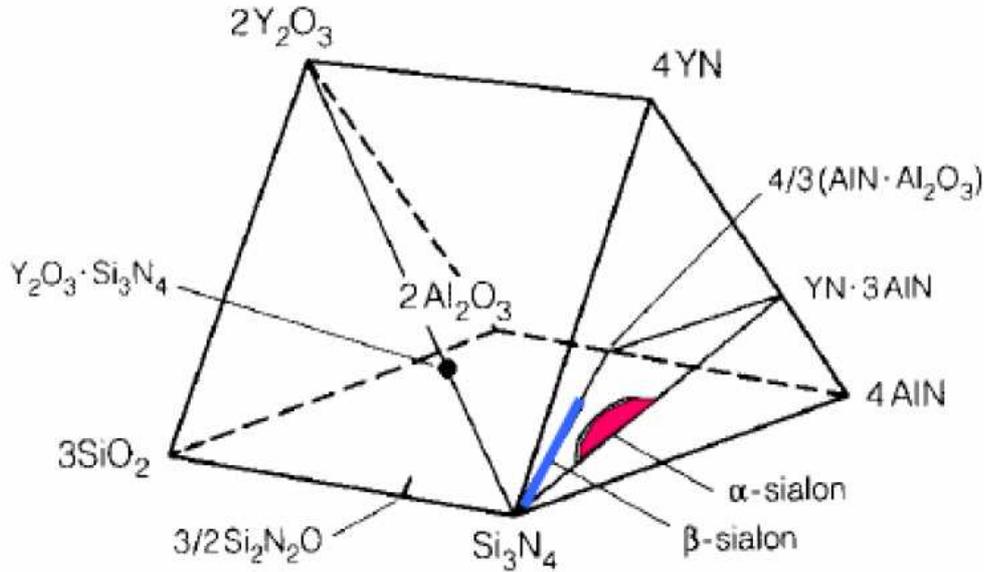
Şekil 2. 2. $1700\text{-}1730\text{ }^\circ\text{C}$ deki Si-Al-O-N faz diyagramı(Mandal,1992)

Şekil 2.2'de gösterildiği üzere $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki bu fazlardan, $\beta\text{-SiAlON}$ 'un oluşumu, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'deki silisyumun alüminyum atomuyla yer değiştirmesine bağlı olarak azotun da oksijen atomuyla yer değiştirmesiyle gerçekleşir. Bu işlem atomlar arası bağlarda kovalent ve iyonik bağların oranlarında değişikliklere yol açtığından dolayı malzemenin özelliklerinde değişikliklere izin verebilmektedir. Bu malzeme başarılı bir şekilde yaygın olarak kesici uçlarda kullanılmaktadır. Kaynak ve ekstrüzyon, ergimiş metali taşımak için pota, yatak malzemesi olarak ve aşındırıcı olarak kullanılması da diğer uygulamalarıdır. Silisyum oksiji

nitürden, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, Si ve N 'in ayrılıp Al ve O ile yer değiştirmesi oldukça sınırlıdır ama bu işlemin sonucunda basınçsız sinterlemeyle yoğunlaştırılan ürün olan β - SiAlON seramikleri (Genel formülü: $\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{1-x}\text{N}_{2-x}$ 'dir ve $0 < x < 0,2$ 'dir) oksitleyici atmosferlerde oldukça kullanışlıdır.

2.1.1. α -SiAlON Seramikler

α -SiAlON, α - Si_3N_4 birim hücresi üzerine kumlu bir katı çözeltilidir. Genel gösterimi M-Si-Al-O-N şeklindedir. Burada M: Mg, Li, Ca, Y, ve Ce 'dan Lu 'ya kadar diğer bütün nadir toprak elementlerini kapsamaktadır. α -SiAlON 'un birim hücresinde iki atomlar arası boşluk vardır, bu boşluklara ilave atomlar girebilmektedir. α -SiAlON'un oluşumunda iki türlü yerdeğiştirme mekanizması görölür. İlk yer değiştirme, β -SiAlON'a benzer olarak Si ve N atomları eşit miktarda Al ve O atomları ile yer değiştirmesidir. İkinci mekanizmada ise, $\text{pm}(\text{Si}^{+4})$ iyonu ile $\text{pm}(\text{Al}^{+3})$ iyonu yer değiştirir(Hampshire,1985).



Şekil 2. 3. Me-Si-Al-O-N sistemini gösteren Janecke prizması (Kuşhan, 2000)

Bu kısmı yer değiştirme sonucunda oluşan yük dengesizliği yapıya giren ve formölde M ile gösterilen katyon ile korunur. α -SiAlON'un genel formölü:



şeklindedir. Burada x, yapıya ne kadar metal atomunun girdiğini m ve n değerleri ise Si₃N₄ yapısında meydana gelen yer değişiminin miktarını belirtir. X değeri m değerinin katyonun valansına bölünmesi ile elde edilir(Kuşhan, 2000).

α-SiAlON'da sıvı faz sinterlemesi ile yoğunlaşır, ancak α-SiAlON'un basınçsız sinterlenmesi β-SiAlON'dan daha zordur, ve çoğu zaman sıcak presleme gerektirir. α-SiAlON'un oluşumu sırasında metal katyonları yapıya girdiğinden, sıvı faz miktarında azalma görülür. Bu durum yoğunlaşmanın zorluğunun bir sebebidir. Ayrıca bu özellik yüksek sıcaklık mekanik özellikleri açısından önemlidir, ancak çok fazla oranda katyon ilavesinde yüksek sıcaklık özellikleri oluşan sıvı fazdan dolayı kötü yönde etkilenir (Kuşhan, 2000).

2.1.2. β-SiAlON Seramikler

β-Si₃N₄ yapısında eşit miktarda Al-O ile Si-N yer değiştirmesi sonucu oluşan katı-katı çözeltiliye β-SiAlON denilmektedir. Bu yer değiştirme sonucu hegzagonal yapı oluşur ve birim hücre boyutu artar. Al ve O'un Si₃N₄'ün kristal yapısına girmesi ile kristal kafesi genişleyerek β-SiAlON yapısı oluşur. Başlangıçta, β-SiAlON'ların Si₃N₄'ten başlangıçta Al₂O₃'e kadar uzanan bir grup olduğu düşünülmüş fakat Lumby ve ark. Si₃N₄ ve Al₃O₃N₂ kompozisyonuna kadar bir grup içerdiğini ispatlamışlardır (Günay,1993).

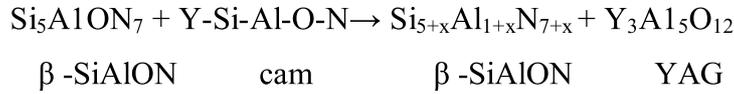
β-SiAlON'lar genel olarak $Si_{6-z}^{24-4z} Al_z^{3z} O_z^{2z} N_{8-z}^{24-4z}$ ($0 \leq z \leq 4.2$) formülü ile gösterilmektedirler. Bu formüllerde $z = 0$ olduğundan yapı Si₃N₄'dür. z değerinin artması ile katı çözeltilde daha fazla Al ve O bulunur ve latis genişler. Sonuçta yapının yoğunluğu düşer. Sinterlenmiş β-SiAlON'un mikroyapısına bakıldığında iki farklı yapı görülebilmektedir (Hayama,1997).

- β-SiAlON taneleri + camsı faz,
- β-SiAlON taneleri + kristalin YAG fazı.

Oluşan bu camsı faz yüksek sıcaklıkta (>1000° C) sürünme özelliklerinin kötüleşmesine neden olur. Yapıda kristal fazın bulunduğu durumda ise oda sıcaklığındaki mukavemet düşük olmasına rağmen halen bu mukavemeti koruyabilmektedir (Lewis,1983).

Ayrıca tüm katı-katı çözeltilerinde olduğu gibi, β -SiAlON'un buhar basıncı β -Si₃N₄'den daha düşüktür. Bu nedenle sistemde düşük sıcaklıklarda ergeyebilen camsı faz oluşturma eğilimleri β -SiAlON'a göre daha fazladır. Bu özellikle SiAlON seramikler için çok önemli bir avantaj sağlamaktadır (Lewis,1983).

β -SiAlON yapısında oluşan oksinitrür cam fazı uygulanan ısıtma işlemi ile kristalin hale dönüştürülmektedir. Camsı fazın kristalle sürmesi ile itriyum alüminyum garnet kristal (YAG) fazı oluşturulmaktadır. Oluşan camsı faz ve kristalin fazın oluşumu aşağıdaki şekilde verilmektedir (Ekstrom,1989).



2.1.3. α / β -SiAlON Kompozit Seramikler

α ve β -SiAlON seramiklerinin üstün özelliklerini birleştirmek amacıyla α/β - SiAlON kompozitleri geliştirilmiştir, α/β -SiAlON kompozitler α -SiAlON katı çözeltilisi ile β -SiAlON fazı arasındaki bütün kompozisyonlardan oluşan toz karışımının sinterlenmesi ile oluşur. β -SiAlON fazı $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_{8-z}$ $z \leq 0.8$ olduğunda oluşurken, α -SiAlON fazı ise $\text{M}_x\text{Si}_{12(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{(16-n)}$ ve $x \approx 0.35$ ve $n \leq 1.3$ değerlerinde daha kararlıdır, α/β -SiAlON yapısının oluşturulması camsı fazın miktarını azaltmaktadır. α/β -SiAlON kompozitlerin oluşumu α/β ve N/O oranına ve kararlılığı sağlayan katyona bağlıdır (Klemm,1998).

α/β -SiAlON kompozitler bileşenlerine göre daha kolay sinterlenirler. α/β -SiAlON kompozitlerin oluşumu için β -SiAlON oluşumundan daha yüksek sıcaklık gerekir. Uzamış β -SiAlON taneleri mukavemet ve kırılma tokluğunu artırırken α -SiAlON taneleri sertliği belirler. α/β -SiAlON seramiklerin yüksek sıcaklık mukavemetleri oldukça iyidir. α -SiAlON fazı sadece yüksek sıcaklıklarda kararlıdır ve düşük sıcaklıklarda β -SiAlON veya camsı fazlara dönüşür. Bu dönüşüm küçük yarıçaplı katyon ilavesi ile engellenir bu dönüşümün sonucunda elde edilen ürün mekanik özellikleri belirler (Klemm,1998).

2.2. SiAlON Malzemelerin Mekanik Özellikleri

2.2.1. Sertlik

Sertlik, ileri teknoloji seramikleri olan kesici uçlarda ve aşındırıcılarda malzeme seçiminde en önemli kriteri oluşturmaktadır. Sertlik plastik de formasyonla, yani sertlik cihazının ucunun malzeme üzerinde bıraktığı izin alanıyla ters orantılıdır. Bu da, uygulanan gerilime paralel bir dislokasyon hareketi direnci olmasından kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı, direnci ne kadar arttırsak, uca verilen yükten etkilenen hacmi o kadar azaltabiliriz ve sertliği arttırırız. Silisyum nitrür bazlı seramiklerin sertlikleri üretim teknikleriyle değişmektedir. CVD(Kimyasal buhar çöktürme) yöntemiyle hazırlanmış saf, yoğun β -Si₃N₄ malzemesinin ölçülen sertliği 100g yükte ve oda sıcaklığında 3000-4000 kg/mm²'dir (Niihara,1984).

2.2.2. Kırılma Tokluğu

Seramiklerin kırılması kararlı olmayan çatlak büyümesiyle meydana gelir. Poroziteler, büyük taneler, yüzey yarıkları gibi hataların varlığı bölgesel gerinim konsantrasyonlarına neden olur.

Düşük sıcaklıklarda Si₃N₄ bazlı seramikler kırılğan yapıya sahiptirler ve kırılmaya sebebiyet verecek hataların oluşturduğu çatlakların ilerlemesi çok hızlı olur. Çatlak ilerlemesine karşı göstermiş oldukları direnç malzemenin K_{1c}'dir. Bundan dolayı ilen teknoloji seramiklerinde yüksek kırılma tokluğu, bu seramiklerin kırılğan yapıları problemini aşmak için şarttır (Faber,1984).

2.2.3. Sürünme Direnci

Yüksek sıcaklıklarda zamana bağlı sürünme deformasyonu ve sürünme kopması malzemelerin uygulanan yüke karşı dayanımlarında en etkili faktörlerdendir. SiAlON seramiklerinin sürünmesi arada camsı fazın akışkanlığıyla kontrol edilir.

2.2.4. Oksidasyon

Si_3N_4 malzemeleri, kullanıldığı pek çok uygulamada, genellikle oksitleyici şartlarda, çok yüksek sıcaklıklara (kayma yüzeyleri de çok yüksek bölgesel sıcaklıklar doğurabilir) maruz kalma durumundadır. Si_3N_4 , oksidasyon açısından termodinamik olarak kararsızdır ancak bu, nitrür yüzeye oksijen taşınımının engelleyici oksit tabakasıyla oksidasyona karşı korumalıdır. Pasif oksidasyon ve daha fazla oksidasyon olmaksızın oksitleyici şartlar altında yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı olabilmesi bu nedenle yüzey oksit tabakasının kararlılığı ve sürekliliğine bağlıdır (Riley,2000).

2.3. Silisyum Nitrür Esaslı (Sialon, Si_3N_4) Seramiklerinin Kullanım Alanları

Silisyum nitrür (Si_3N_4), oksit dışı nitrür seramikler içerisinde yer alan üstün mekanik ve termo-mekanik özellikleri olan bir teknolojik seramik malzemedir. Sahip olduğu sertlik, aşınma direnci, düşük ısıl genleşme katsayısından dolayı mükemmel ısıl şok direnci gibi özelliklerinden dolayı özellikle yüksek sıcaklıklarda yüksek performans gerektiren uygulamalar için aranan bir malzeme konumundadır. Si_3N_4 esaslı seramikler demir dışı metaller tarafından kolayca ısıtılmazlar. Bu nedenle endüstride çok faydalı bir refrakter olarak alüminyum endüstrisinde, çeşitli tüplerin ve termokulp kılıflarının imalatında kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklardaki uygulamalar için demir çelik sektöründe belli alanlarda kullanılmaktadır. Alüminyum dökümünde, alüminyum ile temas eden yerlerde kullanılabilir (Arık,1996).

Si_3N_4 , son 20–25 yıldır üzerinde en fazla araştırma yapılan malzemelerden biridir. Tablo 2.1’de uygulama alanları görülmektedir.

Tablo 2. 1. Silisyum Nitrür bazlı (SiAlON , Si_3N_4) Seramiklerinin Uygulama Alanları

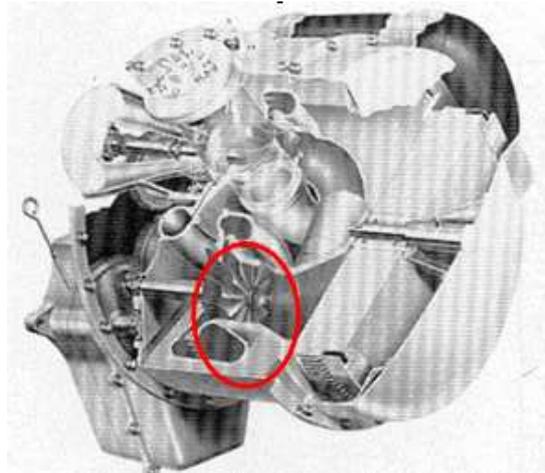
Motor Parçaları	Piston, Silindir astarı, Bujiler, Ateşleyiciler, Pervaneler, Vanalar
Aşınmaya ve Korozyona Dayanıklı Parçalar	Yataklar, Patlama memeleri, Nozullar, Kimyasal Sıvı Pompalama Parçaları
Metal İşleme Bileşenleri	Tel Çekme Hadde Makaraları, Çelik İşleme Parçaları, Metal Ergitme Kılavuzları
Aletler	Kesici Aletler Isı Kalkan Plakaları, Isı İzoleli Seramik Tuğlalar.

2.3.1. Gaz Türbinleri

Son zamanlarda, seramikler, metallerin verimli şekilde kullanılmadığı yüksek sürtünme, korozif artanlar, yüksek sıcaklıklar, elektrik izolasyonu gibi özel alanları içeren uygulamalar sınırlıydı. Bununla birlikte son zamanlarda yapılan gelişmeler ham malzemelerin safiyetindeki ve toz preslerindeki daha önce uygun olmayan alanlarda silisyum nitrür gibi seramiklerin kullanımına imkan olmuştur. Gaz türbinlerindeki araştırmanın temel vurguları silisyum nitrürün otomobillerde kullanımına yönlendirilmiştir.

2.3.2. Dizel Motorlar

Piston motorlarında silisyum nitrürün kullanımı uzun zamandır düşünülmese de nispeten son zamanlara doğru geliştirilmiştir. Silisyum nitrür seramiklerinin piston başları, valfler, silindirler sıcak pleytler, piston motorlardaki manifoldlarda kullanım ihtiyacı gaz türbinlerinde kullanım durumunda daha az zorunlu olmakla birlikte sunduğu avantajlar sebebiyle tercih edilebilme potansiyeline sahiptir. Şekil 2.4'te SiAlON Seramiğinden yapılmış turbo motor pervanesi görülmektedir.



Şekil 2. 4. SiAlON Seramiğinden yapılmış turbo motor pervanesi

2.3.3. Rulmanlar ve Contalar

Metal rulmanların kontrol edilmesi zor problemlerinden biri sıcaklığın artışıyla sertlik düşüştür. Rulmanların kabul edilebilir sertlik alt sınırı 55 HRC (595HV) (Bisson,1964). Geleneksel rulman çelikler (SAE 52100 gibi) 240C'deki bu gereksinimi karşılamakta başarısızdır. Takım çelikleri ve Ni/ Co/ Cr süper alaşımlar 540C'ye kadar kullanılabilir. Diğer önemli problem ise ani bölgesel ergime, oksidasyon, uygun yağlayıcı eksikliğidir. Önceden seramik malzemeler, kırılabilirlikleri sebebiyle rulman alanında küçük uygulama alanına sahiptir(Gugel,1974).Günümüzde ise birçok önemli avantajlarından dolayı kullanım alanı yaygınlaşmaya başlamıştır. Şekil 2.5'de çeşitli rulmanlar, contalar ve aşındırıcı bilyeler görülmektedir.



Çeşitli rulmanlar ve contalar



Seramik Bilyeler

Şekil 2. 5. SiAlON Seramiklerinden yapılmış çeşitli rulmanlar ve aşındırıcı bilyeler

2.3.4. Talaşlı İşleme Takımları

Kesici takım malzemelerinin gelişimi 80'lerde oldukça hızla olmuştur. Bunun temel sebebi metal kesme teknolojilerindeki gereksinimlerin artışı, proses ve malzemedeki gelişmelerdir(Harkins,1982). İşleme makinelerindeki daha yüksek mil ve tabla hızları ve bilgisayar kontrolü sıklıkla özel kesme hızları ve takım malzemeleri ihtiyacını doğurur. Birçok seramik ve seramik temelli takım malzemeleri vardır (Burden,1982). β -SiAlON, silisyum nitür, tungsten karbür, titanyum karbür, alümina, alümina - titanyum karbür en kullanılan takımlardan bazılarıdır.

2.3.5. Silisyum Nitrür İşleme Takımlarını Kullanmanın Avantajları

- Yüksek kesme hızları ve bunun sonucunda kısalan işleme süreleri
- Yüksek talaş kaldırma oranları
- Daha uzun takım ömrü
- Yüksek sıcaklıklarda mukavemetini koruması
- Kimyasal inertliği
- Daha yüksek aşınma direnci oranlarından kaynaklanan gelişmiş boyut kontrolü
- Daha hassas yüzey işleme kabiliyeti
- Isıl işleme sertleştirilmiş malzemeleri işleme kabiliyeti

Silisyum nitrür bazlı seramikler, yüksek sertlik kimyasal inertlik ve termal ve mekanik şok direnci sebebiyle uygulanabilir bir işleme malzemesidir. Bu özelliklerden ötürü silisyum nitrür ve β -SiAlON kesici takımlar başarıyla pazarlanmaktadır. Sıcak preslenmiş silisyum nitrür, yaklaşık 1200°C'ye kadar mukavemetini önemli bir şekilde kaybetmez (Messier,1981). Şekil 2.6'da çok sayıda kesici takım malzemesi ve metallerin nispi verimlilikleri gösterilmektedir. Bu şekilde görüldüğü gibi elmas ve tungsten karbürün yaklaşık 700°C uygulama sıcaklığı sınırı vardır. Kübük bor nitrür ise 1000°C'ye kadar verimlidir. Bu şekilde gösterilememesine rağmen alümina ve alümina-titanyum karbürde kübük bor nitrüre yakın sıcaklık sınırlamalarına sahiptir. Fakat bu malzemelerin kübük bor nitrürden farklı olarak zayıf termal ve mekanik şok dirençleri olduğu bilinmektedir. Üstelik alümina bazlı takımlar reaktif metallerin işlenmesinde tavsiye edilmezler (Burden,1982).



Sialon - SX5 Grade



SX9 Sialon Grade

Şekil 2. 6. Havaçılık malzemelerinin artan aşınma direnciyle yüksek hızlı işlenmesi için yeni bir SiAlON sınıfı olan SX5 ve SX9

2.3.6. Refrakterler

Silisyum nitrür, birkaç özelliğinden dolayı önemli bir potansiyel refrakter malzemedir. Bu özellikler:

- Yüksek çözünürlük sıcaklığı
- İyi oksidasyon direnci(yüzeyde silikanın oluşturduğu pasif tabaka sebebiyle)
- Mükemmel termal şok direnci ($\Delta T_c=1000^\circ\text{C}$; $\alpha= 3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) (Anzai,1977 Katz,1980); dır.

TYK firması üretimi termokopul kılıfları yüksek sıcaklık uygulamalarının tümünde mevcut kullanılmakta olan grafit esaslı kılıflara göre çok daha yüksek performans göstermekte ve kararlı yapıları sayesinde doğru ölçümler yapılmasını sağlamaktadırlar. (Şekil 2.7). SiAlON, granür yapılı, geçirgen olmayan teknik mühendislik malzemeleridir ve Si_3N_4 ve Al_2O_3 'ün özel bir birleşiminden oluşur. SiAlON, demir dışı ergimiş metalle de mükemmel temas özelliğine sahiptir. Yüksek termal şok direnci ve fiziksel mukavemeti ile alüminyum ve benzeri demir dışı metaller tarafından ıslatılmaz ya da aşındırılmaz.



(a) S-tipi(düz) termokuple kılıfı



(b) L-tipi(sağa açılı) termokuple kılıfı

Şekil 2. 7. Alüminyum endüstrisinde refrakter malzeme olarak çeşitli tüplerin ve termokupların kılıf malzemesi olarak SiAlON kullanılmıştır

3. SİLİSYUM NİTRÜR BAZLI (SiAlON, Si_3N_4) SERAMİKLERİN SİNERLENMESİNDE KATKI MADDELERİNİN ROLÜ

Silisyum nitrür güçlü kovalent bağlı olması sebebiyle yüzeyden sinterlenmesi latis difüzyonu ve tane sınırı difüzyonu ile malzeme taşınımı gerçekleşmesi zordur. Silisyum nitrür güçlü kovalent bağlı nedeniyle düşük difüzyon katsayısı demektir. Bu nedenle sinterleme başlaması için yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekmektedir. Sinterleme sıcaklığı difüzyon oluşacak kadar yükseldiğinde ise silisyum nitrürün yapısı bozunmaya başladığından iyi sonuçlar elde

etmek için sıvı faz sinterlemesi ile sinterlenmektedir. Sıvı faz sinterlemesinde katılan sinterleme ilaveleri ile oluşan sıvı faz sinterleme sıcaklığını düşürerek sinterlenmeye katkıda bulunmaktadır.

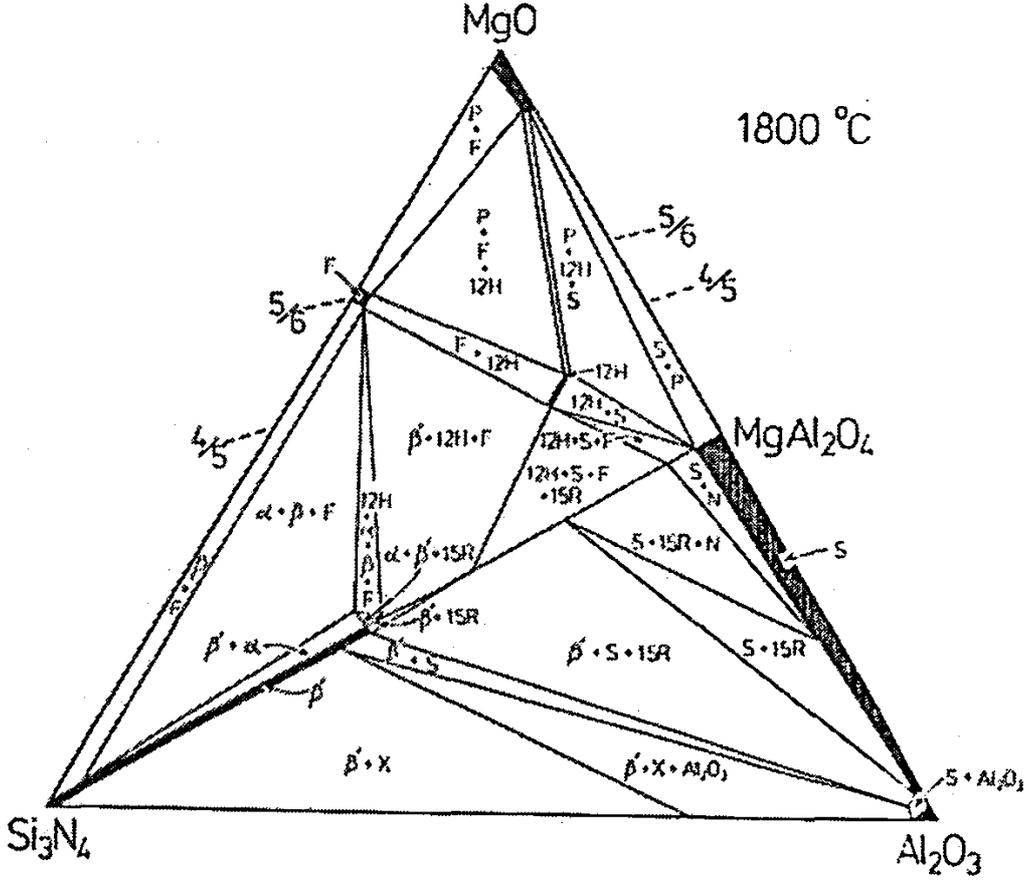
Silisyum nitrürün çeşitli sinterleme ilaveleri kullanılarak sıvı fazla sinterlenmesinin deki temel amaç, difüzyon katsayısını çok düşük olmasından dolayı kütle taşınımının, bu sinterleme katkıları ve yüzey silikasıyla oluşan sıvı fazla gerçekleştirilmesine imkân tanımak ve böylece sinterlenmeyi sağlamaktır (Kuşhan,2006).

3.1. Metal oksit katkılı SiAlON sistemleri

SiAlON seramiklerde Al_2O_3 'ün yanı sıra metal oksitlerin de sinterleme katkı maddesi olarak ilavesi beş bileşenli bir sistemi ortaya koymuştur. Bu sistemin gösterildiği faz diyagramı Janecke prizması olarak tanımlanmaktadır. Şekil 2.3'de verilen Janecke prizması, Y-SiAlON sisteminde şematik olarak α - ve β -SiAlON fazlarını göstermektedir. Bu sistemde kullanılan sinterleme katkı maddeleri genel olarak; Yb_2O_3 , Y_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Dy_2O_3 , Gd_2O_3 , Er_2O_3 , MgO , Li_2O , BeO , CaO , BaO , Sc_2O_3 , $SrCO_3$, La_2O_3 kullanılır. Bunların arasından en yüksek refrakterlik özelliği gösteren camsı fazı oluşturan katkı maddeleri Y_2O_3 veya La_2O_3 olarak bulunmuştur. Ayrıca, hem diğerlerine göre daha ucuz olması hem de iyi mekanik özelliklere sahip SiAlON oluşumunu arttırması nedeniyle Nd_2O_3 veya CeO_2 daha çok kullanımı arttırılmaya çalışılan oksit grubudur (Kurama,2003).

3.1.1. Mg-Si-Al-O-N sistemi

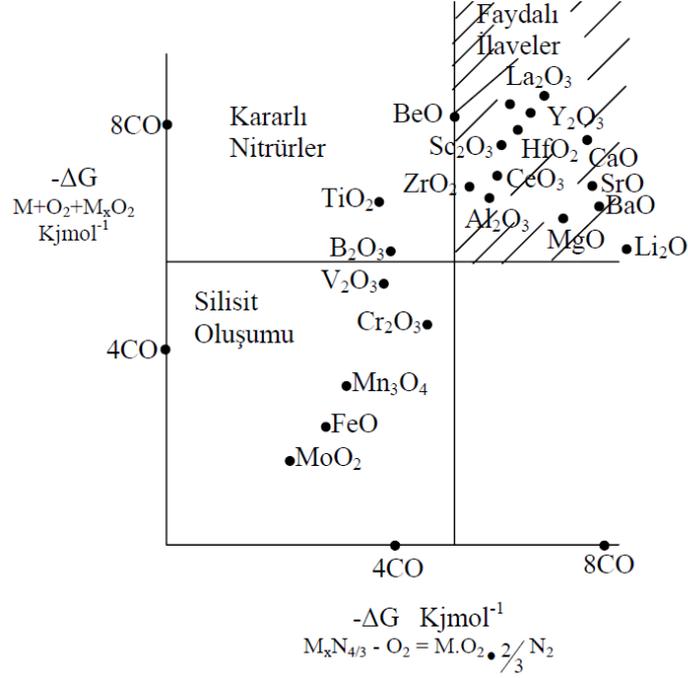
İlk çalışmalar, magnezyum spinel, $MgAl_2O_4$, ve ya eşit mol oranlarında MgO ve Al_2O_3 'ün Si_3N_4 ile reaksiyonu sonucunda M/X oranı 3/4 olan β -Mg-SiAlON'un oluşturduğunu göstermiştir. Ancak, daha sonraki çalışmalar ışığında bu sonuçlar tekrar gözden geçirilmiştir. Örneğin, daha önceleri "Y" ve "Q" olarak tanımlanan fazların 15R ve 12H politipleri olduğu bulunmuştur. Şekil 2.3' te görülen Janecke prizmasında Y_2O_3 yerine katkı maddesi olarak MgO konulduğunda oluşacak faz diyagramının üç bileşenli $MgO-Si_3N_4-Al_2O_3$ bölümü Şekil 3.1'de verilmektedir. Faz diyagramında $Si_3N_4-MgAl_2O_4$ çizgisi üzerinde oluşan β -SiAlON fazının yanı sıra, α -SiAlON, X, 12H, 15R ve azot spinel fazları da görülmektedir (Hendry,1975).



Şekil 3. 1. 1800 C Mg-Si-Al-O-N sisteminin MgO-Si₃N₄-Al₂O₃ görüntüsü (Jack,1976)

3.1.2. Y-Si-Al-O-N sistemi

Si₃N₄'ün MgO katkısı ile sıcak preslenmesinde tane sınırlarında oluşan magnezyum silisyum oksinitrür camının ergime sıcaklığına bağlı olarak yüksek sıcaklıkta mukavemet ve sürünme direnci kötüleşmektedir, (Gazza,1973) magnezyum yerine itriyum kullanarak daha refrakter bir tane sınır fazının oluşacağını göstermiştir. Y₂O₃-SiO₂ sisteminde minimum sıvı sıcaklığı 1660°C'dir. % 5'e kadar Y₂O₃ ilavesi ile itriyum silikatlar oluşurken, % 15 Y₂O₃ ilavesi ile Si₃N₄'ün yüzeyindeki tüm SiO₂ reaksiyona sokularak yüksek sıcaklık mukavemeti geliştirilmiştir. Tek başına Y₂O₃'ün katkı maddesi olarak kullanıldığı çalışmalar Newcastle grubu tarafından yapılarak Y-Si-O-N ve Y-SiAlON sistemleri hakkında geniş bilgi elde edilmiştir (Mitomo,1976).Tamamen yoğun bir malzeme eldesi, basınçsız sinterleme veya sıcak presleme yöntemlerinden biri ile MgO, CaO, Ln₂O₃, Ga₂O₃, BeO Al₂O₃ ve Y₂O₃ kullanılarak yapılmaktadır (Şekil 3.2).



Şekil 3. 2. Silisyum Nitrür Bazlı seramiklerde Kullanılabilecek katkı maddeleri (Harkins,1982)

Hampshire ve ark. 1985 yılında, metal katyonların viskoziteye etkilerini %28 eşdeğer M (M=Mg,Ca,Y,Nd). %56 eşdeğer Si. %16 eşdeğer Al. %82 eşdeğer N kompozisyonuna sahip cam kullanarak ortaya çıkarmışlardır Tablo 3.1’de %5 metal oksit ilavesiyle yoğunlaştırılmış silisyum nitrürler için sıvı faz oluşum sıcaklıkları verilmiştir (Hampshire,1981).

Tablo 3. 1.%5 metal oksit ilavesiyle yoğunlaştırılmış silisyum nitrürler için sıvı faz oluşum sıcaklıkları (Hampshire,1985)

İlave Oksitler	Sıvı Oluşum Sıcaklığı (°C)
Li ₂ O	1050
MgO	1390
CaO	1485
La ₂ O ₃	1480
CeO ₂	1470
Nd ₂ O ₃	1460
Sm ₂ O ₃	1370
Gd ₂ O ₃	1510
Dy ₂ O ₃	1500
Y ₂ O ₃	1500
Yb ₂ O ₃	1460

3.2. Yeni Bir Katkı Malzemesi Olarak Florürün Silisyum Nitrür Bazlı Seramiklerin Sinterlenmesine Etkisi

Silisyum nitrürün sinterlenmesinde en çok kullanılan katkıları Al_2O_3 , MgO , Y_2O_3 , CaO gibi oksitlerdir. Bununla birlikte yakın zamanda çalışmaya başlanan katkı olarak florlu bileşiklerin kullanılmasının da $\beta-Si_3N_4$ 'de de sinterlemeyi kolaylaştırıcı, ve sinterleme sıcaklığını aşağı çekici bir etki yapacağı düşünülmektedir. Literatürde bu tezi destekleyen bazı çalışmalar görülmüştür. Hanifi ve ark. yaptığı çalışmada oksinitrür yapısına florür katkısı yapıldığında florürün ergime noktasını düşürdüğü ve azotun oluşan sıvı faz içerisindeki çözünürlüğünü de arttırdığı rapor edilmiştir. Ayrıca florürün alümino silikat yapı içerisinde hem Al'a hem de Si'a bağlanabildiği ayrıca oksijeninde yerini alabildiği ve böylece şebeke yapısının kararlılığını düşürdüğü belirtilmiştir (Hanifi, 2007).

Oksinitrür camlar silikat sistemlerinde oluşmakta olup $1600^\circ C$ 'nin altında sıvıdır ve silisyum nitrür ayrışma olmaksızın çözünebilir. Bağlar arası bağlantı yoğunluğunun artışı sebebiyle nitrojen bu camların geçiş sıcaklığını, sertliği, elastik modülü ve kırılma tokluğunu artırırken termal genleşme katsayısını azaltır. Aynı zamanda nitrojen ergime sıcaklığını aşağı çekerken eriyiğin viskozitesini artırır.

Bu camlarda alüminyumun rolü cam oluşum kompozisyon aralığını genişletici, ergime sıcaklığını düşürücü, nitrojen çözünürlüğünü artırıcı olarak bilinir. Bununla birlikte yalnızca birkaç atomik yüzde miktarında faz ayrışmasını sınırladığı gözlenmiştir. Ca ilavesiyle birlikte viskosite yeterli miktarda düşer öyle ki silisyum nitrür veya diğer nitrür kaynakları ayrışma olmaksızın çözünebilir (Hanifi, 2007).

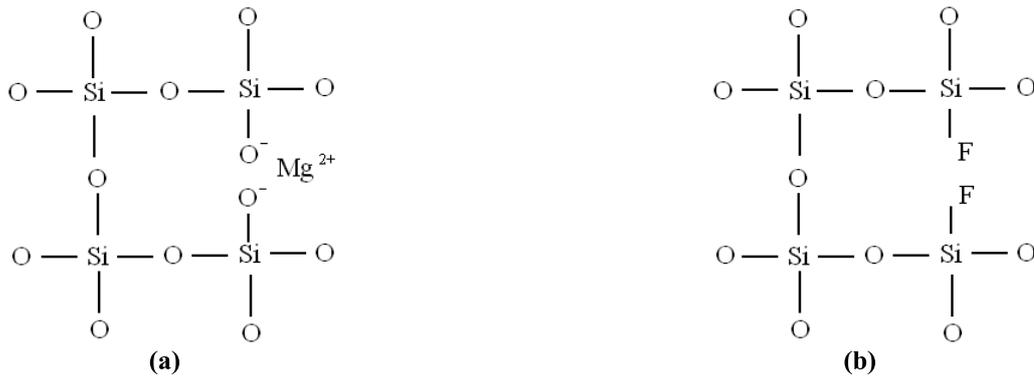
Stuart ve ark. florür içeren oksinitrür ilavesiyle oluşan oksifloronitrür sıvısının içerisinde silisyum nitrürün ayrışma olmaksızın çözünebildiği kaydedilmiştir. Florürün oksinitrür yapısına girdiğinde hem Al hem de Si bağlanarak oksijenin yerine geçerek bağ koparıcı bir etki gösterdiği böylece daha kararsız olan bu yapının daha düşük sıcaklıkta eriyebildiği belirtilmiştir (Stuart, 2007).

Konuyla ilgili yapılan bir çalışmada Si_3N_4 , SiO_2 , Al_2O_3 , AlN , or Y_2O_3 tozları ve florür kaynağı olarak AlF_3 ve topaz ($Al_2SiO_4(F,OH)_2$)'ın kullanılarak SiAlON'un $1500-1800^\circ C$ 'de

sıcak izostatik preste sinterlemesi çalışılmıştır. HİP(sıcak izostatik pres) cihazında basınç ve sıcaklık şartlarında yapılan sinterleme sonucunda bu sıcaklık değerlerinde çok az miktarda müllitle birlikte β -SiAlON elde edilebilmiştir. Bununla birlikte Florün SiAlON'un yapısına değil camsı fazın içine girdiğini ve Florür katkısının çubuksu yapıya sahip β -SiAlON tanelerinin aspekt oranını artmasını destekleyici bir etkisi de rapor edilmiştir (Shimada, 2001).

Bu çalışmada sıvı faz oluşturucu katkı olarak Mg-Si-Al-O-F sistemlerinde oksifloronitrür camlarının oluşturulması hedeflenmektedir. Silikat camlarda, Si daima tetrahedral olarak 4 oksijen atomuyla koordinelidir ve cam yapısının temelini oluşturur. Bu yüzden şebeke yapıcıdır. Cam yapısında şebeke modifiye edicileri silisyumdan daha büyük katyonlardır ve daha küçük yükler taşırlar (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} gibi). SiO_4 yapısına girince doğrudan oksijenle kovalent bağ oluşturmazlar. Ağ modifiye edicileri Si-O-Si arasındaki köprüyü kırarlar. Ağ modifiye ediciler-oksitlerin birleşiminin etkisi, cam geçiş sıcaklığının azalması ergime sıcaklığının azalması ve camın viskozitesinin azalması şeklinde olacaktır. Ayrıca, çözünürlük, hacim, termal genleşme katsayısı artacaktır. Mg-Si-Al-O-F sistemlerinde MgO katkının silikat yapıdaki rolü Şekil 3.3 (a)'da görülmektedir (Stanton, 2001) (Hill, 1999).

Silikat camlarda florürün yapısal rolü ise Şekil 3.3 (b)'de görülmektedir. Şekilde de görülebileceği gibi 2 F^- iyonu ile 1 O^{2+} yer değiştirebilir. Buda camın şebeke yapısını önemli şekilde bozmaktadır ve Mg^{2+} gibi şebeke modifiye edici katyonlarınkine benzer etkilere sahiptir (Rabimovitch, 1983) (Maeda, 1998).



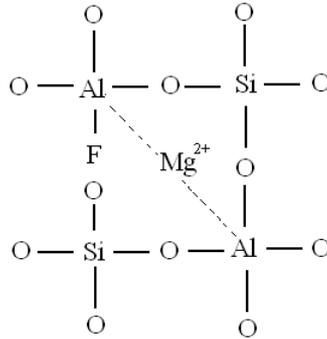
Şekil 3. 3. (a)Silikat camlarda Mg'un yapısal rolü (b)Silikat camlarında şebekemodifiye edici olarak florürün yapısal rolü

Silikat camlarda florür genel olarak üç şekilde sınıflandırılabilir;

- Mg^{+2} veya Ca^{2+} gibi modifiye edici katyonlarla kombine olur,
- Şebeke modifiye edici olarak,
- Serbest florür iyonu olarak bulunur.

Florürün davranışı, camdaki modifiye edici oksitlerin içeriğine bağlıdır. Düşük modifiye edici içeriğinde, florür iyonları silisyum atomlarıyla kombine olur. Bununla birlikte, yüksek oksit içeriğinde ise florür daha çok serbest halde bulunma eğilimindedir. Bu yüzden, bu camlarda Si-F bağı bulunmaz.

Florür ilavesi, cam şebekesinde köprüleme oksijenlerinin miktarında bir artışa sebep olur. Mg^{2+} 'in şebeke modifiye edici olarak rolü florür ile bağlanması sonucunda zayıflar. Floro-alümina-silikat camların silikat yapısı, cam şebekesinde florür silisyum atomlarına bağlanmadığının göstergesidir. Fakat Al atomlarına bağlanmaktadır. Şekil 3.4'te Alümina-silikat camında florürün rolü görülmektedir (Maeda,1998)(Wood,1991).



Şekil 3. 4. Alümina-silikat camında florürün rolü

C) GEREÇ VE YÖNTEM

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Proje Kapsamında Yapılan Alımlar

Bu proje kapsamında yapılacak olan çalışmalar için gerekli makine ve sarf malzemelerine ihtiyaç duyulmuştur. Bunların bazıları; yüksek sıcaklık grafit fırını, manuel pres, soğuk izostatik pres, numune hazırlamak için kullanılan zımparalama ve parlatma cihazları, numune karıştırmak için bilyeli değirmen, mikroskoplar vb. Sakarya Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Laboratuvarlarında ve Mühendislik Fakültesi Laboratuvarlarında mevcut olup çalışmalar sırasında kullanılmıştır. Laboratuvarlarımızda bulunmayan Rotary Evaporatör ve Etüv Fırını ise proje kapsamında alımı yapılarak kullanımı gerçekleştirilmiştir.

4.1.1. Makine Teçhizat Temini

Seramik tozlarının sinterleme öncesi hazırlanmasında en önemli etmenlerden olan tozların homojen karışımı, solventin homojen uzaklaştırılması ve kompozisyondaki tozların uniform olarak çökmesinin sağlanması gibi hususlar kompozisyonun sinterlenmesini ve nihai malzemenin özellikleri etkileyecektir. Bu sebepten homojen karışım ve solventin uniform olarak uçurulmasını sağlayan Şekil 4.1’de görülen Rotary Evaporatör cihazı ve özellikle oksit tozları ve nitrür tozlarının nemlenmemeleri ve seramik tozlarının hazırlanması sırasında kurutma işlemlerinin yapılabilmesi için Etüv fırınının (Şekil 4.2) proje kapsamında alımı gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4. 1. Rotary Evaporatör cihazı



Şekil 4. 2. Etiv Fırını

4.1.2. Gerekli Sarf Malzemelerinin Temini

Proje kapsamında çalışmalarda kullanılacak olan kimyevi ve temrinlik malzemelerin bir kısmının alımları bu dönemde gerçekleştirilmiştir. Aşağıda alımı yapılan kimyevi ve temrinlik malzemelerin bir kısmı yer almaktadır. Alımı yapılan malzemeler şunlardır:

Silisyum nitrür ve bor nitrür, azot ve argon gazı, sinterleme öncesi numune hazırlama (agat, havan, çeşitli ebatlarda beher, kaplar, pipetler, ısı ölçer ve glove bag, isopropanol alkol) metalografik sarf malzemeleri.



(a)



(b)

Şekil 4. 3. (a) Bor Nitrür tozu (b) UBE firmasından Silisyum Nitrür



(a)



(b)

Şekil 4. 4. (a) Sinterleme Katkı Maddeleri (Al_2O_3 , MgO , Y_2O_3 , AlN) (b) İzopropil Alkol



(a)



(b)

Şekil 4. 5. (a) Agat Havan (b) 100µ 300µ' luk elekler



Şekil 4. 6. Beher ve pipet

Yukarıda görülen bazı laboratuvar malzemelerinin alımı, proje kapsamında gerçekleştirilmiş olup bu malzemeler daha sağlıklı ve homojen karışımlar elde edilmesi için etkin bir şekilde kullanılmıştır.

4.2. Deney Düzeneklerinin Hazırlanması Toz Karıştırma Ünitelerinin Kurulması

Yapılacak deneysel çalışmalarda kullanılacak cihaz ve düzeneğin kurulumu ve montajı gerçekleştirilmiştir. Öncelikli olarak Sakarya Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü laboratuvarlarında bulunan cihazlar bu çalışma için yeniden düzenlenmiştir. Düşük sıcaklıkta yoğun SiAlON üretim çalışmalarında öncelikli olarak toz hazırlama ünitesinin kurulumunu gerçekleştirildi. Bunun için özellikle oksit tozlarının ve nitrür tozlarının havadan nem absorplamasını engellemek için kullanılan etüv fırını proje kapsamında olup laboratuvara kurulumu yapılmıştır. Daha sonra yine proje kapsamında alımı gerçekleştirilen rotary evaporatör cihazının kurulumu gerçekleştirilmiştir. Bölümde bulunan bilyalı değirmen kullanıma hazır hale getirilmiştir. Tozların ön hazırlama cihazlarının kurumlundan sonra tozları sıkıştırmak için 18 mm çaplı dairesel kalıp yapılmıştır. Bu kalıpta tozlar yüksek ham yoğunluklara sinterlenmeye çalışılacaktır. Daha sonra soğuk izostatik preste numunelerin ham yoğunluklar artırılarak sinterlemeye hazır hale getirilecektir. Bölüm bünyesinde daha önceden var olan yüksek sıcaklık grafit fırını sinterleme çalışmalarında kullanılmak için uygun gaz bağlantıları yapılmış, iç kısımlarının onarımı gerçekleştirilmiş, çalışılacak sıcaklıklara uygun termokuple temin edilmiş ve daha sonra da fırının kalibrasyon işlemleri yapılarak fırın sinterleme işlemleri için kullanıma hazır hale getirilmiştir.

5. KOMPOZİSYON HAZIRLAMA ÇALIŞMALARI

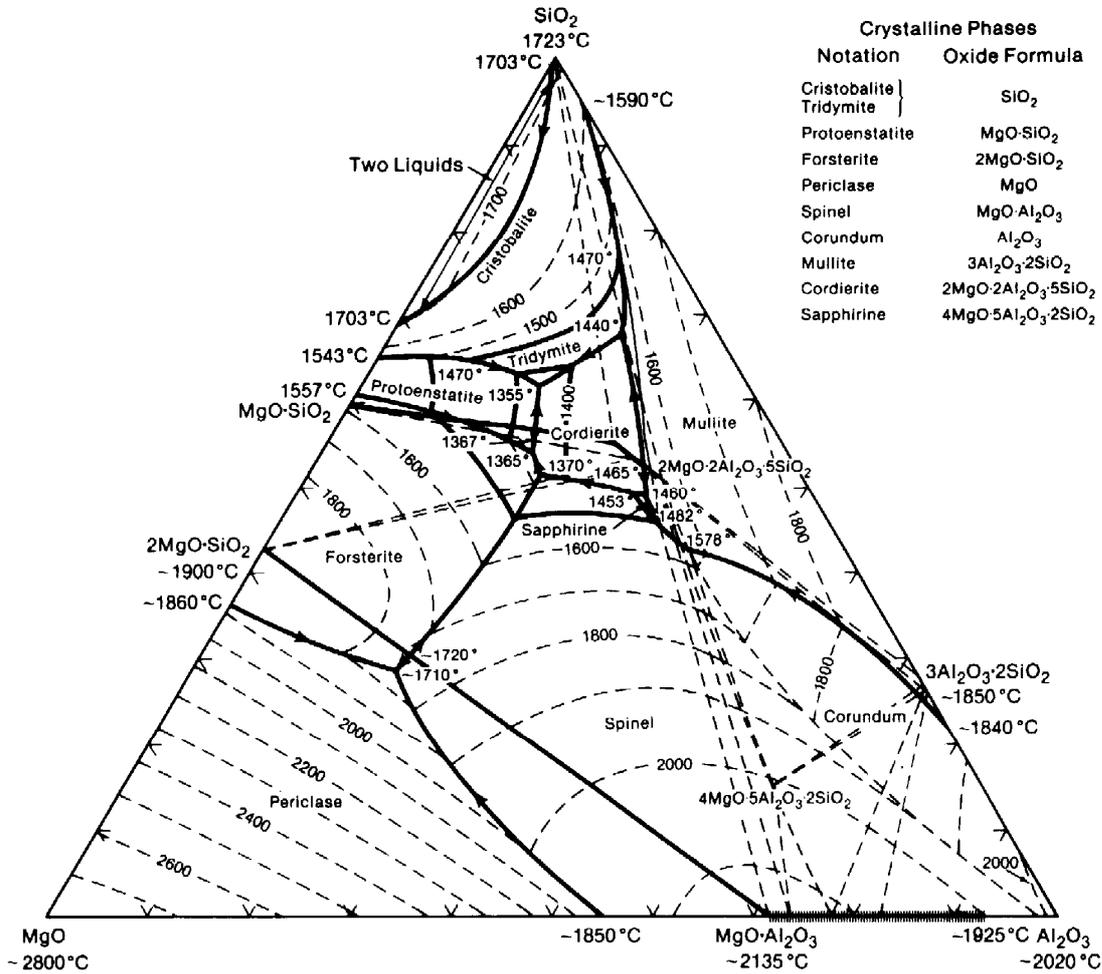
5.1. Toz Kompozisyonlarının Hesaplanması Ve Belirlenmesi

Silisyum nitrürün kuvvetli kovalent bağa sahip olması sebebiyle tek başına katı faz sinterlemesi şeklinde sinterlenmesi mümkün değildir. Çünkü sinterlenmesi için gereken yüksek sıcaklıklara çıkıldığında (özellikle 1800°C'nin üzerinde) Si ve N ayrışmaktadır. Böylece yoğunluk daha düşük yoğunluk değerlerine düşmektedir. Bu sebeplerden ötürü Si_3N_4 'ün sinterlenmesi için sıvı faz sinterlemesi yönteminin kullanılmasını zorunlu kılmaktadır. Sinterleme esnasında genellikle oksit katkıları sayesinde düşük ötektiğe sahip bir sıvı faz oluşturularak Si_3N_4 'ün ayrışmadan çözünebileceği bir sıvı oluşur. Oluşturulacak sıvı fazın hangi sıcaklıklarda oluşacağı, viskozitesi, silisyum nitrür çözünürlüğü önemli faktörlerdendir. Bu yüzden farklı katkı malzemeleri ve farklı bileşimler denenmektedir. Bu katkıların daha ince taneler halinde uniform olarak dağılması ve silisyum nitrür tanelerinin etrafını sarabilmesi çok önemlidir.

Tablo 5. 1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler ve özellikleri

Malzeme	Kaynak	Ana empürüteler	Özellik veya XRD
Si_3N_4	UBE (BET: 9-13m ² /g)	O <%2, C <%0.2, Cl <100 ppm, Fe <100ppm, Al, Ca <50 ppm	%95 α - Si_3N_4 5% β - Si_3N_4
MgO	Alfa Easer Company	%95< MgO 0,02 Ca, 0,2 w/o Na, 0,05 ağ/o K	CAS: 1309-48-4
Al_2O_3	Alfa Easer Company	%99.5 (metal bazlı) 0,8 w/o Na ₂ O, 0,03 w/o SiO ₂ , 0,03 w/o CaO	CAS: 1344-28-1
Y_2O_3	Nadir toprak elementleri	İz miktarda Si, Ca, Pb, Cu, Mg	%100 Y_2O_3
AlN	Alfa Easer Company	%32 min. N İz miktarda C, Te, Ti, Ca, Si, Zr, Mg 0,1 ağ/o	%100 AlN
MgF ₂	Sigma Aldrich	3.15 g/ml	CAS: 77.83-40-6
Izopropanol Alkol	Kimeks	(20°C'de) d=0.786 g/cm ³ molar kütle=60.10 g/mol	C ₃ H ₇ OH
BN	Henze Hegzagonal	Partikül boyutu <10µm Bulk d= 0.4 moleküler w=24.82 g/mol	HebaFill 400 LOT:116050

Silisyum nitür ve SiAlON'un sinterlenmesinde sistemde MgO, Al₂O₃ ve yüzey silikası ve bazen de ilave silika ile birlikte düşük sıcaklıklarda (~1500°C) reaksiyona girmesiyle düşük sıcaklıklı ötektik oluşur. Bu katkılarla çalışılacağı sistemlerde Şekil 5.1'de görülen diyagramı kullanılarak yapılan hesaplamalara göre sıvı fazın oluşacağı minimum sıcaklıklarla birlikte kompozisyonun % değerleri belirlenir. Daha sonra bu yüzdeler katyonların valans değerlerine bölünerek atomik yüzde değerleri elde edilir. Yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler Tablo 5.1'deki tabloda özetlenmiştir.



Şekil 5. 1. SiO₂-MgO-Al₂O₃ üçlü faz diyagramı

5.2. Çalışılan Toz Kompozisyonları

SiAlON seramiklerinin üretimi için gerekli literatur çalışmaları ve kompozisyon hazırlama üniteleri kurulmuş olup kompozisyonların belirlenme ve hazırlanma sürecine geçilmiştir.

Kompozisyon belirleme ve hazırlama sürecini anlatmadan önce çalışacak olduğumuz toz kompozisyonlarının kısa özeti aşağıdaki tablolarda görülmektedir. Tablo 5.2’de Y_2O_3 -MgO-SiO₂ Sistemi ve Y_2O_3 -MgO-SiO₂ Sisteminin florür ilavesiyle modifiye edilmesi ile hazırlanan düşük ve yüksek katkı oranına sahip toz Kompozisyonlarının karışım yüzdeleri verilmiştir.

Tablo 5. 2. Y_2O_3 -MgO-SiO₂ Sistemi ile hazırlanan düşük ve yüksek katkı oranına sahip toz Kompozisyonları

SiAlON	Düşük Katkılı kompozisyonlar						Yüksek Katkılı Kompozisyonlar			
	Y ₂ O ₃ -MgO-SiO ₂ Sistemi ile Kompozisyon Hazırlama			Y ₂ O ₃ -MgO-SiO ₂ Sisteminin florür ilavesiyle modifiye edilmesi			Y ₂ O ₃ -MgO-SiO ₂ Sistemi ile Kompozisyon Hazırlama		Y ₂ O ₃ -MgO-SiO ₂ Sisteminin florür ilavesiyle modifiye edilmesi	
Kodlar	A	B	D	AF	BF	DF	M1	M3	MF2	MF4
Si ₃ N ₄	77,02	78,22	77,81	77,02	78,22	77,81	73,92	72,71	73,26	71,38
Al ₂ O ₃	8,16	8,28	8,24	8,16	8,28	8,24	8,06	7,93	7,98	7,78
AlN	7,45	7,57	7,53	7,45	7,57	7,53	6,83	6,71	6,76	6,58
SiO ₂	3,36	3,41	3,39	3,36	3,41	3,39	2,68	2,64	2,65	2,58
MgO	1	0,5	1	----	----	----	1,5	3	----	----
MgF ₂	----	----	----	1,55	0,775	1,55	----	----	2,32	4,65
Y ₂ O ₃	3	2	2	3	2	2	7	7	7	7

Tablo 5.3’de MgO-SiO₂ Sistemi ve MgO-SiO₂ Sisteminin florür ilavesiyle modifiye edilmesi ile hazırlanan toz Kompozisyonlarının karışım yüzdeleri verilmiştir. Burada katkı malzemesi olarak yalnızca MgO ve eş değerliğinde MgF₂ kullanılmıştır.

Tablo 5. 3. MgO-SiO₂ Sistemi ile hazırlanan toz kompozisyonları

SiAlON	Kodlar	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	AlN	SiO ₂	MgO	MgF ₂
MgO-SiO ₂ Sistemi ile Kompozisyon Hazırlama	OS	76,75%	8,37%	7,09%	2,78%	5%	----
	O3	78,36%	8,54%	7,23%	2,84%	3%	----
MgO-SiO ₂ Sisteminin florür ilavesiyle modifiye edilmesi	OSF	76,75%	8,37%	7,09%	2,78%	----	5=(7,75)%
	O3F	78,36%	8,54%	7,23%	2,84%	----	3=(4,65)%

Tablo 5.4’te Si₃N₄-Al₂O₃-MgO Sistemi ve Si₃N₄-Al₂O₃-MgO Sisteminin florür ilavesiyle modifiye edilmesi ile hazırlanan toz Kompozisyonlarının karışım yüzdeleri verilmiştir.

Tablo 5. 4. Si₃N₄-Al₂O₃-MgO Sistemi ile hazırlanan toz kompozisyonları

Si ₃ N ₄	Kodlar	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	MgO	MgF ₂
Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃ -MgO Sistemi ile Kompozisyon Hazırlama	S2	95%	2%	3%	----
	S3	91%	3%	6%	----
	S4	88%	4%	8%	----
Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃ -MgO Sisteminin Florür İlavesiyle Modifiye Edilmesi	FS2	94%	2%	----	4=(6,2)%
	FS3	91%	3%	----	6=(9,3)%
	FS4	88%	4%	----	8=(12,4)%

5.3. SiAlON Seramiklerinin Üretiminde Kompozisyon Hazırlama

Bu çalışmada üretimi gerçekleştirilecek olan β -SiAlON (silisyum-alüminyum-oksi-nitrür), sinterlenebilen silisyum nitrür'ün bir türevidir. SiAlON'larda mukavemet, sertlik, yüksek sıcaklığa dayanıklılık, tokluk ve sinterlenebilme özelliklerini bir arada içerirler. Si₃N₄ güçlü kovalent bağ yapısına sahip olduğu için saf halde sinterlenmesi mümkün değildir. β -SiAlON'un silisyum nitrür, alüminyum nitrür ve alümina karışımının sıvı faz sinterlemesi ile üretimi mümkündür. Bu yüzden, sinterlemeyi kolaylaştırıcı sıvı faz oluşturmak için oksit ilave katkıları eklenir. β -SiAlON seramiklerinde sinteleme esnasında meydana gelen camsı faz, herhangi bir basınç uygulamadan yoğunlaşmayı sağlayabilmektedir. (Jack, 1983)

Seramik üretiminde α -Si₃N₄ seramik tozlarının β -SiAlON seramiğine dönüşmesi ve yoğunlaşmanın artırılabilmesi için α -Si₃N₄ içerisine Al₂O₃, AlN ana bileşenler ve MgO, Li₂O, Y₂O₃ gibi ilave katkı tozları karıştırılır. Silisyum nitrür tanecikleri arasına giren bu katkı maddeleri sinterleme sırasında Kingery modelinde açıklandığı üzere 1700°C ve üzerinde ötektik reaksiyona girerek sıvı faz içerisinde çözünme-çökme reaksiyonu ile hem yoğunlaşma hemde α -Si₃N₄'den β -SiAlON'a dönüşüm gerçekleşir.

MgO, SiO₂, Li₂O ve Y₂O₃ gibi katkı maddeleri sıvı faz oluşumu ve α - β transformasyonuna yardımcı olur. MgO ve Y₂O₃, Si₃N₄ esaslı tozların sinterlenmesinde en önemli katkı maddelerindendir. Bu proje kapsamında yapılan çalışmalarda sıvı faz sinterlemeyi sağlamak için seçilen oksit katkı kompozisyonlarına florür ilavesiyle β -SiAlON'un üretim şartları geliştirilmesi hedeflenmektedir. Kompozisyona eklenen MgO yerine MgF₂ katkı maddesi

kullanılarak sinterleme sıcaklığı 100-150°C aşağı çekilerek β -SiAlON seramiklerinin daha düşük sıcaklıklarda yoğunlaşması, dönüşümü sağlanmasıyla proses şartları geliştirilerek üretimi amaçlanmaktadır.

β -SiAlON seramiklerinin üretiminde iki temel hususa göre kompozisyon tasarımları yapılmaktadır. Bunlardan birincisi, nihai faz tahmini üzerinden başlangıç toz kompozisyonunun belirlenmesi, ikincisi ise sıvı faz oluşturarak yoğunlaşmayı sağlayacak tekli veya çoklu oksit katkı sisteminin ve oranlarının tasarımıdır. Bu çalışmada da bu iki hususa göre kompozisyonlar seçilerek toz hazırlama işlemlerine geçilmiştir.

Bu çalışmada β -SiAlON üretimi için çeşitli oksit katkıları içeren kompozisyonlar seçilmiş ($Y_2O_3-SiO_2$, $MgO-SiO_2$, $Al_2O_3-MgO-SiO_2$, $Y_2O_3-MgO-SiO_2$) daha sonra bu kompozisyonların eş değerliğinde (1 mol $MgO = 1.55 MgF_2$ ile eş değeriğe sahiptir) florür katkılı kompozisyonlar (MgF_2-SiO_2 , $Al_2O_3-MgF_2-SiO_2$, $Y_2O_3-MgF_2-SiO_2$) belirlenerek sinterleme çalışmaları yapılmış elde edilen ürünler çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir. Kompozisyonlardaki SiO_2 , Si_3N_4 tanecik yüzeyinde bulunan \sim % 3,5 oksit tabakasından sağlanmaktadır.

5.4. Z=1 Değerlikli β -SiAlON Seramiği Üretimi

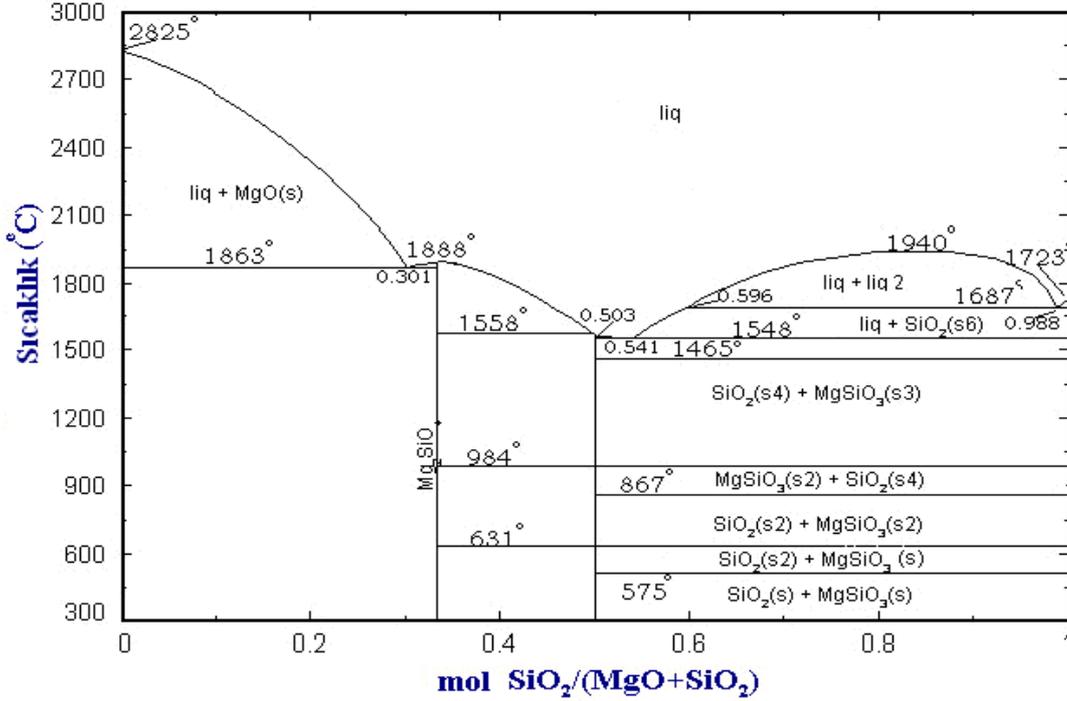
Yoğun β -SiAlON seramik üretimi için silisyum nitrür tozları (yüzey silikasıyla birlikte), alüminyum nitrür tozu ve alüminyum oksit tozları yitriya, magnezyum oksit gibi sinterlemeye yardımcı katkı maddeleri ile birlikte yüksek sıcaklıkta reaksiyona girmesiyle elde edilir. Elde edilen β -SiAlON'un özellikleri β -SiAlON genel formülündeki ($Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$) z değerine göre değişmektedir. Formüldeki z değeri 0 - 4.2'ye kadar değişebilmekte olup "z" değeri arttığında Si_3N_4 yapısına daha fazla alüminyum girmektedir. Böylece, malzemenin oksidasyon direnci, yüksek sıcaklık korozyon direncine artar. Ancak alüminyumun yapıya girmesiyle Si_3N_4 'ün baskın özellikleri azalmaktadır. Alüminyumun diğer temel etkisi ise z değerinin değiş(mes)iyle birlikte (fıberimsi uzamış β taneciklerin) aspekt oranının değişimidir. Z değeri arttıkça aspekt oranı azalırken, z değerinin azalmasıyla aspekt oranı artar, böylece kırılma tokluğu ve mukavemet artar. Bu sebeplerden ötürü mevcut literatür bilgileri ışığında z=1 değerlikli kompozisyonun daha yüksek mukavemet ve kırılma tokluğu vermesi sebebiyle optimum bir değer olarak düşünülmüştür. Bu çalışma kapsamında Şekil

2.2’de görülen diyagrama göre β çizgisinde $z=1$ ’e göre hesaplanmış olan oranlarda Si_3N_4 , Al_2O_3 ve AlN karışımına sinterlemeye yardımcı sıvı faz oluşturucu katkıları (MgO ve/veya Y_2O_3) koyularak daha düşük sıcaklıklarda sıvı faz sinterlemeyle yüksek yoğunluklu β - SiAlON elde edilmesine çalışılmaktadır. Burada AlN tozlarının yüzeyin %4 Al_2O_3 ve Si_3N_4 ’ün yüzeyinde bulunan %3,5 olduğu kabul edilen yüzey silikaları da hesaba katılmıştır (Thompson, 1983).

5.5. MgO-SiO₂ Sistemiyle Yoğunlaştırma Çalışmaları

MgO katkısının silisyum nitridin yüzey silikası ile reaksiyona girmesi ve bu reaksiyona yaklaşık %1 oranında Si_3N_4 ’ünde katılmasıyla 1390°C ’de sıvı faz oluşumuyla yoğunlaşma teorik olarak başlayabilmektedir. N ise ilave bir komponent olarak ötektik sıcaklığını düşürür. MgO ilavesiyle sıvı faz oluşumu 1390°C ‘de gerçekleşirken Y_2O_3 ile 1450°C ’de ve Al_2O_3 ile ise en düşük ötektik 1470°C olarak bulunmuştur. Sinterleme sırasında, çekme genellikle, sıvı oluşum sıcaklığındaki başları ve $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümüyle eşlik edilir. MgO düşük viskoziteli bir sıvı faz vermesiyle yoğunlaşmayı Y_2O_3 ve Al_2O_3 ’ten daha fazla desteklediği Hampshire ve Jack’in yaptığı çalışmalarda ortaya koyulmuştur.(Frank,2000, Hampshire,1981). Bu sebeplerden ötürü MgO iyi bir katkı maddesi olarak düşünüldüğünden SiAlON üretiminde bu çalışmada kullanılacaktır. Kompozisyonda farklı oranlarda MgO katkısının kullanılmasının sebebi sistemdeki en düşük ötektik noktayı yakalayabilmektir. Kesin bir miktar belirtilememesinin sebebi Mg metalinin forsterit, enstatite gibi reaksiyonlar sonucu açığa çıkması ve yüksek buhar basıncı sebebiyle sistemden uzaklaşma eğilimi göstermektedir. Buda başta tasarlanan Mg oranının sistemde artık aynı oranda kalmaması demektir. Bu yüzden farklı oranlar kullanılarak en düşük ötektik noktaya yaklaşılmaya çalışılmıştır. (Hampshire, 1981).

MgO - SiO₂



Şekil 5. 2. MgO-SiO₂ ikili sisteminin diyagramı (Hampshire, 1981)

Şekil 5.2’de görülen MgO-SiO₂ ikili sistemide göz önünde bulundurularak Tablo 5.5’te iki farklı MgO katkılı z=1 değerliliğine göre hazırlanan SiAlON toz kompozisyonları verilmiştir. Basınçsız sinterleme yöntemi kullanılarak değişik sıcaklık ve sürelerde sinterleme çalışmaları yapılmıştır.

Tablo 5. 5. MgO-SiO₂ ikili sisteminden yararlanılarak hazırlanan z=1 değerlikli SiAlON toz kompozisyonları

Kodlar	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	AlN	MgO	SiO ₂
OS	76,75%	8,37%	7,09%	5%	2,78%
O3	78,36%	8,54%	7,23%	3%	2,84%

5.6. MgO-SiO₂ Sisteminin Florür İlavesiyle Modifiye Edilmesi

Silisyum nitrürün sinterlenmesinde yeni denenen bir katkı sistemi ise oksit (MgO) yerine Florür (MgF₂) kullanılarak yüzey silikasıyla birlikte başka oksitlerde ekleyerek veya eklemeyen oluşacak olan oksinitrür ile sıvı faz sinterlemesidir. Florür içeren camsı sıvısının şebeke (ağ) yapısını bozarak böylece daha düşük sıcaklıklarda sıvı faz oluşumu sağlanarak silisyum nitrür ve SiAlON seramiklerinde daha düşük sıcaklıklarda (yaklaşık 100-150°C daha

düşük) sinterlenmesine imkan sağlanması beklenmektedir. Floride (MgF_2 formunda) tek başına $1263^\circ C$ civarında ergirken Si_3N_4 bileşiminde $1400^\circ C$ civarı ergir.

Si_3N_4 , Al_2O_3 , AlN , MgO , SiO_2 sisteminde MgO çıkarılarak yerine MgF_2 ilavesiyle oluşacak camsı faza florür ilavesi sağlanmıştır. Böylece yoğunlaşma, dolayısıyla üretim şartlarının geliştirmeye çalışılacaktır. Sıvı faz sırasında oluşan cam sisteminin florür ilavesiyle modifiye edilerek $Mg-Si-O-N-F$ sistemi haline getirilmesiyle ilk amaç olarak yoğunlaştırılması ikinci amaç olarak yoğunlaşma sıcaklığını daha düşük sıcaklıklara çekebilmesinin başarılmasıdır. Bu çalışmada sıvı faz oluşturucu katkı olarak $Mg-Si-Al-O-F$ sistemlerinde oksifloronitrür camlarının oluşturulması hedeflenmektedir. Silikat camlarda, Si daima tetrahedral olarak 4 oksijen atomuyla koordinelidir ve cam yapısının temelini oluşturur. Bu yüzden şebeke yapıcıdır. Cam yapısında şebeke modifiye edicileri silisyumdan daha büyük katyonlardır ve daha küçük yükler taşırlar (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} gibi). SiO_4 yapısına girince doğrudan oksijenle kovalent bağ oluşturmazlar. Ağ modifiye edicileri Si-O-Si arasındaki köprüyü kırarlar. Ağ modifiye ediciler-oksitlerin birleşiminin etkisi, cam geçiş sıcaklığının azalması ergime sıcaklığının azalması ve camın viskozitesinin azalması şeklinde olacaktır. Ayrıca, çözünürlük, hacim, termal genleşme katsayısı artacaktır. $Mg-Si-Al-O-F$ sistemlerinde MgO katkının silikat yapıdaki rolü Şekil 3.3(a)'da görülmektedir. Silikat camlarda florürün yapısal rolü ise Şekil 3.3(b)'de görülmektedir. Şekilde de görülebileceği gibi $2 F^-$ iyonu ile $1 O^{2+}$ yer değiştirebilir. Buda camın şebeke yapısını önemli şekilde bozmaktadır ve Mg^{2+} gibi şebeke modifiye edici katyonlarınkine benzer etkilere sahiptir.

Tablo 5.6'da MgO katkı ilavesi yerine aynı eş değeriğe sahip florür katkı ilavesi kullanılarak $z=1$ değerliliğine göre hazırlanan $SiAlON$ toz kompozisyonları verilmiştir. Basınçsız sinterleme yöntemi kullanılarak değişik sıcaklık ve sürelerde sinterleme çalışmalar yapılarak florür katkısının yoğunlaşma ve faz dönüşümü üzerine etkileri araştırılacaktır.

Tablo 5. 6. $MgO-SiO_2$ Sisteminin florür ilavesiyle modifiye edilmesi ile hazırlanan $z=1$ değerlikli $SiAlON$ toz kompozisyonları

Kodlar	Si_3N_4	Al_2O_3	AlN	MgO/MgF_2	SiO_2
OS / OSF	76,75%	8,37%	7,09%	5=(7,75)%	2,78%
O3 / O3F	78,36%	8,54%	7,23%	3=(4,65)%	2,84%

5.7. Y₂O₃-MgO-SiO₂ Sistemiyle Yoğunlaştırma Çalışmaları

Y₂O₃ ve MgO katkılarının tek başalarına SiAlON sistemine ilave edilmesi durumunda üstün özelliklerinin yanı sıra dönüşüm, yoğunlaşma üzerine olan farklı özellikleri sebebiyle bir ara kullanımı ise son zamanlarda denenen fakat cam sistemi ve oluşan ikinci fazlar açısından henüz yeterince açıklığa kavuşmamış bir konudur. Giachello ve arkadaşları sinterleme katkısı olarak yitriya ve magnezyum oksit kombinasyonu kullanarak Si₃N₄ seramiklerinin yoğunlaştırılmasında denemişlerdir. Tane sınırları camsı fazı Mg₅Y₆Si₅O₂₄, oluşturarak kristallendirilebilir ve nihai malzemenin yüksek sıcaklık mukavemeti (1000°C'deki) gelişir. MgO'le birlikte $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümünde neredeyse bir artış olmazken yoğunlaşmada önemli bir artış olmuştur. Kristallendirilebilir ikincil faz gerekliliğine ek olarak, β -Si₃N₄ tanelerinin morfolojileri yüksek sıcaklık mukavemetinin belirlenmesinde önemlidir.

Tablo 5.7'de Y₂O₃ ve MgO katkılı z=1 değerliliğine göre hazırlanan SiAlON toz kompozisyonu verilmiştir. Basıncısız sinterleme yöntemi kullanılarak değişik sıcaklık ve sürelerde sinterleme çalışmalar yapılmıştır.

Tablo 5. 7. Y₂O₃-MgO-SiO₂ üçlü sisteminden yararlanılarak hazırlanan z=1 değerlikli SiAlON toz kompozisyonları

Kodlar	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	AlN	MgO	Y ₂ O ₃	SiO ₂
M1	73,92%	8,06%	6,83%	1,5%	7%	2,68%
M3	72,71%	7,93%	6,71%	3%	7%	2,64%

5.8. Y₂O₃-MgO-SiO₂ Sisteminin Florür İlavesiyle Modifiye Edilmesi

Sıvı faz sırasında oluşan cam sisteminin florür ilavesiyle modifiye edilerek Mg-Y-Si-O-N-F sistemi haline getirilmesiyle ilk amaç olarak yoğunlaştırılması ikinci amaç olarak yoğunlaşma sıcaklığını daha düşük sıcaklıklara çekebilmesinin başarılmasıdır. Aşağıdaki tabloda MgO katkı ilavesinin eş değerliğinde sisteme MgF₂ katkısı ilave edilerek sinterleme çalışmaları yapılmıştır.

Florürün davranışı, camdaki modifiye edici oksitlerin içeriğine bağlıdır. Düşük modifiye edici içeriğinde, florür iyonları silisyum atomlarıyla kombine olur. Bununla birlikte, yüksek oksit içeriğinde ise florür daha çok serbest halde bulunma eğilimindedir. Bu yüzden, bu camlarda Si-F bağı bulunmaz. Florür ilavesi, cam şebekesinde köprüleme oksijenlerinin miktarında bir artışa sebep olur. Mg²⁺'in şebeke modifiye edici olarak rolü florür ile bağlanması sonucunda

zayıflar. Floro-alümina-silikat camların silikat yapısı, cam şebekesinde florür silisyum atomlarına bağlanmadığının göstergesidir. Fakat Al atomlarına bağlanmaktadır. Şekil 3.4'de Alümino-silikat camında florürün rolü görülmektedir.

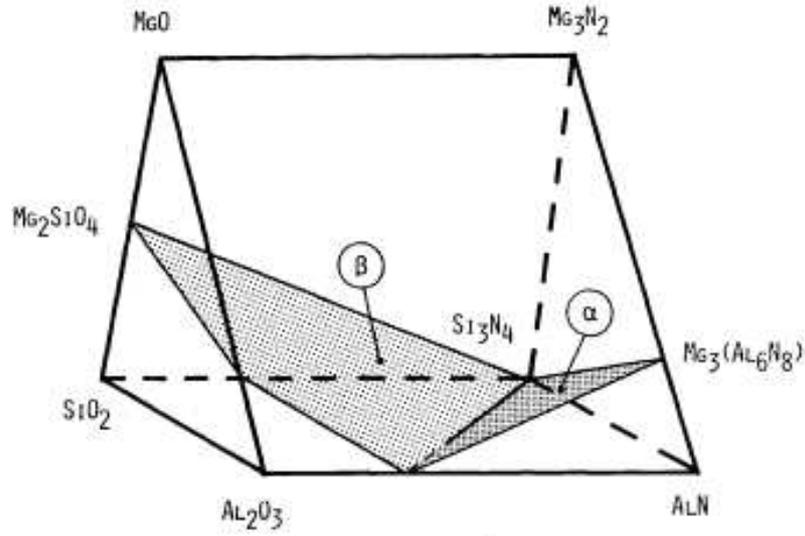
Tablo 5.8'de MgO katkı ilavesi yerine aynı eş değeriğe sahip florür katkı ilavesi kullanılarak $z=1$ değeriğine göre hazırlanan SiAlON toz kompozisyonları verilmiştir. Basıncısız sinterleme yöntemi kullanılarak değişik sıcaklık ve sürelerde sinterleme çalışmaları yapılarak florür katkısının yoğunlaşma ve faz dönüşümü üzerine etkileri araştırılacaktır.

Tablo 5. 8. Y_2O_3 -MgO-SiO₂ Sisteminin florür ilavesiyle modifiye edilmesi ile hazırlanan $z=1$ değeriikli SiAlON toz kompozisyonu

Kodlar	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	AlN	MgF ₂	Y ₂ O ₃	SiO ₂
MF2	73,26%	7,98%	6,76%	1,5=(2,32)%	7%	2,65%
MF4	71,38%	7,78%	6,58%	3=(4,65)%	7%	2,58%

5.9. Si₃N₄-Al₂O₃-MgO Sistemiyle Sinterlenen Kompozisyonlardan SiAlON Üretim ve Yoğunlaştırma Çalışmaları

SiAlON üretiminde bilinen bir diyagram ise Jack tarafından 1976 yılında bulunan Şekil 3.1'de gösterilen diyagramdır. Burada sisteme MgO girmesiyle farklı fazlar elde edilebilmektedir. Ancak bu sistemde nihai fazın tahmini zordur. Çünkü sistem Mg içermekte ve yine yüksek sıcaklıklara çıkılmasıyla magnezyumun metal olarak serbest hale gelmesi sonucu sistemden uzaklaşma eğilimi nihai fazın termal kararlılığını önemli ölçüde etkileyecektir. Bu sistem genellikle Sıcak izostatik presleme ve gaz basınç sinterleme tekniğinde kullanılmakla birlikte bu çalışmada basınçsız sinterleme tekniğiyle yoğunlaşma davranışı incelenecek ayrıca yapılacak XRD analizleriyle farklı sıcaklıklarda elde edilen nihai ürünler incelenerek β -SiAlON fazının basınçsız sinterleme tekniğiyle üretilebilirliği araştırılacaktır.



Şekil 5. 3. Mg-Si-Al-O-N beşli faz diyagramı (PETZOW, 1987)

5.9.1. Düşük Ötektik İçin Kompozisyon Belirlenmesi

Silisyum nitrür ve SiAlON'un sinterlenmesinde sistemde MgO, Al₂O₃ ve yüzey silikası ve bazen de ilave silika ile birlikte düşük sıcaklıklarda (~1500°C) reaksiyona girmesiyle düşük sıcaklıklı ötektik oluşur. Bu katkılarla çalışılacağı sistemlerde Şekil 5.1'de görülen diyagramı kullanılarak yapılan hesaplamalara göre sıvı fazın oluşacağı minimum sıcaklıklarla birlikte kompozisyonun % değerleri belirlenir. Si₃N₄'ün aşağıda görülen üçlü faz diyagramına göre hazırlanan üç farklı kompozisyonumuz Tablo 5.9'da görülmektedir. Bu kompozisyonlarda MgO, Si₂O ve Al₂O₃ katkılarının sıcaklıkla birlikte yapıdan bir miktarının uzaklaşmış olacağından ötektik nokta kayacak ve faz tahmini zorlaşacağından hazırlanan kompozisyonlar farklı noktalarda(katkı oranlarında) seçilmiştir. Burada oluşabilecek muhtemel sıvı fazlar 1365-1800°C'de forsterite (2MgO.Si₂O), 1453-1600°C'de Spinel (MgO.Al₂O₃) ve Cordierite (2MgO.2Al₂O₃.5Si₂O) dır.

Tablo 5.9' da SiO₂-MgO-Al₂O₃ üçlü faz diyagramından yararlanarak değişik oranlarda MgO ve Al₂O₃ katkılarıyla hazırlanmış Si₃N₄ toz kompozisyonları görülmektedir.

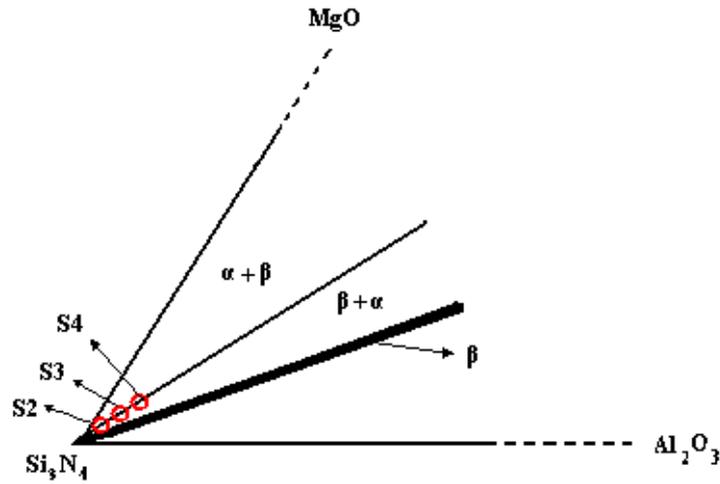
Tablo 5. 9. Si₃N₄ tozunu yoğunlaştırmak için hazırlanan MgO+Al₂O₃ katkılı toz kompozisyonları

Kodlar	Si ₃ N ₄	MgO	Al ₂ O ₃
S2	95%	3%	2%
S3	91%	6%	3%
S4	88%	8%	4%

5.9.2. Faz tahmini için Kompozisyon Belirlenmesi

Literatürde Mg-Si-Al-O-N sistemi üzerine yapılan ilk çalışmalar da magnezyum spinel, $MgAl_2O_4$, ve ya eşit mol oranlarında MgO ve Al_2O_3 'ün Si_3N_4 ile reaksiyonu sonucunda M/X oranı 3/4 olan β -Mg-SiAlON'un oluşturduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, daha sonraki çalışmalar ışığında bu sonuçlar tekrar gözden geçirilmiş sistemdeki diğer fazlardan "Y" ve "Q" olarak tanımlanan fazların 15R ve 12H politipleri olduğu bulunmuştur. Y_2O_3 yerine katkı maddesi olarak MgO konulduğunda oluşacak faz diyagramının üç bileşenli MgO- Si_3N_4 - Al_2O_3 bölümü Şekil 3.1'de verilmiştir. Faz diyagramında Si_3N_4 - $MgAl_2O_4$ çizgisi üzerinde oluşan β -SiAlON fazının yanı sıra, α -SiAlON, X, 12H, 15R ve azot spinel fazları da görülmektedir (Hendry, 1975).

Şekil 5.4'te Si_3N_4 köşesinin büyütülmesiyle seçilen kompozisyonlar daha net bir şekilde diyagram üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 5. 4. MgO- Si_3N_4 - Al_2O_3 üçlü diyagramının Si_3N_4 köşesinin büyütülmesiyle seçilen toz kompozisyonlarının gösterimi

5.10. Si_3N_4 - Al_2O_3 -MgO Sisteminin Florür İlavesiyle Modifiye Edilmesi

Bu çalışmada yoğunlaşma ve faz dönüşüm sıcaklığını aşağıya çekebilmemiz için kullandığımız florür katkısının etkisini daha iyi görebilmemiz için Tablo 5.9'da verilen MgO

+ Al₂O₃ katkılı toz kompozisyonlarının eş değeri nitelininde hazırlanan MgF₂ + Al₂O₃ toz kompozisyonları Tablo 5.10’da verilmiştir.

Tablo 5. 10. Si₃N₄ tozunu yoğunlaştırmak için hazırlanan MgF₂+Al₂O₃ katkılı toz kompozisyonları

Kodlar	Si ₃ N ₄	MgF ₂	Al ₂ O ₃
FS2(≈S2)	94%	4=(6,2)%	2%
FS3(≈S3)	91%	6=(9,3)%	3%
FS4(≈S4)	88%	8=(12,4)%	4%

5.11. Düşük Katkı Oranıyla Y₂O₃-MgO-SiO₂ Sisteminde Yoğunlaştırma Çalışmaları

Silisyum nitrür esaslı seramiklerin sinterleme prosesinde yoğunlaştırma ve dönüşüm gerçekleşebilmesi için gereken sıvı fazın oluşumu için seçilen katkı kompozisyonu türü ve oranı oldukça önem taşımaktadır. Bu yüzden silisyum nitrür tanelerini iyi bir şekilde ıslatacak yani ıslatma açısı düşük olan, $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü yüksek oranda destekleyecek, oluşan β tanelerinin morfolojilerinin nispeten daha yüksek aspekt oranlı olacak şekilde gelişmesini destekleyen, sinterleme sonrası yapıda kalan kalıntı tane sınırı camsı fazı mümkünse kristallendirilebilme potansiyeline sahip olan ve sıvı fazın ötektik sıcaklığı düşük olan bir katkı kompozisyonu seçilmelidir. Bu çalışmada bu özellikleri içeren katkı maddeleri olarak Y₂O₃ ve MgO katkıları seçilmiştir. Y₂O₃ ve MgO katkılarının tek başlarına SiAlON sistemine ilave edilmesi durumunda üstün özelliklerinin yanı sıra dönüşüm, yoğunlaşma üzerine olan farklı özellikleri sebebiyle bir ara kullanımı ise son zamanlarda denenilen fakat cam sistemi ve oluşan ikinci fazlar açısından henüz yeterince açıklığa kavuşmamış bir konudur.

Tablo 5.11’de daha düşük Y₂O₃ ve MgO katkı oranlarıyla z=1 değerliliğine göre hazırlanan SiAlON toz kompozisyonu verilmiştir. Hazırlanan bu kompozisyonlar daha sonra basınçsız sinterleme yöntemi kullanılarak değişik sıcaklık ve sürelerde sinterleme çalışmalar yapılmıştır.

Tablo 5. 11. Y₂O₃-MgO-SiO₂ üçlü sisteminden yararlanılarak hazırlanan z=1 değerlikli β-SiAlON toz kompozisyonları (% ağı.)

Kodlar	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	AlN	MgO	Y ₂ O ₃	SiO ₂
A	77,02	8,16	7,45	1	3	3,36
B	78,22	8,28	7,57	0,5	2	3,41
D	77,81	8,24	7,53	1	2	3,39

5.12. Y₂O₃-MgO-SiO₂ Sisteminin Florür İlavesiyle Modifiye Edilmesi

Önceki raporlarda ayrıntısıyla verildiği üzere florürün Mg⁺² veya Ca²⁺ gibi modifiye edici katyonlarla kombine olması, şebeke modifiye edici olması, serbest florür iyonu olarak sistemde bulunabilmesi, cam oluşum bölgesini genişletmesi, oluşan sıvı fazın hacmini arttırması, viskoziteyi düşürmesi, refraktiv indeksi arttırması, tane sınırı camsı fazının kristalizasyonuna yardım etmesi, faz ayrışma potansiyelini arttırması, ötektik oluşum sıcaklığını aşağı çekebilmesi (Hill, 1999 Maeda, 1998, Genson, 2007) dolayısıyla sinterlemeyi daha kısa sürelerde ve sıcaklıklarda daha düşük miktarlarda sağlayabilme potansiyeli bununla birlikte sertlik ve elastik modül gibi mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilemeden bunu başarabilme potansiyeli sebebiyle bu rapor döneminde de daha düşük katkı oranlarıyla yapılan çalışmalarda oksit katkılı kompozisyonların eş değeri olan florür katkılı kompozisyonlar çalışılmıştır. Bu kompozisyonlar Tablo 5.12’de verilmiştir.

Tablo 5.12’de MgO katkı ilavesi yerine aynı eş değeriğe sahip florür katkı ilavesi kullanılarak z=1 değerliliğine göre hazırlanan SiAlON toz kompozisyonları verilmiştir. Basınçsız sinterleme yöntemi kullanılarak değişik sıcaklık ve sürelerde sinterleme çalışmaları yapılarak florür katkısının yoğunlaşma ve faz dönüşümü üzerine etkileri araştırılacaktır.

Tablo 5. 12. Y₂O₃-MgO-SiO₂ Sisteminin florür ilavesiyle modifiye edilmesi ile hazırlanan z=1 değerlikli β-SiAlON toz kompozisyonu (% ağı.)

Kodlar	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	AlN	MgF ₂	Y ₂ O ₃	SiO ₂
AF	77,02	8,16	7,45	1,55	3	3,36
BF	78,22	8,28	7,57	0,775	2	3,41
DF	77,81	8,24	7,53	1,55	2	3,39

5.13. Si₃N₄ Esaslı Seramiklerin Sinterlenmesinde Toz Yatak (Packing-Powder) Sisteminin Kullanımı

Çalışmanın bu kısmında Si₃N₄ toz kompozisyonlarının sinterlenmesinde genel olarak karşılaşılan (özellikle MgO katkılı kompozisyonlarda) önemli bir problem olan sinterleme sıcaklığının ve sürenin artışıyla seramik bünyeden bazı maddelerin uzaklaşma eğiliminde olmasıdır. Bunlardan en önemlilerinden biri yüksek sıcaklıklarda temel bileşen olan Si₃N₄ bileşiğinin 1750°C üzerinde $Si_3N_4 \rightarrow 3Si + 2N_2 \uparrow$ denklemine göre ayrışması ile Si ve N₂ kaybıdır (Giachello,1979). Evans ve ark yaptığı çalışmada özellikle 1700°C ve üzerinde eğer yüksek azot gazı basıncı veya toz yatak kullanılmazsa Si₃N₄'ün şiddetli ayrışma reaksiyonu eğiliminde olduğu görülmüştür. Tozun numuneye ağırlık oranını da ≥ 2.4 olmalıdır. Toz yatak kullanılarak MgO kaybına karşı tamponlanmış numunelerde çok hızlı ilk yoğunlaşma elde edilmiştir. bunun aksine toz yatak ile tamponlanmamış numunelerde çok düşük ilk çekme gerçekleşmiştir (Evans, 1983).

Diğer ağırlık kaybına sebep olan temel uçucu mekanizmalar ise Mg ve SiO'dur. Mg'un kaybı ise hem MgO'in Mg ve O şeklinde ayrışması hem de aşağıdaki gaz dönüşümü şeklinde olmaktadır (Demir, 2005).



Buda numunede sıvı fazın oluşmasının ardından sıvı içerisinde tek katkılı sistem için SiO₂-MgO reaksiyonu sonucu sıvı faz içerisinde çözünen Mg elementinin yüksek sıcaklıklardaki yüksek buhar basıncı sebebiyle bünyeden uzaklaşmaya çalışmasıyla bir miktar Mg kaybıyla sonuçlanır.

Sıvı içerisinde SiO şeklinde olan silisyum oksit gaz formunda olduğu için hem uçma eğilimi gösterir hem de aynı zamanda ortamda bulacağı serbest karbon ile reaksiyona girerek CO şeklinde yapıdan uzaklaşabilmektedir.

Bu sebeplerden ötürü sinterleme işlemleri sonunda özellikle uzun süre ve yüksek sıcaklık şartlarında gerçekleştirilen sinterlemelerde numunede porozitelerin oluşmakta olduğu gözlemlenmiştir. Nihai malzemenin oluşan poroziteleri içeren bu mikro yapısı sebebiyle

mekanik özelliklerinde olumsuz yönde etkilediği gözlemlenmiştir. Bu yüzden soruna çözüm bulunması zorunluluğu ortaya çıkmıştır. Sinterleme prosesinde numuneden kayıpları azaltacak, sınırlandırılacak bir yöntem gerekmektedir. Bu amaçla numunenin içine gömüleceği, numunenin çepeçevre sarılacağı ve aynı zamanda ortamdaki serbest karbonla içerikteki oksijeni reaksiyona girmekten koruyan bir toz yatak kullanılması düşünüldü. Bununla birlikte nasıl toz yatak kompozisyonu nasıl olmalı ve hangi özellikleri sergilemesi gerekmekte olduğu önemli hususlardandır. Toz yatak kompozisyonu içerisinde bulunan sıvı faz oluşturucu, düşük sıcaklıkta ergiyik oluşturabilen oksitlerin ötektik noktasına gelindiğinde toz yatak serbest bir şekilde sinterlenmeye başlayacak ve böylece numuneyi içine alan bir yarı kapalı sistem oluşacaktır. Böylece uçma eğilimi olan maddelerin uzaklaşmasını ve fırın atmosferinden kaynaklanan serbest C gibi maddelerinde numuneye ulaşmasını sınırlandıran bir mekanizma oluşacaktır.

Si_3N_4 esaslı malzemelerin sinterlenmesinde toz yatakların kullanılmasının aktif ve pasif koruma etkileri vardır. Numunenin etrafını saran toz yatak kullanımının basınçsız sinterlenmiş silisyum nitrür numunelerin nihai yoğunluklarını önemli ölçüde geliştirebildiği keşfedilmiştir (Tatlı, 2007; Demir, 2005; Lee, 2002). Toz paketlemesi difüzyon için fiziksel bir bariyer olarak davranır. Toz yatağın kullanılması sebebiyle hacimsel çekme üzerine önemli bir etkisi vardır. Yatak kompozisyonunda numune bünyesindeki uçucu nitelikli katkı malzemesinden varsa (Mg gibi) numune içine bu tür maddelerin difüzyonu sebebiyle ekstra bir yoğunlaşma gerçekleşir. Uçucu silisyum türleri (SiO veya silisyum buharı gibi) için kaynak sağlaması, numuneden malzeme uzaklaşmasını engellemesi, uçucu yitrium ve alüminyum alt oksitleriyle reaksiyona girmesine izin vermesi toz paketlemenin asıl etkisidir. Bu reaksiyon, sinterlemenin oluşumuna imkan sağlayan uygun sıvı fazın miktarında artış verir (Winn, 1999). Tablo 5.13'de İçinde sinterleme katkısı içeren toz yatak içerisinde Si_3N_4 toz kompaktının sinterlenmesi sonucunda çekme oranı, ağırlık kazanımı, baştaki ve sondaki Mg oranlarının karşılaştırılması verilmiştir.

Tablo 5. 13. İçerisinde sinterleme katkısı içeren toz yatak içerisinde Si_3N_4 toz kompaktının sinterlenmesi (Giachello, 1979)

Ham yoğunluk ($g\ cm^{-3}$)	Lineer çekme(%)	Ağırlık kazanımı(%)	Baştaki Mg oranı (%)	Nihai Mg oranı (%)	Sinterlenmiş yoğunluk ($g\ cm^{-3}$)
1.90	15	0.8	0	1.02	3.02

Birkaç saat sinterleme sonrasında %1 MgO değerlerine yaklaşılmıştır. Bunun sebebi:

- (i) Toz yatak ve numune içerisinde MgO buhar basıncı dengeye ulaşabilir
- (ii) Numunedeki tüm gözenekler kapalı olursa Mg kaybı büyük miktarda sınırlanacağı için o zaman numune yüksek yoğunluğa ulaşabilir.
- (iii) Hiç katkı içermeyen Si_3N_4 toz kompaktı bile sinterleme sırasında buhar formunda sinterleme katkısı içeren toz yatak kullanılarak sinterlenebilir (Giachello, 1979).

Sea-Hoon Lee ve ark. paketleme katkısı olarak MgO kullanıldığında paketleme kalınlığı ve paketleme yoğunluğu açısından çok daha Al_2O_3 'e göre çok daha güçlü etkiye sahip olduğu belirlemişler (Lee, 2002). Tatlı'nın toz yatağında Si_3N_4 toz kompozisyonlarının sinterlenmesi üzerine yaptığı çalışmalarda MgO'in verimliliğini ortaya koymuştur (Tatlı, 2007).

Toz yatak kullanımının diğer amacı da numunenin etrafını saran kısmi sinterlenmiş toz yatak kullanılarak artan iç basınç sayesinde Si_3N_4 'ün ayrışmasını sınırlandırmaktır ($\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow 3\text{Si} + 2\text{N}_2 \uparrow$) (Giachello, 1979).

Çalışmanın bu kısmında farklı toz yatak kompozisyonlarının denenmesi, toz yatak şartlarının optimizasyonu yapılacak, sinterleme sıcaklığındaki sinterleme katkısının kimyasal kararlılığı ve buhar basıncı göz önünde tutularak bundan sonraki çalışmalarda kullanılacak uygun toz yatak kompozisyonu belirlenecektir. Çalışılan kompozisyonların çekme ve yoğunlaşması farklılıkları, yatakların paketleme şartları ve verimlilikleri, BN, Si_3N_4 ve MgO toz kompozisyonları kullanılarak inlenmiştir. Toz yatak malzemesinin numune ile etkileşimi ağırlık değişimi açısından etkileşimi incelenmiştir.

5.14. Toz Hazırlama İşlem Basamakları

Şekil 5.5'deki diyagramda önceki bölümlerde anlatıldığı gibi hesaplanan toz kompozisyonlarının hazırlanmasından sinterlenme sürecine kadar gerçekleştirilen işlem sırası gösterilmiştir. Sinterleme prosesini başarılı bir şekilde gerçekleştirmek, yani yüksek yoğunluklu bulk malzemeler elde edebilmek için buradaki her bir işlem basamağının yüksek hassasiyetle gerçekleştirilmesi büyük öneme sahiptir. Sinterleme öncesi toz hazırlama yoğun bulk malzemelerin üretimi için yüksek öneme sahip olmakla birlikte aynı zamanda nihai malzemenin mekanik özelliklerindeki önemli bir şekilde etkileyebilmektedir.



Şekil 5. 5. Toz hazırlama işlem basamakları diyagramı

Kalsinasyon; maddelerin ergime sıcaklığının altındaki yüksek sıcaklıklara ısıtıldığı bir prostedir. Tozlara uygulanan kalsinasyon işlemiyle uçucu maddeler ve nem uzaklaştırılır. Oksitler 5 saat boyunca 900°C kamara tipi ısıtım işlem fırınlarında diğer malzemeler ise etüv fırınında yaklaşık 3 saat süreyle 100°C’de bekletilerek gerçekleştirilmiştir.

Bilyalı Değirmende Karıştırma; Önceden belirlenen kompozisyonlarda tartılan seramik tozları daha sonra plastik şişelere konulup sıvı olarak isopropanol alkol kullanılmasıyla Şekil 5.6’da görülen bilyalı değirmende homojen bir karışım elde etmek için 24 saat karıştırma işlemine tabi tutuldu. Bu işlem öncesi önemli parametrelerden biri olan bilya-sıvı-toz oranına dikkat edilmiştir. Bu oran optimum olarak hacimsel açıdan 1/3 toz karışımı, 1/3 isopropanol alkol ve 1/3 bilya olacak şekilde ayarlanmıştır. Yine kullanılan bir diğer oran ağırlık olarak tozun 6 katı ağırlığında bilya kullanmaktır. Her iki yöntemde yaklaşık olarak aynı miktarlarda bilyaya tekabül etmektedir. Sistemde kontaminasyon olmaması için SiAlON ve Si₃N₄ bilyalar kullanılmıştır. Burada dikkat edilmesi gereken başka bir hususta ball millin devir hızıdır. Bu hız ne çok yüksek olmalı ne de yavaş olmalıdır. Toz kompozisyonun homojen olarak karıştırılabilmek için dönüşü hızı bilyaların santrifüj etkisiyle yukarı çıkıp serbest düşme

yapabileceği seviyede olmalıdır. Daha hızlı olması durumunda yine santrifüj etkisiyle bilyalar savrulacak gereken karıştırma ve/veya öğütme işlemi yeterince başarılamayacaktır. Daha düşük devirlerde ise bilyeler serbest düşme yapabilecek yüksekliğe ulaşamadıklarından yine karıştırma ve/veya öğütme işlemi yeterince başarılamayacaktır.



Şekil 5. 6. Toz hazırlamada kullanılan bilyalı değirmen cihazı ve Si_3N_4 bilyalar

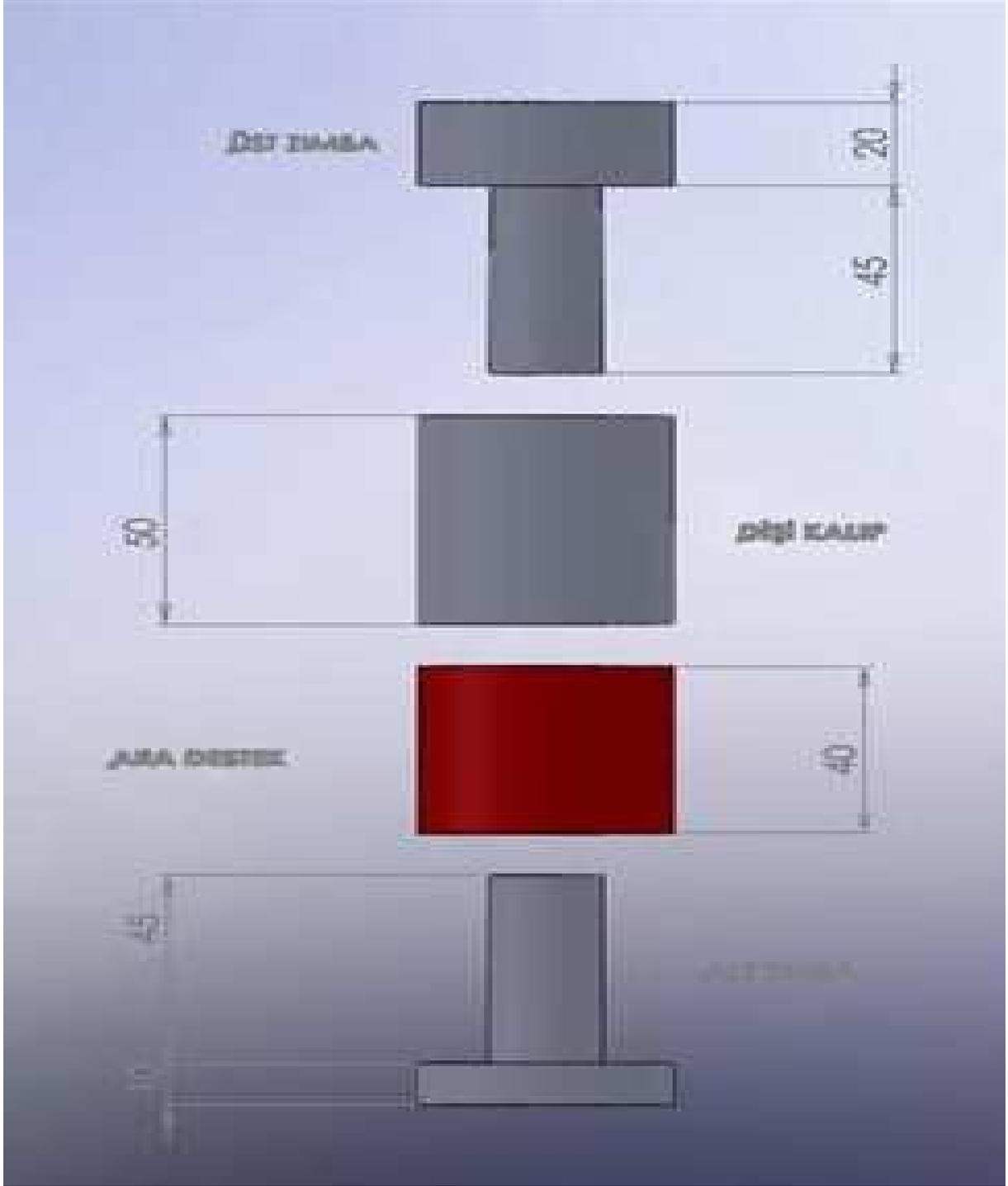
Ball milden alınan seramik tozları ve isopropanol alkolden oluşan solüsyondan bilyaları ayırmak için süzek ve cam balonlar kullanıldı. Cam balonların içerisine süzülerek bilyalarda ayrıştırılan solüsyon daha sonra Şekil 4.1’de görülen rotary evaporater cihazıyla 92°C sıcaklıkta yaklaşık 1 saat 30 dk sürede isopropanolden ayrıştırıldı. Daha sonra içerisindeki kalan az miktarda isopropanol alkolünde uzaklaştırılması için standart etüv fırınında 100°C ’de yaklaşık 3 saat bekletilir.

6. TOZ ŞEKİLLENDİRME ÇALIŞMALARI

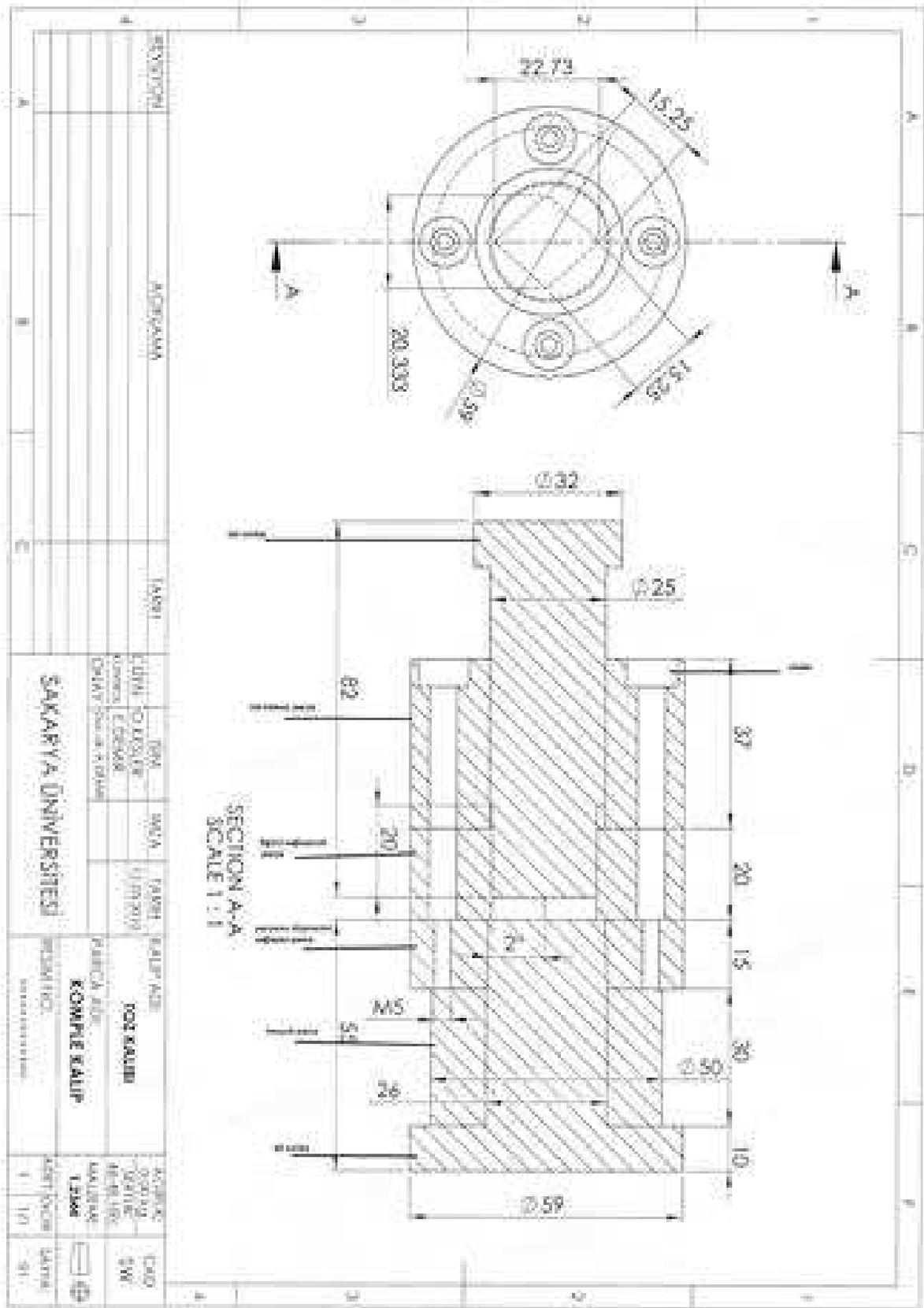
6.1. Hazırlanan Tozların Şekillendirilmesi İçin Kalıp Dizaynlarının Yapılması

Önceki kısımlarda da anlatıldığı üzere hazırlanan toz kompozisyonları kompakt hale getirilebilmek için ilk adım olan hidrolik preste manuel olarak yüzeyi sertleştirilmiş metal kalıplar kullanılarak şekillendirilecektir. Daha sonraki adım olan soğuk izostatik preste şekillendirme için ilk şeklinin verilmiş olması gerekmektedir. Kalıp tasarımlarında üretilecek β -SiAlON malzemelerin muhtemel önemli kullanım alanlarından birisi olan metal işleme endüstrisinde kullanılan kesici takım şekilleri baz alınarak iki farklı kalıp tasarımı yapılmıştır. Bunlar, ENGN130704 T02025 tanımlı ve RNGN 060300 T01525 tanımlı kesici uç standart şekilleridir. Yoğunluk, SEM, XRD gibi karakterizasyon çalışmalarında dairesel kesitli parça veren kalıp kullanılmıştır. Kesici takım formunda üretilerek işleme performansı terslerinde ise eş eksenli kalıp kullanılmıştır.

Şekil 6.1’de dairesel kesitli ve Şekil 6.2’de eş eksenli kesici uç standartlarında kalıp şekilleri tasarımları gösterilmiştir.



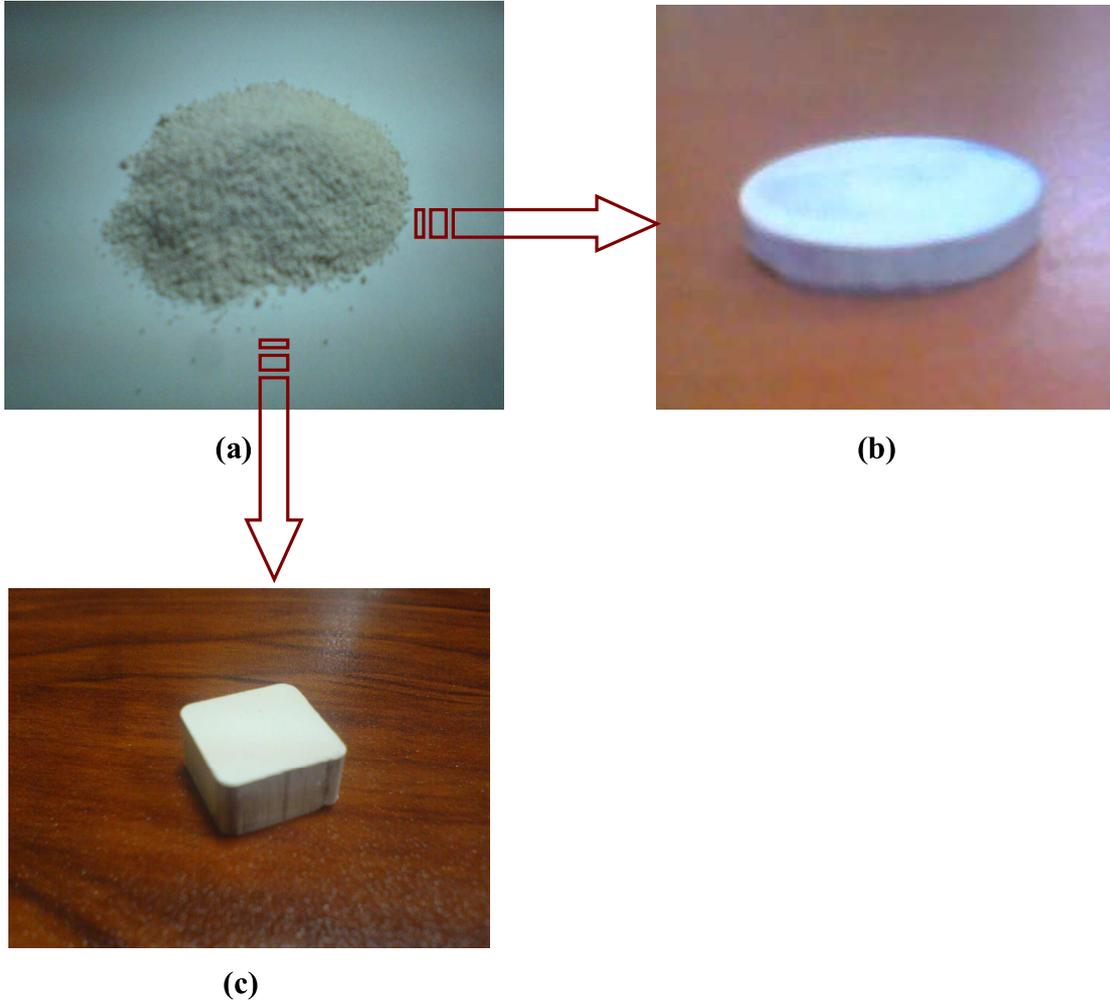
Şekil 6. 1. Dairesel kesitli kalıp şekli



Şekil 6. 2. Eş eksenli kesici uç standartlarında tasarlanan kalıp çizimi

6.2. Tozların Kalıplarda İlk Şekillerinin Verilmesi

Şekil 6.1-6.2’de verilen kalıplar kullanılarak kompozisyonlar kompakt hale getirilmiştir. Toz kompozisyonlarına ilk şekillerinin verilmesinde optimum sıkıştırma basıncı yapılan presleme işlemleri sonucunda belirlenmiştir. Düşük basınçlarda seramik partiküllerin sıkıştırma özelliklerinin kötü olmasından dolayı tozlar dağılmış, yüksek basınçlarda ise çok zayıf plastik şekil verilebilme sebebiyle sıkışma sırasında delaminasyon olarak parçalara ayrılmıştır. Optimum bir değere çok sayıda presleme işlemi sonunda ulaşılabilmektedir. Aşağıda hazırlanan tozların (a) sıkıştırılmadan önce (b) dairesel kalıpla sıkıştırıldıktan sonraki hali (c) eş eksenli kalıpla sıkıştırıldıktan sonraki hali görülmektedir.



Şekil 6. 3. Hazırlanan tozların (a) sıkıştırılmadan önce (b) dairesel kalıpla sıkıştırıldıktan sonraki hali (c) eş eksenli kalıpla sıkıştırıldıktan sonraki hali

6.3. Sinterleme Öncesi İyi Bir Paketleme Elde Etmek İçin Soğuk İsostatik Presleme (CIP) Çalışmalarının Yapılması

Ham kompaktların tek yönlü presle şekillendirilmesinden sonra, (geleneksel olarak hazırlanan tozlar şekillendirilmesi için 200 bar basınç altında Şekil 6.1’de görülen 18 mm çapındaki dairesel kalıp kullanılarak manuel preste sıkıştırıldı) yaş yoğunluğu arttırmak ve homojen bir basınç dağılımı sağlamak için yapılan bu işlemde Şekil 6.4’de görülen Stansted Fluid Power firmasına ait FPG2330A-40 model soğuk isostatik kullanılmıştır. Buradaki sıvının basınç iletim sistemi, Pascal kanununa göre çalışmaktadır ve buna göre sıvı, uygulanan basıncı numuneye aynen ve homojen olarak iletmektedir.



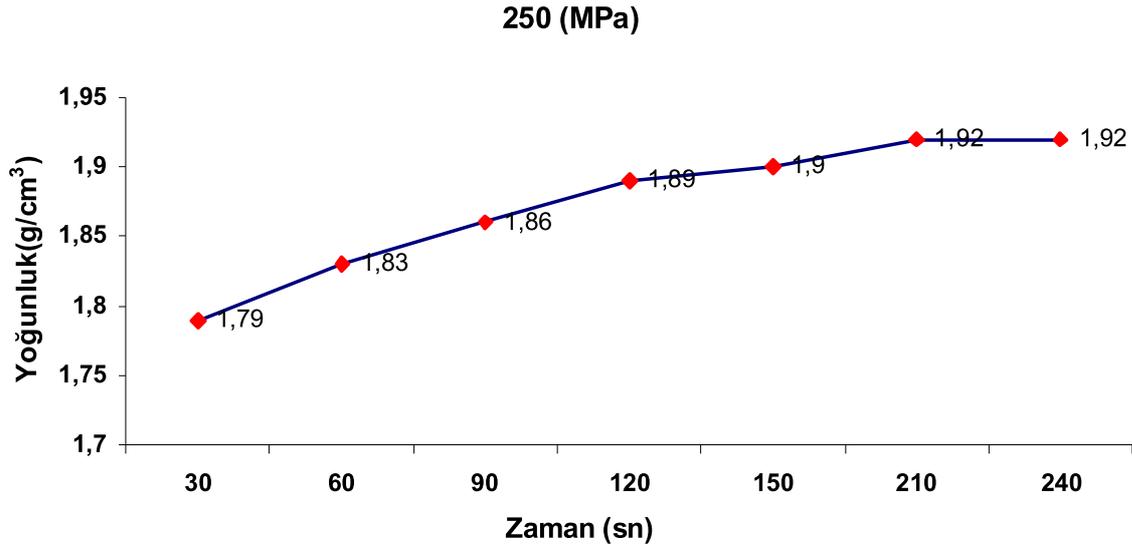
Şekil 6. 4. Seramik peletlerin yoğunluklarının artırılmasında kullanılan soğuk izostatik pres

Sinterleme öncesi ham yoğunluğu artırmak için Tablo 6.1’de görülen basınç zaman ilişkisi incelenmiştir. Bunun sonucunda hem ham yoğunluğu en yüksek seviyede tutmak hemde CIP cihazına zarar vermemek için en uygun basınç olarak 250 MPa seçilmiş olup süre ise 210 sn olarak belirlenmiştir. 250 MPa üzeri basıçlarda CIP cihazının ömrü kısaldığı ve 210 sn süreden sonra ham yoğunlukta önemli ölçüde bir değişim olmadığı için bu aralık uygun görülmüştür.

Tablo 6. 1. Soğuk izostatik Presin (CIP) verimliliği üzerine zaman ve basıncın etkisi

Basınç(MPa)	Yoğunluk(g/cm ³)						
	30 sn	60 sn	90 sn	120 sn	150 sn	210 sn	240 sn
50	1,70	1,70	1,71	1,72	1,72	1,74	1,74
100	1,70	1,72	1,73	1,73	1,74	1,75	1,75
150	1,72	1,75	1,76	1,77	1,78	1,79	1,80
200	1,74	1,80	1,80	1,82	1,86	1,88	1,90
250	1,75	1,81	1,85	1,89	1,91	1,92	1,92
250 ve üzeri	1,76	1,88	1,90	1,91	1,92	1,93	1,94

Şekil 6.5'te sinterleme öncesi ham yoğunluk 250 MPa basınçta zamana göre artış göstermiştir. 210 sn sıkıştırma sonunda ham yoğunluk 1,7 g/cm³ den 1,92 g/cm³ e çıkartılmıştır. Bu yoğunluk sinterleme sonrası yoğunluğu önemli derecede etkilemiştir.



Şekil 6. 5. 250MPa basınçta sıkıştırılan kompaktların zamana bağlı ham yoğunluk değerlerindeki artış

7. SİNERLEME ÇALIŞMALARI

7.1. Basınçsız Sinterleme

Bu metot, ucuz bir teknik olması, otomasyona uygunluğu ve kompleks parça üretimine imkan vermesi nedeniyle ilgi çekmektedir. Ayrıca bu yöntemle kontinyüs üretime uygundur. Bu teknikte, toz karışımlarına sıkıştırma yoluyla, sinterleme öncesi istenen şekil verilir.

Basınçsız sinterleme yöntemi, ekonomik ve oldukça yaygın kullanım potansiyeli olan bir tekniktir. Basınçsız sinterlemenin öne çıkan diğer avantajları ise geometri sınırı olmaması, yatırım maliyetinin ve üretim maliyetinin düşük olmasıdır. Sinterlemede kullanılacak üst sıcaklık Si_3N_4 'ün bozunmasının başlayacağı sıcaklıktır. Yoğunlaşma süreci sıcak preslemeyle aynıdır. Sıcak preslemedeki gibi katkı malzemeleri sıvı faz yoğunlaşma için gereken şartları sağlar. Sinterleme için itici güç yüzey enerjisindeki azalmadır. Bu yüzden de yüksek yüzey enerjili tozların kullanılması gereklidir. Tane boyutundaki azalma oksijen içeriğinin artmasına sebep olur. Si_3N_4 tanelerinin içerdiği bu yüzey silikası da daha sonra sıvı faz oluşumunda önemli bir rol üstlenmektedir (Lee, 2004).

Bu proje kapsamında yapılacak çalışmalarda basınçsız sinterleme metodunun yukarıda bahsedilen karmaşık parça üretimi, ekonomikli gibi temel avantajları sebebiyle basınçsız sinterleme metodu kullanılmıştır.

7.2. Sinterleme Parametreleri

Basınçsız sinterleme için Şekil 7.1'de görülen Thermal Technology firmasına ait 1000–4560-FP200 kodlu atmosfer kontrollü yüksek sıcaklık fırını kullanılmıştır. Peletlerin birbirinden ve ısıtıcı elemanın neden olabileceği karbon bileşiklerinden etkilenmemesi için BN tozuyla kaplanmıştır. Daha sonra grafit bir potaya yerleştirilmişlerdir. Nitrür seramiklerinin sinterlenmesinde havanın menfi etkilerinden hem numuneleri hem fırını korumak için koruyucu atmosfer olarak azot gazı kullanılmaktadır. Sinterleme işlemleri 1550–1750°C'de 30-240dk bekleme sürelerinde yapılmıştır. Fırın saatte 800°C ile istenilen sıcaklığa çıkmış ve bekleme süresinden sonra aynı hızla 30°C ye soğutulmuştur. Sinterleme atmosferi olarak kullanılan azot gazı grafit fırının vakum pompasıyla havası alındıktan sonra fırın içerisine verilmiş ve grafit fırının içersine hava girişine engel olacak seviyede akışı sağlanmıştır.



Şekil 7. 1. Yüksek sıcaklık grafit fırını

8. SİNERLENMİŞ MALZEMELERİN KARAKTERİZASYONU

8.1.Yoğunluk Ölçümü

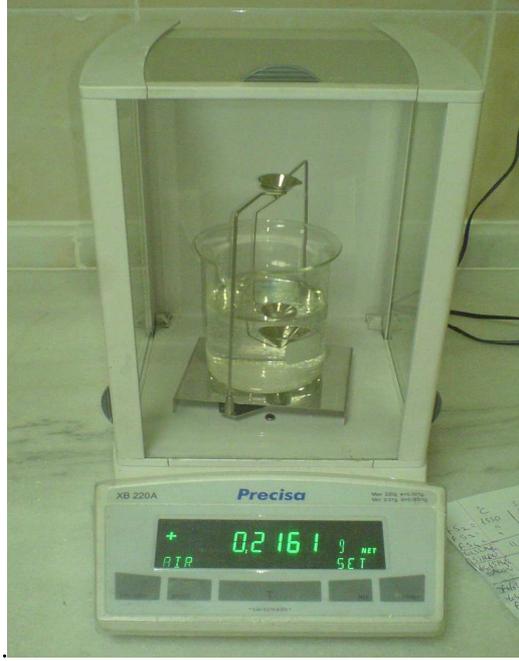
Sinterlemeden sonra nihai yoğunluğun ölçülmesi için Şekil 8.1'de görülen Precisa marka 1/1000 gr hassasiyetli hassas terazi kullanılarak Arşimet prensibine göre yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Malzemenin mekanik özelliklerini ve termal iletkenliğini porozite miktarı belirlemektedir. Dolayısıyla farklı malzemelerin iletkenliklerinin karşılaştırılabilmesi için hazırlanan numunelerin tam yoğun olmaları gerekmektedir. Bu amaçla sinterlenen numunelerin yığınsal yoğunluk ölçümü Arşimet, su ile yer değiştirme, prensibine göre yapılmıştır. Bir maddenin bir sıvı içindeki ağırlığının, o maddenin kuru ağırlığı ile batmaya karşı gösterdiği direnç kuvvetinin farkına (ya da yer değiştiren sıvı miktarına) eşit olduğu prensibine dayanan bu yöntem, ASTM standartlarında C373 olarak geçmektedir.(Kuşhan, 2000). Bunun için iki ayrı ağırlık tartılmaktadır: kuru ağırlık ve askıda ağırlık. Hesaplama da şu şekilde yapılmaktadır:

Yoğunluk hesaplaması aşağıdaki gibidir;

$$\text{Yığınsal yoğunluk} = \frac{\text{Numune Kütlesi}}{\text{Yığınsal Hacim}} = \frac{W1}{W1 - W2}$$

W1= Kuru numune ağırlığı

W2= Sıvı içinde asılı haldeki ağırlık



Şekil 8. 1. 1/1000 gr hassasiyetli hassas terazi

8.2. X-Işınları Difraktometresiyle Faz Analizi

Yöntemde prensip olarak numune yüzeyine düşük enerjili (uzun dalga boylu, söz konusu x-ışınları atom yapısını etkilemez) x-ışınları gönderilerek kristal fazların atom düzlemlerinde geri yansıtıkları (Difraksiyon - Beugung) ışınların açıları dedektörle tespit edilmektedir. Difraksiyonun oluşması için ışınların aynı fazda olmaları gerekmektedir. Bunun içinde ışınların Bragg açısı θ olarak ifade edilen bir açı ile atom düzlemine gelmesi gerekir. Bragg bağıntısı yardımı ile atom düzlemleri arasındaki mesafe d_{hkl} değerleri hesaplanarak kristal fazlar tespit edilmektedir.

$$d_{hkl} = \lambda / 2 \sin \theta \quad 2d \sin \theta = n \cdot \lambda,$$

Şekil 8.2’de görülen Rıgaku D/MAX/2200/PC marka X-ışınları difraktometresi yardımıyla yapılan faz analizinde $CuK_{\alpha 1}$ ışınması kullanılmıştır. Bragg kanununa göre işleyen bu sistemde, açı sapmalarına ve dolayısıyla hatalı sonuçlara engel olmak için numune yüzeyinin düzgün olmasına dikkat edilmiştir, bunun için numuneler elde kaba parlatmaya tabi tutulmuşlardır. 2θ açıları 20-60 arasında tutulmuş ve elde edilen desenler JCPDS indeksindekilerle karşılaştırılarak faz analizi yapılmıştır. SiAION sistemine ait dört temel tip 32-38 2θ

açılarında oluşmaktadır. Ancak tarama açısının geniş tutulmasıyla politip oluşumunun kontrolü sağlanmıştır. α ve β -SiAlON fazlarının yaklaşık oranı pik şiddetlerinden hesaplanmıştır. α -SiAlON'un (102) ve (210) düzlemlerinden ve β - SiAlON'un (101) ve (210) düzlemlerinden gelen yansımalar bütünleştirilmiş şiddetleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\frac{I_{\beta}}{I_{\beta} + I_{\alpha}} = \frac{1}{1 + K \times [(1/W_{\beta}) - 1]}$$

I_{α} ve I_{β} sırasıyla elde edilmiş olan α ve β -SiAlON piklerinin şiddetlerini göstermektedir. W_{β} , β -SiAlON'un sistemdeki ağırlıkça oranını ifade etmektedir K, β (101) - α (102) yansımaları için 0.518, β (210) - α (210) yansımaları için ise 0.544 değerinde eşitlik sabitleridir. XRD çekimlerinde yönlenmenin etkisini azaltmak ve piklerinin kayma oranlarını belirlemek amacıyla numuneler halkalı değirmende kırılarak toz haline getirilmiş ve % 20 oranında metalik Si ilave edilmiş ve bu karışım agat havanda homojenleştirilerek ölçüm yapılmıştır.(Kuşhan, 2000)



Şekil 8. 2. XRD cihazının genel görünümü

8.3. Metalografik Numune Hazırlık İşlemleri

Numuneler, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikro yapı analizi için standart zımparalama ve elmas solüsyonlarıyla parlatma işlemlerine tabi tutulmuşlar sonrasında ultrasonik cleaner ile temizlenerek incelemeye hazır hale getirilmişlerdir. Parlatma işleminin

kolay yapılabilmesi için numuneler bakalite alınmışlardır. Kaba parlatmalar elde yapıldıktan sonra sırasıyla metale ve polimere gömülü düzgün bir yüzey elde edilmiştir. Parlatma işlemi sırasıyla 180, 320 ve 1000 μm 'lik zımparalama disklerinde, 10 μm 'uk ve 3 μm 'luk elmas pastalarla yapılmıştır. Daha sonra parlatma işlemi biten numuneler altın kaplama işlemine tabi tutulmuştur. Bunu yapmadaki amaç, iletken olmayan seramik malzemenin yüzey iletkenliğini sağlamak ve böylece elektronların yüzeye şarj olmasını engellemektir. Şekil 8.3'de Struers Labopol-25 marka numune hazırlama ve parlatma cihazı görülmektedir.



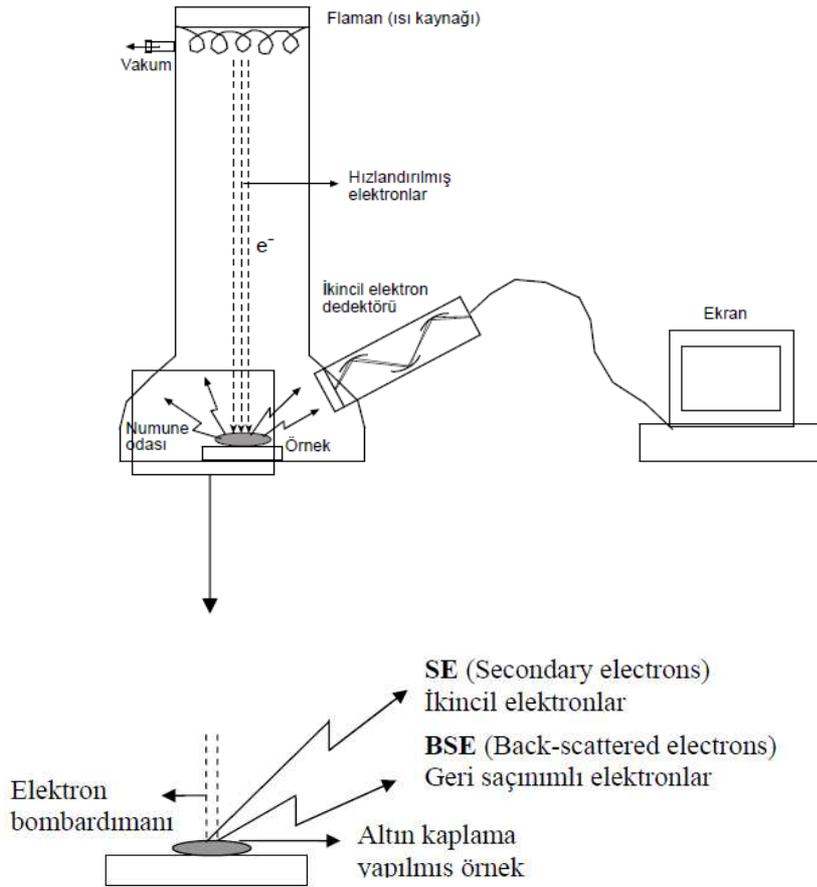
Şekil 8. 3. Struers Labopol-25 parlatma ve zımparalama cihazı

8.4. Taramalı Elektron Mikroskopuyla Mikroyapı Analizi

Optik mikroskopun yetersiz kaldığı büyütmelerde doğrudan başvuru olan inceleme yöntemidir. Taramalı elektron mikroskopunda numune üzerine gönderilen elektron demeti numune ile etkileşime girerek değişik sinyaller oluşturur. Bu sinyaller (ikincil elektronlar, geri yansıyan elektronlar, x ışınları v.b.) Uygun dedektörlerle toplanarak görüntü eldesinin yanında elementel bilgi de sağlanabilmektedir.

Bir ısı kaynağı (flaman) tarafından hızlandırılmış elektronlar numuneye çarptırılarak geri saçınımı elektronlar (BSE) ve ikincil elektronlar (SE) elde edilir. İkincil elektronlar numunenin yüzeyinden koparılan elektronlar olup, numunenin yüzeyi (morfolojisi) hakkında bilgi verir. Geri saçınan elektronlar ise, numuneden yansıyan elektronlar olup, atom

numarasına göre farklı yansımalara sahiptir. Atom numarası yüksek olan atomlar daha fazla elektron yansıtır ve daha açık renkli görürlürler. Bu özellikleri nedeniyle BSE numunenin kimyası hakkında bilgi verir. SEM yönteminde numune altın veya karbonla kaplandıktan sonra incelenmektedir. Bunun nedeni elektron iletmek (gelen elektronları gönderip, yeni elektronlar alma) iletken bir madde kullanılmasından kaynaklanmaktadır (Tatlı, 2008).



Şekil 8. 4. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünümü(Tatlı, 2008)

Şekil 8.5'te JEOL JSM 6060LV serisi taramalı elektron mikroskobuyla, mikroyapı analizi dışında mikroskoba bağlı olarak çalışan IXRF systems Inc. 500 Processing model enerji saçılımlı x-ışınları (EDX) cihazıyla da elementel analizler yapılmıştır. Mikroyapı görüntüleri geri yansıyan elektronlarla (BEI) görüntüleme yöntemi uygulanmıştır.



Şekil 8. 5. SEM cihazının genel görünümü

9. MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN ÖLÇÜLMESİ

9.1. Mikro Sertlik Deneyi

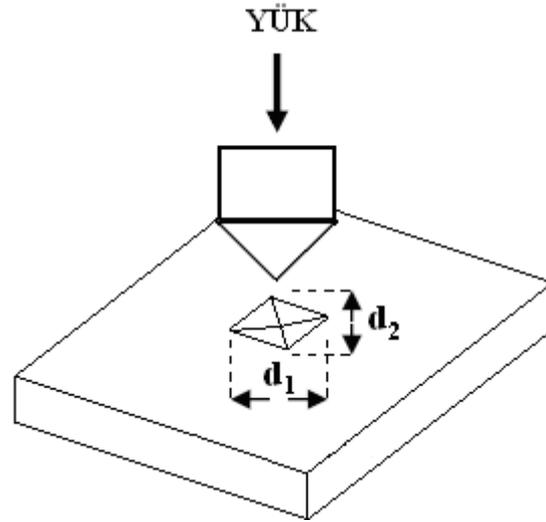
Seramik malzemelerin mikro sertlik deneyi için iki standart uç kullanılmaktadır. Bunlardan biri 136°'lik tabanı kare olan elmas piramit uç (mikro Vickers), diğeri ise National Bureau of Standarts tarafından geliştirilen ve Knoop diye bilinen iki farklı tepe açısına sahip 130° ve 172°30' elmas piramit ucu kullanır. Vickers ya da Knoop sertlik değeri, batıcı ucun belirli bir yük altında, belirli bir süre uygulanması ile malzeme yüzeyinde meydana getirdiği izin büyüklüğü ile ilgili bir değerdir. Vickers sertlik değeri H_V Denklem 5.1, Knoop sertlik değeri H_K ise Denklem 5.2 ile kgf/mm^2 olarak hesaplanır (Kayalı,1996). Şekil 9.1'de Vickers sertlik ölçümünde kullanılan uç ve izin şematik resmi verilmiştir.

Vickers sertlik ölçme metodu birkaç gramdan birkaç kilografa kadar değişebilen yüklerde (P) test yapılabilir. Her bir numuneye bir yükte genellikle toplam on iz yapılarak bu değerlerin ortalaması alınır. Oluşan izin çapraz uzunluğu d_1 ve d_2 mikroskop kullanılarak ölçülür ve iki çapraz uzunluğun ortalaması alınır. Daha sonra Denklem 5.1 kullanılarak mikro vickers sertlik değeri hesaplanır. Sertlik ve kırılma tokluğu ölçümleri 10-1000gr arası yük uygulayabilen ASTM E384 normuna göre ölçüm yapabilen Future Tech. – Corp. marka FM-700 model mikro sertlik cihazında yapılmıştır(Şekil 9.2). Kırılma tokluğu oluşturulan çatlak boyu kullanılarak 5.3 Denklemine göre hesaplanmıştır (Evans, 1976).

P = Uygulanan kuvvet (kgf) H_V = Vickers sertlik
 S = Oluşan izin yüzey alanı (mm^2) $d = (d_1+d_2) / 2$ (mm)

$$H_V = \frac{1,854 P}{a^2}, \quad d = (d_1 + d_2) / 2 \quad (5.1)$$

$$H_K = \frac{14,229 P}{d^2}, \quad d = \text{uzun köşegen} \quad (5.2)$$



Şekil 9. 1. Vickers mikro sertlik testinin şematik görüntüsü a) kesit b) üstten görüntüsü



Şekil 9. 2. Future-tech corp. FM-700 mikrosertlik ölçme cihazı

9.2. Kırılma Tokluğu Ölçümü (Indentasyon Tekniği)

Seramiklerde en genel kullanılan kırılma tokluğu ölçüm yöntemi Vickers veya Knoop sertlik deneylerinde elde edilen sertlik değerleri ve oluşturulan çatlak boyları (ortalama c değeri) kullanılarak aşağıdaki formül (Denklem 5.3) yardımıyla seramiklerde kırılma tokluğu hesaplanır (Sergejev,2006).

$$\frac{K_c \Phi}{H_v \sqrt{a}} = 0,15 \times k \times (c/a)^{-3/2} \quad (5.3)$$

Kc: Kırılma Tokluğu (MPa^{1/2})

Φ: Sabit (≈3)

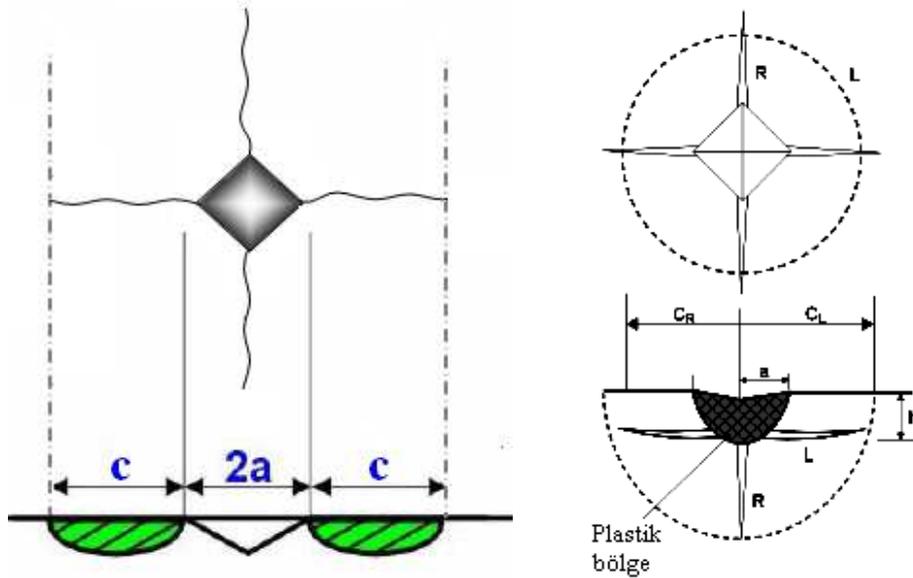
Hv: Vickers Sertliği (GPa)

k: Düzeltme faktörü (yüksek c/a değerleri için ≈3,2)

c: Çatlağın ortalama uzunluğu (m)

a: Diagonalın yatay uzunluğunun yarısı (m)

Mikro sertlik ile kırılma tokluğu belirlenmesinde genellikle Mikro Vickers uç kullanılır. Ucun bıraktığı iz bölgesinde malzeme türüne bağlı olarak farklı çatlak türleri ortaya çıkar (Şekil 9.3). Bunlardan birisi Şekil 9.3 (a)'da görülen düşük yüklerde ve tok malzemelere batırılan ucun izinin köşe noktalarından başlayarak yüzeye yakın bir şekilde radyal olarak çoğalan Palmqvist çatlakları, diğeri ise Şekil 9.3 (b)'de görülen daha yüksek yüklerde ucun battığı yerin hemen altında altyüzey çekme gerilmeleri ile başlayan radyal ve yanal çatlaklardır (Szutkowska, 2005).



Şekil 9.3. İndantasyon testi ile oluşturulan çatlaklar a) Palmqvist b) Radyal ve yanal çatlaklar. (Szutkowska, 2005)

Evans ve Charles, Lawn, Anstis indantasyon metodu ile oluşturulan çatlaklarla ve uygulanan yükü hesaba katarak kırılma tokluğunu belirlemişlerdir. Bununla birlikte, Sergejev günümüzde kullanılan tüm kırılma tokluğu hesaplarını derlemiştir (Sergejev,2006).

9.3. Eğme Dayanımı Ölçümü

Geniş anlamıyla dayanım bir malzemenin biçim değiştirmeye olan direncidir. Değişik dayanım ölçüm yöntemleri farklı dayanım değerleri verir. Bu nedenle bir malzeme için verilen dayanım değerleri ancak yapılan dayanım ölçümünün cinsi bilirse anlamlıdır. Seramiklerde kullanılan en önemli dayanım deneyleri arasında çekme, basma, üç nokta eğme ve dört nokta eğme deneyleri bulunur. İleri teknoloji seramiklerinin eğilme mukavemeti tayini Türk standartları enstitüsü tarafından TS-EN 658-3 belirlenmiş bununla birlikte ölçüler bir miktar değişmeyle Silisyum nitrür esaslı seramiklerin 3 nokta veya 4 nokta eğme deneylerinde 3 x 4 x 36 mm (Wu, 1999) veya 3 x 4 x 40 mm (Mark, 2004) veya 3 x 4 x 45 mm (Demir, 2001) gibi ölçülerde numuneler kullanılmıştır. Bu çalışmalarda hem Türk Standartları Enstitüsünün TS-EN 658-3 normundaki gibi hem de 3 x 4 x 40 mm ölçülerinde numuneler üretilerek 4 nokta eğme deneyleri gerçekleştirilmiştir.

9.4. Dört Nokta Eğilme Deneyleri

Üç nokta veya dört nokta eğilme deneyleri için gereken örnekler çekme örneklerinden daha basit bir biçime sahiptir ve elmas kesme diski ile hazırlanabilirler. Yük üç veya dört noktadan uygulanır ve parçayı eğmeye çalışır. İstenen yükleme hızı genellikle 0.5 mm/dak ve 1 mm/dak arasındadır. Üç veya dört nokta eğme deneyinden elde edilen eğilme gerilmesi aşağıdaki bağıntıdan hesaplanır.

9.5. Dört Nokta Eğilme Deney Düzenegi

Deney düzenegi, cihazın sabit ve hareketli kısmına bağlantılı iki kısımdan oluşur. Deney düzeneginde iki adet dış destek silindiri ve bir (üç noktadan eğilme) veya iki adet (dört noktadan eğilme) iç destek silindiri vardır.

Silindirlerin çapı 4 mm ile 10 mm arasında olmalıdır. Silindirlerin uzunluğu en az deney numunesinin genişliğine eşit olmalıdır. Silindirler, sertliği en az deney numunesinin sertliğine eşit bir malzemedan yapılmış olmalıdır. Silindirlerin eksenleri en çok 0,01 mm/mm

yaklaşım ile birbirlerine paralel olmalıdır. Dış silindirler (üç veya dört noktadan eğilme) ve iç silindirler (dört noktadan eğilme) serbestçe dönmelidir

Üç nokta veya dört noktadan eğilme deneyleri için sırasıyla, iki veya üç silindir, deney numunelerinin işlenmemiş üst ve alt yüzeylerinin birbirlerine paralel olmalarını sağlamak amacıyla, deney numunesinin boyuna doğrultusuna paralel bir eksen etrafında serbestçe dönmelidir. İç silindirler, en çok 0,2 mm toleransla dış silindirlere göre merkezlenmelidir. Dört nokta bükülmesi durumunda, deney düzeneği deney numunesine simetrik olarak yük uygulanmasını sağlamalıdır.

9.6. Dört Nokta Eğilme Deney Numuneleri

Tavsiye edilen deney numunesi boyutları ve ölçüleri Tablo 9.1’de verilmiştir. Bu boyutlara uyulması için gerekli itinâ gösterilmeli ve aşağıda verilen faktörler dikkate alınmalıdır. Yük uygulanan malzemenin miktarı, malzemenin tabiatını ve takviye yapısını temsil etmelidir. Bu durum aynı zamanda, açıklığın ve deney numunesinin genişlik ve kalınlığının asgarî sınırlarını da belirler. Eğilme olması durumunda, boyuna takviyenin, çekme deneyine zıt olarak, kalınlık boyunca dağıldığı kabul edilmelidir. Bu dağılımın nötral düzleme (etkisiz düzleme) göre simetrik olmaması hâlinde, dağılımın deney numuneleri arasında benzer şekilde dağılmasına dikkat edilmelidir. Deneylerde iki ayrı tip deney numunesi kullanılabilir:

1. Fabrikasyon deney numuneleri: Sadece uzunluk ve genişliği işlenerek istenilen boyutlara getirilen numuneler. Bu durumda, çekme ve sıkıştırma yüzeyleri işlenmemiş olacağından düzgün değildir.

2. İşlenerek hazırlanan deney numuneleri: Uzunluk, genişlik ve kalınlığı işlenerek hazırlanan numuneler. Kalınlık toleransı sadece işlenerek hazırlanan deney numuneleri için geçerlidir. Fabrikasyon numuneler için üç ayrı ölçme bölgesinde (dış açıklık uzunluğunun merkezinde ve her bir ucunda) elde edilen kalınlıklar arasındaki azâmi fark, bu üç ölçme değerinin ortalamasının % 5’ini geçmemelidir.

Deney numunesinin kalınlığı ile iç ve dış silindir (silindirler) arasındaki mesafe kayma kırılmasını önleyecek şekilde seçilmiş olmalıdır. Bu durum, moment kolu ve deney numunesinin kalınlığı arasındaki oran için asgarî bir sınır değeri belirlenerek sağlanır (Tablo

9.1). Asgarî sınır değer olarak çoğunlukla 10 değeri kullanılır. Ancak üç noktadan eğilme için asgarî L/h oranı 20 , Li = L/3 olan dört noktadan eğilme için de asgarî (L-Li)/h oranı 20 olarak alınır.

Tablo 9. 1. Deney numunesi için tavsiye edilen açıklık boyutları ve ölçüler

	1D, 2D, xD	Tolerans
Toplam uzunluk, lt	L + 10	± 1
Genişlik, b	10	± 0,2
Kalınlık, h	2,5	± 0,2
Dört noktadan eğilme için iç açıklık, Li	25	± 0,1
Dört noktadan eğilme için dış açıklık, L	75	± 0,1
Üç noktadan eğilme için dış açıklık, L	50	± 0,1

9.7. Dört Noktadan Eğilme Deneyi Formülü

$$\sigma_{f,m} = \frac{3 F_m (L-L_i)}{2 b h^2}$$

Burada;

$\sigma_{f,m}$: Eğilme mukavemeti, MPa,

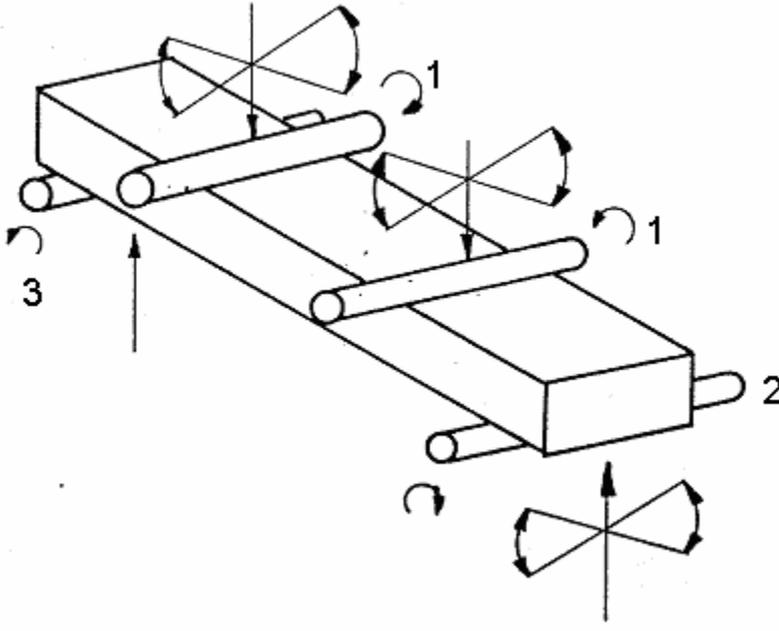
Fm : Deney numunesi kırıldıktan sonraki yük sinyali değeriyle düzeltilmiş azamî eğilme kuvveti, N,

L : Dış açıklık, mm,

Li : İç açıklık, mm,

b : Deney numunesinin ortalama genişliği, mm,

h : Deney numunesinin ortalama kalınlığı, mm
dir.



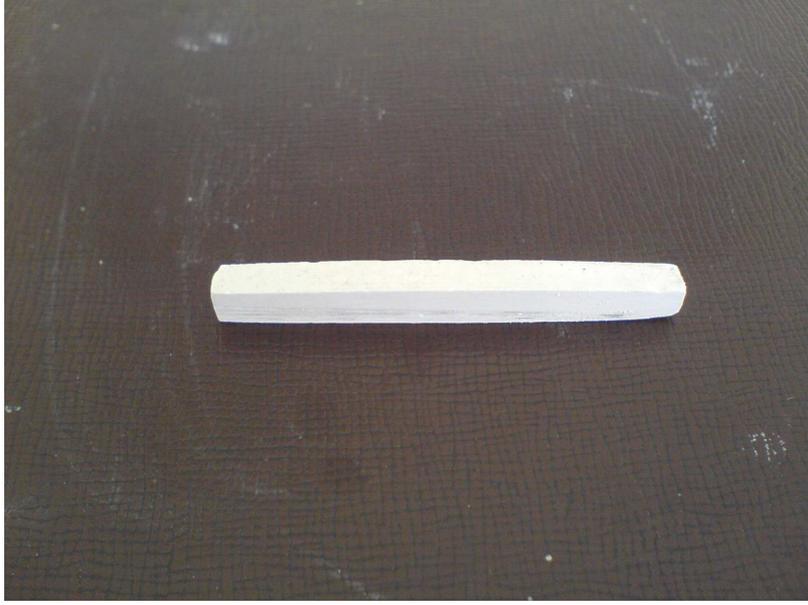
Şekil 9. 4. Dört nokta eğme deneyi şematik gösterimi

Açıklama

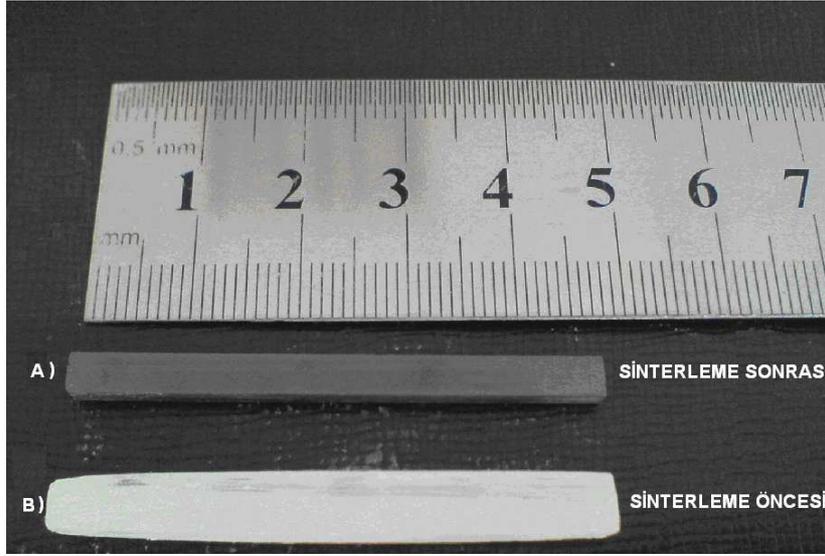
- 1 Dönen ve mafsallı yük uygulama silindirleri
- 2 Dönen ve mafsallı destek silindirleri
- 3 Dönen, ancak mafsalsız destek silindirleri

9.8. Eğilme Deneyleri İçin Numune Hazırlanması

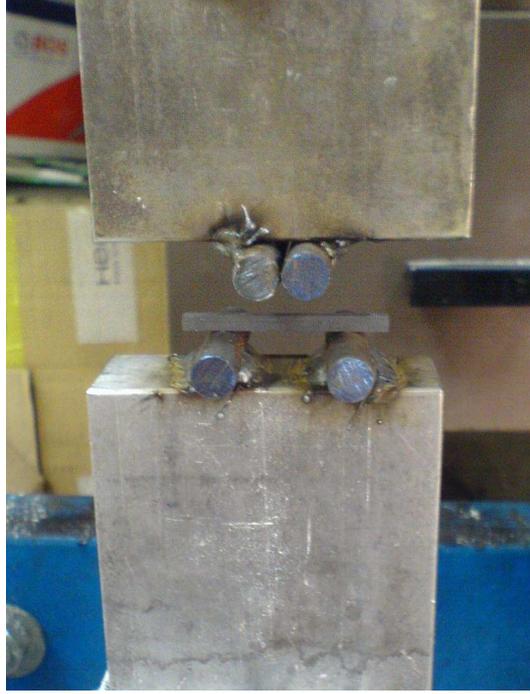
Çalışılan kompozisyonların mekanik özelliklerinin belirlenmesinde önemli adımlardan birisi olan eğme mukavemetinin belirlenmesi için bu çalışmada hem Türk Standartları Enstitüsünün TS-EN 658-3 normundaki gibi hem de 3 x 4 x 40 mm ölçülerinde numuneler üretilerek 4 nokta eğme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 9.5'te üretilen eğme numune çubuğu örneği verilmiştir. Şekil 9.6'da ise sinterleme öncesi ve sinterleme sonrası numune test çubuğunun değişimi görülmektedir. Bu değişim sebebiyle verilecek ön şeklin tasarımı hassas bir şekilde çekme ve işlem payları verilerek belirlenmiştir.



Şekil 9. 5. Metal kalıplarda şekillendirilmiş sinterleme öncesi ham numune resmi



Şekil 9. 6. A) sinterleme sonrası B) sinterleme öncesi numune resimleri



Şekil 9. 7. Deneplerde kullanılan 4 nokta eğme deneyi düzenneği

D) BULGULAR

10. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

10.1. Yoğunluk Karakterizasyonu

O3-O3F Kompozisyonları Yoğunlukları

O3 : %93 β- SiAlON z=1 kompozisyonu + %3 MgO

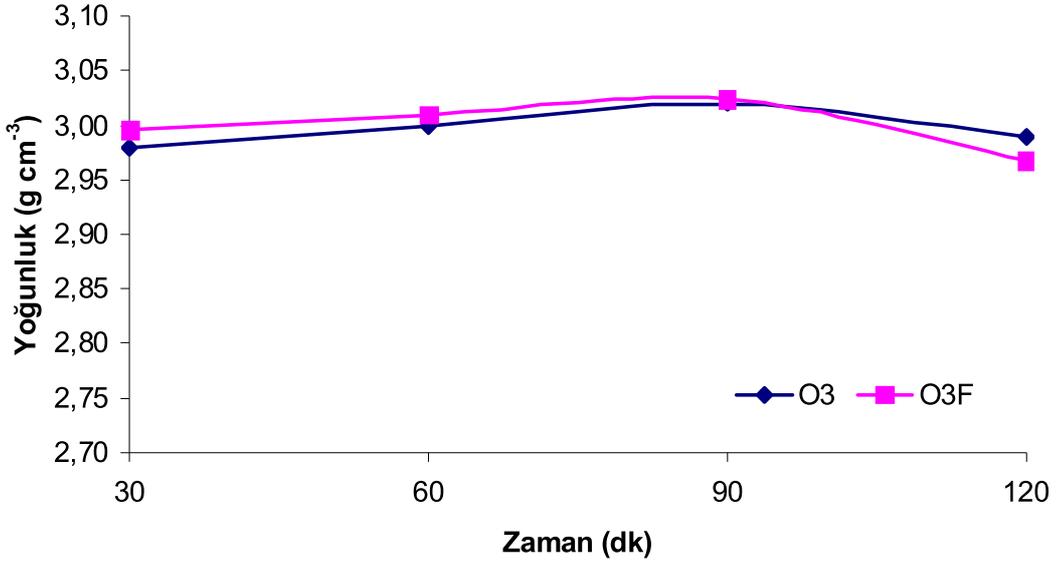
O3F : %93 β- SiAlON z=1 kompozisyonu + %(3=) 4,65 MgF₂

Z=1 değerlikli SiAlON üretiminde MgO-SiO₂ sisteminden yararlanılarak hazırlanmış olan kompozisyonların yoğunluk değerleri Tablo 10.1’ de verilmiştir. Burada sıvı faz oluşumunu sağlayacak katkı maddesi oranı (%3) düşük tutulmuştur. Bunun sonucu olarak düşük sıcaklıklarda (1550 ve 1600°C) yoğunlaşma değerleri beklenenin altında gerçekleşmiştir. Çünkü sinterleme için yeterli sıvı faz oluşumu gerçekleşmemiştir. Ancak 1650°C’de mevcut sıvı fazın miktarı bir miktar daha artmış ancak temelde viskositenin daha da düşmesi sebebiyle daha yüksek yoğunlaşma değerlerine ulaşılmıştır.

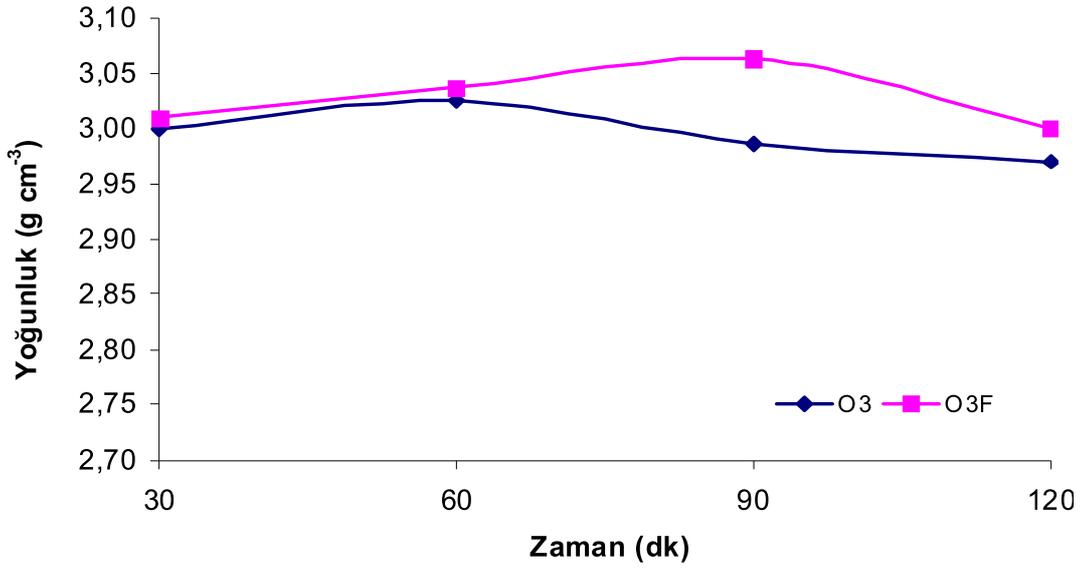
Tablo 10. 1. Grafit fırında sinterlenen %3 MgO katkılı (O3) ve %4,65 MgF₂ katkılı (O3F) SiAlON toz kompozisyonlarının sıcaklık ve zamana bağlı yoğunluk davranışları

Kod	Sıcaklık (°C)	30dk		60dk		90dk		120dk	
		d(g/cm ³)	T.Y (%)	d(g/cm ³)	T.Y (%)	d(g/cm ³)	T.Y (%)	d(g/cm ³)	T.Y (%)
O3	1550°C	2,98	94,01	3,00	94,64	3,02	95,27	2,99	94,32
O3F		3,00	94,32	3,01	94,64	3,02	95,02	2,97	93,06
O3	1600°C	3,00	94,64	3,03	95,43	2,99	93,47	2,97	93,38
O3F		3,01	94,95	3,04	95,80	3,06	96,62	3,00	94,64
O3	1650°C	3,01	94,95	3,08	97,10	3,10	97,79	3,00	94,64
O3F		3,02	95,39	3,12	98,42	3,09	97,48	3,00	94,64

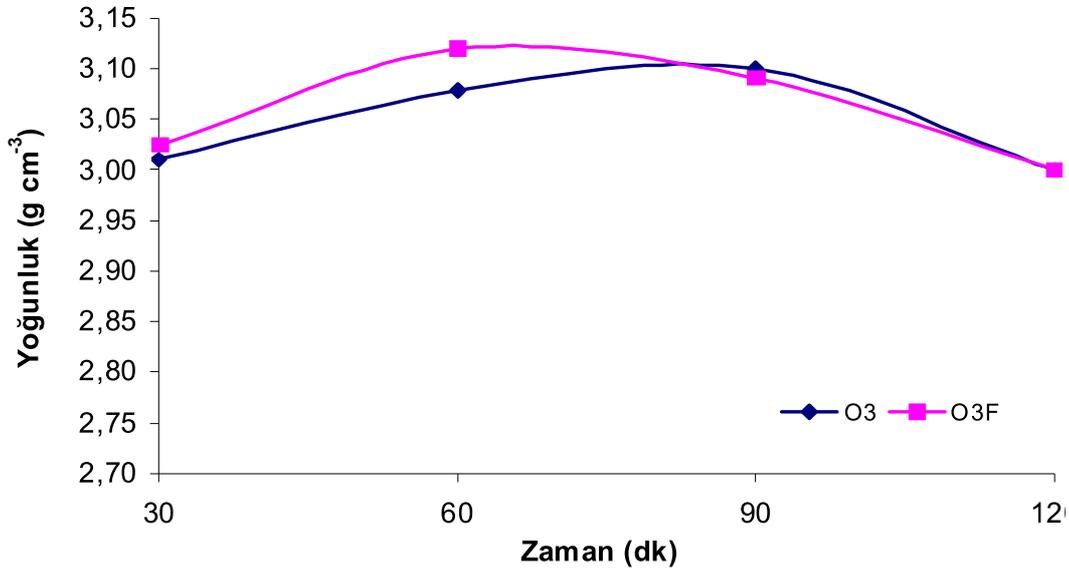
Sinterleme sıcaklığının artışıyla birlikte yoğunluk değerleri artış göstermekte olup MgF₂ katkılı toz kompozisyonunu MgO katkılı toz kompozisyonuyla hemen hemen benzer sonuçlar verdiği görülmektedir. Yoğunluk sonuçlarına bakıldığında en iyi yoğunlaşma 3,12 g/cm³ ile 1650 °C 60 dk’da gerçekleşmiştir. Yoğunlaşma grafiklerine bakıldığında (Şekil 10.1–10.3) genel olarak florür katkısının yoğunlaşma üzerine etkisi belirgin şekilde görülmektedir.



Şekil 10. 1. 1550°C’ de basınçsız sinterlenen %3 MgO (O3) ve %3(4,65) MgF₂ (O3F)katkılı SiAlON toz kompozisyonlarının zamana bağlı yoğunluk grafiği



Şekil 10. 2. 1600°C’ de basınçsız sinterlenen %3 MgO (O3) ve %3(4,65) MgF₂ (O3F)katkılı SiAlON toz kompozisyonlarının zamana bağlı yoğunluk grafiği



Şekil 10. 3. 1650°C’ de basıncısız sinterlenen %3 MgO (O3) ve %3(4,65) MgF₂ (O3F)katkılı SiAlON toz kompozisyonlarının zamana bağlı yoğunluk grafiği

OS-OSF Kompozisyonlarının Yoğunlukları

OS : %95 β- SiAlON z=1 kompozisyonu + %5 MgO

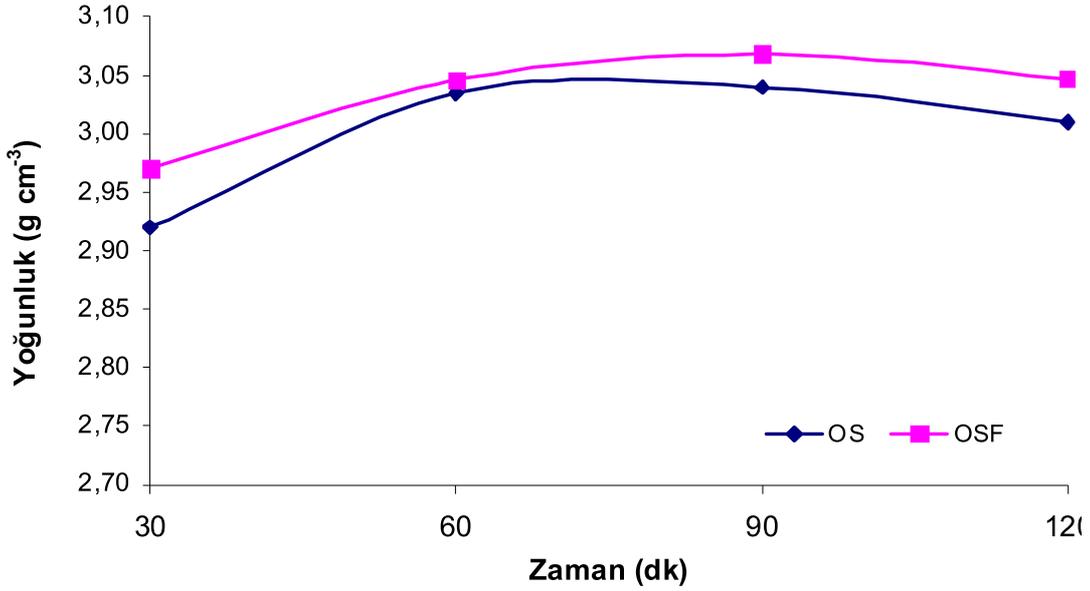
OSF : %95 β- SiAlON z=1 kompozisyonu + %(5=)7.75MgF₂

Z=1 değerlikli SiAlON üretiminde MgO-SiO₂ sisteminden yararlanılarak hazırlanmış olan kompozisyonların yoğunluk değerleri Tablo 10.2’de verilmiştir. Burada sıvı faz oluşumunu gerçekleştirecek olan katkı maddesi (%5) biraz daha arttırılmıştır.

Tablo 10. 2. Grafit fırında sinterlenen %5 MgO katkılı (OS) ve %7,75 MgF₂ katkılı (OSF) SiAlON toz kompozisyonlarının sıcaklık ve zamana bağlı yoğunluk davranışları

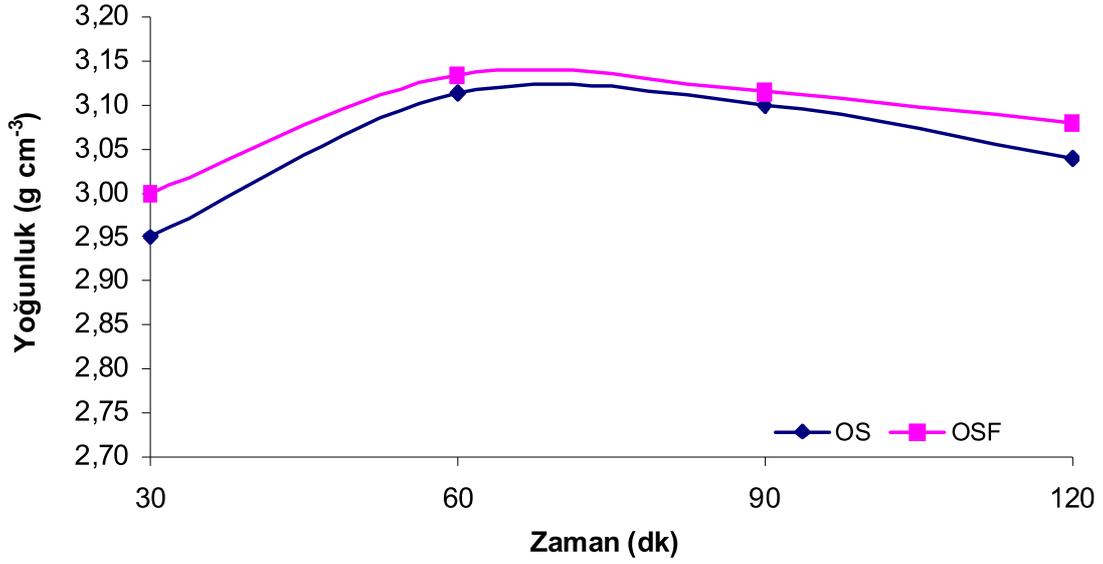
Kod	Sıcaklık (°C)	30dk		60dk		90dk		120dk	
		d(g/cm ³)	T.Y (%)	d(g/cm ³)	T.Y (%)	d(g/cm ³)	T.Y (%)	d(g/cm ³)	T.Y (%)
OS	1550°C	2,92	92,11	3,035	95,74	3,04	95,90	3,01	94,95
OSF		2,97	93,69	3,046	96,09	3,068	96,78	3,047	96,12
OS	1600°C	2,95	93,06	3,113	98,20	3,10	97,79	3,04	95,90
OSF		3,00	94,64	3,135	98,90	3,116	98,30	3,08	97,16
OS	1650°C	3,013	95,05	3,12	98,42	3,08	97,16	3,068	96,78
OSF		3,062	96,59	3,14	99,05	3,16	99,68	3,07	96,85

Yoğunluk değerlerindeki artışta bunu desteklemektedir. Sinterleme sıcaklığının artışıyla birlikte yoğunluk değerleri artış göstermekte olup MgF₂ katkıli toz kompozisyonunu MgO katkıli toz kompozisyonundan daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir. Sinterleme sonucu en iyi yoğunlaşma 3,16 g/cm³ ile 1650 °C 90 dk da gerçekleşmiştir.



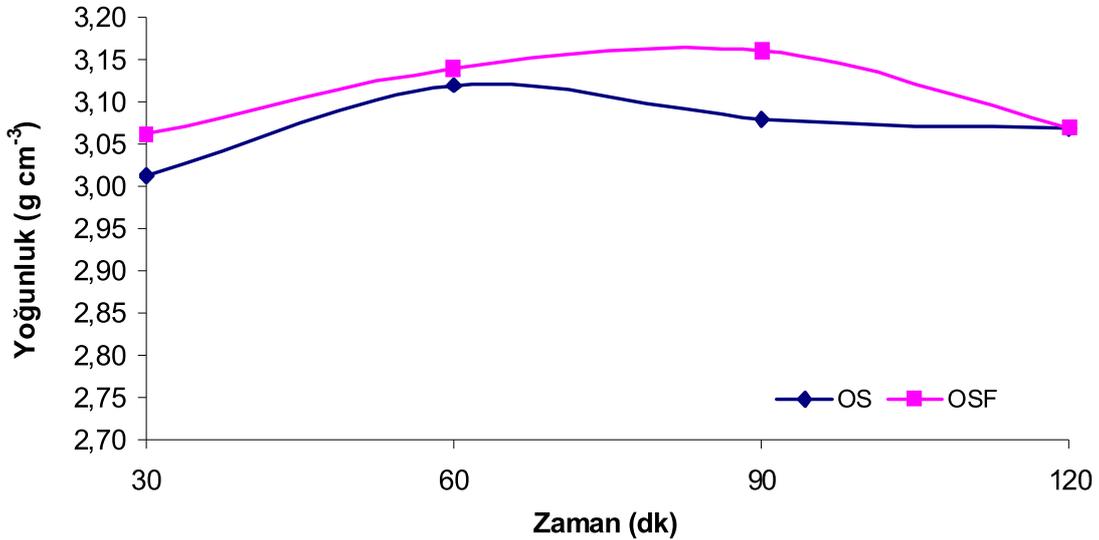
Şekil 10. 4. 1550°C’ de basınçsız sinterlenen %5 MgO (OS) ve %5(7,75) MgF₂ (OSF)katkılı SiAlON toz kompozisyonlarının zamana bağlı yoğunluk grafiği

1550°C’de basınçsız sinterlenen MgF₂ katkıli OSF kompozisyonunun 90 dk süresince sinterlenmesinde en iyi yoğunlaşmayı 3,068 g/cm³ ile sağladığı görülmektedir. MgO katkıli olan OS kompozisyonu ise düşük sıcaklıklarda daha az sıvı faz oluşumu gerçekleştirdiği için yoğunlaşma tam sağlanamamıştır.



Şekil 10. 5. 1600°C’ de basınçsız sinterlenen %5 MgO (OS) ve %5(7,75) MgF₂ (OSF)katkılı SiAlON toz kompozisyonlarının zamana bağlı yoğunluk grafiği

1600°C’de basınçsız sinterlenen MgF₂ katkıli OSF kompozisyonununun 60 dk süresince sinterlenmesinde en iyi yoğunlaşmayı 3,135 g/cm³ ile sağladığı görülmektedir. Aynı sıcaklık ve sürede MgO katkıli olan OS kompozisyonu ise düşük sıcaklıklarda daha az sıvı faz oluşumu gerçekleştirdiği için yoğunlaşma tam sağlanamamıştır.



Şekil 10. 6. 1650°C’ de basınçsız sinterlenen %5 MgO (OS) ve %5(7,75) MgF₂ (OSF)katkılı SiAlON toz kompozisyonlarının zamana bağlı yoğunluk grafiği

1650°C’de basınçsız sinterlenen MgF₂ katkıli OSF kompozisyonununun 90 dk süresince sinterlenmesinde en iyi yoğunlaşmayı 3,16g/cm³ ile sağladığı görülmektedir. Aynı sıcaklık ve

sürede MgO katkılı olan OS kompozisyonu ise düşük sıcaklıklarda daha az sıvı faz oluşumu gerçekleştirdiği için yoğunlaşma tam sağlanamamıştır.

M1-MF2 ve M3-MF4 Kompozisyonlarının Yoğunlukları

- M1 : %93 β - SiAlON z=1 kompozisyonu + %7 Y_2O_3 + %1,5 MgO
MF2 : %93 β - SiAlON z=1 kompozisyonu + %7 Y_2O_3 + %(1,5=)2,32 MgF₂
M3 : %90 β - SiAlON z=1 kompozisyonu + %7 Y_2O_3 + %3 MgO
MF4 : %90 β - SiAlON z=1 kompozisyonu + %7 Y_2O_3 + %(3=)4,65MgF₂

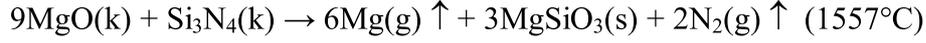
Tablo 10.3-10.4'te 1450°C'de 30-150dk süreyle yapılan basınçsız sinterleme sonucu elde edilen yoğunluklar görülmektedir. Yoğunluk değerlerinin bu sıcaklık için 2.92–3.09g cm⁻³ aralığında olduğu relatif yoğunluklarına bakıldığında ise %88-94 arasında teorik yoğunluğun başarıldığı görülmektedir. Y_2O_3 -MgO-SiO₂-Si₃N₄ sisteminde ötektik yaklaşık 1350°C civarında olduğu rapor edilmiştir. Buna göre sıvı fazın oluşması, viskozitesinin azalması ve böylece silisyum nitrür tanelerini sarması için ötektik sıcaklığına ulaşması yetmez. Bunun için daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır. 1350-1400°C civarı ötektik sıvı oluşmaya başlayarak sinterlemeye başlaması beklenir. Sistemde Si-Al-O-N'u oluşturan komponentlerden biri olan Al₂O₃ sıvı faz oluşumunda geçici olarak sıvı faz oluşumuna yardımcı olabilir. Çözünme ve çökeltme aşamasında yeni tane oluşumuna kristal yapıya girecektir.

1450°C için genel olarak sıcaklıkla yalnız oksit katkılı olan sistemler için sürenin bir fonksiyonu olarak yoğunluk değerlerinde artış olduğu söylenebilir. Ancak en yüksek değerler florür katkılı sistemler için elde edilmiştir (MF2 için 3,093 g cm⁻³, MF4 için 3,1 g cm⁻³). MF2 ve MF4 kompozisyonları karşılaştırıldığında ise florür katkısı yüksek olan MF4 kompozisyonu daha yüksek yoğunluk değerleri vermiştir. Bununla birlikte, florür katkılı sistemler için 120dk sonra yoğunluk değerlerinin artışında bir miktar duraklama görülmüştür. Florürün sıvı faz sisteminde ön görülen ötektiği düşürme etkisi sonucu beklenen daha önce yoğunlaşmaya başlama etkisi bu sıcaklık için Şekil 10.7-10.8'deki yoğunluk grafiklerinde de görüleceği üzere oldukça nettir. SiAlON kompozisyonlarının sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk eğrileri yalnız oksit katkıları olan kompozisyonlardan elde edilen yoğunluk eğrilerinden daha yüksek değerler vermiştir.

1500°C’de yapılan sinterleme işlemlerinde de Mg-Si-Al-O-N-F katkı sistemiyle sinterlenen kompozisyonlar Şekil 10.9-10.10’da görüleceği gibi daha yüksek yoğunluk değeri vermiştir. Zamanın bir fonksiyonu olarak yoğunluk değerleri 120dk’ya kadar artmış sonrasında biraz düşüş görülmüştür. 1500°C için en yüksek değerler yine florür katkılı sistemler için elde edilmiştir (MF2 için 3,126 g cm⁻³, MF4 için 3,09 g cm⁻³). Şekil 10.44-10.45’te SEM resimlerinde ötektik oluştuktan sonra viskositeninde bir miktar azalarak yoğunlaşmanın önemli miktarlara ulaşmasına yardımcı olduğu görülmüştür.

Tablo 10.7-10.8’de 1550°C’deki sinterleme sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları verilmiştir. Şekil 10.14-10.15’te daha açık şekilde anlaşılacağı üzere 1550°C yoğunluk 3.169 g cm⁻³ (MF4 için) değerlerine ulaşmıştır. Benzer yoğunluklara eş değer oksit kompozisyonuyla ancak daha uzun sürelerde ulaşılabilmiştir (MF4 için 1550°C’de 90dk 3,169 g cm⁻³, M3 için 3,167 g cm⁻³). Buda florür katkı sistemiyle sinterleme süresinin kısaltmayı başarılabilmişinin göstergesidir. Yoğunluklar sinterleme süresiyle genel olarak artış göstermiştir. Ancak daha yüksek oranda florür içeren MF4 kompozisyonunun yoğunluk eğrisi 90dk sonrası düşüş eğilimindedir. Bu da sistemden florür katkısının kaybının başladığını göstermektedir. MF2 kompozisyonunda florür miktarı az olduğu için kayıp hacimsel çekme ile dengelendiğinden yoğunlukta belirgin bir düşüş olmamıştır.

Sinterleme sıcaklığı 1600°C’ye arttırıldığında yoğunluk değerleri 3.2 g cm⁻³’nin üzerine çıkmaya başlamıştır ki buda %98-99 teorik yoğunluk değerlerine tekabül etmektedir. %99 ve üzeri yoğunluklar fonksiyonel parça üretimi için kabul edilebilir değerlerdir. Yoğunluk değerleri zamanın bir fonksiyonu olarak daha az katkı içeren M1 ve MF2 kompozisyonları için artış gösterirken daha yüksek miktarda katkı içeren M3 ve MF4 kompozisyonlarında 120dk’dan sonra düşüşe geçmiştir. Bunun sebebi daha yüksek miktarda içerdikleri Mg metalinin ve SiO’in reaksiyonlar sonucu yapıdan uzaklaşmaya başlaması sebebiyledir. MF2 ve M1 numunelerindeki kayıp ise daha az olduğu için yoğunluktaki düşüşte çok hafif olmuştur. Bu sıcaklık için yine en yüksek değerler MgF₂ içeren numunelerde elde edilmiştir (MF2 için 90dk’da 3,207 g cm⁻³, MF4 için 90dk’da 3,247 g cm⁻³). Mg ve SiO kaybı çeşitli reaksiyonlarla meydana gelmekle birlikte en olası kayıp reaksiyonları aşağıdaki denklemlerle verilmiştir.



Bu reaksiyonlarla birlikte cam fazı içerisinde serbest kalan Mg metali düşük ergime sıcaklığı (1107°C), yüksek buhar basıncı sebebiyle sistemden uzaklaşabilmektedir.

Sinterleme sıcaklığı 1650°C'ye arttırıldığında ise MF2 numunesi için 90dk ve 150dk'da ful yoğunluklar başarılabilmiştir. MF4 için de 120dk'da neredeyse ful yoğunluk elde edilebilmiştir. (%99.6) Oksit katkılı numunelerde ise M1 için en yüksek 150dk'da 3.245 g cm⁻³'e ulaşırken M3 numunesi için 120dk'da 3.248g cm⁻³ değerine ulaşılabilmiştir. Sıcaklık artışıyla birlikte ilk olarak MF2 katkılı sistemde sinterlenen numunler ful yoğunluğa ulaşabilmiştir. Sıcaklığın artışıyla birlikte her iki kompozisyon için geçerli olan Mg kaybının yanı sıra florür kaybı da söz konusu olduğu için florürlü numunelerde sıcaklık artışıyla uzun sürelerde oksit katkılı numunelere göre hafif daha fazla yoğunluk düşüşleri kaydedilmiştir. Ancak yoğunlaşmaya olan kuvvetli katkısı sebebiyle yüksek sıcaklıklara kadar bu kaybı önemli ölçüde karşılayabilmiştir.

Şekil 10.17-10.18'te ise 1700°C'de oksit ve florür katkılı sistemdeki yoğunlaşma eğrileri üzerine etkisi görülmektedir. MF2 kompozisyonu 60dk'da ve MF4 kompozisyonu ise 90dk'da tam yoğunluğa ulaşmayı başarmıştır. Bu sıcaklıkta da genel olarak florür katkılı numuneler daha yüksek yoğunluk değerleri vermiştir. Bununla birlikte, tüm kompozisyonlar içinde içerikteki artan Mg miktarı aynı zamanda daha fazla Mg kaybı anlamına geldiğinden sinterleme süresiyle birlikte sistematik bir yoğunluk düşüş eğilim ortaya çıkmıştır.

1750°C'de yapılan sinterlemelerde ise kayıp sıcaklığın bir fonksiyonu olarak şiddetlendiğinden kayıp mikyası artarak yoğunluk değerleri düşmüştür. Bu sebepten ötürü M1, MF2, M3 ve MF4 numuneleri için sürenin artmasıyla sistematik bir yoğunluk düşüşü söz konusudur. Mg kaybının yanı sıra SiO veya SiO₂ olası kayıp maddelerindendir. Bununla birlikte Mg-Si-Al-O-N-F katkı sistemiyle sinterlenen numunelerde Mg kaybına ek olarak florür kaybıda olduğu için ve bu sıcaklıkta artık şiddetlenerek yapıdan kaybı daha yüksek olmuş yoğunluk değerleri Mg-Si-Al-O-N katkı sistemiyle sinterlenen kompozisyonlardan daha düşük değerler vermiştir. Ancak Mg-Si-Al-O-N-F katkı sistemine sahip kompozisyonlarda ful yoğunluk değerleri zaten 1650 °C ve 1700°C'lerde elde edilebilmiştir.

Florürün cam sistemine katılmasıyla camın viskozitesi düşürerek, hacmini arttırarak, ara bağlantıları zayıflatmasıyla ötektik noktasını daha aşağılara çektiği (Hanifi,2007), (Stuart, 2007), (Hill,1999), (Maeda,1998) yaptıkları çalışmalarda cam ergime sıcaklığını 100-150°C aşağı düşürebildiği ve aynı zamanda cam bölgesini genişlettiği ortaya koyulmuştur. Bu çalışmada florür katkılı kompozisyonlar oksit katkılı olanlarla karşılaştırıldığında florür katkılı sistemlerde MF2 kompozisyonunda 1450°C’de 90dk sinterleme süresinde ulaşılması başarılan $3,093 \text{ g cm}^{-3}$ (>%93 T.Y.) yoğunluk değerine oksitli eş değer olan M1 kompozisyonunda ancak 1550°C’de ulaşılabilmiştir. Bu katkı miktarında sinterleme sıcaklığı yaklaşık 100°C aşağı çekilebildiği görülmüştür.

MF4 kompozisyonunda 1450°C’de 90dk sinterleme süresinde ulaşılması başarılan $3,1 \text{ g cm}^{-3}$ (>%94 T.Y.) yoğunluk değerine oksitli eş değer olan M3 kompozisyonunda ancak 1600°C’de ulaşılabilmiştir. Florür katkısının arttırıldığı MF4 kompozisyonunda ise sinterleme sıcaklığı yaklaşık olarak 150°C aşağı çekilmesi başarılmıştır. Bu sonuçlarda literatürde cam sisteminde florürün etkisini β -SiAlON’un sinterlenmesinde kullanarak literatürle uyumlu bir şekilde ilk defa MgF_2 ilavesiyle β -SiAlON 100-150°C kadar daha düşük sıcaklıklarda sinterlenmesi başarılabilmektedir.

Florür kaybının Mg kaybından daha şiddetli olması bununla birlikte ötektiği düşürmedeki başarılı etkisi yoğunlaşma davranışına daha kuvvetli bir etki sağlamıştır. Kayıp ve yoğunlaşma dengesinde her sıcaklık için optimum parametreler tespit edilmesiyle en iyi yoğunluk değerleri elde edilmiştir.

Florür katkısıyla Y_2O_3 -MgO-SiO₂-Si₃N₄ katkıları Mg-Y-Si-Al-O-N-F cam sistemini oluşturup aynı zamanda Mg-Y-Si-Al-O-N sisteminin cam oluşum bölgesini genişletmiştir. Hanifi ve ark. yaptığı çalışmada oksinitrür yapısına florür katkısı yapıldığında florürün ergime noktasını düşürdüğü ve azotun oluşan sıvı faz içerisindeki çözünürlüğünü de arttırdığı rapor edilmiştir. Silisyum ile Si-F, alüminyum ile Al-F şeklinde bağlanmaktadır. Fakat Si ile bağlanması durumunda sistemden uzaklaşabilmektedir. Böylece yapıdan malzeme kaybı gerçekleşmektedir (Hanifi, 2007, Hampshire, 2008). Stuart ve ark. florür içeren oksinitrür ilavesiyle oluşan oksifloronitrür sıvısının içerisinde silisyum nitrürün ayrışma olmaksızın çözünebildiği kaydedilmiştir. Florürün oksinitrür yapısına girdiğinde hem Al hem de Si bağlanarak oksijenin yerine geçerek bağ koparıcı bir etki gösterdiği böylece daha kararsız olan bu yapının daha düşük sıcaklıkta ergiyebildiği belirtilmiştir. (Stuart, 2007, Hanifi, 2007).

Bu çalışmada bu literatür bilgileriyle benzer olarak Si_3N_4 tanelerinin katkı sistemi olarak kullanılan oksifloronitrür sıvısında çözüldüğü ve böylece yoğunlaşma ve dönüşümün başarılabilirdiği yoğunluk, SEM, XRD sonuçlarıyla desteklenmiştir.

Yoğunluk sonuçlarını özetleyecek olursak florür ve oksit katkı sistemler her ikisi için sıcaklık arttırıldığında lineer bir yoğunluk artışı sergilemiştir. Sıcaklık 1600°C 'lere arttırıldığında yüksek yoğunluk değerlerine ulaşılmıştır. Sıcaklık ve sürenin artışı genel olarak sistematik artan bir yoğunlaşma sağlamıştır. 1650°C 'de her iki kompozisyon için tam yoğunluk elde edilebilmiştir. Bununla birlikte, özellikle düşük sıcaklıklarda dominant şekilde florür katkı sisteminin daha yüksek yoğunlaşma davranışı sergilediği görülmüştür. Ötektik reaksiyonun daha düşük sıcaklıkta oluşarak Si_3N_4 , AlN ve Al_2O_3 tanelerinin etrafını saracaktır. Böylece Kingery modeline göre ilk aşama olan lineer hacimsel çekme gerçekleşerek önemli miktarda yoğunlaşma gerçekleşecektir. Yüksek sıcaklıklara çıkıldığında ise oksit katkıli kompozisyonlarla karşılaştırıldığında bu daha önce başlayan yoğunlaşma yüksek yoğunluklara daha kısa sürelerde ulaşılmasına ve XRD çalışmalarında da görüleceği gibi daha yüksek dönüşüm oranlarına sebep olmuştur. Bununla birlikte Al_2O_3 aynı zamanda sıvı faza da destek olmaktadır. Çözünen Si_3N_4 tanelerinin Si ve N olarak ayrışması ve sıvı fazda yeni SiAlON yapısının oluşumunda kafes yapısına girerek SiAlON'u oluşturan temel bileşenlerden olur. Daha erken Sinterleme sıcaklığı 1650°C ve üzeri olduğunda ise her iki katkı sistemi için yoğunluk sonuçları genel olarak benzer kabul edilebilir. Yüksek sıcaklıklarda ($>1700^\circ\text{C}$) ve uzun sürelerde her iki sıvı faz sistemi için sıvı içerisinde Mg elementinin sistemden kaybı yapıda geriye gözenek bırakması sebebiyle yoğunluk değerlerinde sistematik bir düşüş davranışı sergilemiştir.

Bu çalışma kapsamında oksit katkı sistemleriyle elde edilen yoğunluk değerleri genel olarak literatürde ulaşılan yüksek yoğunluklara benzerdir (Demir 2000, Hampshire, 1981).

Flüorür kayıp olmasından korunmak için alüminyumun flüorürle bağlanması gerekir. Si-F bağı oluşumunun desteklendiği şartlar altında florür kaybı oluşmaktadır. Florürün alüminyuma bağlanması cam eriyiğinden SiF_4 olarak florür kaybını engelleyebilir. Si-F yerine Al-F bağı desteklemek için Al:F oranı 1'den daha büyük olmalıdır (Greene, 2003). MgF_2 bir oksit olmayıp ve bir silikat şebekeye eklendiğinde, MgF_2 bir şebekeye yerleşecek katyon ve iki köprüleme yapmayan flüorür vermekte olup F şebeke modifiye edici gibi davranır.

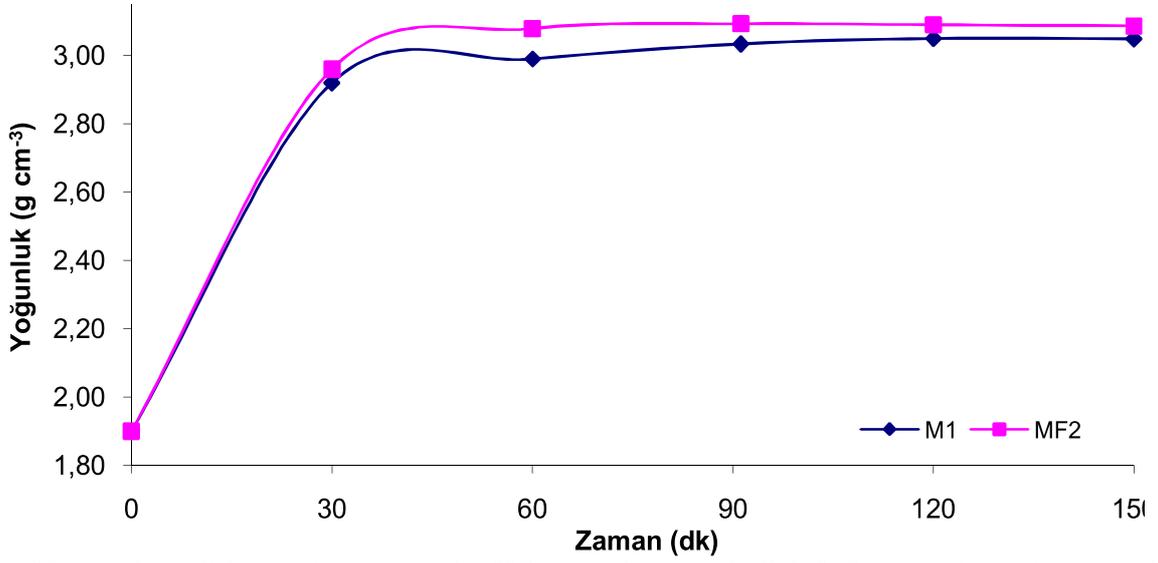
Böylece, yapılan deneysel çalışmalarda düşük sıcaklıklarda ötektik sıvı oluşarak yoğunlaşma başlaması sağlandığından 1500°C’de 3.12 g/cm³ gibi yoğunlaşma değerleri elde edilmesi başarılabilmiştir. Florürlü numunelerdeki Mg kaybına ek olarak florür kaybı düşük sıcaklıklarda ve daha erken ve daha hızlı yoğunlaşma sebebiyle poroziteler daha çabuk kapanacak, daha düşük açık gözenek oranı sebebiyle yapıdan malzeme kaybı da sınırlanacaktır. Böylece kayıp oranları deneylerin geneline bakıldığında oksit katkılı sistemle yaklaşık olmakla birlikte biraz daha yüksektir. Bu çalışmada kullanılan Mg-Y-Si-Al-O-N-F cam kompozisyonundaki Al:F oranları yaklaşık 1 olduğu için F, stabil Al-F bağı oluşturma eğilimi olmasının yanı sıra Si-F bağıda oluşabileceği için uçarak uzaklaşma bir miktar olacaktır. Sinterleme işlemleri sonunda özellikle yüksek sıcaklıklarda ve uzun sürelerde florürün yapıdan uçtuğu yoğunluk değerlerindeki düşüş (1650°C 150dk 3.235 gcm⁻³, 1700°C 150dk 3.10 gcm⁻³, 1750°C 150dk 3.08 gcm⁻³) ve EDS’lerdeki F pikleri ve oranıyla kanıtlanabilmiştir. Florür β-SiAlON yapısına girmemektedir. Buda zaten sadece camsı fazı oluşturan elementlerin gözükmediği EDS’lerde özellikle Mg, Y olduğu yerlerde (özellikle “line EDS” elementel piklerin çakıştığı yerlerde) artmakta olup buda tane sınırında olduğunu gösterir.

Tablo 10. 3. M1, MF2, M3, MF4 kompozisyonlarının 1450°C’de farklı sürelerde (0-60dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

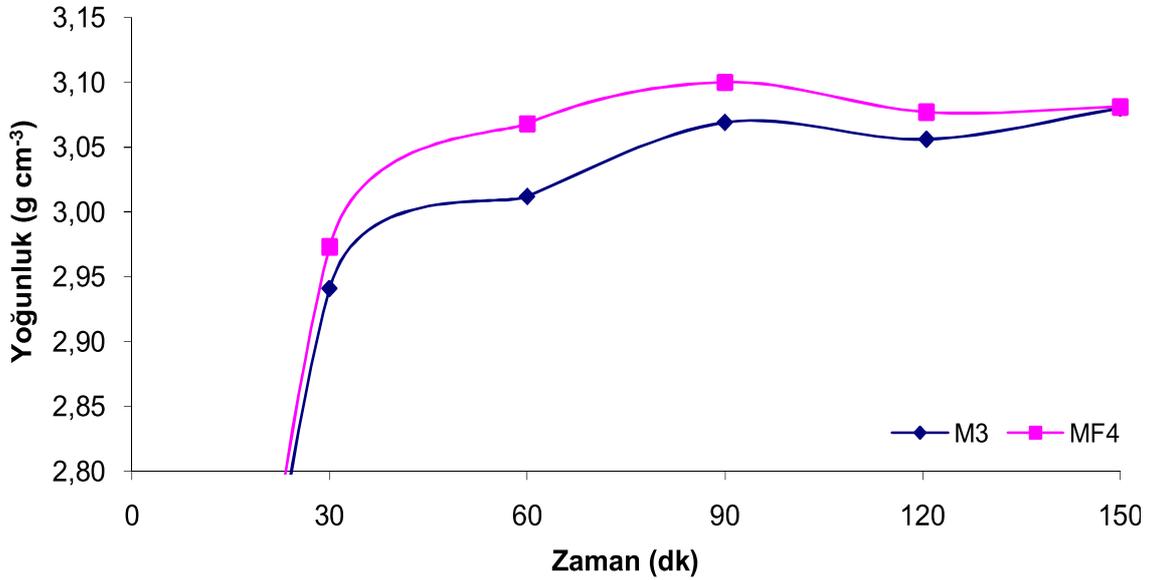
1450°C	0dk		30dk		60dk	
Kodu	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)
M1	1,9	60	2,920	88,7	2,990	90,8
MF2	1,9	60	2,960	89,9	3,079	93,6
M3	1,9	60	2,941	89,6	3,012	91,8
MF4	1,9	60	2,973	90,6	3,068	93,5

Tablo 10. 4. M1, MF2, M3, MF4 kompozisyonlarının 1450°C’de farklı sürelerde (90-150dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

1450°C	90dk		120dk		150dk	
Kodu	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)
M1	3,034	92,2	3,050	92,7	3,049	92,7
MF2	3,093	94,0	3,090	93,4	3,087	93,8
M3	3,069	93,5	3,056	93,2	3,080	93,9
MF4	3,100	94,5	3,077	93,8	3,081	93,9



Şekil 10. 7. M1, MF2 kompozisyonlarının 1450°C'de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları



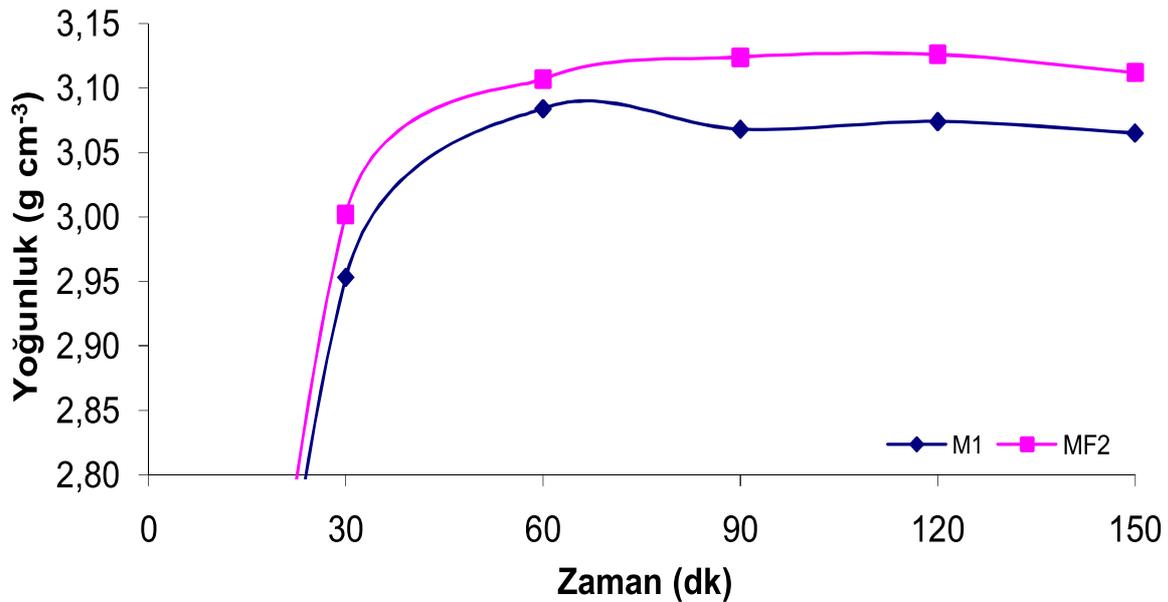
Şekil 10. 8. M3, MF4 kompozisyonlarının 1450°C'de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

Tablo 10. 5. M1, MF2, M3, MF4 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

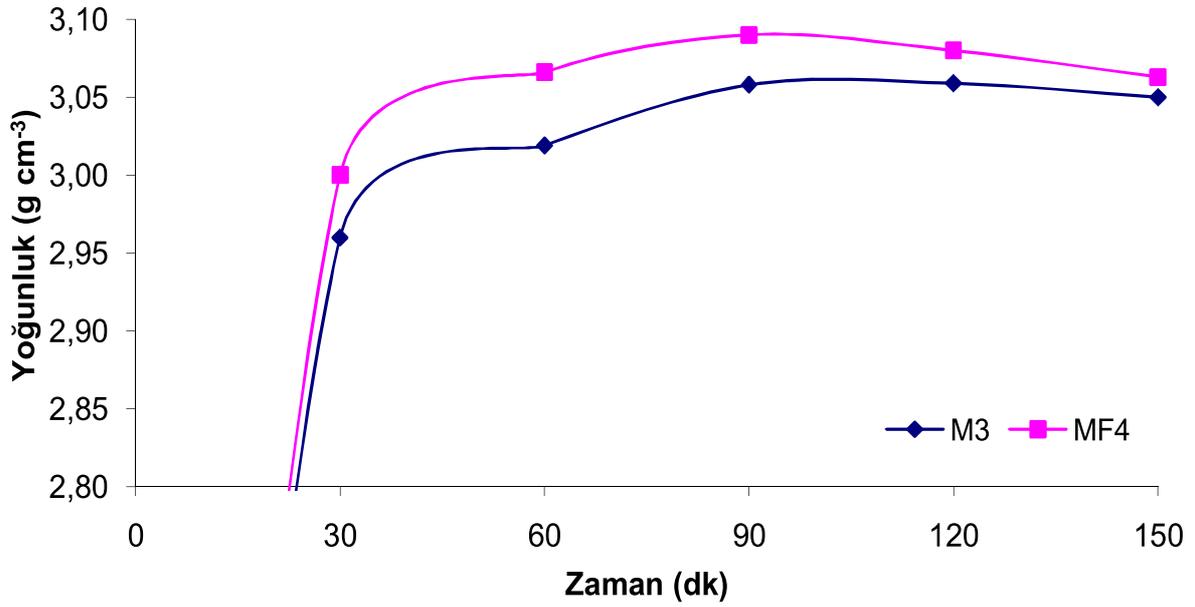
1500°C	0dk		30dk		60dk	
Kodu	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)
M1	1,9	60	2,953	89,7	3,084	93,7
MF2	1,9	60	3,002	91,2	3,107	94,4
M3	1,9	60	2,960	90,2	3,019	92,0
MF4	1,9	60	3,000	91,4	3,066	93,4

Tablo 10. 6. M1, MF2, M3, MF4 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

1500°C	90dk		120dk		150dk	
Kodu	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)
M1	3,068	93,25	3,074	93,4	3,065	93,1
MF2	3,124	94,9	3,126	95,0	3,112	94,5
M3	3,058	93,2	3,059	93,2	3,015	91,9
MF4	3,090	94,2	3,080	93,9	3,024	92,2



Şekil 10. 9. M1, MF2 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları



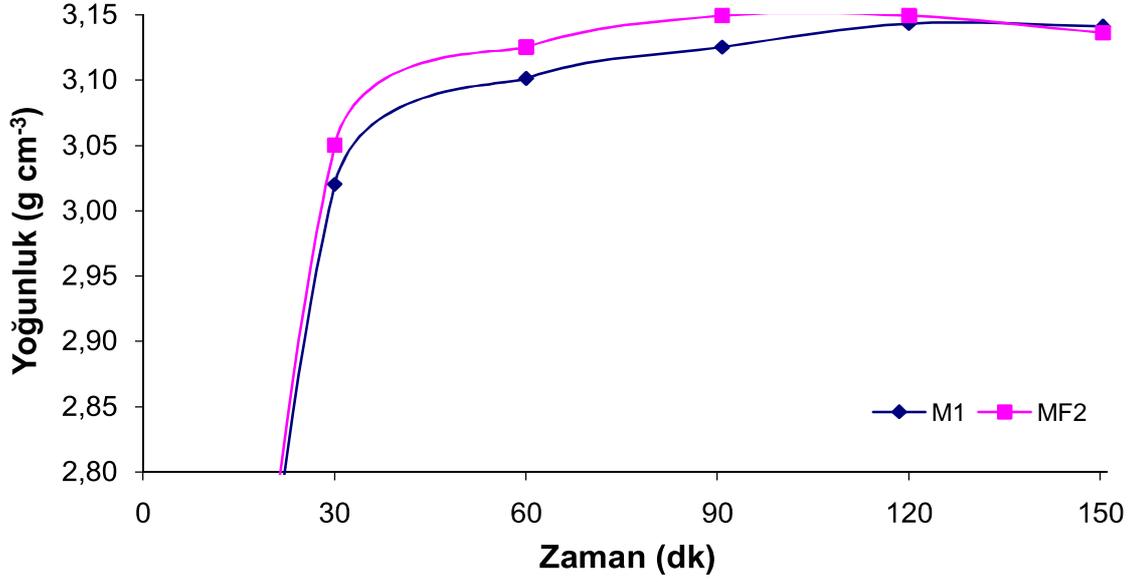
Şekil 10. 10. M3, MF4 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

Tablo 10. 7. M1, MF2, M3, MF4 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

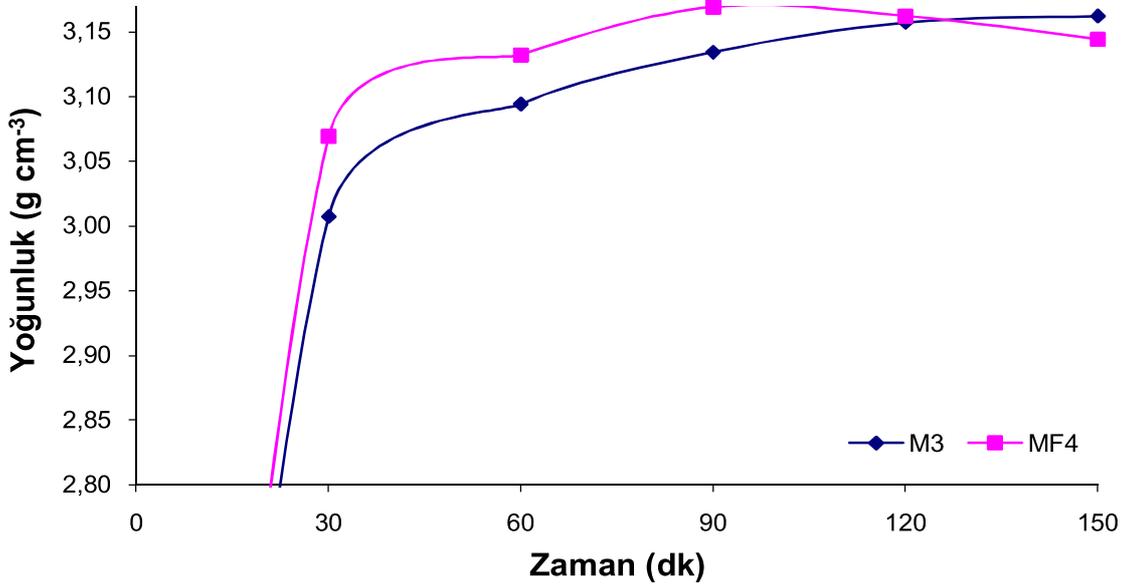
1550°C	0dk		30dk		60dk		
	Kodu	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)
	M1	1,9	60	3,020	91,8	3,101	94,2
	MF2	1,9	60	3,050	92,7	3,125	95,0
	M3	1,9	60	3,007	91,6	3,094	94,3
	MF4	1,9	60	3,069	93,5	3,132	95,5

Tablo 10. 8. M1, MF2, M3, MF4 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

1550°C	90dk		120dk		150dk		
	Kodu	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)
	M1	3,125	60	3,143	95,5	3,141	95,4
	MF2	3,149	60	3,149	95,7	3,136	95,3
	M3	3,134	60	3,157	96,2	3,162	96,4
	MF4	3,169	60	3,162	96,4	3,144	95,8



Şekil 10. 11. M1, MF2 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları



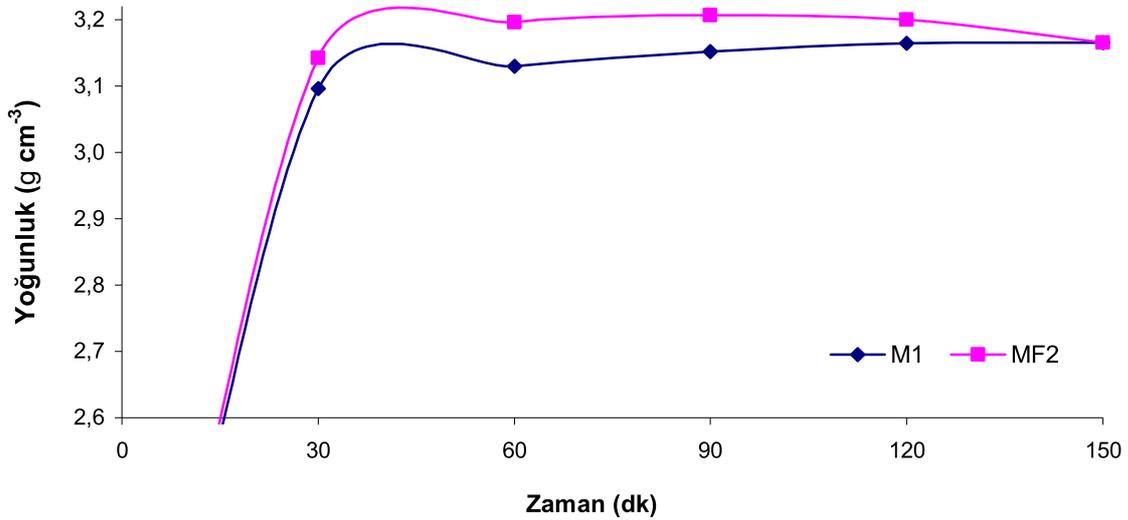
Şekil 10. 12 M3, MF4 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

Tablo 10. 9. M1, MF2, M3, MF4 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

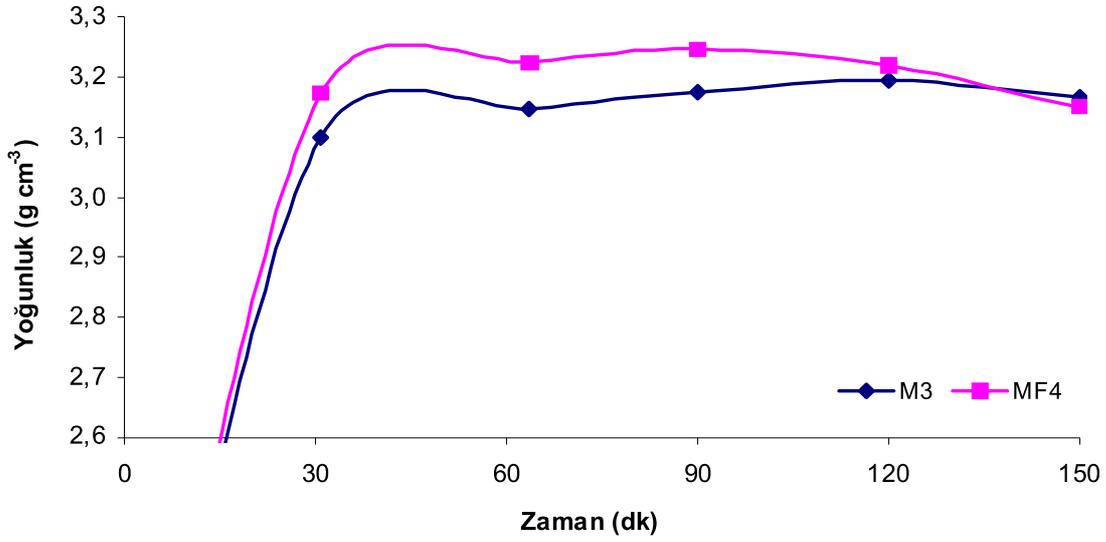
1600°C	0dk		30dk		60dk	
Kodu	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)
M1	1,9	60	3,096	94,1	3,13	95,1
MF2	1,9	60	3,142	95,5	3,196	97,1
M3	1,9	60	3,10	94,5	3,147	95,9
MF4	1,9	60	3,172	96,7	3,224	98,3

Tablo 10. 10. M1, MF2, M3, MF4 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

1600°C	90dk		120dk		150dk	
Kodu	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)
M1	3,152	95,8	3,164	96,2	3,165	96,2
MF2	3,207	97,5	3,200	97,2	3,165	96,2
M3	3,175	96,8	3,194	97,4	3,150	96,0
MF4	3,247	99,0	3,219	98,1	3,167	96,5



Şekil 10. 13. M1, MF2 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları



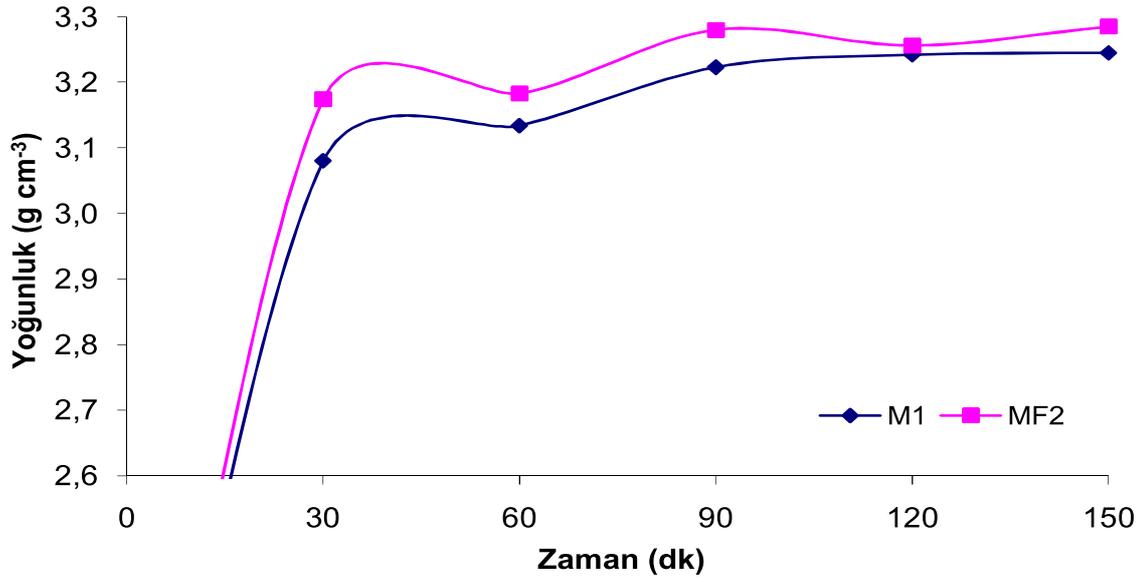
Şekil 10. 14. M3, MF4 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

Tablo 10. 11. M1, MF2, M3, MF4 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

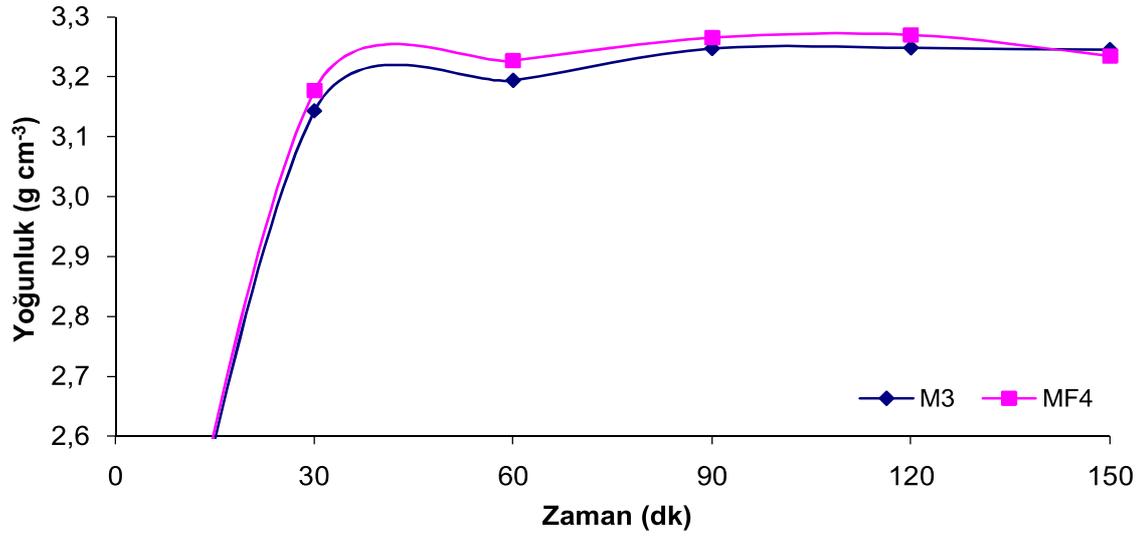
1650°C	0dk		30dk		60dk	
Kodu	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)
M1	1,9	60	3,080	93,6	3,134	95,2
MF2	1,9	60	3,183	96,7	3,149	95,7
M3	1,9	60	3,143	95,8	3,194	97,4
MF4	1,9	60	3,177	96,8	3,227	98,4

Tablo 10. 12. M1, MF2, M3, MF4 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (90-120 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

1650°C	90dk		120dk		150dk	
Kodu	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)
M1	3,223	97,9	3,242	98,5	3,245	98,6
MF2	3,280	99,7	3,256	98,9	3,285	99,8
M3	3,247	99,0	3,248	99,0	3,245	98,9
MF4	3,265	99,5	3,270	99,7	3,235	98,6



Şekil 10. 15. M1, MF2 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları



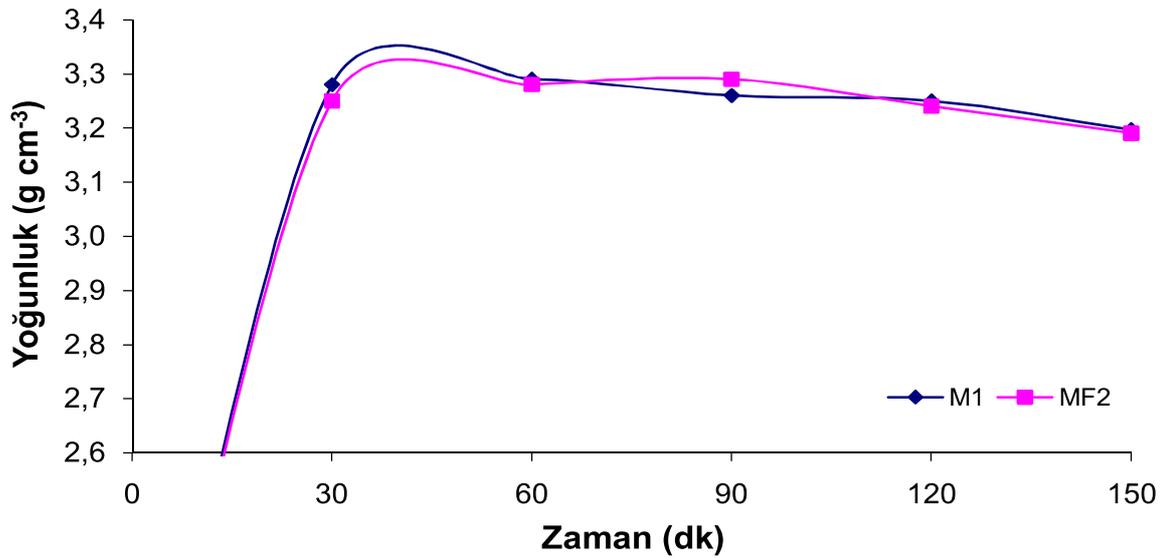
Şekil 10. 16. M3, MF4 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

Tablo 10. 13. M1, MF2, M3, MF4 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

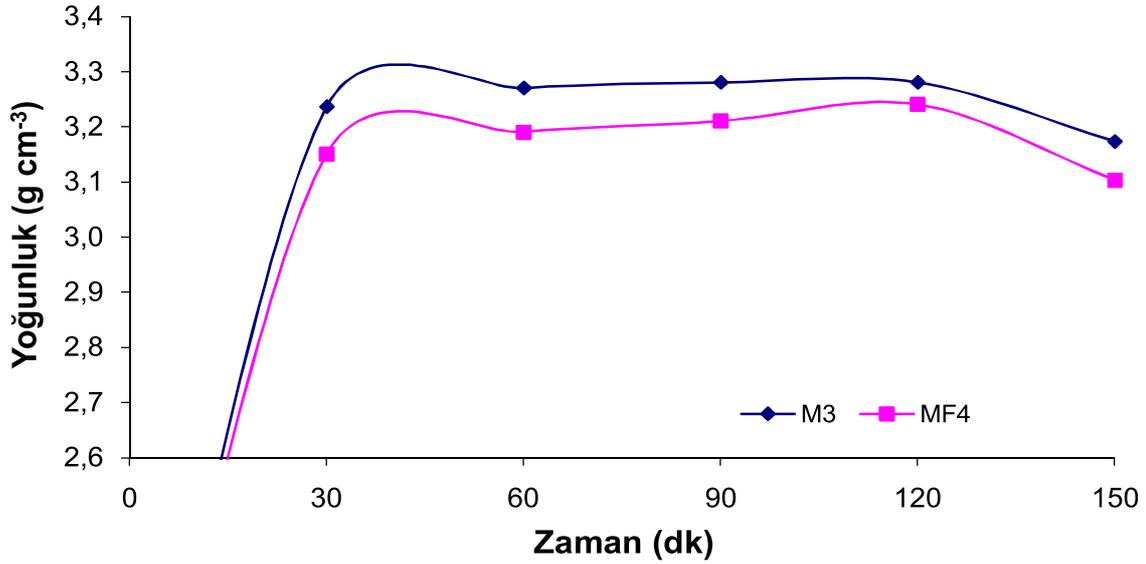
1700°C	0dk		30dk		60dk	
Kodu	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)
M1	1,9	60	3,28	99,7	3,29	100
MF2	1,9	60	3,25	98,8	3,28	99,7
M3	1,9	60	3,24	98,8	3,27	99,7
MF4	1,9	60	3,15	96,0	3,19	97,2

Tablo 10. 14. M1, MF2, M3, MF4 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

1700°C	90dk		120dk		150dk	
Kodu	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)
M1	3,26	99,1	3,25	98,8	3,20	97,3
MF2	3,29	100	3,24	98,5	3,19	97,0
M3	3,28	100	3,28	100	3,17	96,6
MF4	3,21	97,9	3,24	98,8	3,10	94,5



Şekil 10. 17. M1, MF2 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları



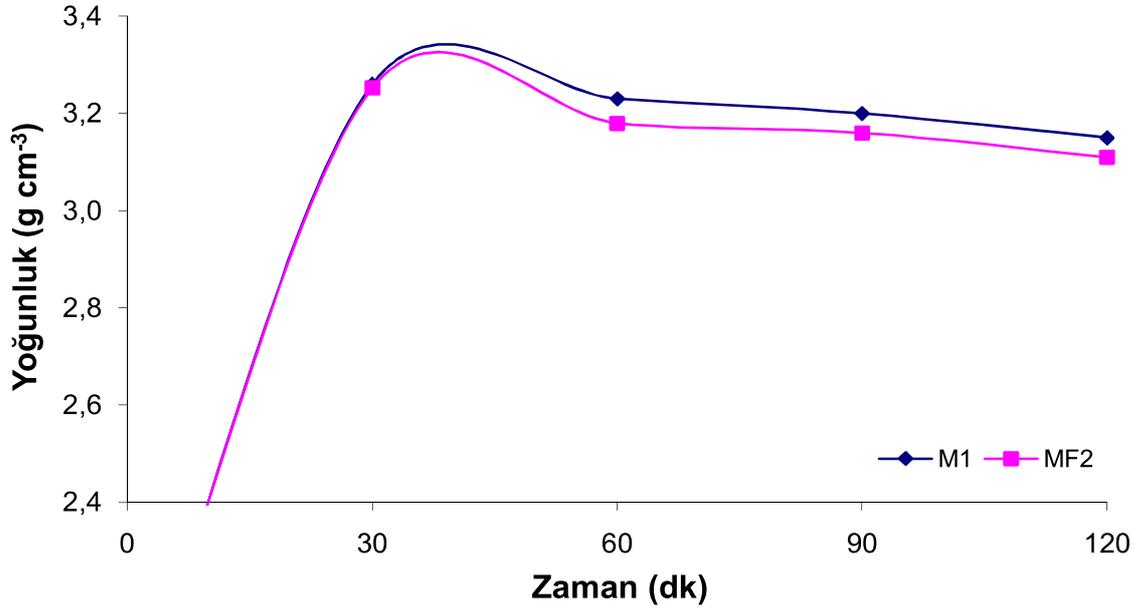
Şekil 10. 18. M3, MF4 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

Tablo 10. 15. M1, MF2, M3, MF4 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

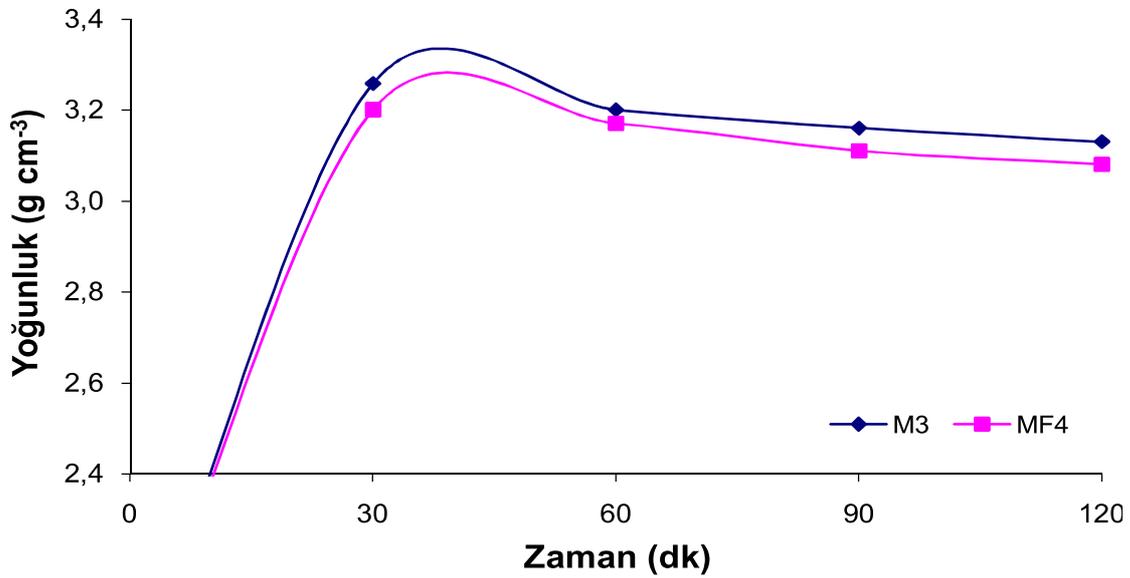
1750°C	0dk		30dk		60dk		
	Kodu	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)
	M1	1,9	60	3,26	99,1	3,23	98,2
	MF2	1,9	60	3,25	98,8	3,18	96,6
	M3	1,9	60	3,26	99,4	3,20	97,5
	MF4	1,9	60	3,20	97,5	3,17	96,6

Tablo 10. 16. M1, MF2, M3, MF4 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (90-120 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

1750°C	90dk		120dk		
	Kodu	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)
	M1	3,20	97,3	3,15	95,7
	MF2	3,16	96,0	3,11	94,5
	M3	3,16	96,3	3,13	95,4
	MF4	3,11	94,8	3,08	93,9



Şekil 10. 19. M1, MF2 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-120 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları



Şekil 10. 20. M3, MF4 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-120 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

S2-FS2, S3-FS3, S4-FS4 Kompozisyonlarının Yoğunlukları

S2	: %95 α - Si ₃ N ₄ + %2 Al ₂ O ₃ + %3 MgO kompozisyonu
FS2	: %94 α - Si ₃ N ₄ + %2 Al ₂ O ₃ + %(4=)6,2 MgF ₂ kompozisyonu
S3	: %91 α - Si ₃ N ₄ + %3 Al ₂ O ₃ + %6 MgO kompozisyonu
FS3	: %91 α - Si ₃ N ₄ + %3 Al ₂ O ₃ + %(6=)9,3 MgF ₂ kompozisyonu
S4	: %88 α - Si ₃ N ₄ + %4 Al ₂ O ₃ + %8 MgO kompozisyonu
FS4	: %88 α - Si ₃ N ₄ + %4 Al ₂ O ₃ + %(8=)12,4 MgF ₂ kompozisyonu

Bu bölümde yapılan deneysel çalışmalarda her iki katkı sistemi için sıcaklık 1650°C'ye kadar arttırıldığında artışla birlikte genel olarak sistematik yükselen bir yoğunluk davranışı gözlenmiştir. Özellikle düşük sıcaklıklarda dominant şekilde florür katkı sistemi daha yüksek yoğunlaşma davranışı sergilemiştir. Sinterleme sıcaklığı 1650°C ve üzeri olduğunda ise her iki katkı sistemi için yoğunluk sonuçları genel olarak benzer kabul edilebilir. Bununla birlikte, florür katkı sistemi için yüksek sıcaklıklarda ve uzun sinterleme sürelerinde florür katkısı (Si-F bileşikleri olarak) geriye gözenekler bırakarak yapıdan uzaklaşacaktır (Bueno, 2005; Hampshire, 2007; Hanifi, 2007; Liping, 2008; Grene, 2003). Florür kaybını baskılamak güç olmakla birlikte literatür bölümünde ayrıntısıyla verildiği gibi Al:F ve Si:F oranları bu kayıp üzerinde önemli etkiye sahip olduğundan bu değerler uçma kaybının minimum olacağı şekilde seçilmiştir. Ancak Al oranı çok yüksek olacak şekilde ilave edildiği takdirde sistem tamamen kararlı SiAlON fazını destekleyeceğinden çok yüksek Al oranlarına çıkılmamıştır. Bu oran oluşan camdaki Al:Si oran 1:1 civarı ve üzerinde olursa sistemdeki kayıp mekanizması minimize olacaktır.

Bu çalışmada farklı oranlar seçilmiş bununla birlikte uygun camsı faz kompozisyonu seçilerek florür kaybı sınırlandırılrsa da ancak florürün düşük sıcaklıkta ergime ve buharlaşması (yüksek buhar basıncı) sebebiyle yüksek sıcaklık ve sürelerde florür kaybını tamamen ortadan kaldırmak florürün fenomenası gereği mümkün değildir. Bu yüzden sıcaklık ve süre artışıyla en iyi yoğunlaşma değerlerinin ardından yoğunluk eğrilerinde düşüş eğilimi görülmektedir. Her iki sistemde de Mg metali ve diğer uçucu olası ara reaksiyon ürünlerinin (SiO_(g), CO gibi) yapıdan uzaklaşma eğilimi sebebiyle düşük sıcaklıklarda uzun süre, yüksek sıcaklıklarda ise daha kısa sürelerde yoğunluk sonuçlarında düşüş eğilimi gözlenmiştir. Florür katkılı kompozisyonlarda buna ek olarak florür kaybı olduğu için bu yoğunluk düşüş eğilimi yüksek sıcaklıklarda daha etkilidir. Ancak özellikle düşük sıcaklıklarda daha erken ve daha hızlı yoğunlaşma sağlaması sebebiyle florür katkılı numunelerindeki poroziteler daha çabuk

kapanacak, daha düşük açık gözenek oranı da yapıdan malzeme kaybını sınırlandıran içsel bir mekanizma olarak ortaya çıkacaktır. Özellikle florür ve magnezyumun yapıdan uçtuğu fırın çıkış ağzında biriken toz kalıntılarının EDS analizleriyle kanıtlanmıştır.

Tüm kompozisyonlar 1450–1750°C sıcaklık ve 30-240dk sinterleme sürelerinde sistematik olarak basınçsız sinterleme metoduyla sinterleme işlemleri gerçekleştirilmiş elde edilen yoğunluk sonuçları Tablo 10.17-10.30’da verilmiştir. Tablo 10.17,10.18’de 1450°C’de 30-150dk süreyle yapılan basınçsız sinterleme sonucu elde edilen yoğunluklar görülmektedir. Yoğunluk değerlerinin bu sıcaklık için $2.93\text{--}3.09\text{ g cm}^{-3}$ aralığında olduğu teorik yoğunluklarına bakıldığında ise %92,4-98,4 arasında teorik yoğunluğun başarıldığı görülmektedir. Diyagrama göre %3 MgO - %2 Al₂O₃ - %4 SiO₂ noktası 1550°C civarı ötektik oluşturarak sinterlemeye başlaması beklenir. Ancak cam sistemine giren Si₃N₄’ün cam oluşum sıcaklığını 100-150°C aşağı çekmesi sebebiyle ötektiğe 1400°C civarı ulaşılabilir (Bocanegra-Bernala, 2009; Hampshire (1981b)). Bununla birlikte, başlangıç tozlarındaki Fe, Ca gibi empüriteler ve numune içerisindeki lokal ekzoterm reaksiyonlar sebebiyle 1450°C’de önemli yoğunlaşma seviyelerine ulaşılabilmiştir (Tatlı, 2003). Ayrıca daha öncede ele alındığı üzere sistemden Mg kaybı kompozisyonu daha düşük ötektiğe sahip enstatite-kordierite faz çizgisine kaydığı anlaşılmaktadır. Ayrıca SEM çalışmaları da 1450°C öncesinde ötektik oluşturarak yoğunlaşmanın başladığını göstermiştir.

Florürlü sisteme bakıldığında ise cam sisteminde F elementinin bağlar arasına girmesiyle daha zayıf camsı faz sisteminin oluşumunu aynı zamanda daha düşük ergime sıcaklığı anlamına gelmektedir. Florür katkılı numunelere genel olarak bakıldığında kompozisyonun kaymasının yanı sıra florürün cam yapısına girmesi daha düşük ötektik sıcaklıkta tane sınırı camsı fazının oluşumu için itici güç olarak ortaya çıkmıştır. Böylece genel olarak 1450°C için Şekil 10.18’de daha net görüleceği üzere florür katkılı numunenin yoğunluk eğrileri yalnız oksit katkılı olan numunelerden elde edilen yoğunluk eğrilerinden daha yüksek değerler vermiştir.

Tablo 10.17, 10.18’de S3 ve FS3 numunelerin 1450°C’de 30-150dk süreyle yapılan basınçsız sinterleme sonucu katkı miktarlarının arttırılmasıyla B kompozisyonu ise florürün etkisi katkı miktarının artışıyla daha net ortaya çıkmaya başlamıştır. Şekil 10.19’da oksit ve florür katkılı sistemdeki yoğunlaşma eğrileri üzerine etkisi görülmektedir.

S4 ve FS4 numuneleri 1450°C 30-150dk süreyle sinterlendiğinde ise yoğunlaşma davranışlarının katkısı az olan numunelere göre düşük sürelerde özellikle daha iyi olduğu bununla birlikte Mg kaybının uzun sürelerde yoğunluğu düşürdüğü fakat kompozisyonun daha düşük ötektiğe kayması sebebiyle de yoğunlaşmanın da özellikle kısa sürelerde belirgin şekilde iyileştiği ortaya çıkmıştır.

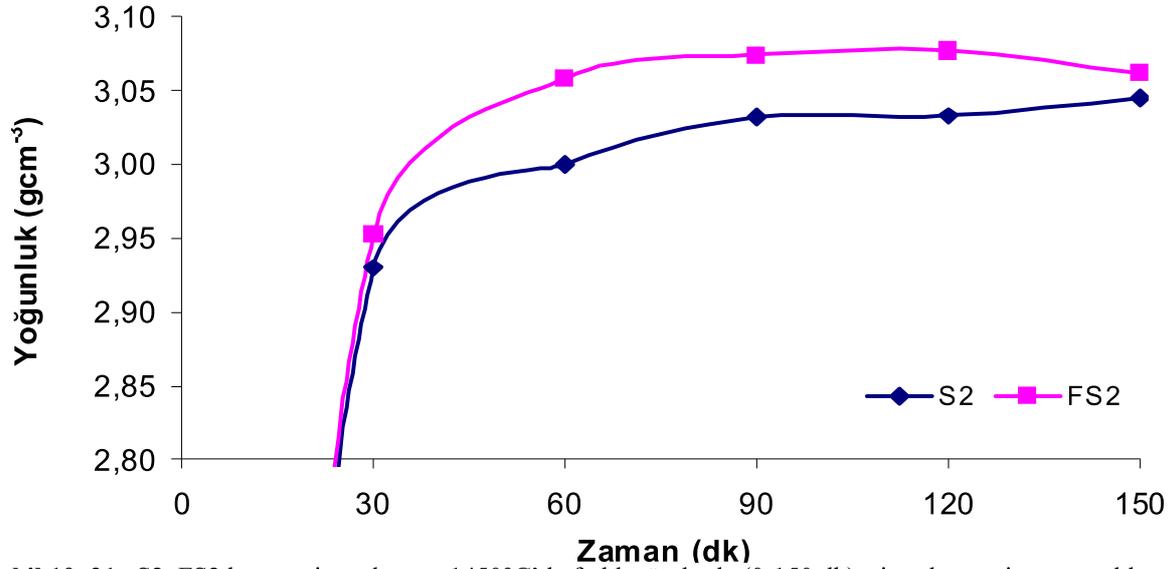
Florür kaybının Mg kaybından daha şiddetli olması bununla birlikte ötektiği düşürmedeki başarılı etkisi yoğunlaşma davranışına daha kuvvetli bir etki sağlayacaktır. Kayıp ve yoğunlaşma dengesinde optimum parametreler tespit edilmesiyle en iyi yoğunluk değerleri elde edilecektir. Fakat 1450°C'de her iki sistem için henüz yeterli değildir. Florür katkılı numuneler oksit katkılılardan daha iyi yoğunluk elde edilmiş en büyük fark S2 - FS2 numuneleri arasında oluşmuştur (1450°C için 120 dk %95–97 R.Y.). Sıcaklık ve sürenin artışıyla yoğunluk değerleri doğru orantılı bir artış sergilemiştir. Uzun sürelerde daha yüksek yoğunluk eldesinin sebebi 1450°C'den daha düşük sıcaklıkta ötektik oluşmasına rağmen kısa sürelerde henüz yeterli miktarda sıvı oluşmamış sürenin artışıyla daha fazla sıvı oluştuğundan yoğunlaşma miktarı artmıştır. Kısa sinterleme sürelerinde düşük katkılı olan S2 ve FS2 kompozisyonları ötektik noktaya daha yakın olduğu için daha kısa sürede sıvı faz oluşumuyla yoğunlaşma olması sebebiyle daha yüksek yoğunluk değerleri verirken uzun süreler yüksek katlı olan numunelerde daha fazla sıvı oluştuğu için daha yüksek yoğunluk değerleri elde edilebilmiştir (S4 için %97,5, FS4 için %98,4 R.Y.)

Tablo 10. 17. S2, S3, S4, FS2, FS3, FS4 kompozisyonlarının 1450°C'de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

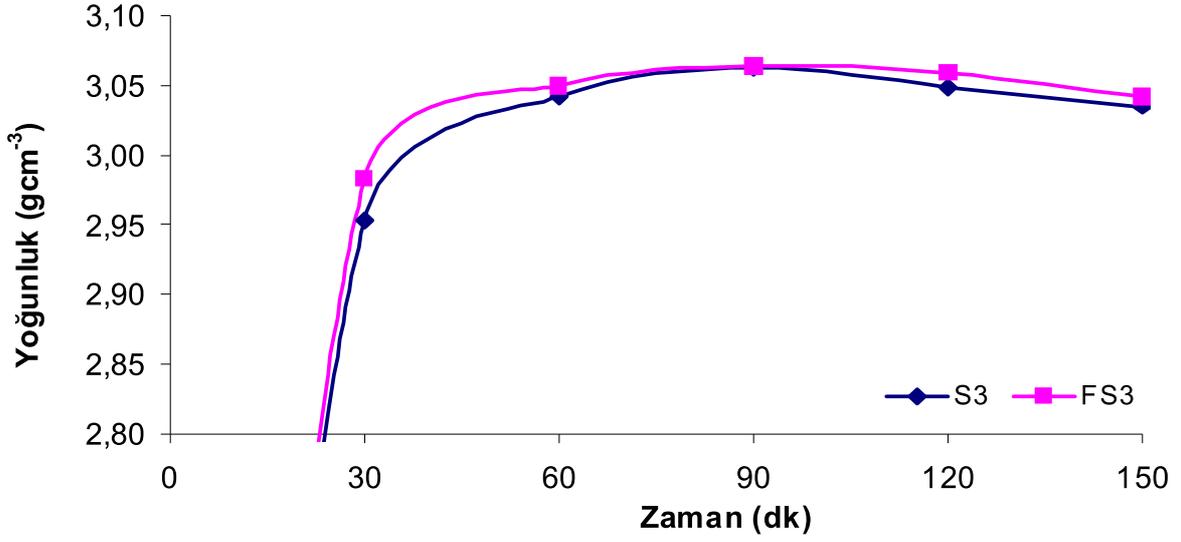
1450°C		0dk		30dk		60dk	
Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	R.Y. (%)
S2	1,9	60	2,93	92,4	3,00	94,6	
FS2	1,9	60	2,95	93,0	3,06	96,5	
S3	1,9	60	2,95	93,7	3,04	96,5	
FS3	1,9	60	2,98	94,6	3,05	96,8	
S4	1,9	60	2,93	93,3	3,03	96,5	
FS4	1,9	60	2,95	93,9	3,03	96,5	

Tablo 10. 18. S2, S3, S4, FS2, FS3, FS4 kompozisyonlarının 1450°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

1450°C	90dk		120dk		150dk	
Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)
S2	3,011	95,0	3,013	95,0	3,030	95,4
FS2	3,070	96,8	3,077	97,0	3,069	96,8
S3	3,06	97,1	3,05	96,8	3,035	96,3
FS3	3,06	97,1	3,06	97,1	3,042	96,6
S4	3,03	96,4	3,048	97,0	3,064	97,5
FS4	3,035	96,6	3,070	97,7	3,090	98,4

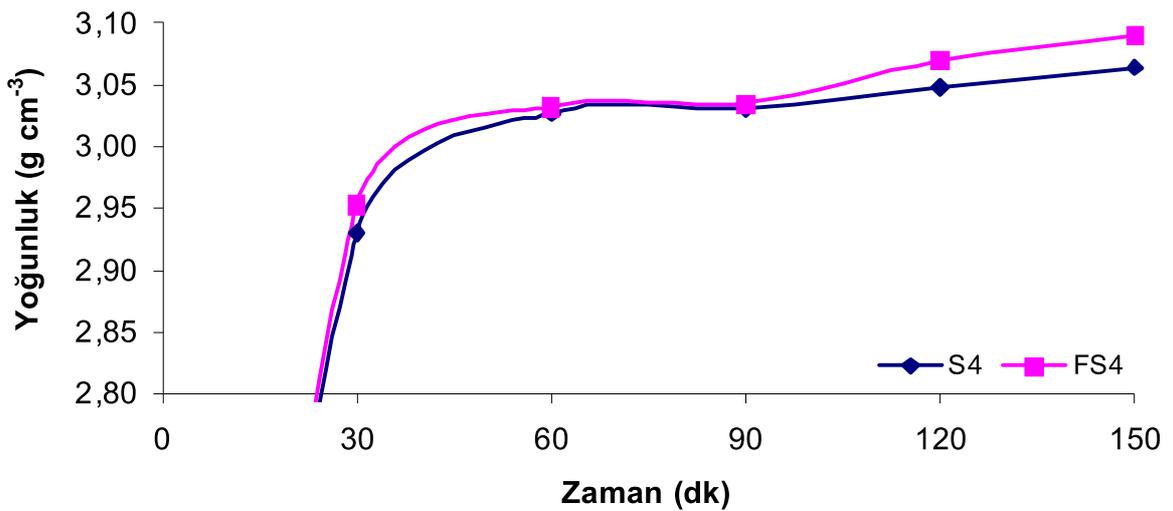


Şekil 10. 21. S2, FS2 kompozisyonlarının 1450°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının grafiksel gösterimle karşılaştırılması



Şekil 10. 22. S3 ve FS3 kompozisyonlarının 1450°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının grafiksel gösterimle karşılaştırılması

Tablo 10.17- 10.18’de 1500°C’de yapılan sinterleme sonunda elde edilen yoğunluk sonuçları verilmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında florür katkılı numunelerin daha yüksek yoğunluklar verdiği en büyük farkın ise S3 v FS3 numunelerinin 120dk süreyle sinterlenmeleri sonucu sırasıyla %96 - %97,3 R.Y. olarak bulunmuştur. Oluşan sıvı faz miktarı sıcaklık arttığı ve oluşan sıvı fazında viskozitesi azaldığı için 1450°C’deki yoğunluklara göre daha yüksek yoğunlaşma görülmüştür.



Şekil 10. 23. S4 ve FS4 kompozisyonlarının 1450°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının grafiksel gösterimle karşılaştırılması

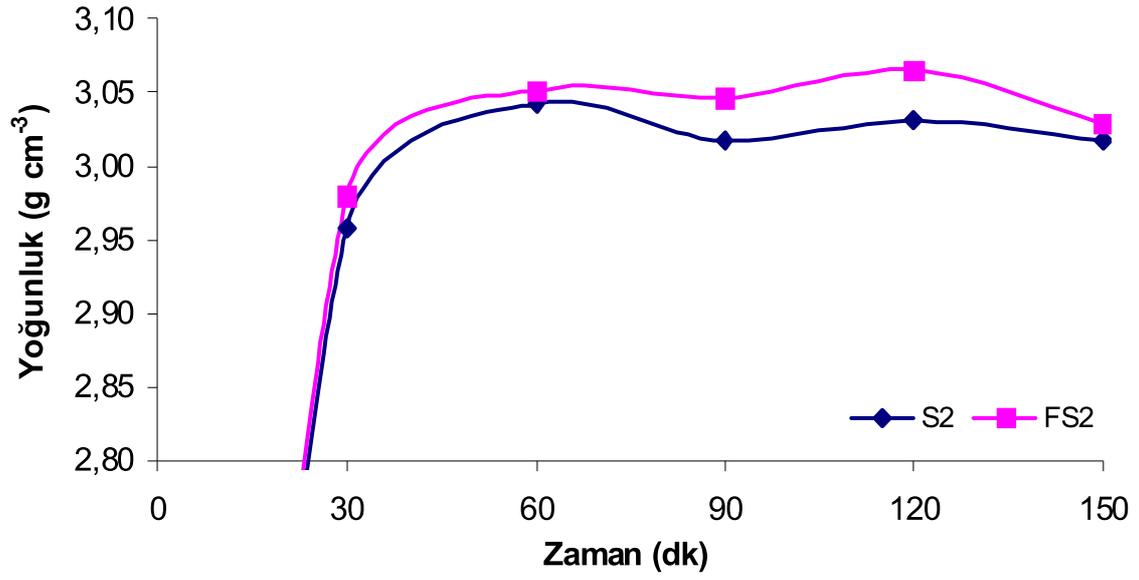
En iyi yoğunluklar kısa sürelerde düşük katkı içeren kompozisyonlarda ($\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ diyagramındaki A noktası) sürenin uzamasıyla ötektik bölgeye daha çok yaklaşan B kompozisyonu (S3 ve FS3) daha iyi yoğunlaşma sağlarken daha uzun sürelerde yüksek katkı olan (C noktasındaki) S4 ve FS4 kompozisyonları daha yüksek oranda sıvı oluşumu ve viskositeninde azalmasıyla daha yüksek yoğunluk değerleri vermiştir.

Tablo 10. 19. S2, S3, S4, FS2, FS3, FS4 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

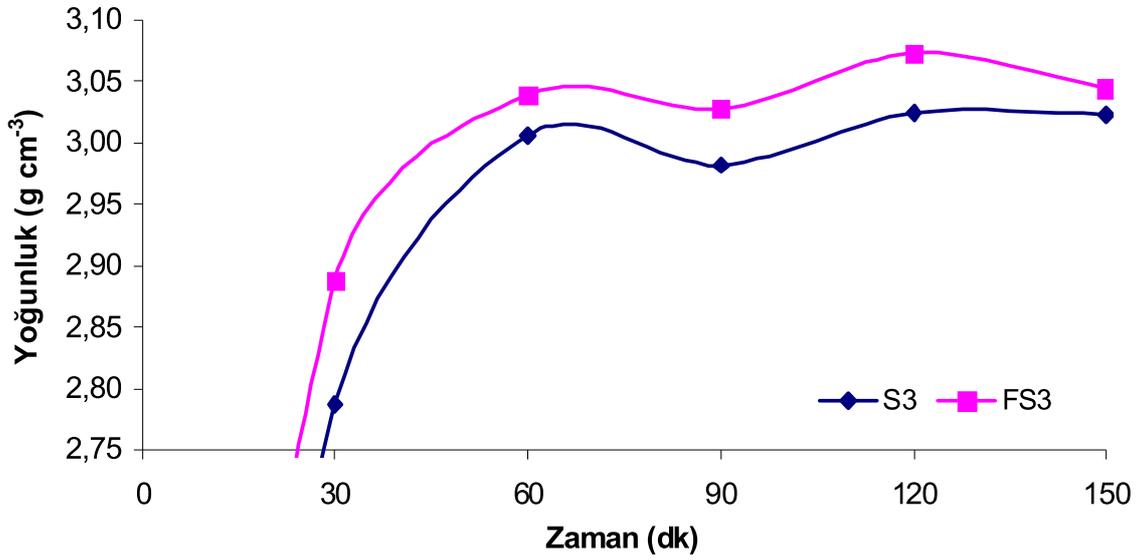
1500°C		0dk		30dk		60dk	
Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	R.Y. (%)
S2	1,9	60	2,958	93,3	3,042	95,9	
FS2	1,9	60	2,980	94,0	3,051	96,2	
S3	1,9	60	2,787	88,4	3,006	95,4	
FS3	1,9	60	2,888	91,4	3,039	96,5	
S4	1,9	60	2,797	89,1	3,000	95,6	
FS4	1,9	60	2,827	90,0	3,017	96,0	

Tablo 10. 20. S2, S3, S4, FS2, FS3, FS4 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

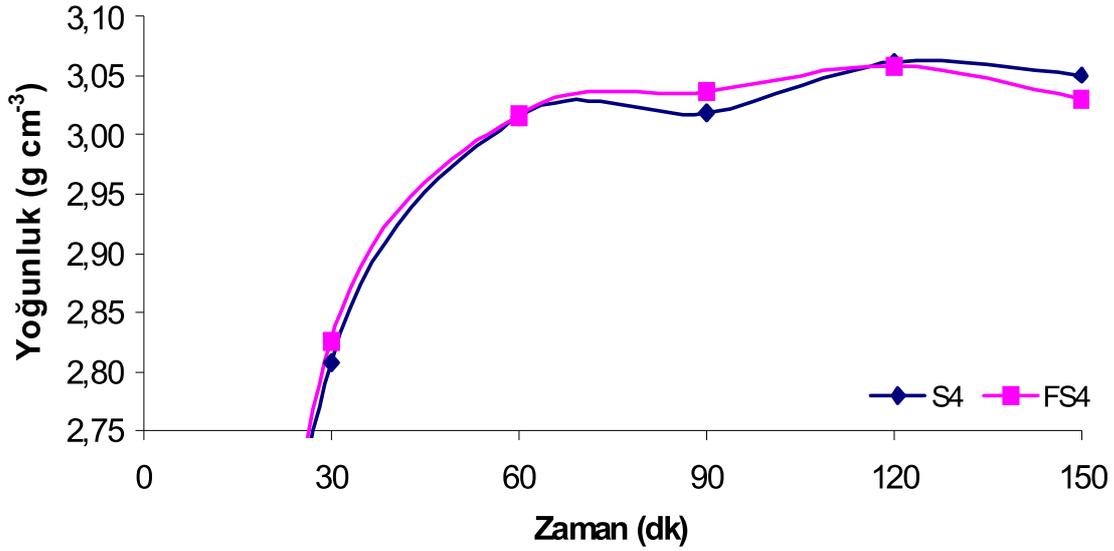
1500°C		90dk		120dk		150dk	
Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	R.Y. (%)
S2	3,017	95,1	3,031	95,6	3,017	95,2	
FS2	3,046	96,0	3,065	96,7	3,029	95,5	
S3	2,982	94,6	3,025	96,0	3,023	95,9	
FS3	3,016	95,7	3,065	97,3	3,035	96,3	
S4	3,019	96,1	3,053	97,2	3,031	96,5	
FS4	3,037	96,7	3,059	97,4	3,051	97,1	



Şekil 10. 24. S2 ve FS2 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının grafiksel gösterimle karşılaştırılması



Şekil 10. 25. S3 ve FS3 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının grafiksel gösterimle karşılaştırılması



Şekil 10. 26. S4 ve FS4 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının grafiksel gösterimle karşılaştırılması

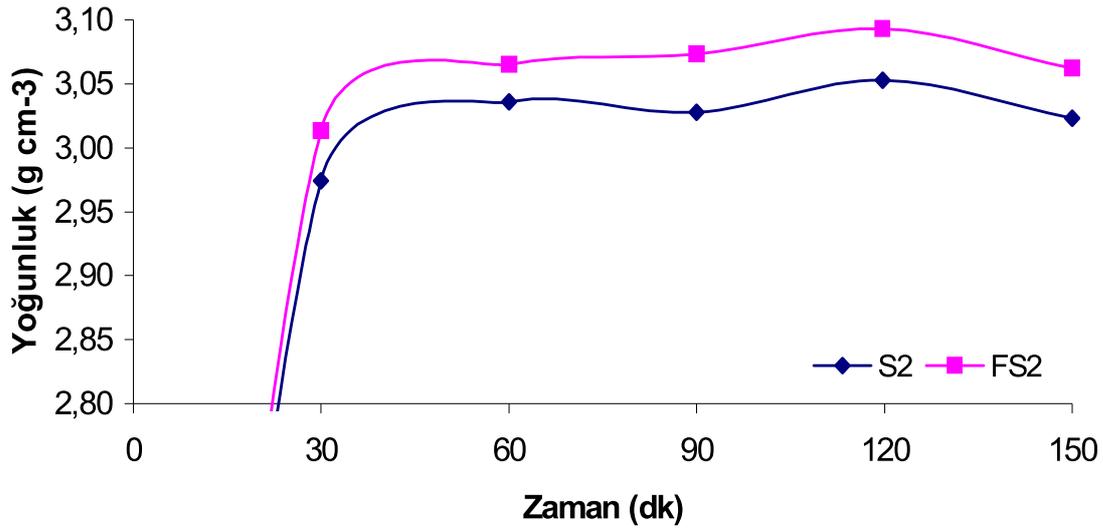
1550°C’de yapılan sinterlemeler sonunda ise %93,8–97,6 R.Y. arasında yoğunluk değerleri elde edilmiştir. Sıcaklık artışıyla oluşan sıvı faz miktarında artma olduğunda yoğunlukta artışa sebep olmuş bu yüzden yüksek miktarda katkı içeren S4 ve FS4 numuneleri genel olarak daha yüksek yoğunluk değerlerini vermiştir. Florür katkılı numunelerde oksit katkılı numunelerden genel olarak daha yüksek yoğunluk sonuçları vermiştir. Florür numunelerle oksitli numuneler arasında maksimum $\approx 0.62 \text{ g cm}^{-3}$ yoğunluk farkı oluşmuştur. En iyi yoğunluk yüksek katkılı olan FS4 kompozisyonunda 90dk sinterleme sonunda elde edilmiştir. 120dk sinterleme süresinden sonra her iki numunede de bir miktar düşüş görülmüştür. Bu düşüş $\text{Mg}_{(g)}$, $\text{SiO}_{(g)}$ vb kaybindan kaynaklanmaktadır.

Tablo 10. 21. S2, S3, S4, FS2, FS3, FS4 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

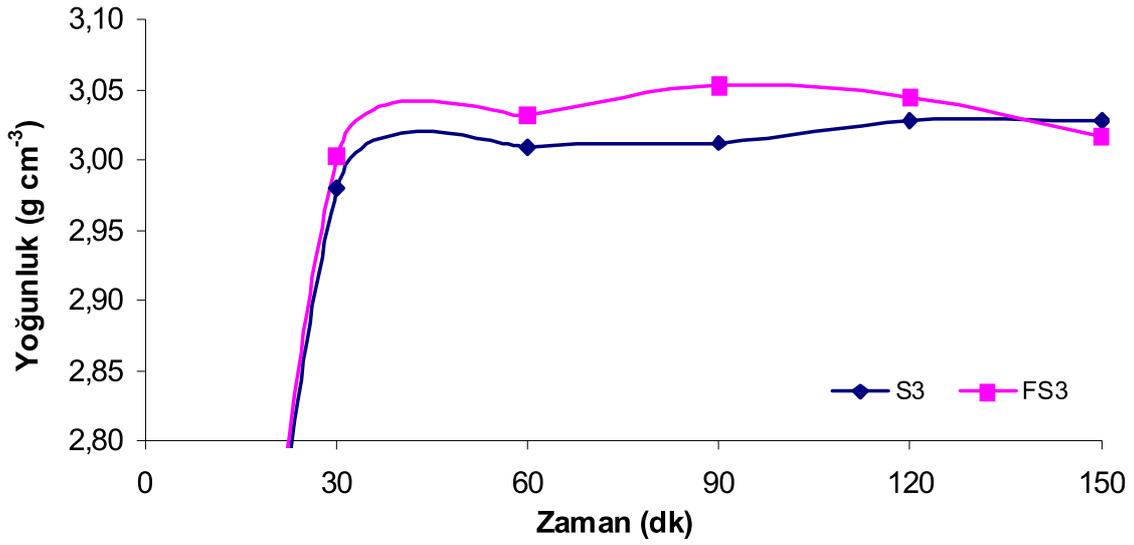
1550°C	0dk		30dk		60dk		
	Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)
	S2	1,9	60	2,974	93,8	3,036	95,7
	FS2	1,9	60	3,013	95,0	3,060	96,5
	S3	1,9	60	2,998	95,1	3,009	95,5
	FS3	1,9	60	3,011	95,5	3,032	96,2
	S4	1,9	60	2,976	94,7	3,000	95,5
	FS4	1,9	60	2,996	95,0	3,062	97,5

Tablo 10. 22. S2, S3, S4, FS2, FS3, FS4 kompozisyonlarının 1550°C'de farklı sürelerde (90-150 dk) sintirlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

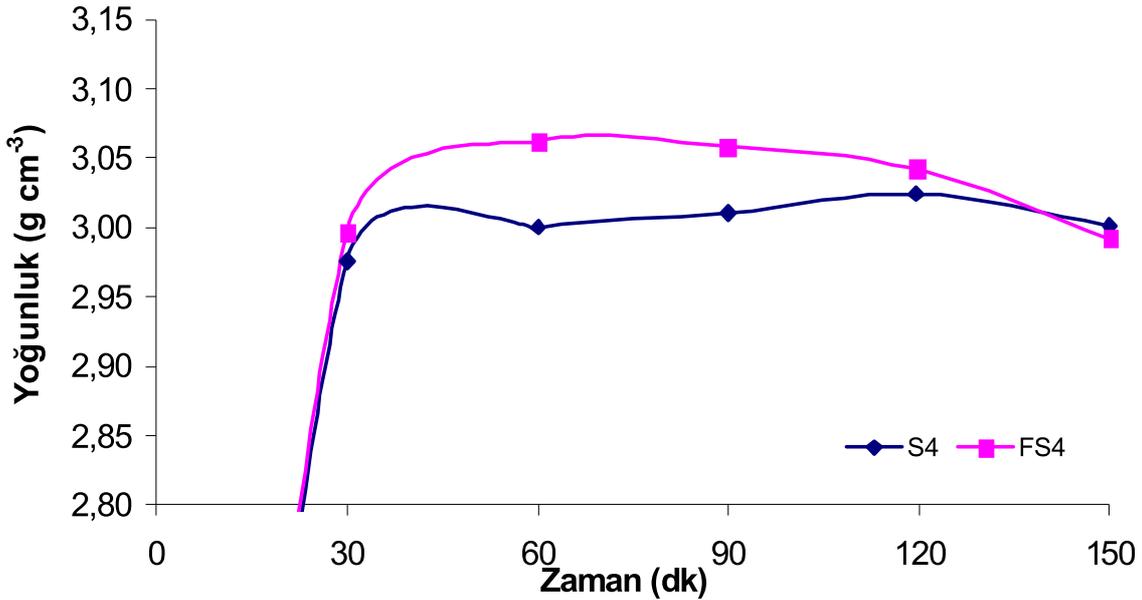
Kodu	90dk		120dk		150dk	
	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)
S2	3,028	95,5	3,053	96,3	3,023	95,3
FS2	3,073	96,9	3,093	97,6	3,062	96,6
S3	3,012	95,6	3,028	96,1	3,028	96,1
FS3	3,044	96,6	3,047	96,7	3,017	95,7
S4	3,010	95,8	3,024	96,3	2,982	95,0
FS4	3,068	97,7	3,042	96,9	2,992	95,3



Şekil 10. 27. S2 ve FS2 kompozisyonlarının 1550°C'de farklı sürelerde (0-150 dk) sintirlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının grafiksel gösterimle karşılaştırılması



Şekil 10. 28. S3 ve FS3 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının grafiksel gösterimle karşılaştırılması



Şekil 10. 29. S4 ve FS4 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının grafiksel gösterimle karşılaştırılması

1600°C’de yapılan sinterlemeler sonunda 2,901–3,088 g cm⁻³ arasında yoğunluklar elde edilmiştir. En yüksek relatif yoğunluk FS4 kompozisyonu için %98,8 olarak elde edilmiştir. Genel olarak florür katkılı numunelerin daha yüksek yoğunluklar sergilediği gözlenmiştir. Florür numunelerle oksitli numuneler arasında en yüksek ≈ 0.69 g cm⁻³ yoğunluk farkı oluşmuştur. 1600°C’de tüm kompozisyonlar yeterince viskos bir hale geldiğinden yüksek

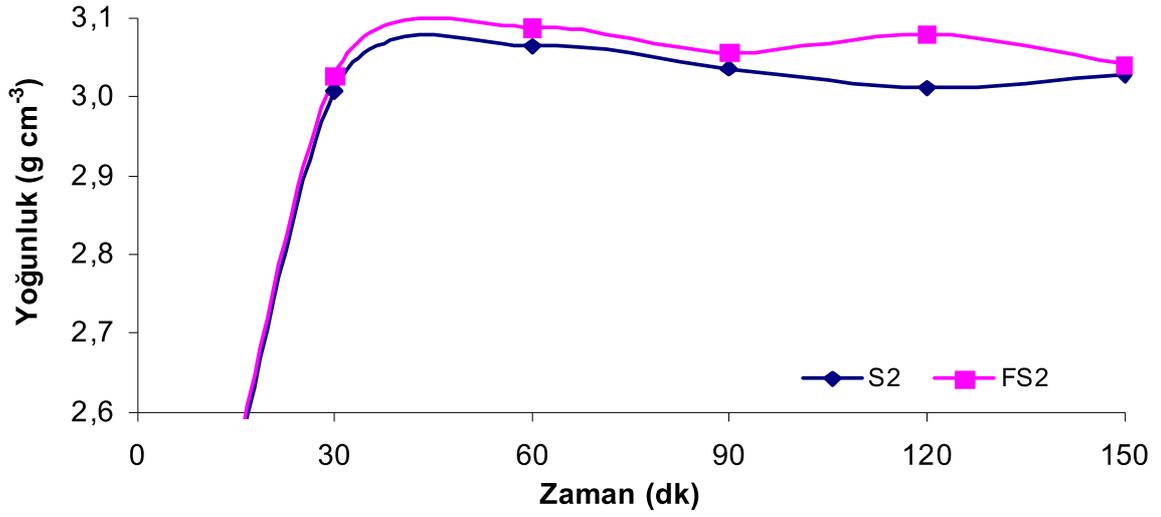
miktarda sıvı faz içeren kompozisyonlar daha yüksek yoğunlaşma değerleri vermiştir. En iyi yoğunluklar düşük sürelerde ötektiğe daha yakın olduğu için daha hızlı bir şekilde sıvılaştıran S2 ve FS2 kompozisyonları için elde edilirken uzun sürelerde daha yüksek katkı içeren S4 ve FS4 kompozisyonları ötektiğe yaklaşımları ve böylece daha fazla sıvı faz içermeleri sebebiyle daha yüksek yoğunluk değerleri vermiştir. 120 dakikadan sonra ise uçucu katkıların uçma eğilimi sebebiyle (Mg vb) yoğunlukta düşüş görülmüştür.

Tablo 10. 23. S2, S3, S4, FS2, FS3, FS4 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sintirlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

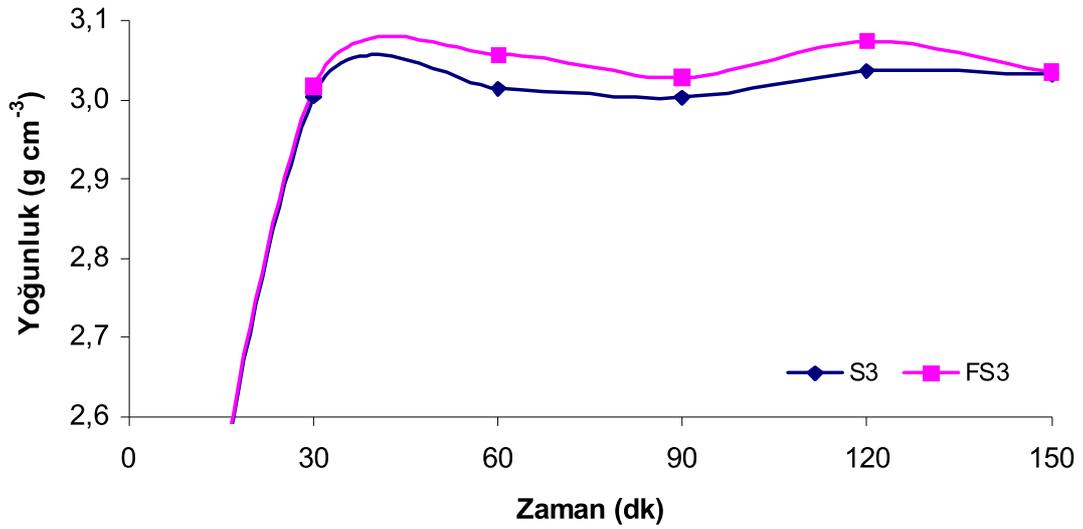
1600°C	0dk		30dk		60dk		
	Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)
	S2	1,9	60	3,008	94,9	3,064	96,6
	FS2	1,9	60	3,027	95,4	3,088	97,4
	S3	1,9	60	2,901	95,4	3,014	95,7
	FS3	1,9	60	2,997	95,7	3,057	97,0
	S4	1,9	60	2,977	94,8	2,988	98,2
	FS4	1,9	60	3,000	95,5	2,994	98,6

Tablo 10. 24. S2, S3, S4, FS2, FS3, FS4 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sintirlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

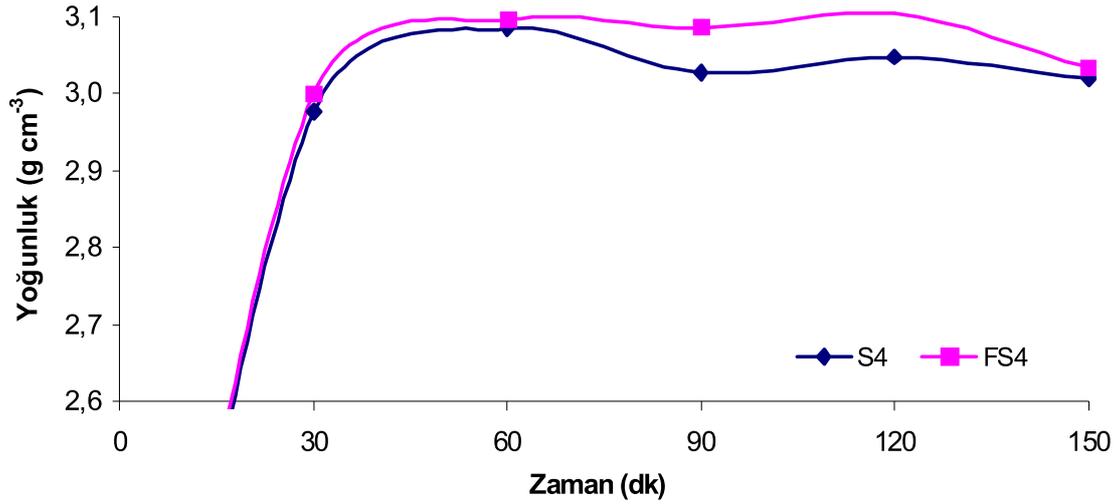
1600°C	90dk		120dk		150dk		
	Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)
	S2	3,036	95,7	3,011	94,9	3,013	95,5
	FS2	3,056	96,4	3,080	97,4	3,021	95,9
	S3	3,003	95,3	3,005	96,4	2,921	96,2
	FS3	3,028	96,1	3,017	97,6	3,032	96,3
	S4	3,010	96,4	3,034	97,0	2,950	96,1
	FS4	3,040	98,2	3,066	98,8	3,012	96,6



Şekil 10. 30. S2, FS2 kompozisyonlarının 1600°C'de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları



Şekil 10. 31. S3, FS3 kompozisyonlarının 1600°C'de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları



Şekil 10. 32. S4, FS4 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

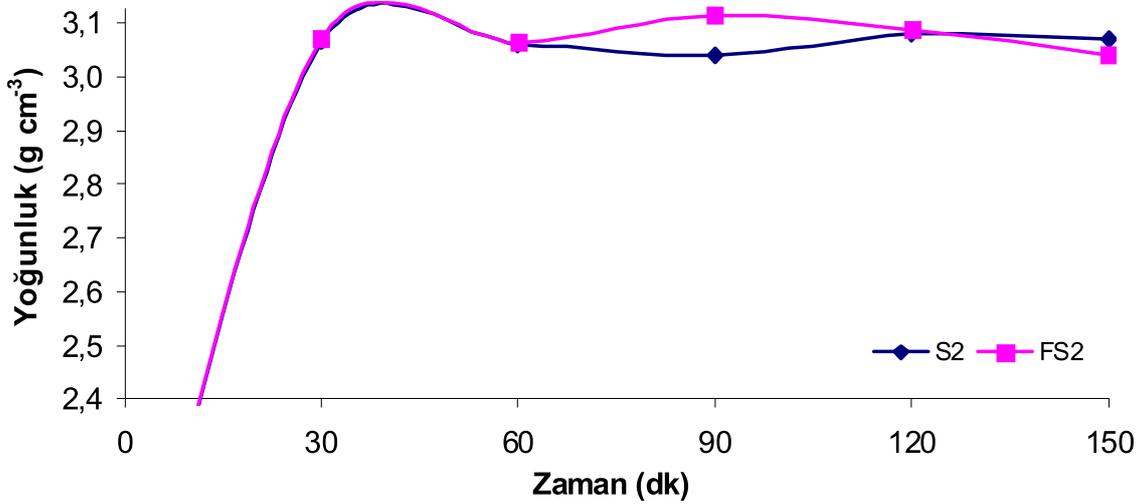
1650°C’de yapılan sinterlemeler sonunda 3,007–3,104 g cm⁻³ arasında yoğunluklar elde edilmiştir. Sürenin artışıyla 120dk bu sıcaklık için FS4 numunesi için maksimum yoğunluğa (3,104 g cm⁻³) ulaşılmıştır. Florür katkılı kompozisyonlar oksit katkılılardan daha yüksek yoğunluklar vermiştir. Florür numunelerle oksitli numuneler arasında maksimum ≈ 0.58 g cm⁻³ yoğunluk farkı oluşmuştur. 1600°C’de tüm kompozisyonlar yeterince viskos bir hale geldiğinden yüksek miktarda sıvı faz içeren kompozisyonlar daha yüksek yoğunlaşma değerleri vermiştir. FS2 için 90 dakikadan sonra FS3 için 120 dakikadan sonra FS4 için ise 120dk sinterlemeden sonra yoğunluklar düşmüştür. Sürenin uzamasıyla florür katkılı numunelerde oksitlilere göre hafif bir şekilde daha fazla kayıp olmuştur. Buda sistemden florür kaybının belirginleşmeye başladığının işareti olarak kabul edilebilir.

Tablo 10. 25. S2, S3, S4, FS2, FS3, FS4 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

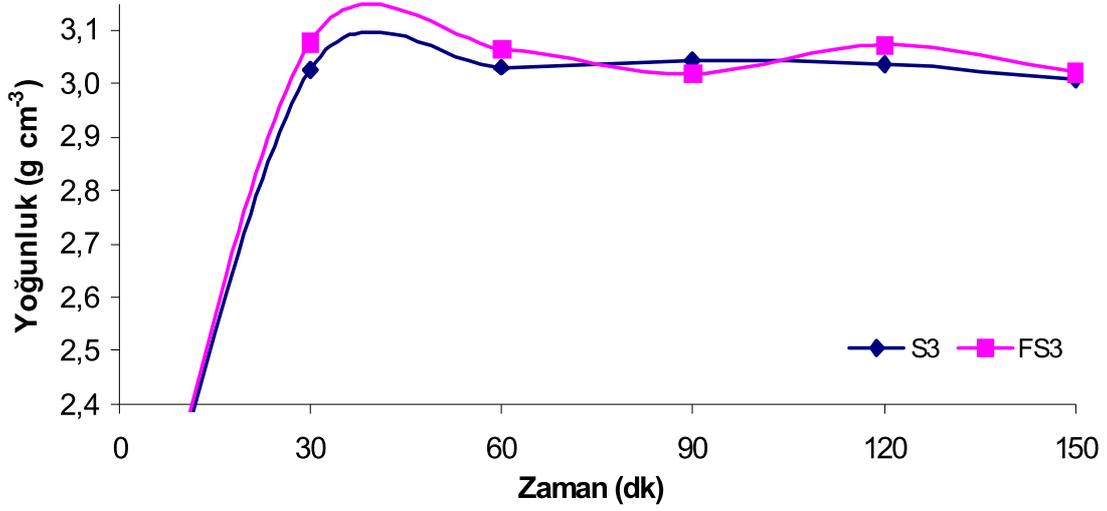
1650°C	0dk		30dk		60dk		
	Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)
	S2	1,9	60	3,066	96,7	3,062	96,6
	FS2	1,9	60	3,072	96,9	3,065	96,7
	S3	1,9	60	3,025	96,0	3,031	96,2
	FS3	1,9	60	3,078	97,7	3,065	97,3
	S4	1,9	60	3,020	96,2	3,006	95,7
	FS4	1,9	60	3,068	97,7	3,026	96,3

Tablo 10. 26. S2, S3, S4, FS2, FS3, FS4 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

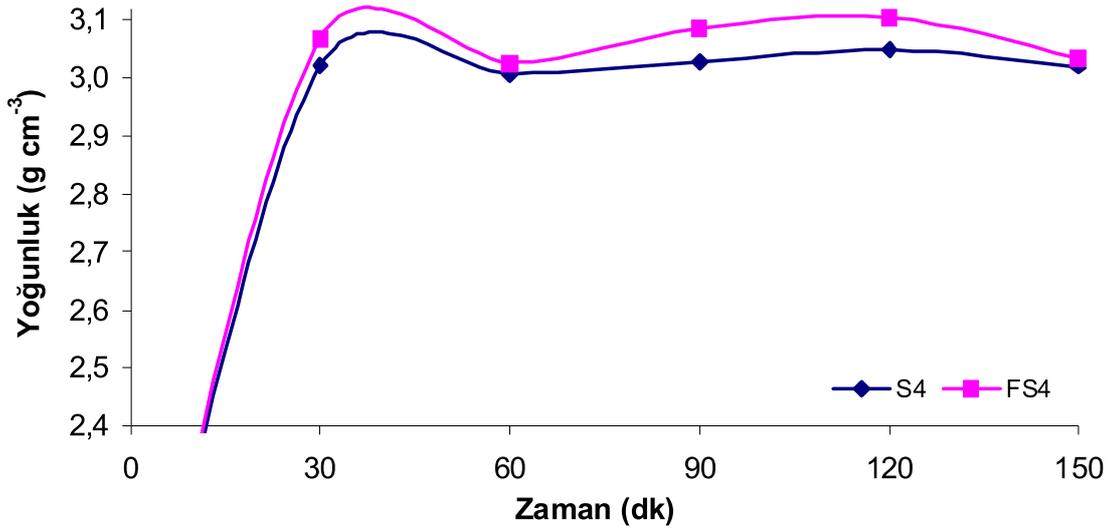
1650°C		90dk		120dk		150dk	
Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	
S2	3,040	96,3	3,080	97,1	3,071	96,8	
FS2	3,070	96,8	3,089	97,4	3,041	95,9	
S3	3,043	96,6	3,037	92,1	3,007	95,4	
FS3	3,019	95,8	3,074	95,1	3,021	95,9	
S4	3,027	95,1	3,048	93,0	3,019	93,0	
FS4	3,085	95,2	3,104	98,9	3,034	95,9	



Şekil 10. 33. S2, FS2 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları



Şekil 10. 34. S3, FS3 kompozisyonlarının 1650°C'de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları



Şekil 10. 35. S4, FS4 kompozisyonlarının 1650°C'de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

1700°C'de yapılan sinterleme sonunda kısa sinterleme sürelerinde florür katkıli numuneler daha hızlı bir şekilde yoğunlaşarak daha yüksek yoğunluk değerlerine ulaşabilmiştir. Ancak zamanın artmasıyla oksitli numunelerle aradaki yoğunluk farkı azalmıştır. En yüksek yoğunluklar florür katkıli olan numuneler ile elde edilirken FS2 için 60dk'da %99,1, FS3 için 60dk'da %99,3, FS4 için 90dk'da %100 relatif yoğunluk değerleri elde edilmiştir. Bu sıcaklık için ful yoğunluğa ulaşılmış çoğu numune için %99 üzeri relatif yoğunluklar elde edilmiştir.

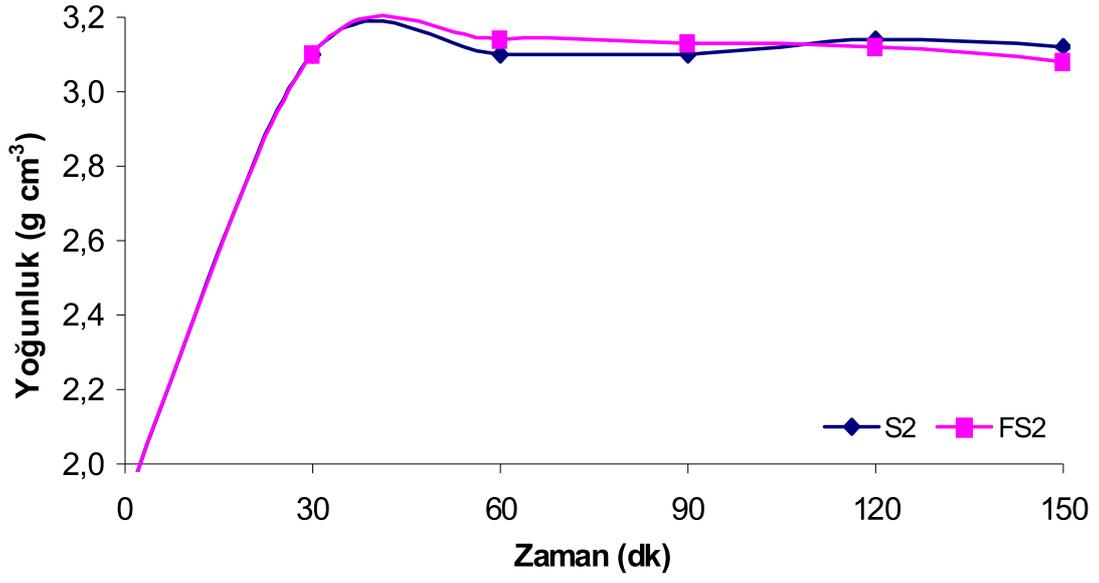
Düşük katkılı numunelerde daha az uçucu katkı maddesi içermesi yoğunlaşmanın $Mg_{(g)}$ ve $SiO_{(g)}$ uzaklaşmasıyla dengelendiği için yoğunluk zaman değişimine rağmen pek değişmemiştir. Yüksek katkılı olan numunelerde (S4 ve FS4) ise daha fazla sıvı faz içermesi daha fazla uçucu madde içermesi anlamına geldiğinden basınçsız sinterleme de uçucu katkıların gözenek bırakarak yapıdan uzaklaşması önemli bir şekilde nihai yoğunluğu etkileyecektir. Bunun sonucu olarak Şekil 10.38'de görüldüğü gibi FS4 ve S4 kompozisyonlarında yoğunluk değerlerinde zamanın bir fonksiyonu olarak sistematik bir düşüş görülmüştür.

Tablo 10. 27. S2, S3, S4, FS2, FS3, FS4 kompozisyonlarının 1700°C'de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

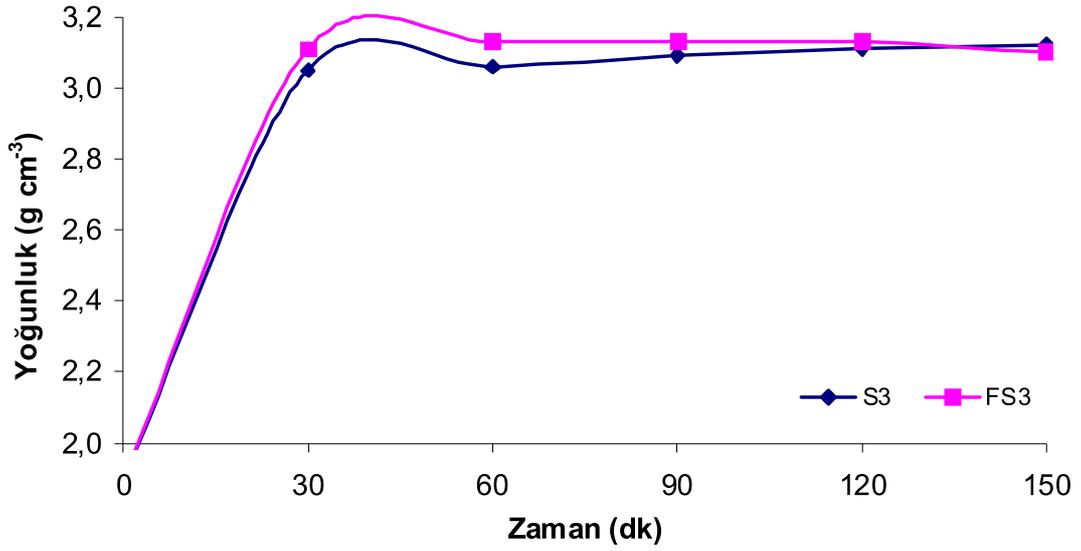
1700°C		0dk		30dk		60dk	
Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	
S2	1,9	60	3,10	93,7	3,10	97,8	
FS2	1,9	60	3,10	97,8	3,14	99,0	
S3	1,9	60	3,05	94,3	3,06	96,5	
FS3	1,9	60	3,11	98,7	3,13	99,3	
S4	1,9	60	3,01	95,2	3,04	96,8	
FS4	1,9	60	3,12	99,3	3,13	99,7	

Tablo 10. 28. S2, S3, S4, FS2, FS3, FS4 kompozisyonlarının 1700°C'de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

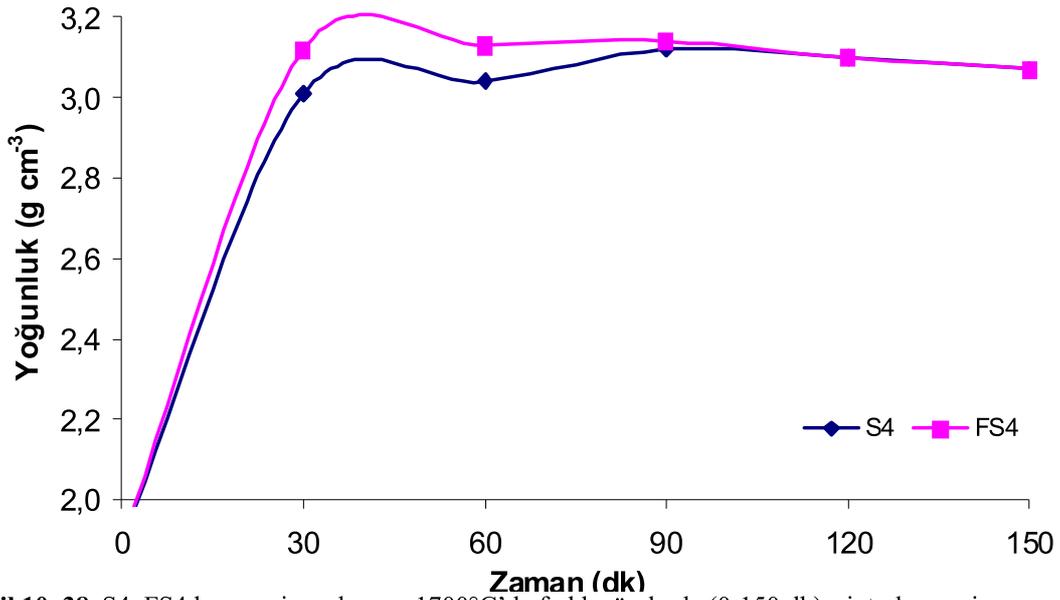
1700°C		90dk		120dk		150dk	
Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	
S2	3,10	97,8	3,14	99,1	3,12	98,4	
FS2	3,13	98,7	3,12	98,1	3,08	97,1	
S3	3,09	98,1	3,11	98,7	3,12	99,0	
FS3	3,13	99,3	3,13	99,3	3,10	98,4	
S4	3,12	99,3	3,10	98,7	3,07	97,7	
FS4	3,14	100	3,10	98,7	3,07	97,7	



Şekil 10. 36. S2, FS2 kompozisyonlarının 1700°C'de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları



Şekil 10. 37. S3, FS3 kompozisyonlarının 1700°C'de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları



Şekil 10. 38. S4, FS4 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

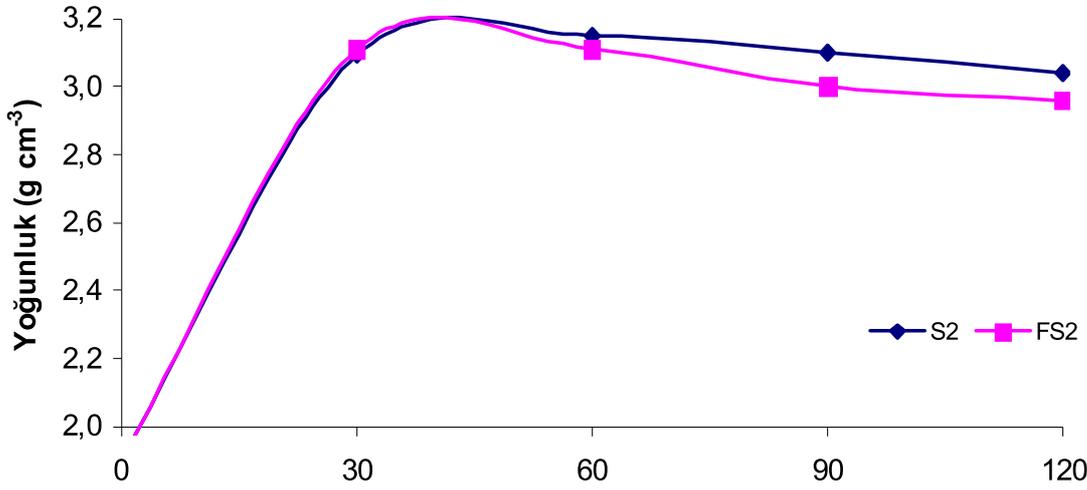
1750°C’de kısa süreler için (30 ve 60dk) için en iyi yoğunluklar elde edilmiş, elde edilen yoğunluklar neredeyse aynı olmakla birlikte florür katkıları az miktar daha yüksek yoğunluklar vermiştir. Sürenin artışıyla her iki katkı sistemi içinde Mg, SiO kayıp mekanizmaları şiddetlenmiş böylece sistematik bir yoğunluk düşüşü gözlenmiştir. Bununla birlikte, florür katkılarında SiF₂ gibi uçucu ara ürünlerinde kaybı söz konusu olduğundan oksitlilere göre daha yüksek kayıp daha düşük yoğunluklar gözlenmiştir.

Tablo 10. 29. S2, S3, S4, FS2, FS3, FS4 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

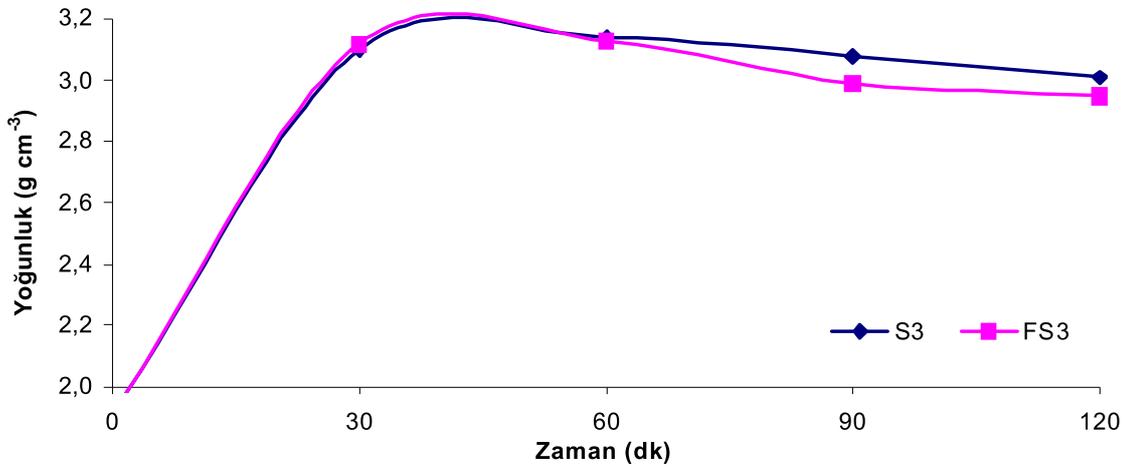
1750°C	0dk		30dk		60dk		
	Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)
	S2	1,9	60	3,10	97,8	3,15	99,3
	FS2	1,9	60	3,11	98,1	3,11	98,1
	S3	1,9	60	3,10	98,4	3,14	99,7
	FS3	1,9	60	3,12	99,0	3,13	99,3
	S4	1,9	60	3,12	99,3	3,14	100
	FS4	1,9	60	3,13	99,7	3,12	99,3

Tablo 10. 30. S2, S3, S4, FS2, FS3, FS4 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (90-120 dk) sintirlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

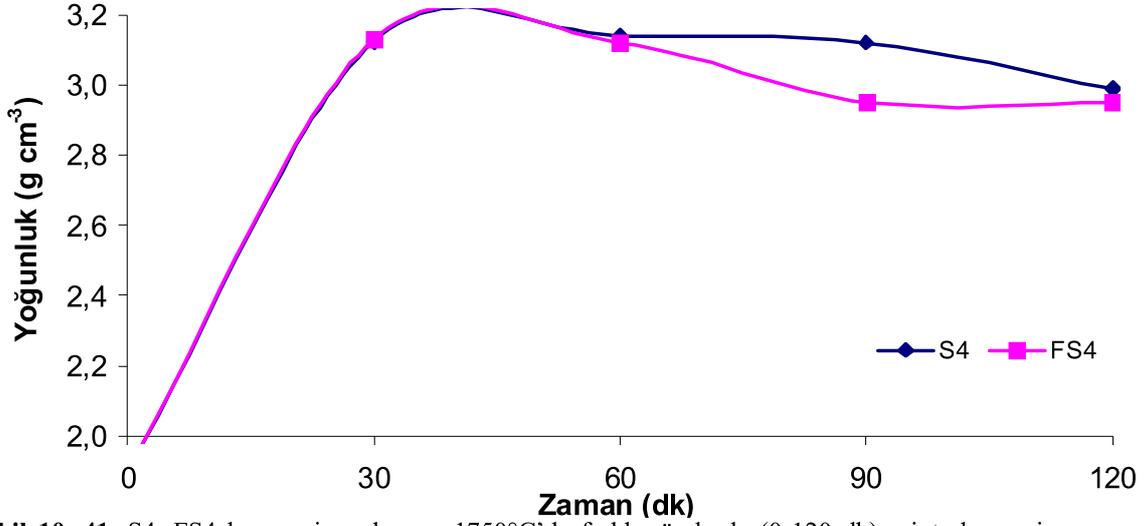
1750°C	90dk		120dk		
	Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)
	S2	3,10	97,8	3,04	95,9
	FS2	3,00	94,6	2,96	93,3
	S3	3,08	97,7	3,01	95,5
	FS3	2,99	94,9	2,95	93,6
	S4	3,12	99,3	2,99	95,2
	FS4	2,95	94,0	2,95	93,9



Şekil 10. 39. S2, FS2 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sintirlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları



Şekil 10. 40. S3, FS3 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sintirlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları



Şekil 10. 41. S4, FS4 kompozisyonlarının 1750°C'de farklı sürelerde (0-120 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

10.2. Mikro Yapısal Karakterizasyon

M1-MF2 Kompozisyonlarının SEM Çalışmaları

Sıvı faz sinterlemesi için Y-Mg-Si-Al-O-N-F ve Y-Mg-Si-Al-O-N sistemleri kullanılarak β -SiAlON teşekkül ettirecek kompozisyonun sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunlaşmış bulk numuneneler standart metalografik işlemlerle hazırlanıp hassas bir şekilde parlatılmıştır. Yapılan hesaplamalar elde edilen yoğunluk sonuçları ve SEM resimleri iyi bir uyum göstermiştir. Elde edilen numunelerin mikro yapısal incelemeleri yoğunlaşma davranışlarına açıklama sağlamıştır. SEM cihazında mikro yapının elementel karakterizasyonu için yapılan EDS yapının çözümlenmesine yardımcı olarak farklı tekniklerle (line EDS, noktasal EDS, genel EDS) gerçekleştirilmiştir.

Camdaki florür içeriğindeki artış sıvının molar hacminde, termal genişleme katsayısında artışa sebep olduğu K. Grene ve ark yapmış olduğu çalışmada ortaya çıkarılmıştır. Buna paralel olarak bu çalışmada da artan florür katkısı içeriğiyle birlikte (MF2→MF4) özellikle düşük sıcaklıklarda (1450-1500°C) SEM fotoğraflarından da görüleceği üzere daha yoğunlaşma sıcaklığı daha aşağılara düşerek daha erken yoğunlaşma başlamış ve böylece daha yoğun yapı elde edilmiştir. Bu camın ötektik sıcaklığındaki düşüş temelde Al-O-Si bağlarının Al-F

bağlarıyla yer değiştirmesi sebebiyle cam şebeke bağlantısındaki zayıflama sebebiyle olduğu bunun aynı zamanda cam yapısının rijitliğini de düşürdüğü K. Grene ve ark., Hanefi ve ark., Hampshire ve ark., Annaik ve ark.'nın Si-Al-O-N cam sisteminde florür ilavesinin etkisi üzerine yaptıkları çalışmalarda ortaya koymuşlardır. Bu çalışmada da elde edilen yoğunluk sonuçları, SEM resimleriyle yapının yoğunlaşmasının incelenmesiyle literatür çalışmalarıyla paralelinde sonuçlar elde edilmiş olup bu sistem MgF_2 sayesinde ilk defa Si_3N_4 ve SiAlON sistemi için bu çalışmada da denenmiş ve florür olmadan elde edilen cam sisteminin ara bağlantılarını değiştirip viskozitesini düşürerek sıvı faz sisteminde daha düşük sıcaklıklarda yoğunlaşma başarılabilmektedir.

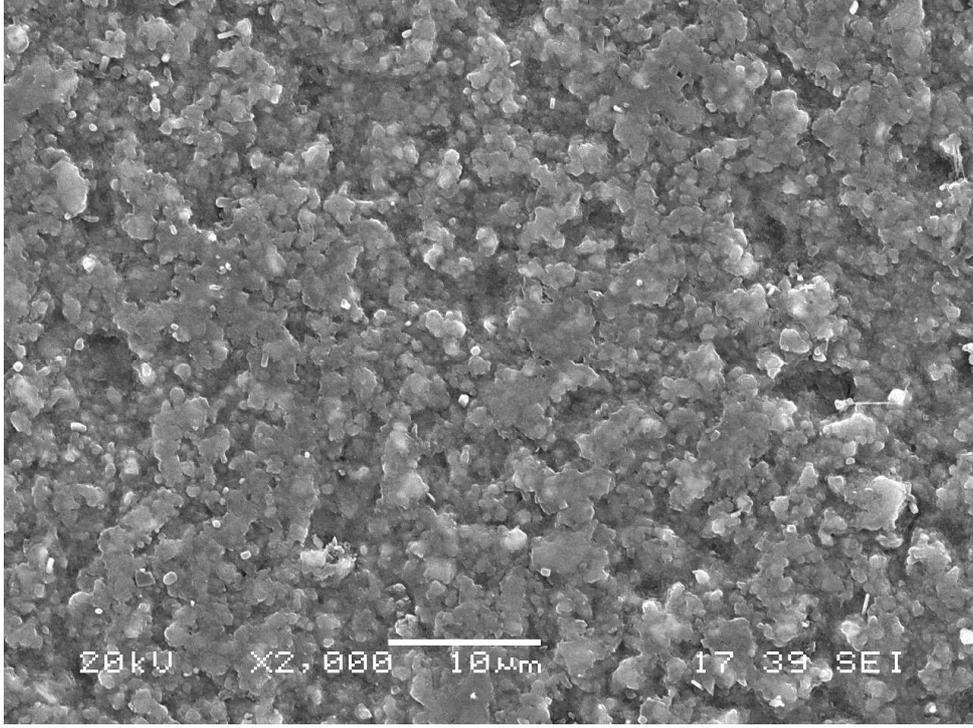
1450°C'de Şekil 10.42'de görülen oksit katkılı numunede henüz yeterli yoğunlaşmanın olmadığı (%92 R.Y.) Şekil 10.43'teki florür katkılı olan numunede ise florürün camsı sıvı hacmini arttırması, viskoziteyi düşürmesi sebebiyle yoğunlaşma oranının net bir şekilde daha yüksek (%94,5 R.Y.) olduğu görülmektedir. Buda Si_3N_4 tanelerinin daha yüksek oranda ısıtılması demektir. Bununla birlikte henüz yeterli yoğunluk seviyelerine her iki kompozisyon içinde ulaşılmamıştır. Sıcaklığın artmasıyla azalan camsı faz viskozitesiyle sıvı faz bu bölgelere kapiler etkisiyle yayılarak bu alanlarda da yoğunlaşmanın başlamasına ve ardından da dönüşüme imkan sağlayacaktır. 1500°C yapılan sinterleme sonucunda Şekil 10.44'deki oksitli numunede yoğunlaşmanın arttığı ancak sıcaklığında etkisiyle florür katkılı numunelerde viskozite daha da düşerek daha yüksek yoğunlaşma sağlamak ve açık porozitelerin olmadığı yoğunluk sonuçlarından anlaşılmaktadır. Oksit katkı için matris yapısı halen poroziteler sergilemektedir. 1550°C–1600°C'de ise florür katkılı sistemde porozitelerin minimize olduğu yapının yüksek yoğunlaşma değerlerine ulaştığı görülmektedir (Şekil 10.46-10.49). Oksit katkılı numunede ise hala gözenekler mevcuttur. Sinterleme sıcaklığı olarak 1650°C'ye ulaşıldığında florür katkılı numune artık ful yoğunluğa ulaşmış kapalı yapıdaki kapalı gözeneklerde neredeyse tamamen kaybolmuştur (Şekil 10.48). Oksit katkı numune ise yüksek yoğunlaşma oranlarına ulaşsa da henüz kapalı porozitelerin kaybolması tamamen gerçekleşmemiştir. Florür için ful yoğunluk değerleri 1700°C'de de stabil kalmıştır. Oksit katkılı numune için ise ancak 1700°C'de %99 yoğunluğa ulaşılabilmiştir.

Y-Mg-Si-Al-O-N-F sisteminin ötektik sıcaklığı Y-Mg-Si-Al-O-N sisteminden daha düşük olması beklendiğinden düşük sıcaklıklarda (1450–1500°C) kapiler etkiyle daha fazla alana yayılarak daha fazla alanda yoğunlaşmayı başlatmıştır. Ancak oksit katkılı sistemde daha geç

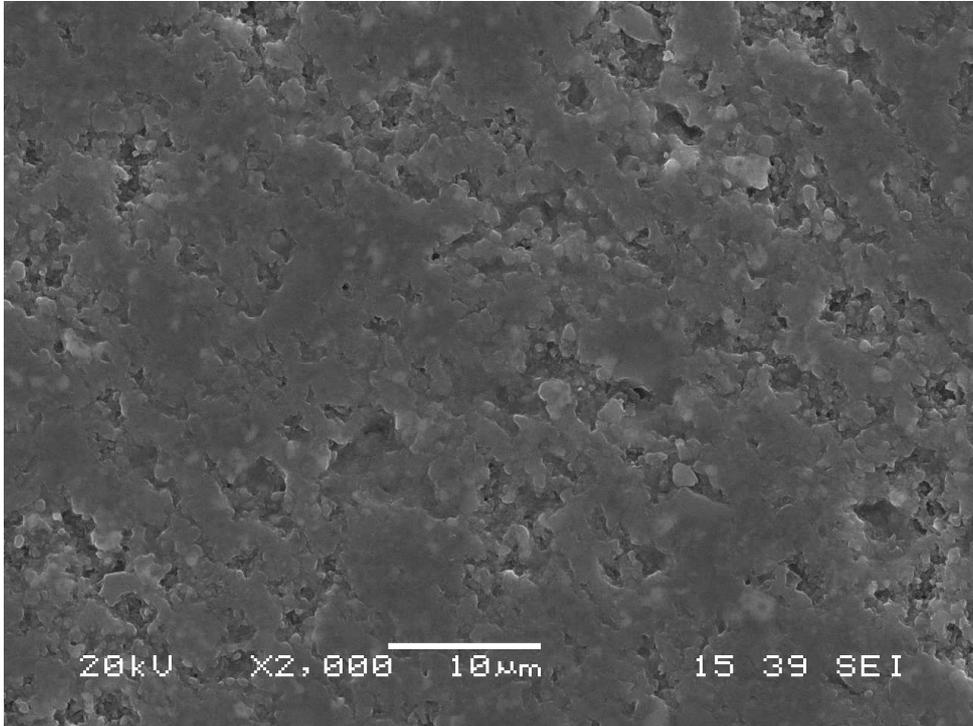
başalayan sıvı faz oluşumu sebebiyle kuru alan daha faz kalmış yoğunlaşma katkı konsantrasyonunun yoğun olduğu bölgelerde başlamıştır. Katkı konsantrasyonu yeterli veya yoğun olduğu bölgelerde Si_3N_4 matriks yoğunlaşmaya devam ederek poroziteler kapanacak ve yüksek yoğunluklara ulaşacaktır. Bununla birlikte katkı konsantrasyonunun zayıf olduğu bölgelerde yoğunlaşma düşük olacak ve böylece bu bölgeler poroziteli olarak kalacaktır. 1500°C 'de oksit katkılı numunede gözenek büyüklüğü $\approx 4\mu\text{m}$ civarıyken florür katkılı numune de gözenek büyüklüğü $\approx 1-2\mu\text{m}$ civarındadır.

$1650-1700^\circ\text{C}$ 'de görülen mikro yapılar yoğunluk sonuçlarının paralelinde olup neredeyse ful yoğun bir yapı sergilemektedir. 1700°C 'de her iki numune de yeterince yoğun bir yapı sergilemektedir. Florür düşük viskoziteli bir sıvı faz verdiği için sinterleme daha erken başlamakta ve sıvı fazın daha hızlı olarak Si_3N_4 tanelerinin etrafını sarmasıyla birlikte daha az kuru bölge olacak yani daha fazla ıslatılmış tane ve daha iyi yoğunlaşmış mikro yapı verecektir. $1600-1650^\circ\text{C}$ 'de oksit katkılı kompozisyon sistemine göre daha yüksek yoğunluklu florür katkı sisteminden elde edilen SEM resimlerinde daha küçük çaplı ve daha az porozite içeren mikro yapı görülmektedir.

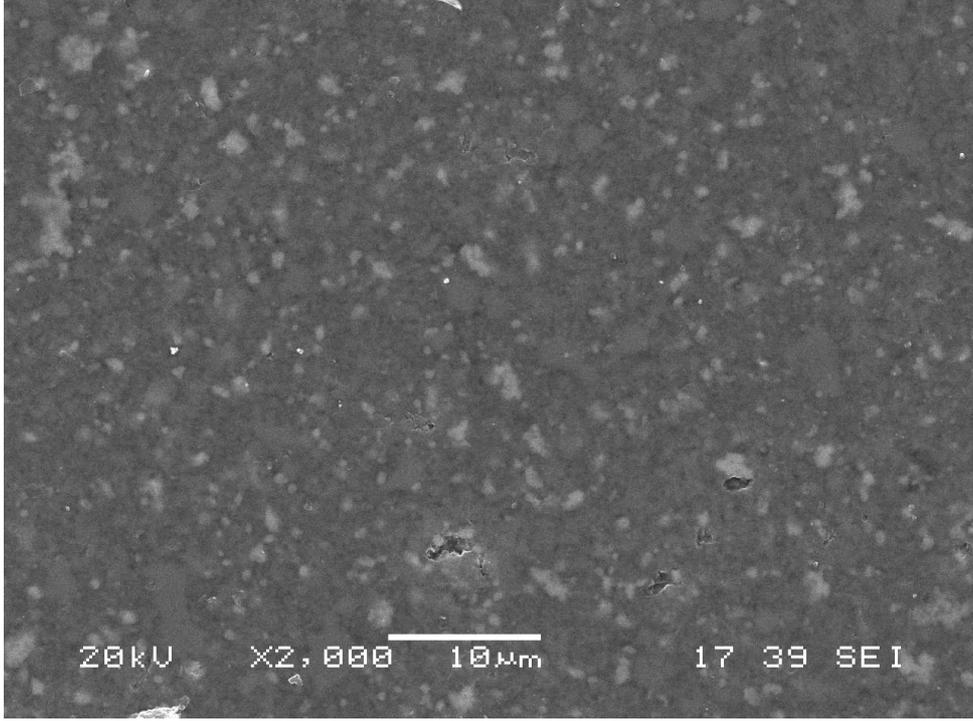
Florür katkılı numunelerin SEM resimlerinde düşük sıcaklıklarda daha az porozite, daha az sıvı faz tarafından ıslatılmamış kuru bölge dolayısıyla daha yüksek yoğunluk elde edilmiştir.



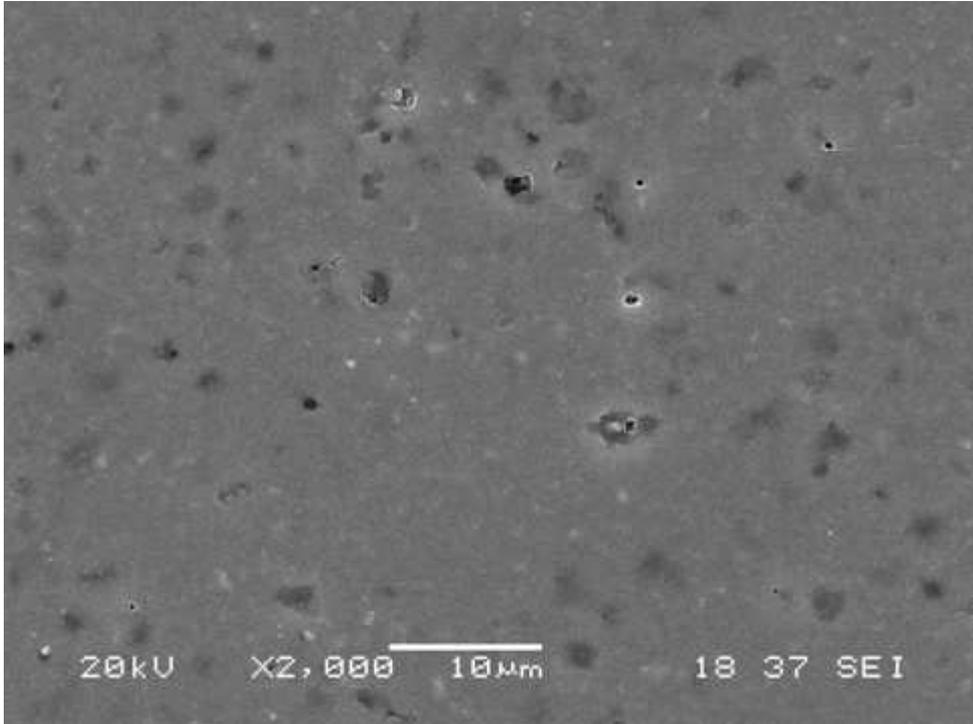
Şekil 10. 42. M1 [% 91,5 SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y₂O₃ + %1,5MgO] kompozisyonunun 1450°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



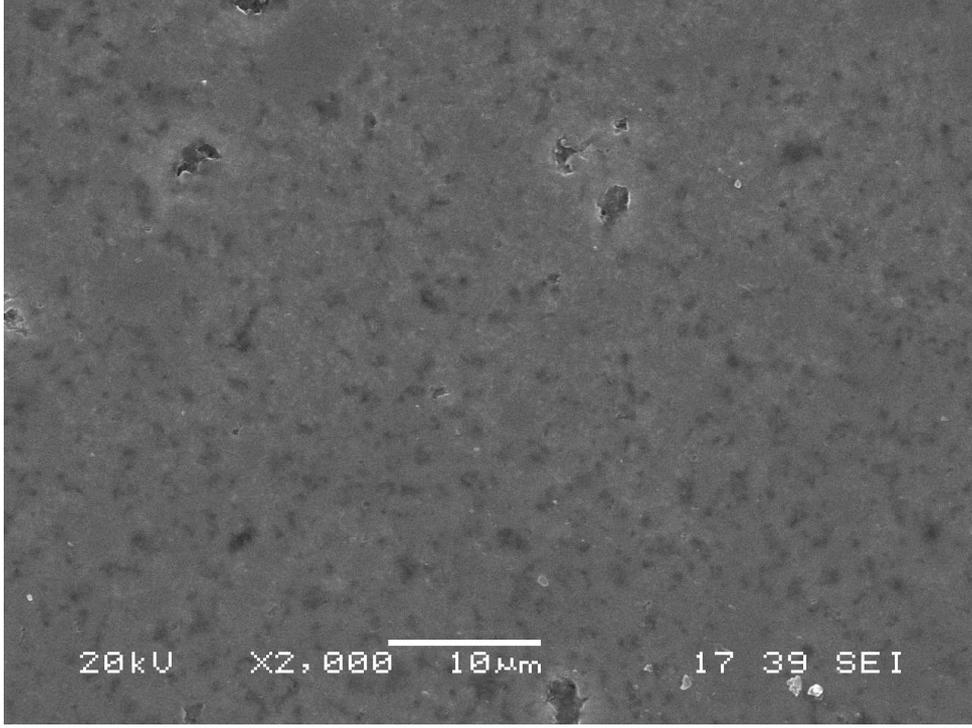
Şekil 10. 43. MF2 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y₂O₃ + %2,32 ağırlıkta MgF₂ (= %1,5MgO)] kompozisyonunun 1450°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



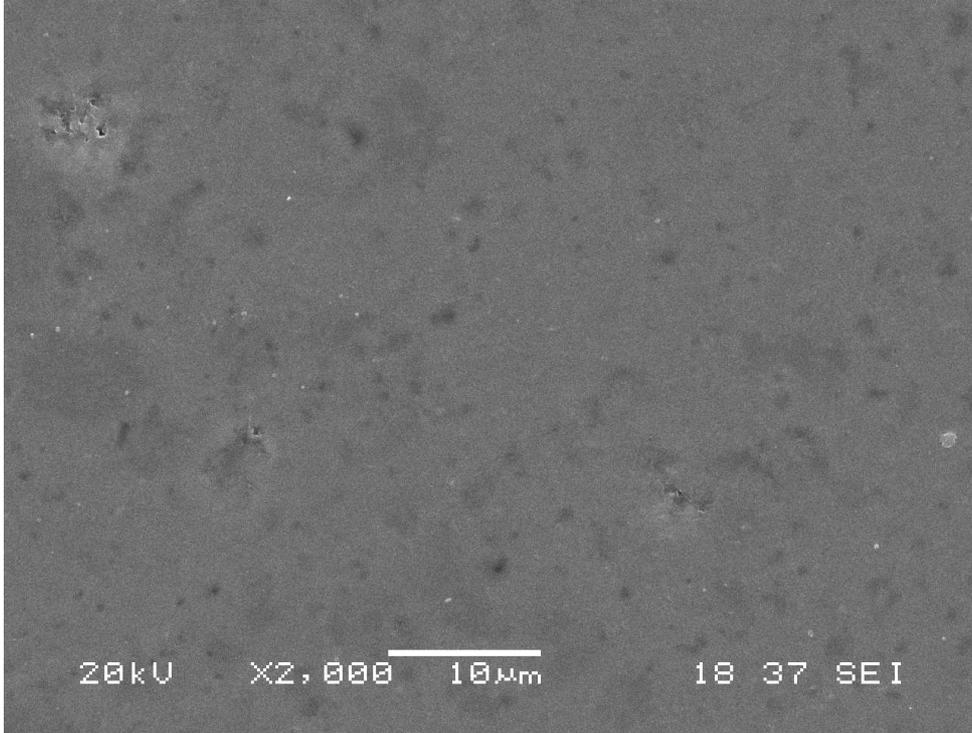
Şekil 10. 44. M1 kodlu [% 91,5SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 + %1,5MgO] kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



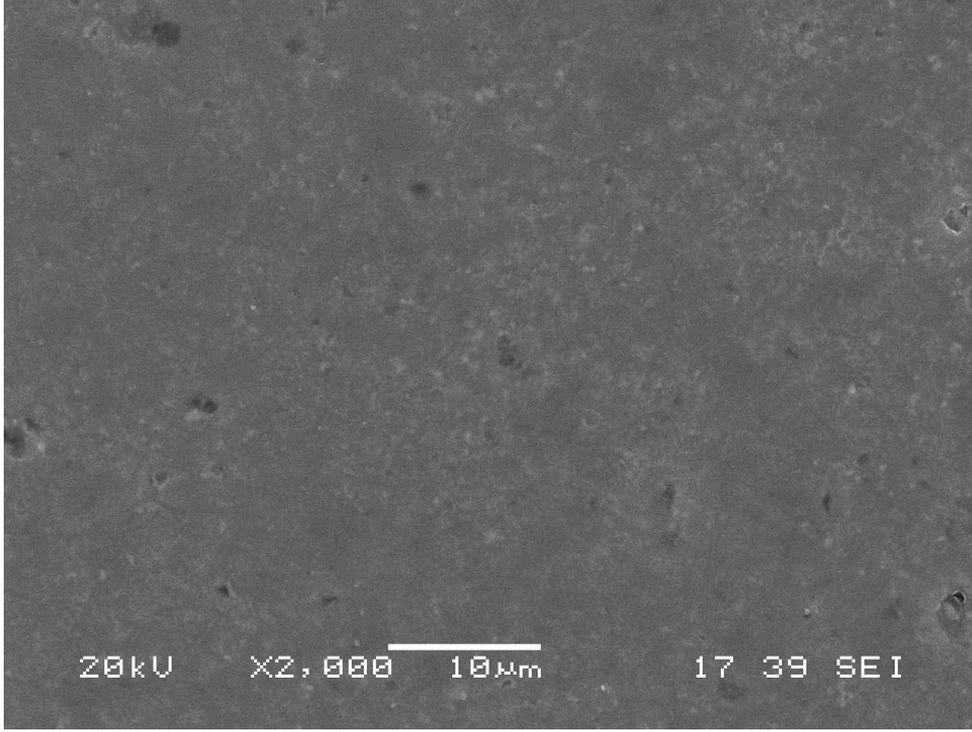
Şekil 10. 45. MF2 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 +%2,32 ağ. MgF2 (= %1,5MgO)] kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



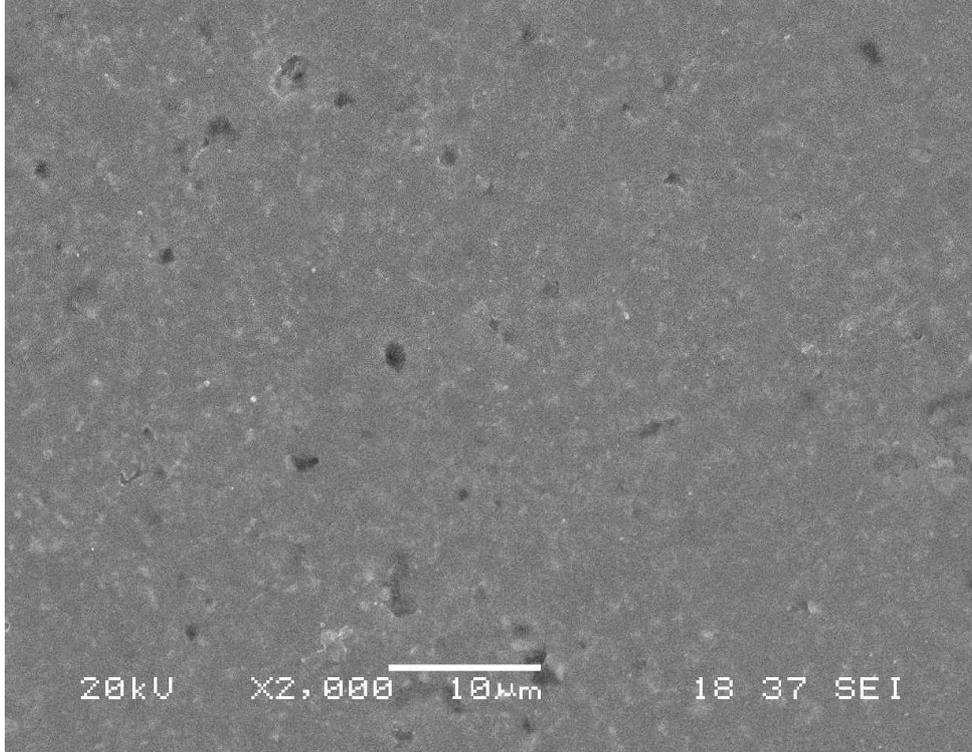
Şekil 10. 46. M1 kodlu [% 91,5SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 + %1,5MgO] kompozisyonunun 1550°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



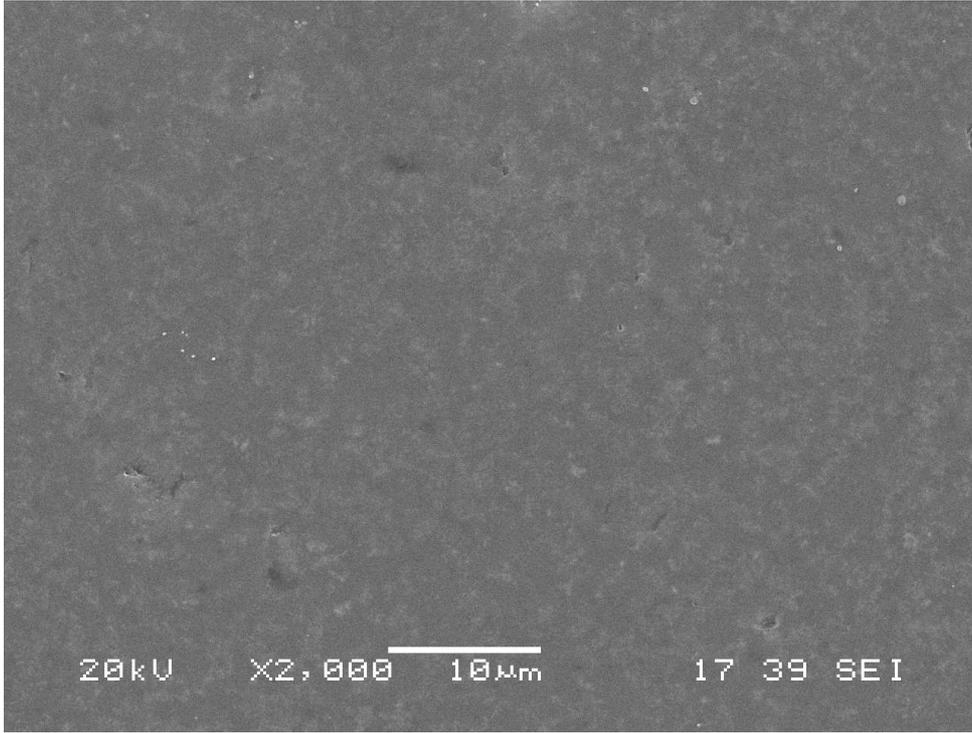
Şekil 10. 47. MF2 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 +%2,32 ağı. MgF2 (= %1,5MgO)] kompozisyonunun 1550°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



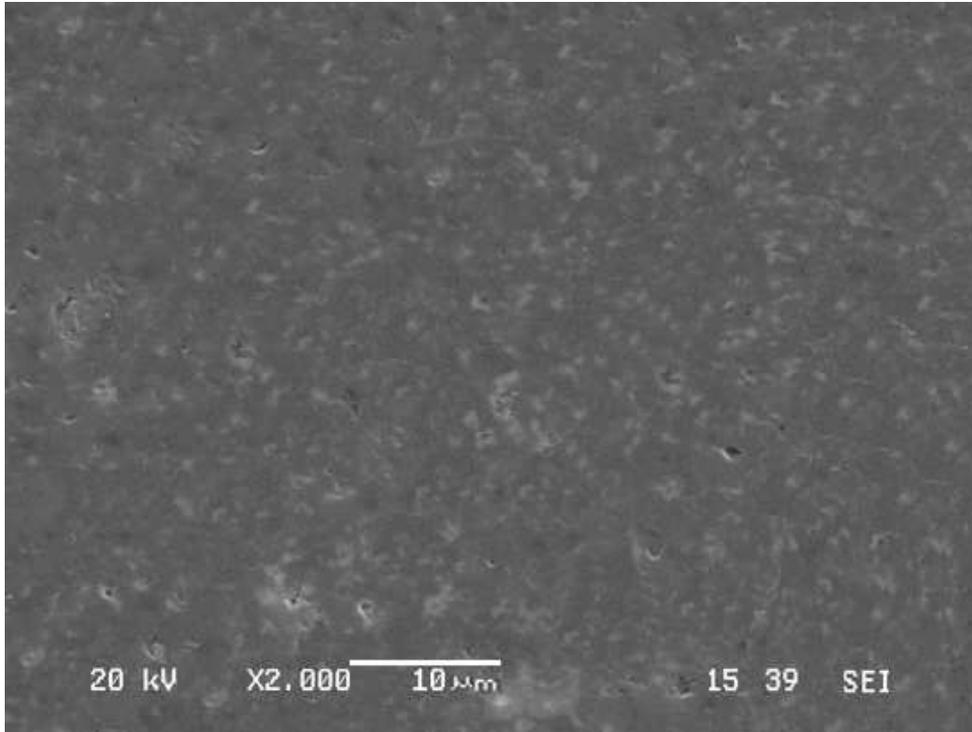
Şekil 10. 48. M1 kodlu [% 91,5SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 + %1,5MgO)] kompozisyonunun 1600°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 10. 49. MF2 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y2O3 +%4,65 ağı. MgF2 (= %1,5MgO)] kompozisyonunun 1600°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



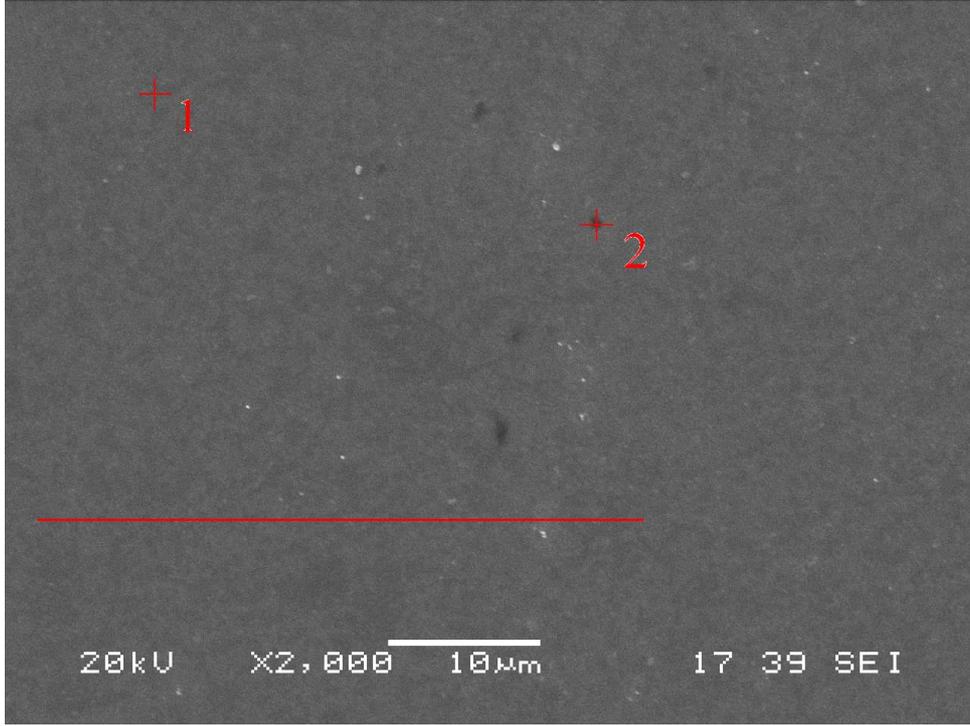
Şekil 10. 50. M1 kodlu [% 91,5SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y₂O₃ + %1,5MgO] kompozisyonunun 1650°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



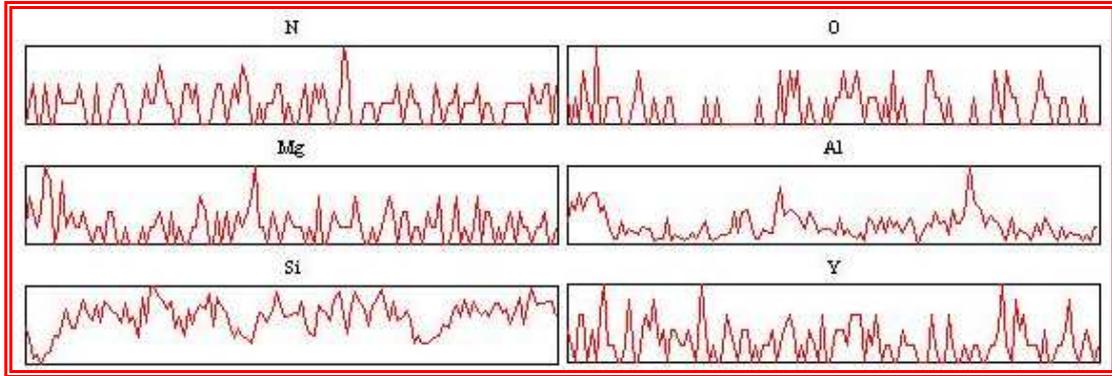
Şekil 10. 51. MF2 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y₂O₃ +%2,32 ağırlık % MgF₂ (= %1,5MgO)] kompozisyonunun 1650°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü

1700°C M1 ve MF2 numunelerin line EDS lerinde Si, Al, O ve N elementlerinin taneleri oluşturan ana bileşenler olduğu için genel olarak çizgi boyunca vardır. Ancak bazı yerlerde bu elementlerin pikleri zayıflamış veya kaybolmuş olduğu yerlerde Mg, O, F, Y elementlerinin pikleri şiddetlenmiştir. Bu dar pik bölgelerinin camsı faz olduğu düşünülmektedir. 1700°C'de daha yüksek katkı içeren M3 ve MF4 numunelerinden alınan line EDSlerde de belirgin olarak sıvı fazı oluşturan elementlerden olan Mg'un şiddetlendiği yerlerde SiAlON'u oluşturan ana elementlerden olan Si'un pik şiddetinin azalmıştır. Camsı fazı oluşturan elementlerle ana yapıyı oluşturan elementlerin pikler tamamen ters orantılı değildir. Çünkü ana yapıyı oluşturan Si camsı fazda da az da olsa vardır. Dolayısıyla Mg'un pik şiddetinin arttığı yerlerde Si tamamen kaybolmamaktadır. Mg ve Y sadece camsı fazda olduğu için daha ayırt edilebilir. Bununla birlikte, florürün piklerinin oldukça zayıf olması bir miktar florürün SiF₄ bileşiği oluşturarak yapıdan uzaklaştığını desteklemektedir (Gren,2003, (Hampshire, 2007) (Hanefi, 2009).

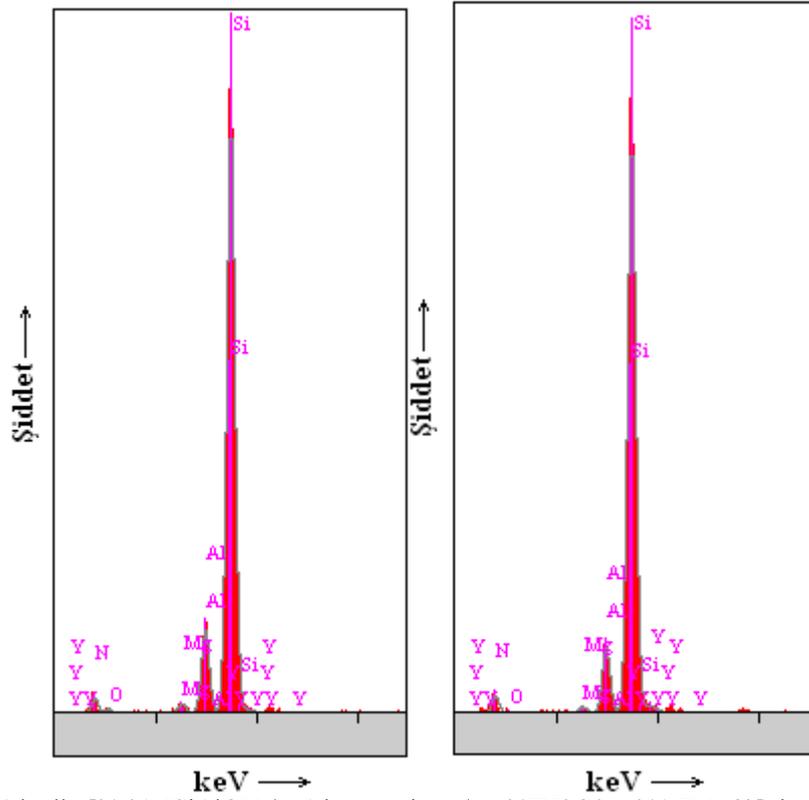
M1 numunesinin 1700°C'de sinterlenmesi sonunda elde edilen mikro yapıdan alınan Şekil 10.52-10.54'te görülen SEM, line EDS'ler ve 1 ve 2 nolu noktalardan alınan noktasal EDS'lerde de ana SiAlON'u oluşturan ana elementlerden oluştuğu için bu noktanın SiAlON tanesi olduğunu göstermektedir. Şekil 10.55-10.57'de görülen MF2 SEM ve EDS analizleri verilmiştir. Bu numunede 1 ile gösterilen nokta Si,Al,O ve N elementlerinden oluştuğunda bu noktada SiAlON tanesi vardır. Beyaz görünüme sahip 2 noktasında alınan noktasal EDS'te ise bu noktada çıkan yüksek özellikle Y, Mg gibi elementler SiAlON'un kristal kafesine giremeyip camsı faz olarak tane sınırlarında kalan camsı faz komponentleri olduğu için beyaz olarak görülen bu nokta taneler arasında kalan yüksek sıcaklık refrakterlik özelliklerini etkileyen kalıntı camsı faz olduğunu anlaşılmaktadır.



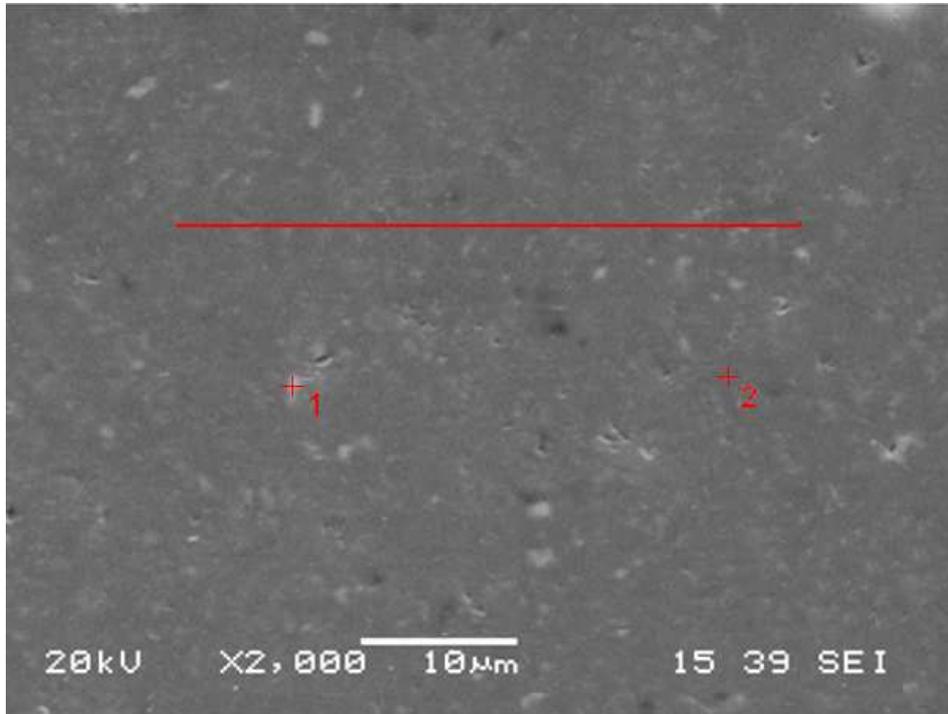
Şekil 10. 52. M1 kodlu [% 91,5SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y₂O₃ + %1,5MgO] kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



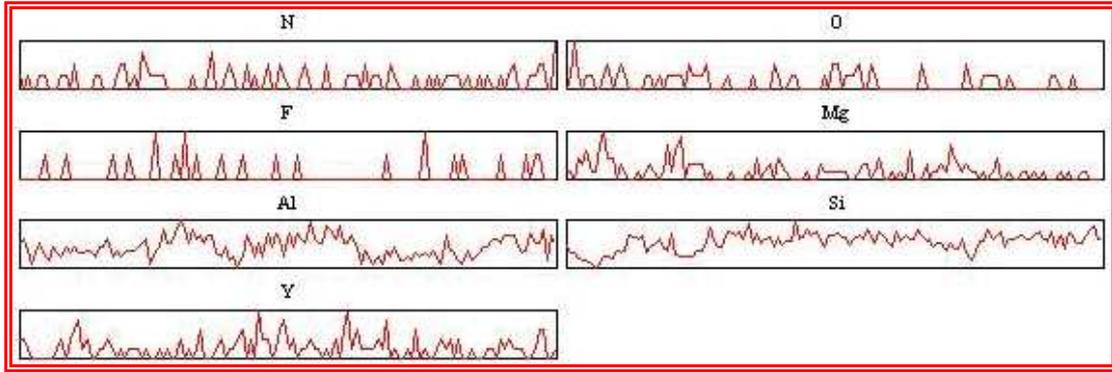
Şekil 10. 53. M1 kodlu [% 91,5SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y₂O₃ + %1,5MgO] kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin line EDS analizi



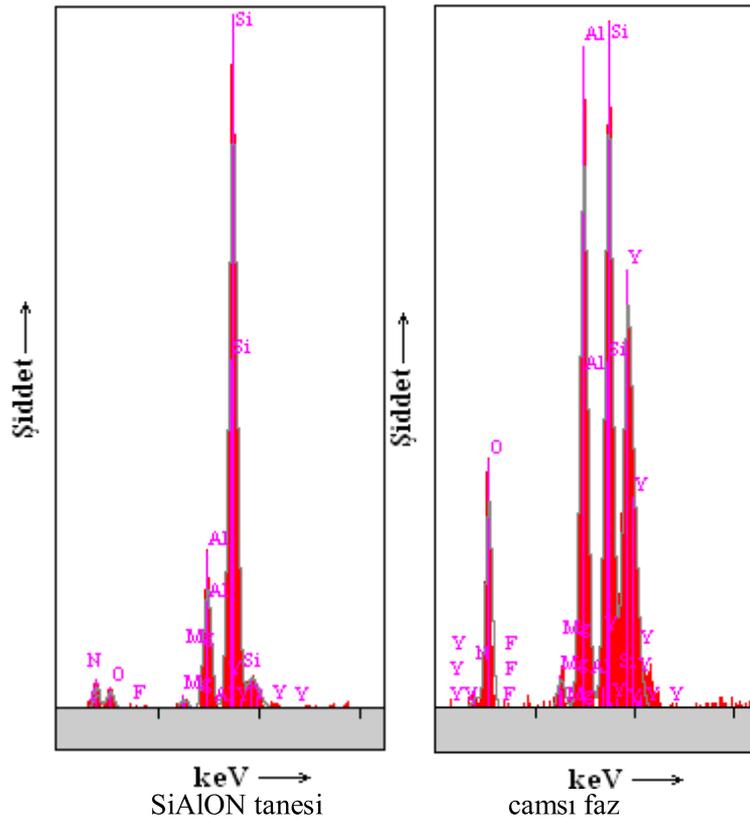
Şekil 10. 54. M1 kodlu [% 91,5SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y₂O₃ + %1,5MgO] kompozisyonunun 1700°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin noktasal EDS analizi



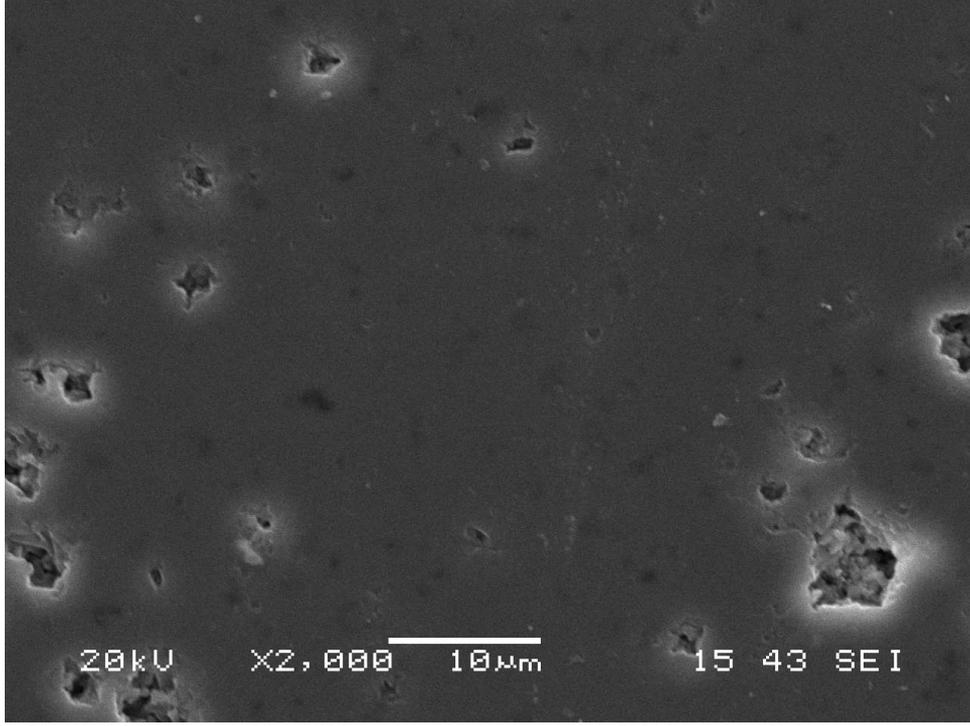
Şekil 10. 55. MF2 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y₂O₃ +%2,32 ağırlıkta MgF₂ (= %1,5MgO) kompozisyonunun 1700°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



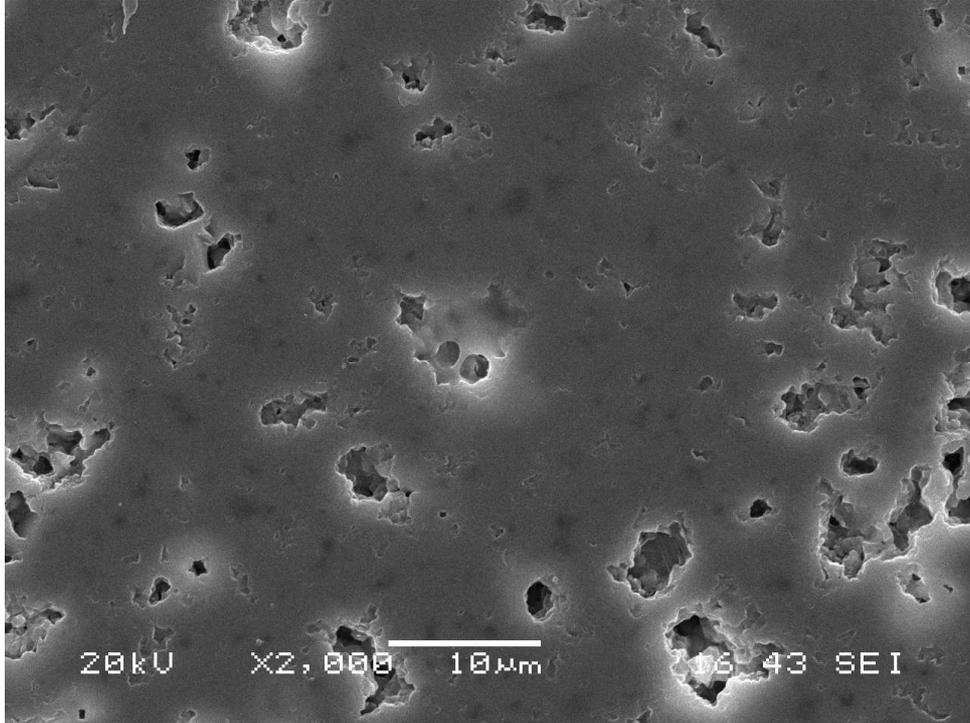
Şekil 10. 56. MF2 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y₂O₃ +%2,32 ağırlık % MgF₂ (=1,5MgO)] kompozisyonunun 1650°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin genel EDS analizi



Şekil 10. 57. MF2 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y₂O₃ +%2,32 ağırlık % MgF₂ (=1,5MgO)] kompozisyonunun 1650°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin noktasal EDS analizi

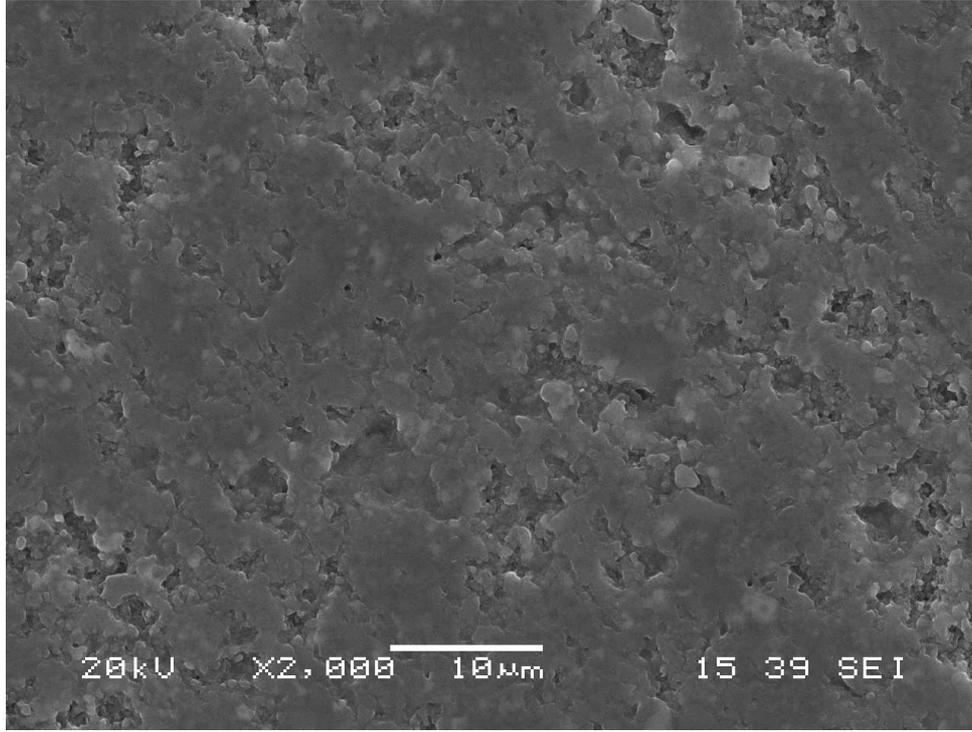


Şekil 10. 58. M1 kodlu [% 91,5SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y₂O₃ + %1,5MgO] kompozisyonunun 1750°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü

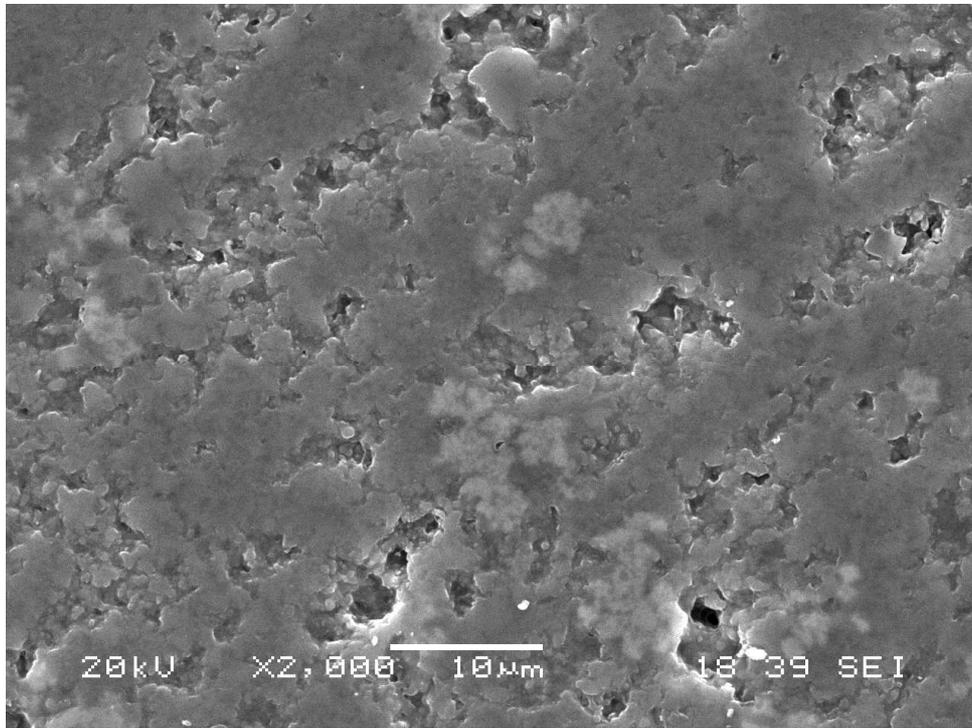


Şekil 10. 59. MF2 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y₂O₃ +%2,32 ağı. MgF₂ (= %1,5MgO)] kompozisyonunun 1750°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü

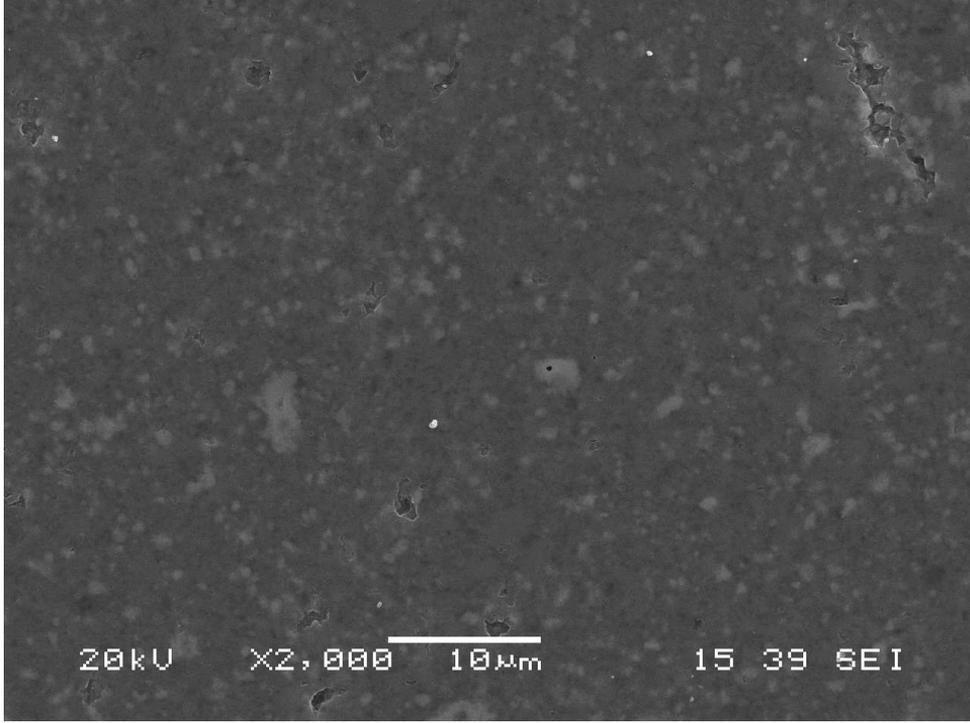
M3- MF4 Kompozisyonlarının SEM Resimleri



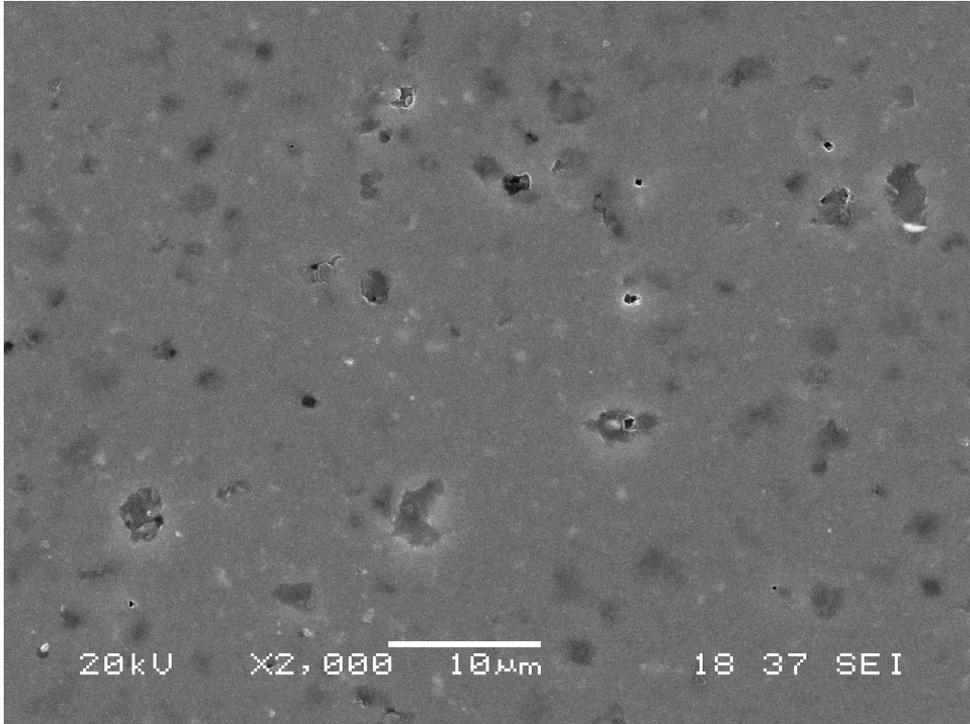
Şekil 10. 60. M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7 Y₂O₃ + %3MgO] kompozisyonunun 1450°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



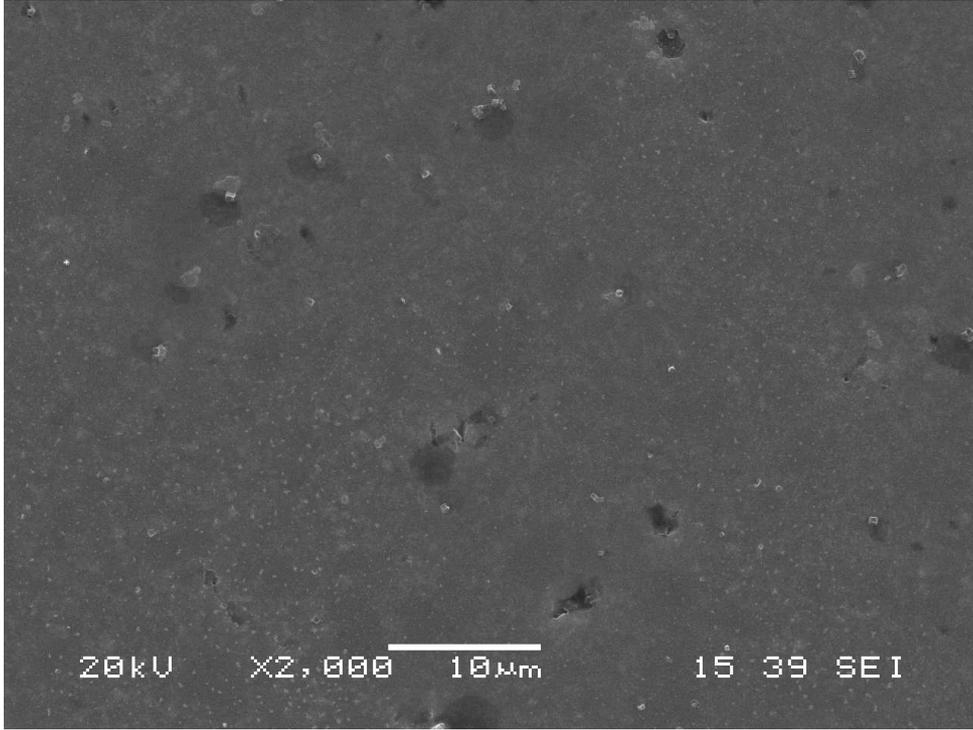
Şekil 10. 61. MF4 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y₂O₃ + %4,65 ağırlıkta MgF₂ (=3MgO)] kompozisyonunun 1450°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



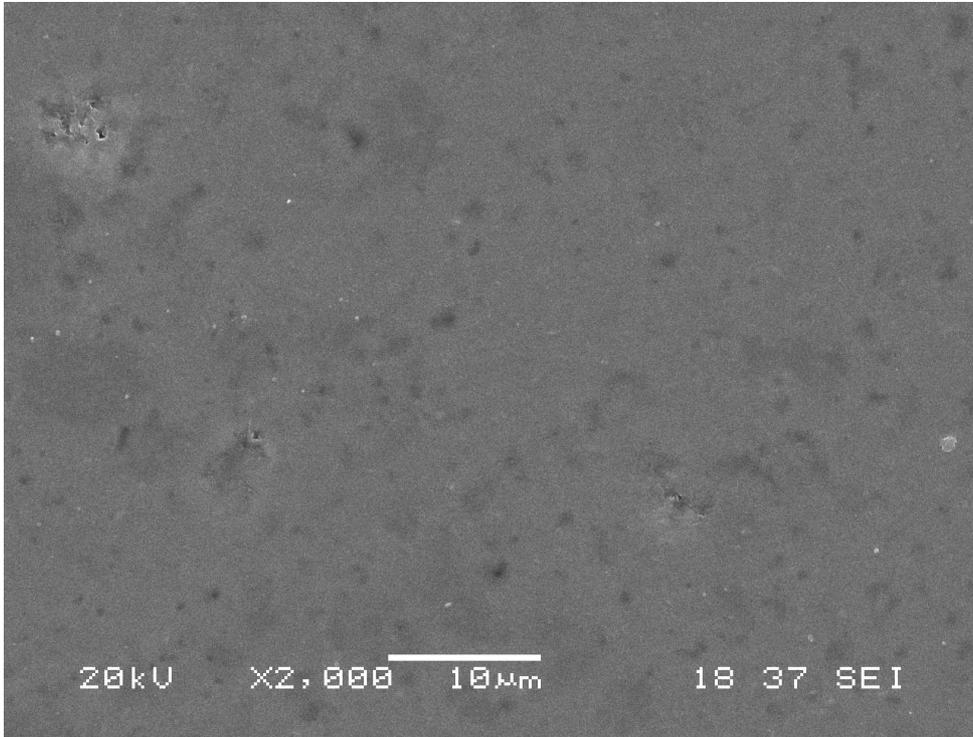
Şekil 10. 62. M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7 Y₂O₃+ %3MgO] kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



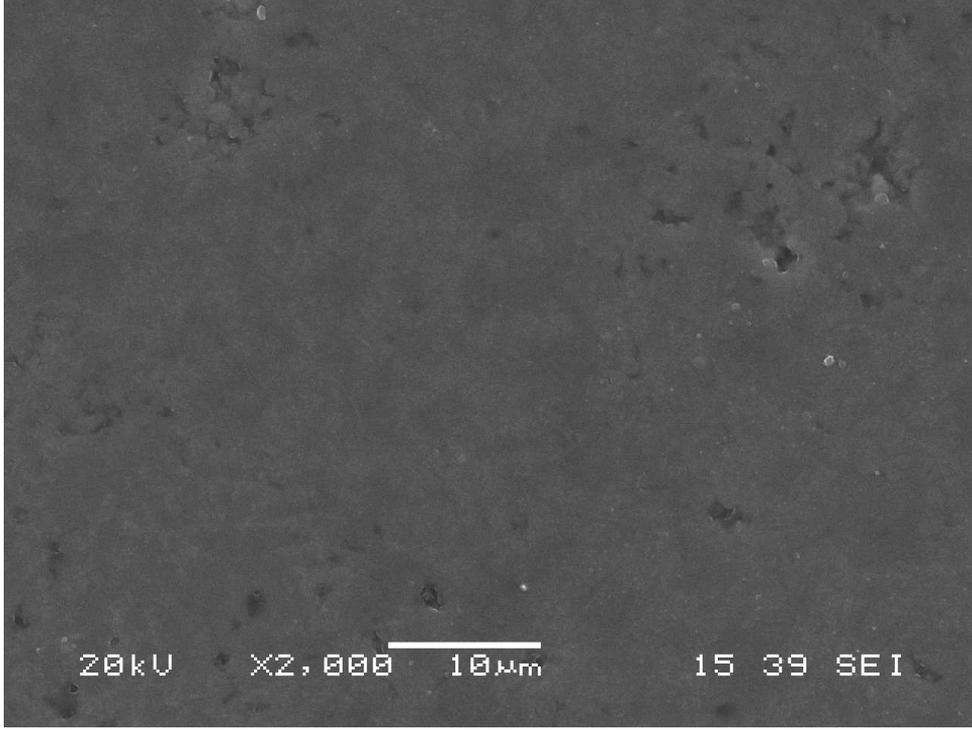
Şekil 10. 63. MF4 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7 Y₂O₃ + %4,65 ağırlıkta MgF₂ (= %3MgO)] kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



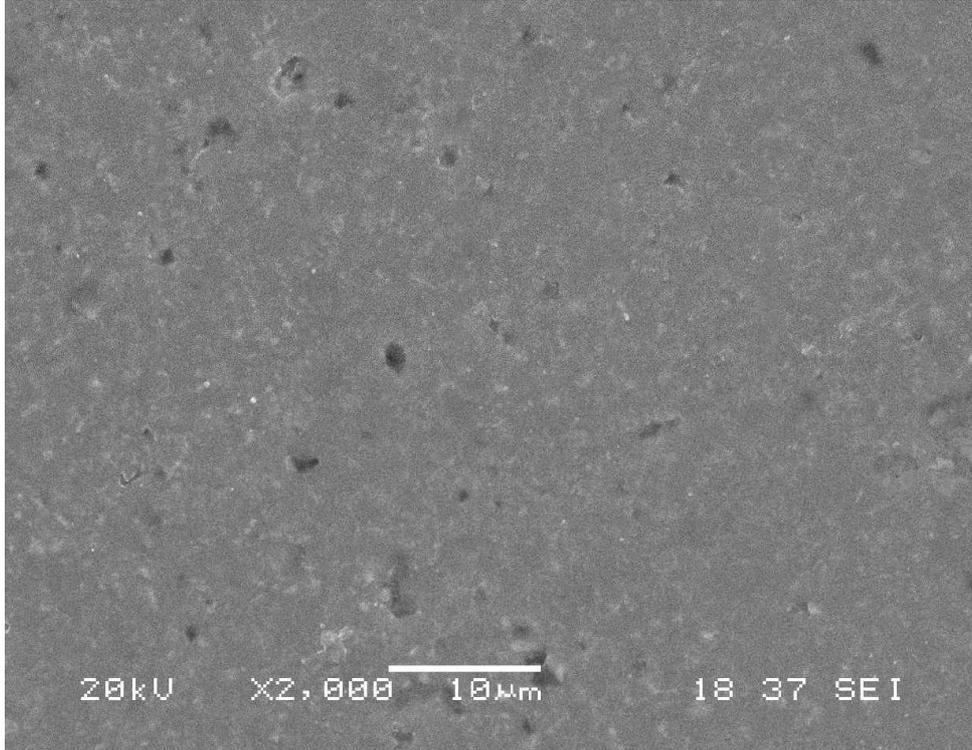
Şekil 10. 64. M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7 Y₂O₃ + %3MgO] kompozisyonunun 1550°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



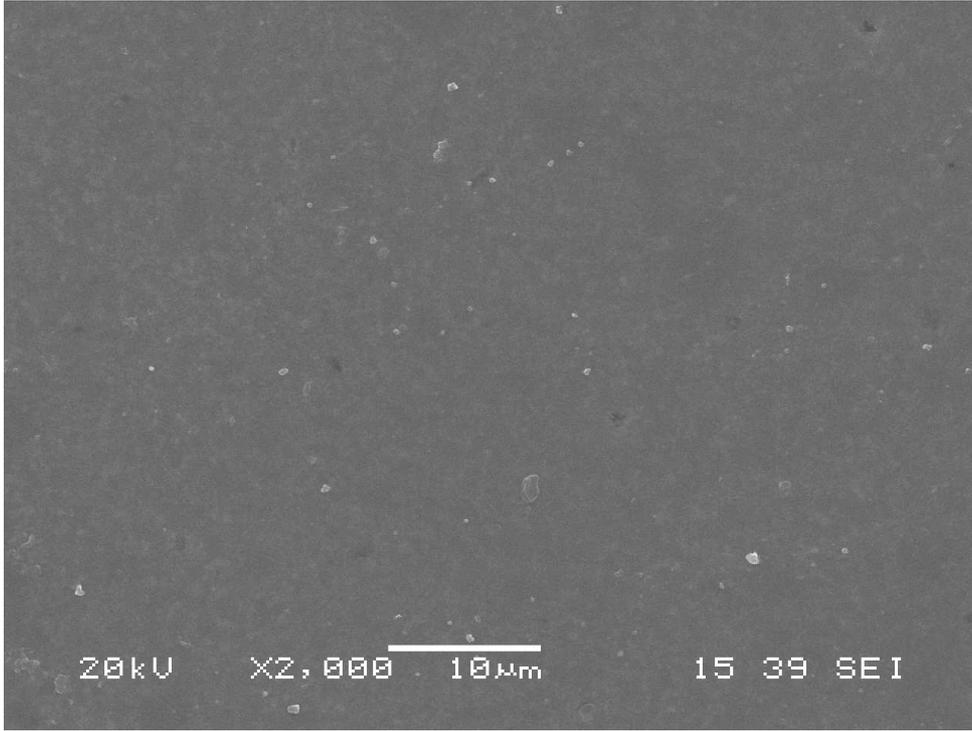
Şekil 10. 65. MF4 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y₂O₃ + %4,65 ağırlıkta MgF₂ (= %3MgO)] kompozisyonunun 1550°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



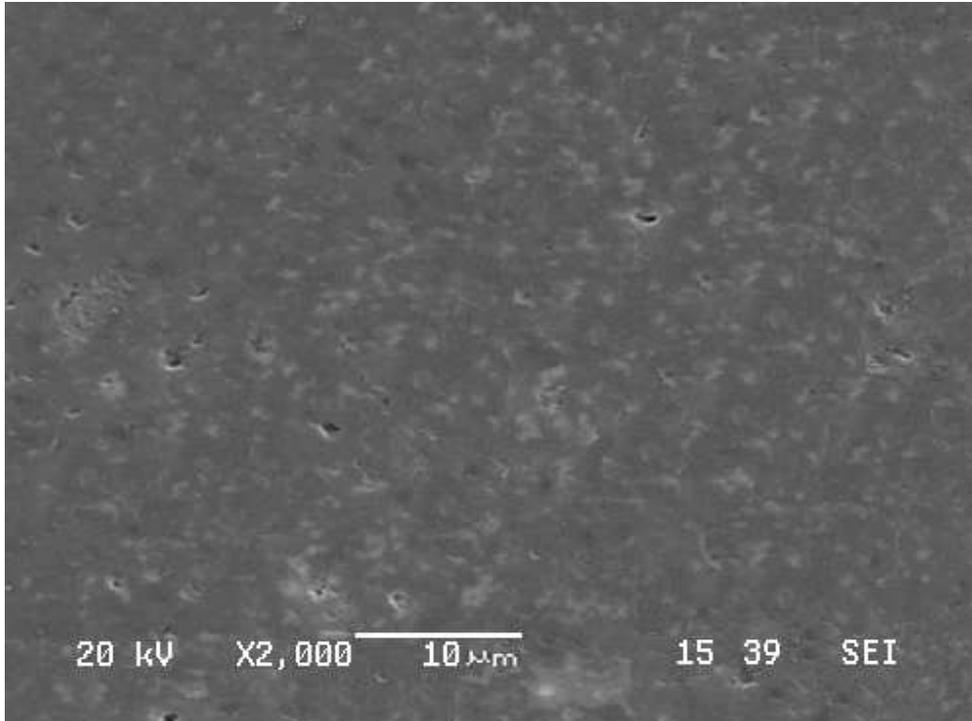
Şekil 10. 66. M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y₂O₃ + %3MgO] kompozisyonunun 1600°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 10. 67. MF4 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y₂O₃ + %4,65 ağı. MgF₂ (= %3MgO)] kompozisyonunun 1600°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 10. 68. M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y₂O₃ + %3MgO] kompozisyonunun 1650°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü

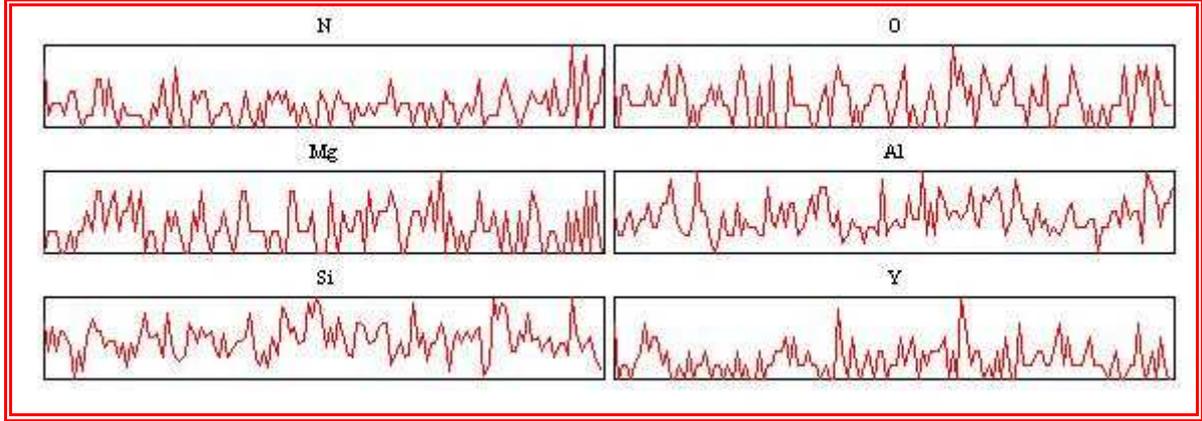


Şekil 10. 69. MF4 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y₂O₃ + %4,65 ağırlıkta MgF₂ (= %3MgO)] kompozisyonunun 1650°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü

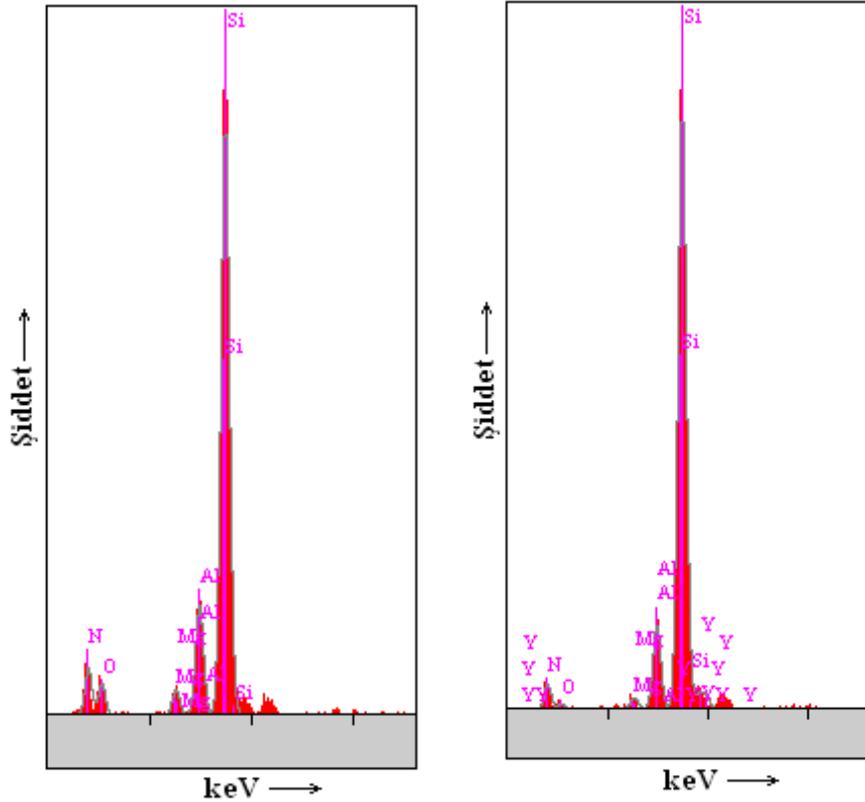
M3 numunesinin 1700°C’de sinterlenmesi sonunda elde edilen mikro yapıdan alınan Şekil 10.70-10.72’de görülen SEM, line EDS’ler ve 1 ve 2 nolu noktalardan alınan noktasal EDS’lerde de ana SiAlON’u oluşturan ana elementlerden oluştuğu için bu noktanın SiAlON tanesi olduğunu göstermektedir. 2 noktasının daha koyu gözükmesinin sebebi muhtemelen bu bölgenin yeni kapanmış bir kapalı porozite olmasından kaynaklanmıştır. Şekil 10.76’da görülen MF4 bu numunesinde ise 1 ile gösterilen nokta Si, Al, O ve N elementlerinden oluştuğundan bu noktada SiAlON tanesi vardır. Mg, F, Y gibi elementlerin çok az miktarda da olsa EDS’te gözükmesi muhtemeldir ki EDS alınan nokta tane sınırına yakın olduğundandır. MF4 numunesinde elde edilen EDS’lerde 1 noktasıyla gösterilen beyaz bölgenin camsı fazın ana bileşenleri olan Y, Mg elementlerinin yüksek pikleri bu noktanın “triple point” olarak adlandırılan taneler tarafından sarılmış kalıntı camsı faz olduğu anlaşılmaktadır. 2 noktasında alınan noktasal EDS’te ise SiAlON tanelerine denk geldiğini göstermektedir. Herhangi diğer fazlardan çıkmaması (Mg, Y) EDS’in tanenin ortasına doğru alındığını göstermektedir.



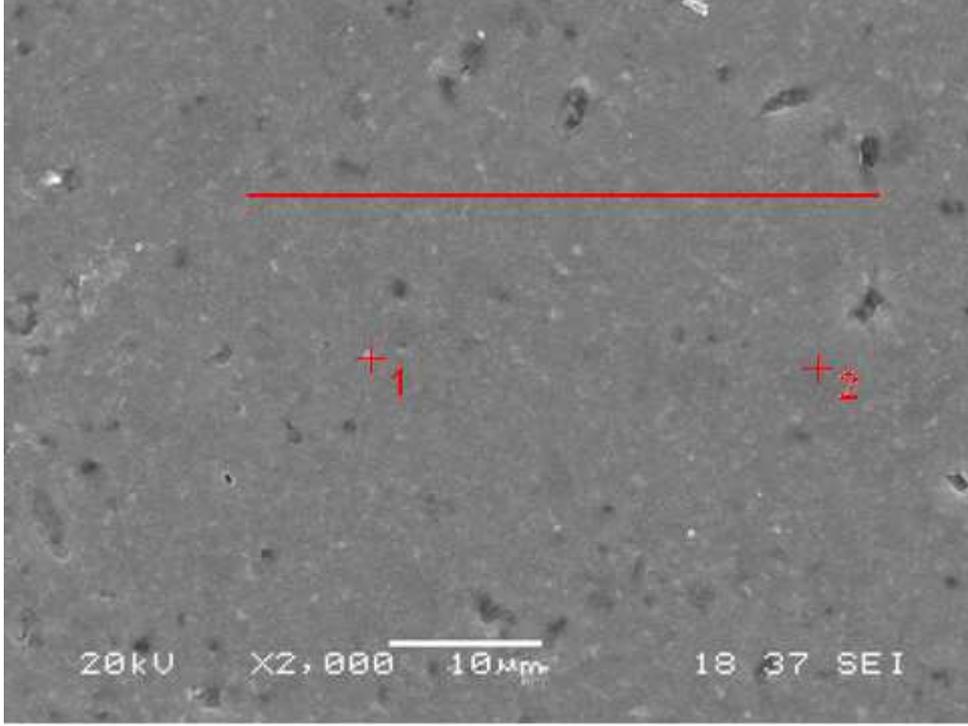
Şekil 10. 70. M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y₂O₃ + %3MgO] kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



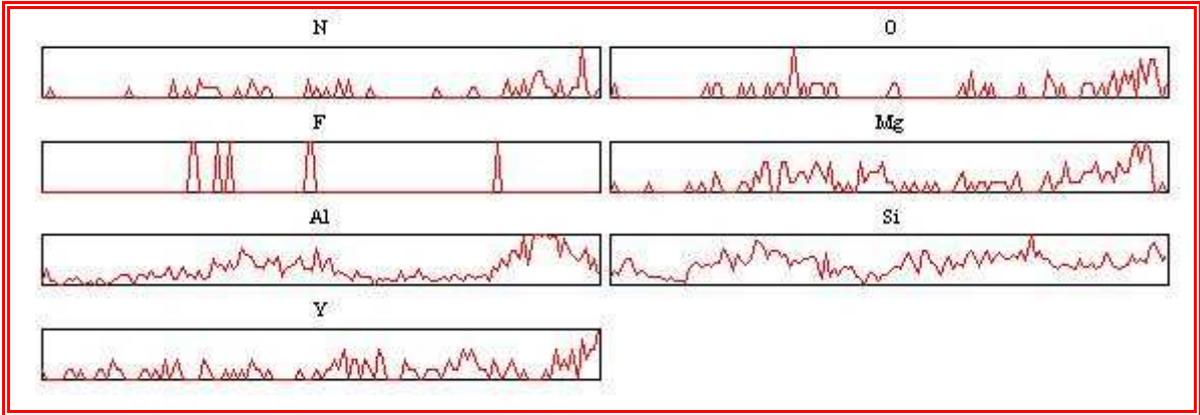
Şekil 10. 71. M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y₂O₃ + %3MgO] kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin line EDS analizi



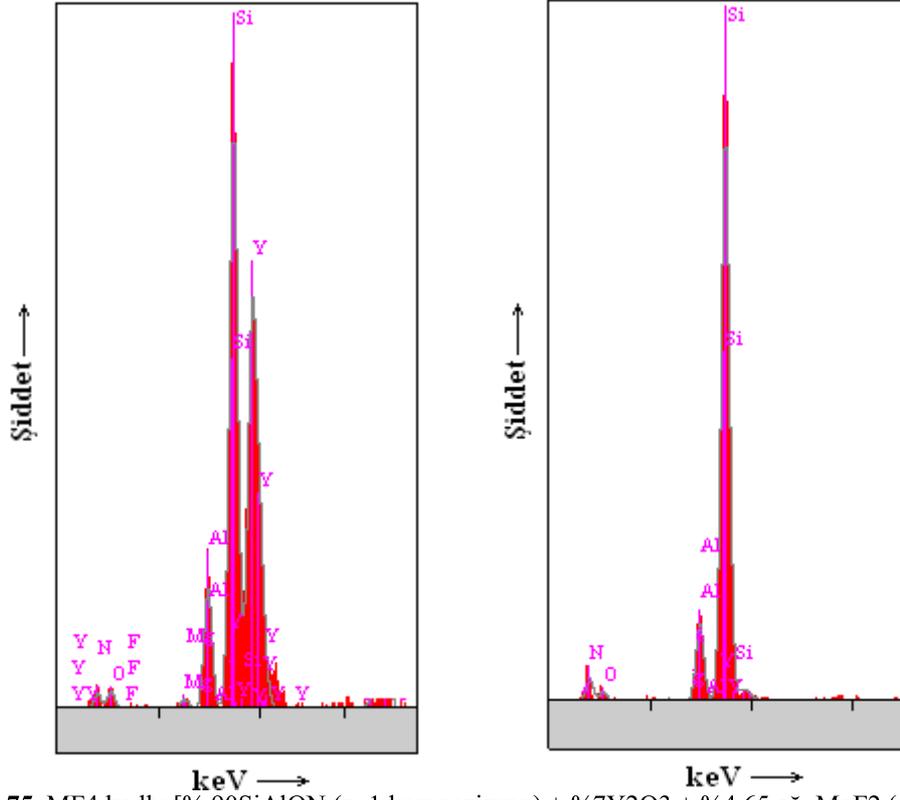
Şekil 10. 72. M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y₂O₃ + %3MgO] kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin noktasal EDS analizi



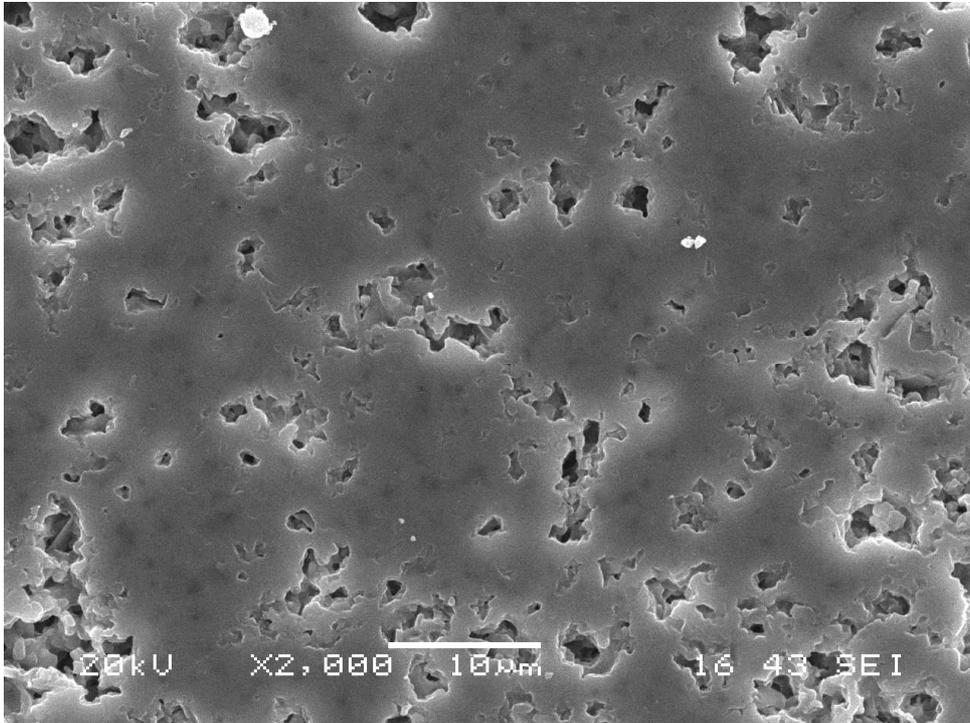
Şekil 10. 73. MF4 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y₂O₃ + %4,65 ağırlık MgF₂ (=3MgO)] kompozisyonunun 1700°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



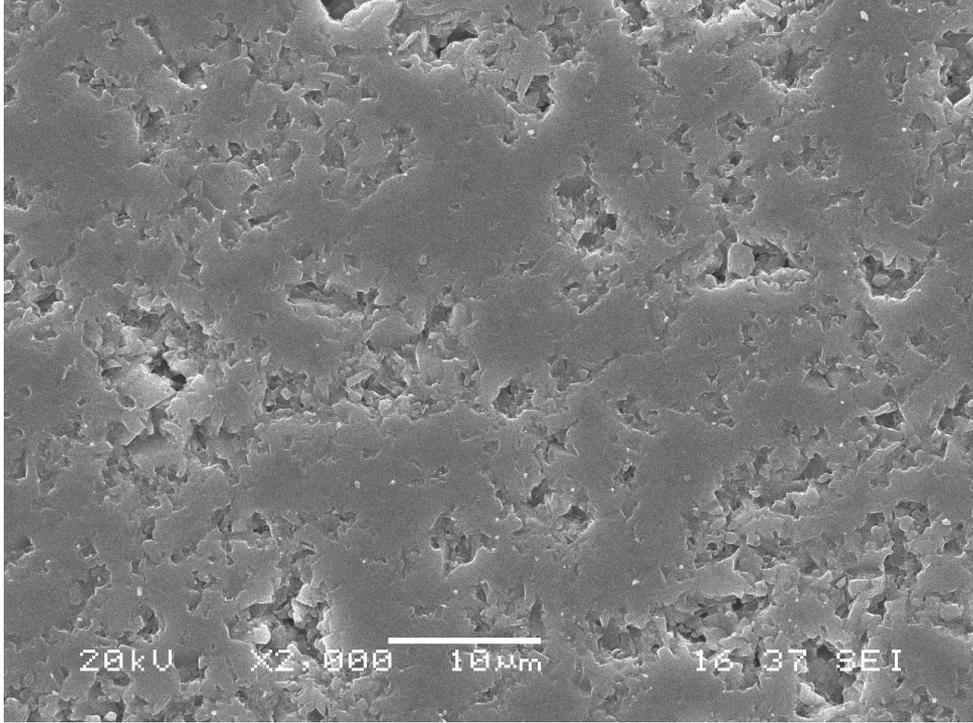
Şekil 10. 74. MF4 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y₂O₃ + %4,65 ağırlık MgF₂ (=3MgO)] kompozisyonunun 1700°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin line EDS analizi



Şekil 10. 75. MF4 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y₂O₃ + %4,65 ağırlık MgF₂ (= %3MgO)] kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin noktasal EDS analizi



Şekil 10. 76. M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y₂O₃ + %3MgO] kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 10. 77. MF4 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y₂O₃ + %4,65 ağırlıkta MgF₂ (=3MgO)] kompozisyonunun 1750°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü

S2-FS2, S3-FS3, S4-FS4 Kompozisyonlarının SEM Resimleri

Yapılan hesaplamalar elde edilen yoğunluk sonuçları ve SEM resimleri iyi bir uyum göstermiştir. Elde edilen numunelerin mikro yapısal incelemeleri yoğunlaşma davranışlarına açıklama sağlamıştır. 1450°C’de sinterleme sonuçları genel olarak iyi olsa da beklenen nihai yoğunluklara (2.93–3.09 g cm⁻³) göre yetersiz sayılabilir. Şekil 10.77-10.83’de 1450°C’de 1 saat sinterleme sonunda numunelerin SEM resimlerini göstermektedir. Genel olarak matriks yapıları halen poroziteler sergilemektedir. Katkı konsantrasyonunun düşük seviyelerde olduğu bölgelerde özellikle daha büyük gözenekler kalacaktır. Sıcaklığın artmasıyla azalan camsı faz viskozitesiyle sıvı faz bu bölgelere kapiler etkisiyle yayılarak bu alanlarda da yoğunlaşmanın başlamasına ve ardından da dönüşüme imkan sağlayacaktır.

Katkı konsantrasyonu yeterli veya yoğun olduğu bölgelerde Si₃N₄ matriks yoğunlaşmaya devam ederek poroziteler kapanacak ve yüksek yoğunluklara ulaşacaktır. Bununla birlikte katkı konsantrasyonunun zayıf olduğu bölgelerde yoğunlaşma düşük olacak ve böylece bu bölgeler poroziteli olarak kalacaktır (6-8μm).

SEM incelemelerinde sinterleme katkısının olmadığı bölgelerde heterojen pore demetleri (cluster) görülmektedir. Ancak sıcaklığın artmasıyla (>1500°C) sıvı faz viskozitesi azalacak daha çok Si₃N₄ tanesi ıslanacak ve daha az kuru bölge kalacaktır. Şekil 10.83-10.89'da 1500°C'de SEM resimlerinde florür katkılı numunelerde daha az ve daha küçük boyutlu gözenekler görülürken oksitlilerde daha büyük gözenekler mevcuttur. SEM görüntüleri elde edilen yoğunluk değerleriyle örtüşmektedir.

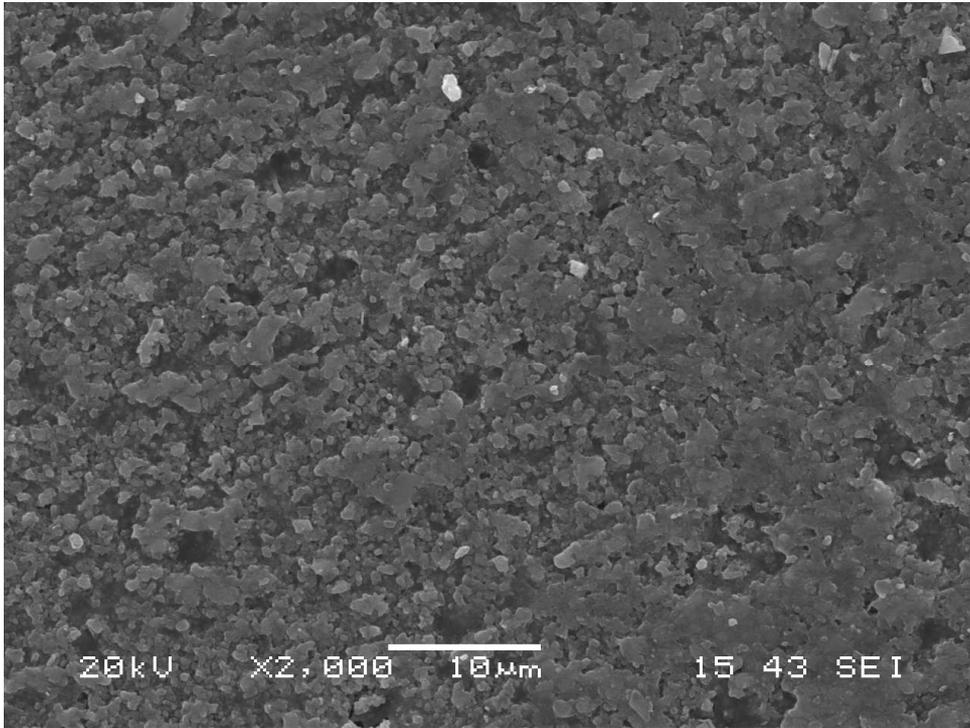
1550°C ve 1600°C'de yapılan sinterleme sonuçlarında elde edilen SEM resimleri genel olarak florür katkılı sistemlerin daha az porozite içeriği verdiği, sıcaklık artışıyla her iki sistemde gözeneklerin küçüldüğü ve yoğunluk değerlerine paralel mikro yapı sergilediği görülmüştür (Şekil 10.90-10.101). Özellikle 1600°C'de yüksek yoğunlaşma değerleri neredeyse tamamen gözeneklerin elimine olduğu bir mikro yapı sergilemiştir.

Sıcaklık ve sürenin artmasıyla sıcak presleme gibi yöntemlerle yüksek sıcaklıklarda (≈1800°C) ful yoğunluk elde edilebilmektedir. Fakat basınçsız sinterleme gibi farklı birçok avantaj içeren (ekonomik üretim, düşük yatırım maliyeti, geometri sınırı olmaması gibi) yöntemde ise yapıdan katkının uzaklaşmasını baskılayacak bir mekanizmanın olmaması sebebiyle kaybın baskılanması önemli zorluk teşkil etmektedir. Ayrıca yüksek sıcaklıkların tane büyümesine sebep olduğu için mekanik özellikleri olumsuz etkilediği bilinen bir gerçektir. Bu sebepten basınçsız sinterleme için yüksek sıcaklıklara çıkıp uzun süre beklemek ful yoğunluk elde etme yöntemi olamaz.

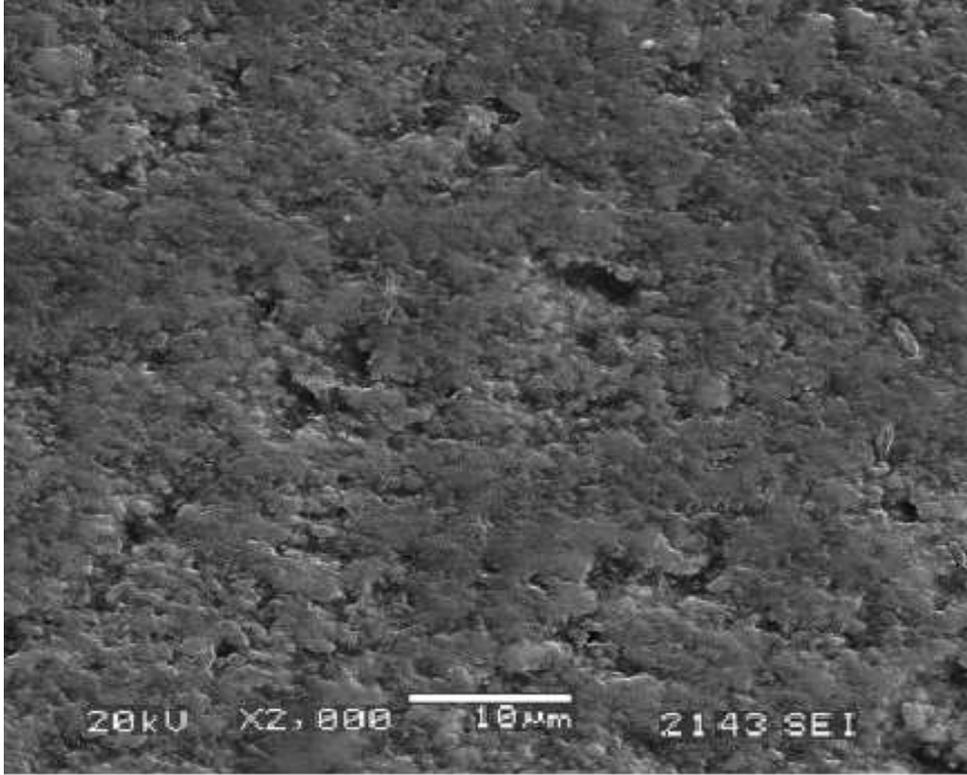
Oksit ve florür sinterlemeye yardımcı katkılarıyla sinterlenerek elde edilen bulk numuneneler standart metalografik işlemlerle hazırlanıp hassas bir şekilde parlatılmıştır. 1650°C üzerinde >%99 R.Y. başarılabilirken 1700°C'de elde edilen ful yoğun yapı görülen mikro yapılar yoğunluk sonuçlarının paralelinde olup neredeyse ful yoğun bir yapı sergilemektedir. 1700°C'de her iki numune de yeterince yoğun bir yapı sergilemektedir. Florür düşük viskoziteli bir sıvı faz verdiği için sinterleme daha erken başlamakta ve sıvı fazın daha hızlı olarak Si₃N₄ tanelerinin etrafını sarmasıyla birlikte daha az kuru bölge olacak yani daha fazla ıslatılmış tane ve daha iyi yoğunlaşmış mikro yapı verecektir. 1600–1650°C'de oksit katkılı kompozisyon sistemine göre daha yüksek yoğunluklu florür katkı sisteminden elde edilen SEM resimlerinde daha küçük çaplı ve daha az porozite içeren mikro yapı görülmektedir.

1700°C’de katkı miktarının artmasıyla birlikte artan uçucu katkı miktarının artması sebebiyle yüksek katkılılarda daha fazla gözenek bırakmaktadır. 1750°C’de ise katkı maddelerinin uzaklaşması şiddetlendiği için özellikle katkı miktarının arttığı kompozisyonlarda (S4-FS4 > S3-FS2 > S2-FS2) sürenin artışıyla yoğunluklar düşerek Şekil 10.114-10.119’da görüldüğü gibi daha gözenekli bir yapı ortaya çıkmıştır.

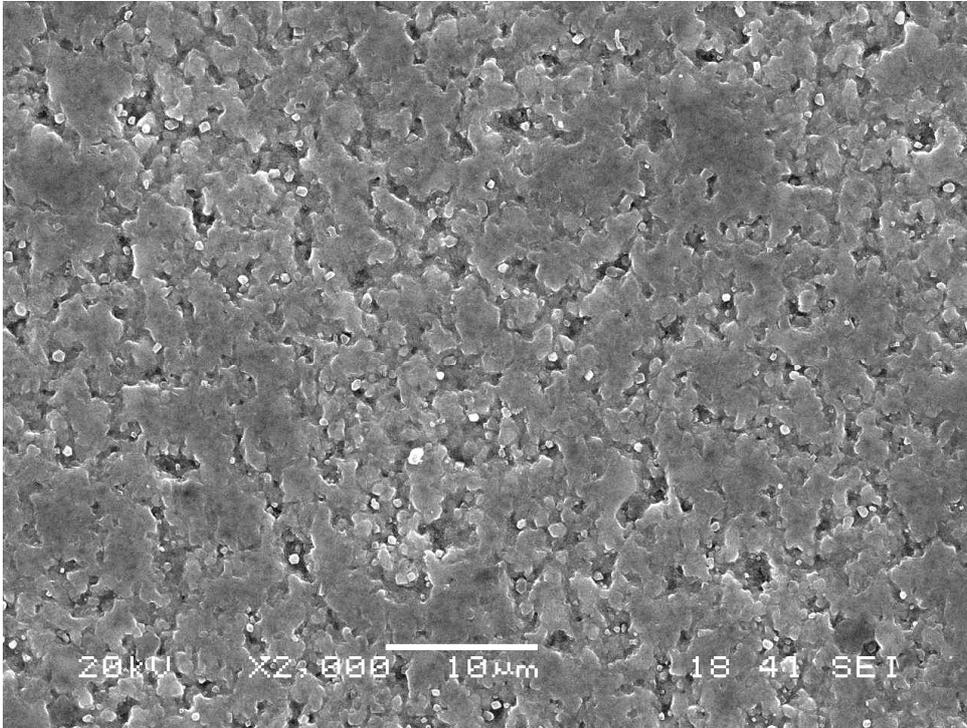
Florür katkılı numunelerin SEM resimlerinde düşük sıcaklıklarda daha az porozite, daha az sıvı faz tarafından ıslatılmamış kuru bölge dolayısıyla daha yüksek yoğunluk elde edilmiştir.



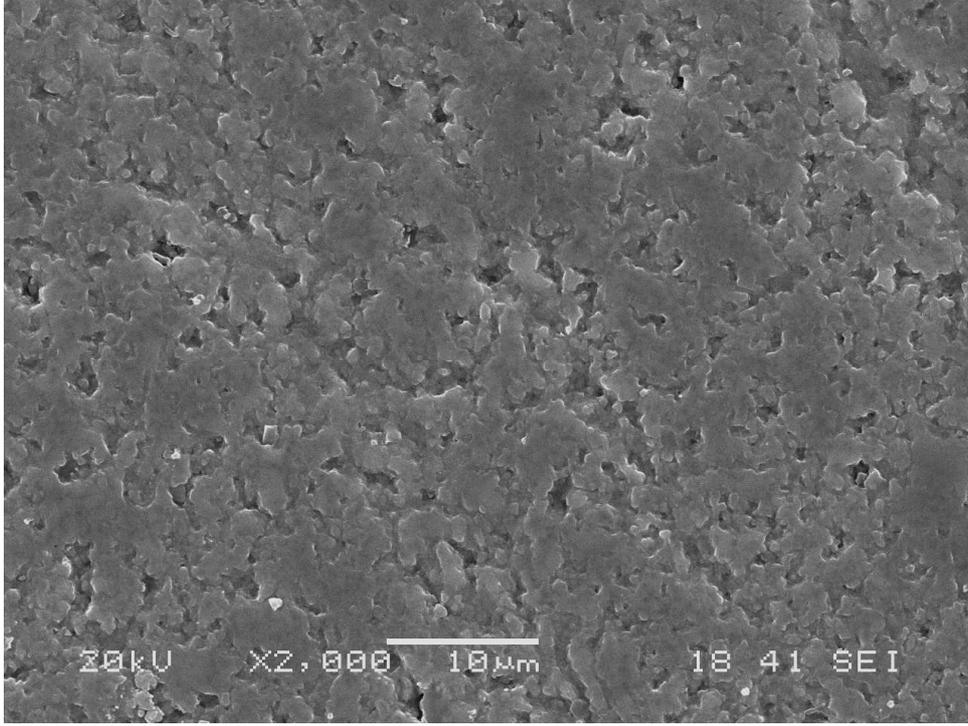
Şekil 10. 78. S2 kompozisyonunun 1450°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



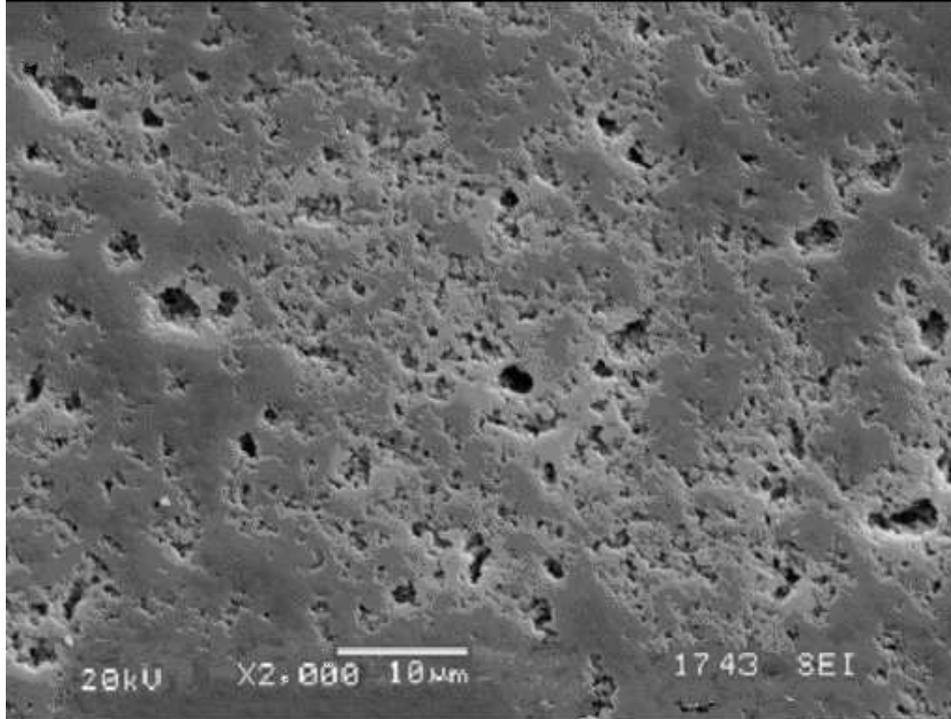
Şekil 10. 79. FS2 kompozisyonunun 1450°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



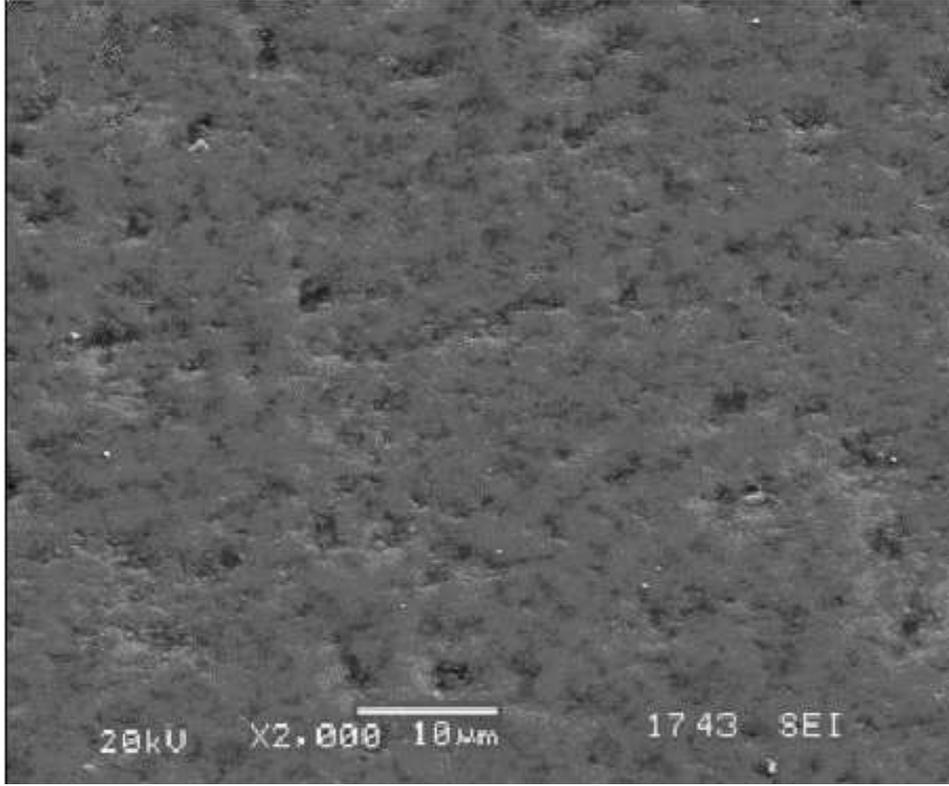
Şekil 10. 80. S3 kompozisyonunun 1450°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



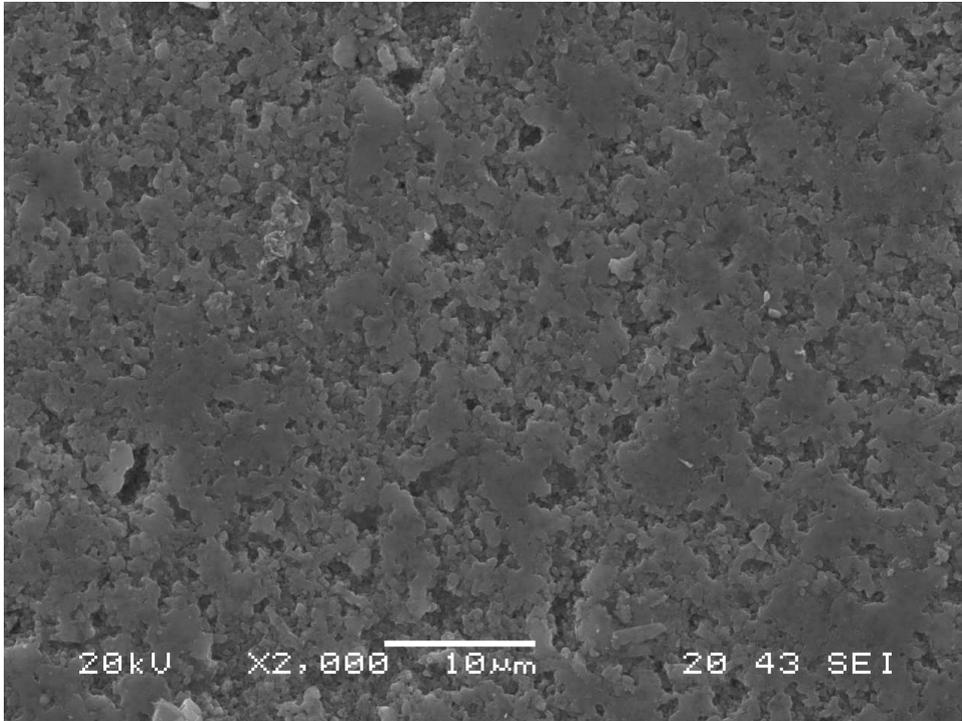
Şekil 10. 81. FS3 kompozisyonunun 1450°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



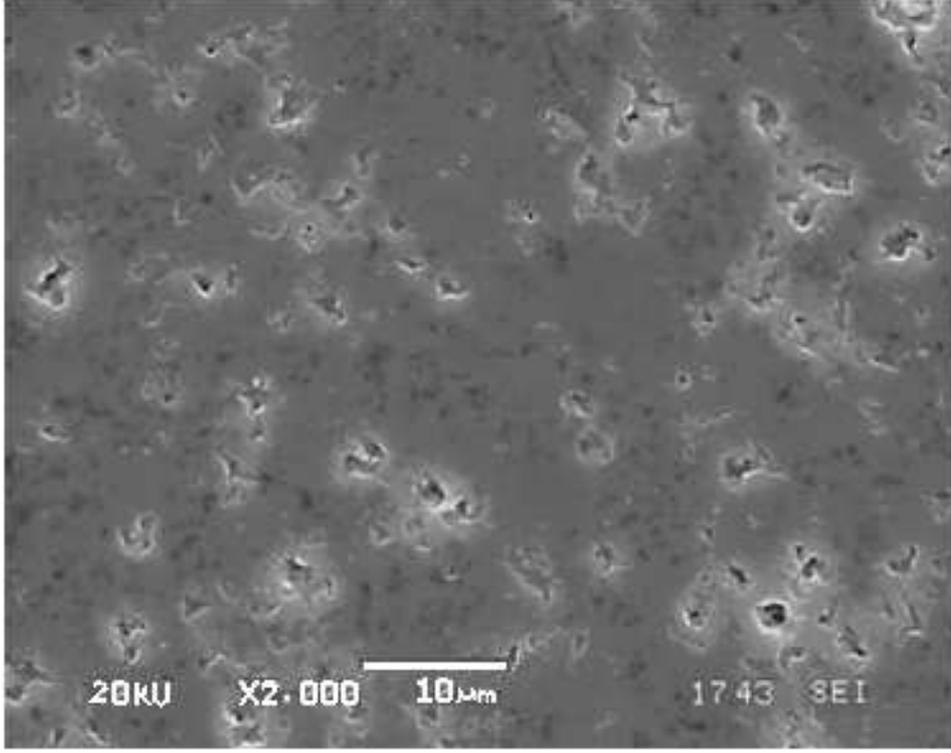
Şekil 10. 82. S4 kompozisyonunun 1450°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



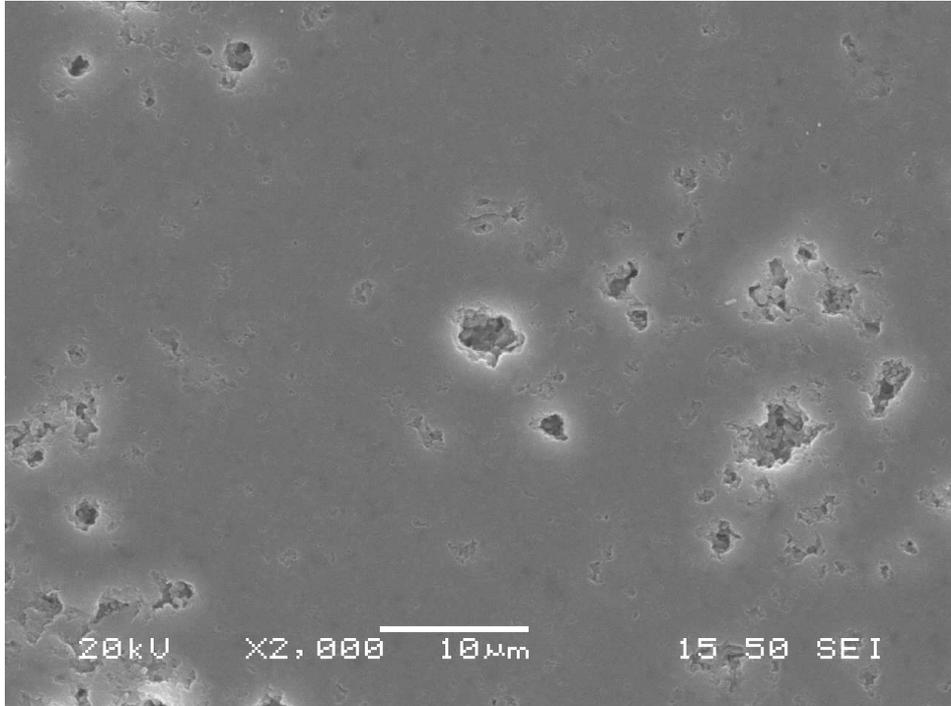
Şekil 10. 83. FS4 kompozisyonunun 1450°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



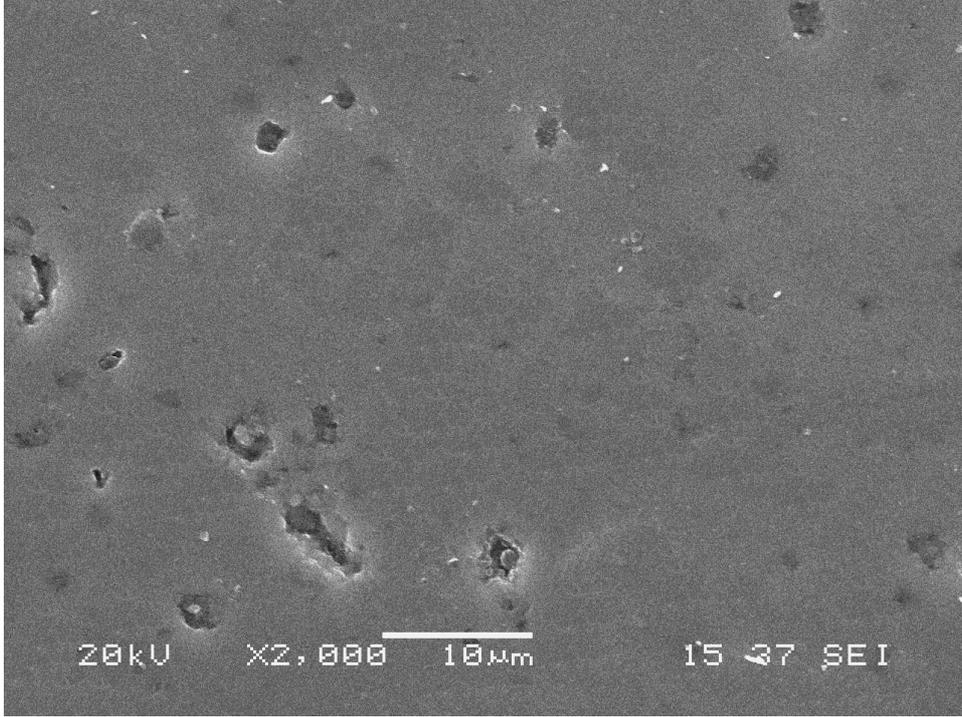
Şekil 10. 84. S2 kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



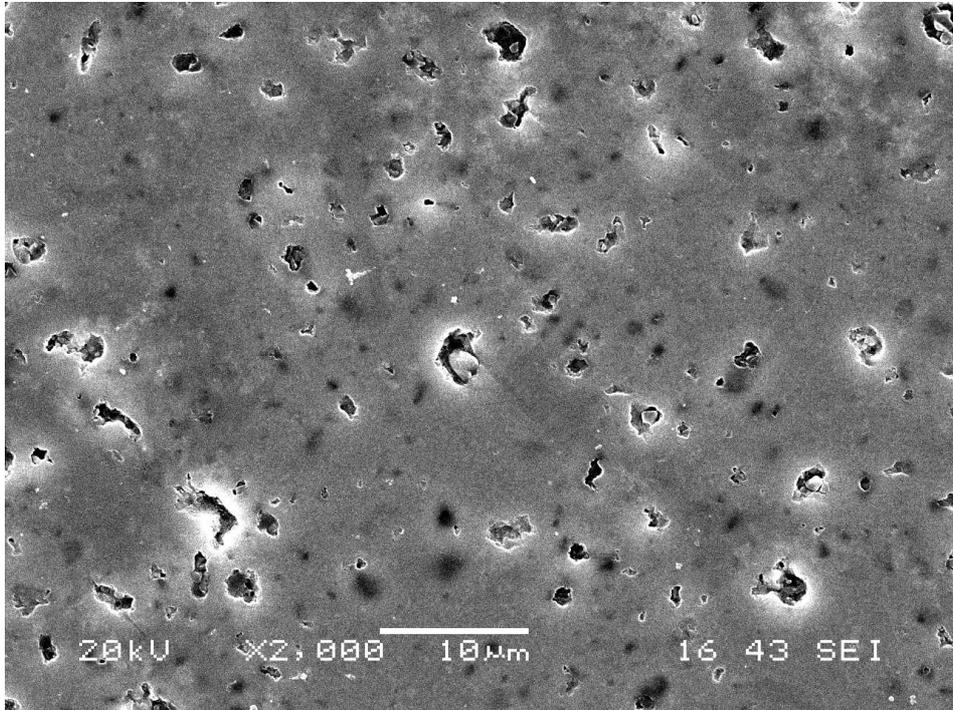
Şekil 10. 85. FS2 kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



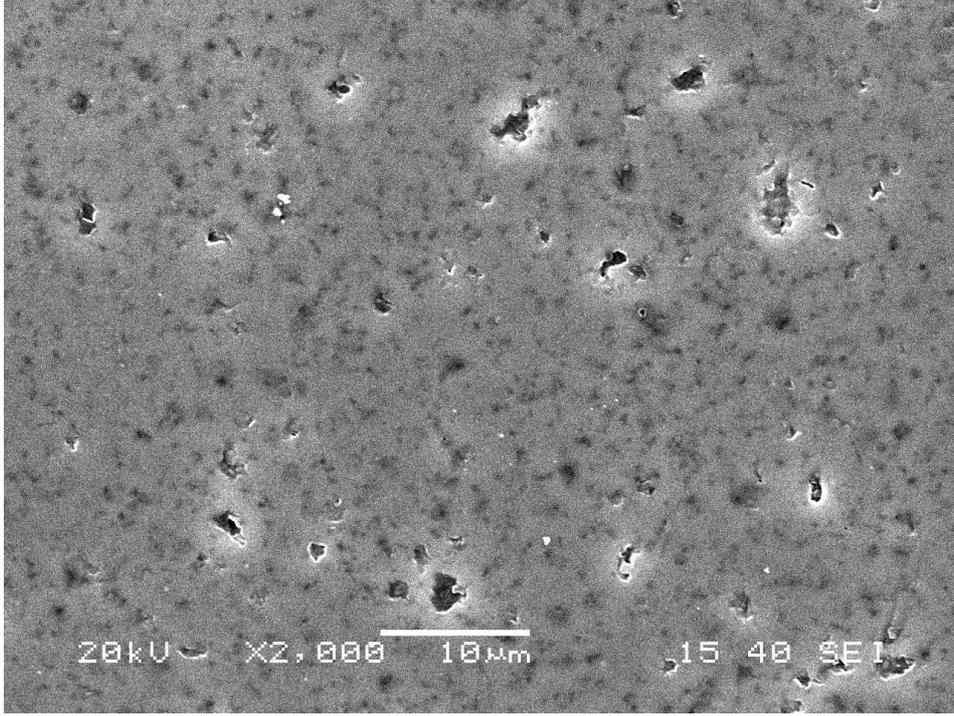
Şekil 10. 86. S3 kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



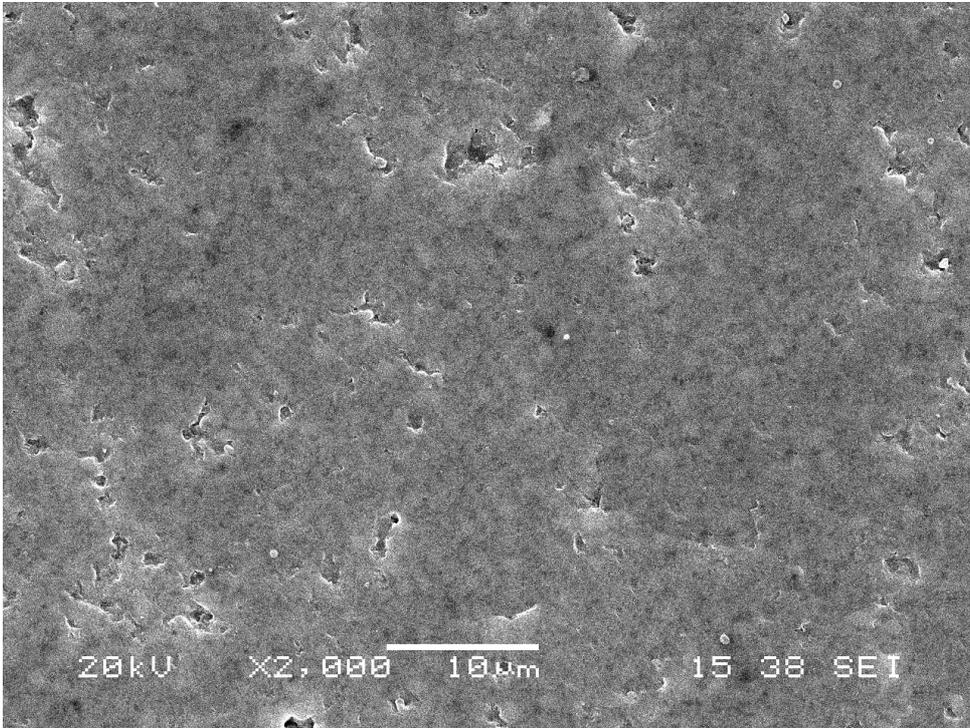
Şekil 10. 87. FS3 kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



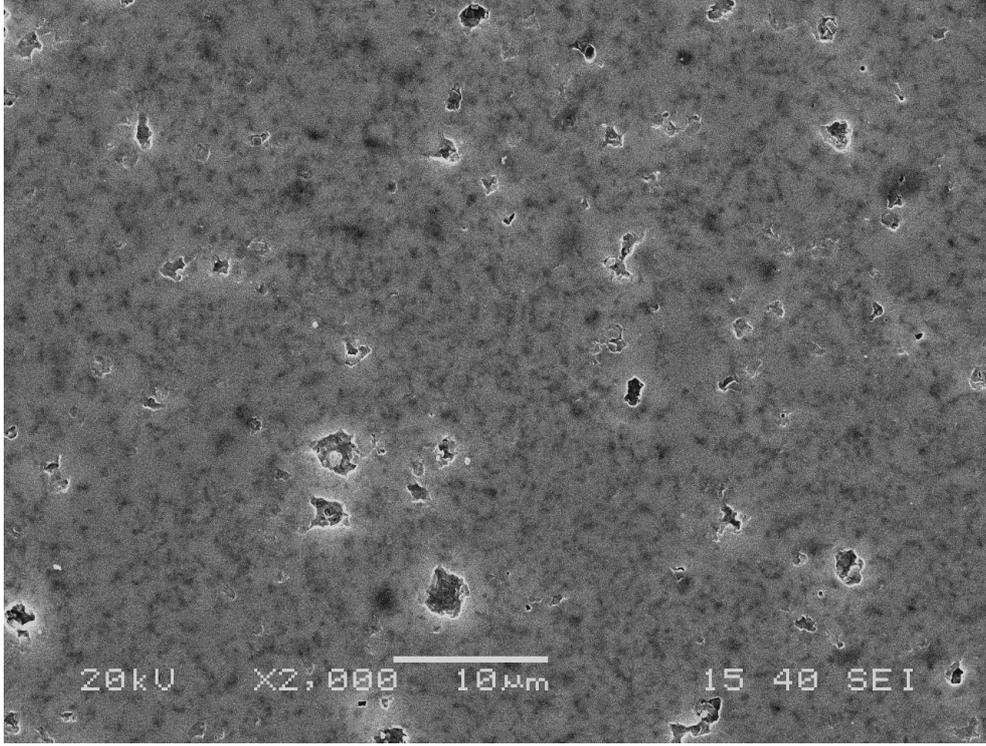
Şekil 10. 88. S4 kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



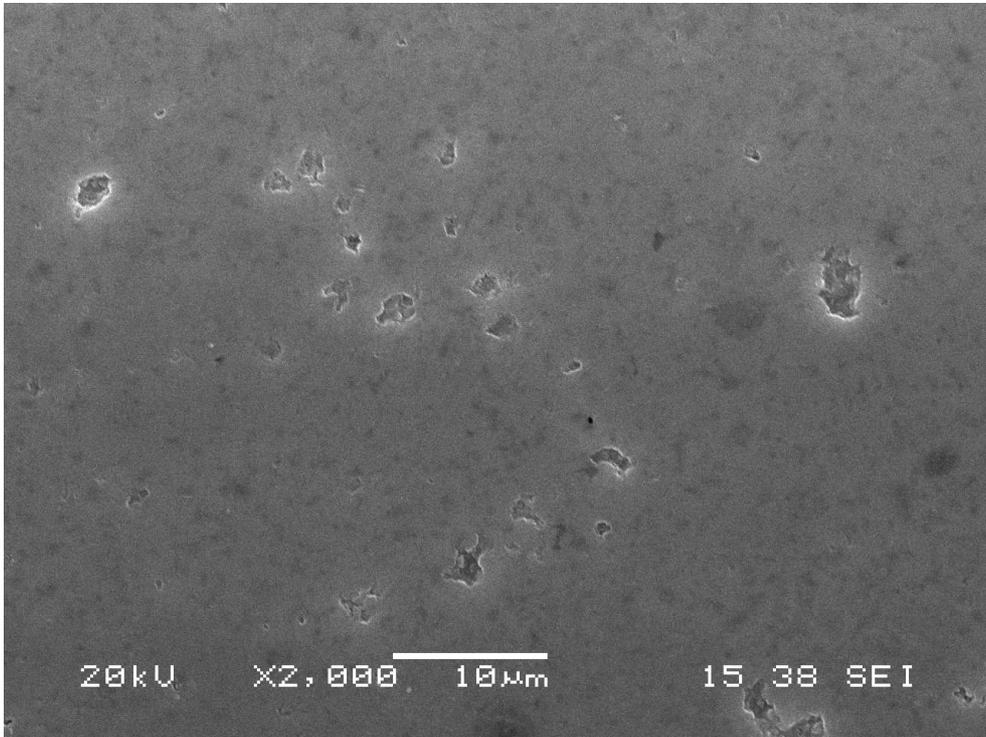
Şekil 10. 89. FS4 kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



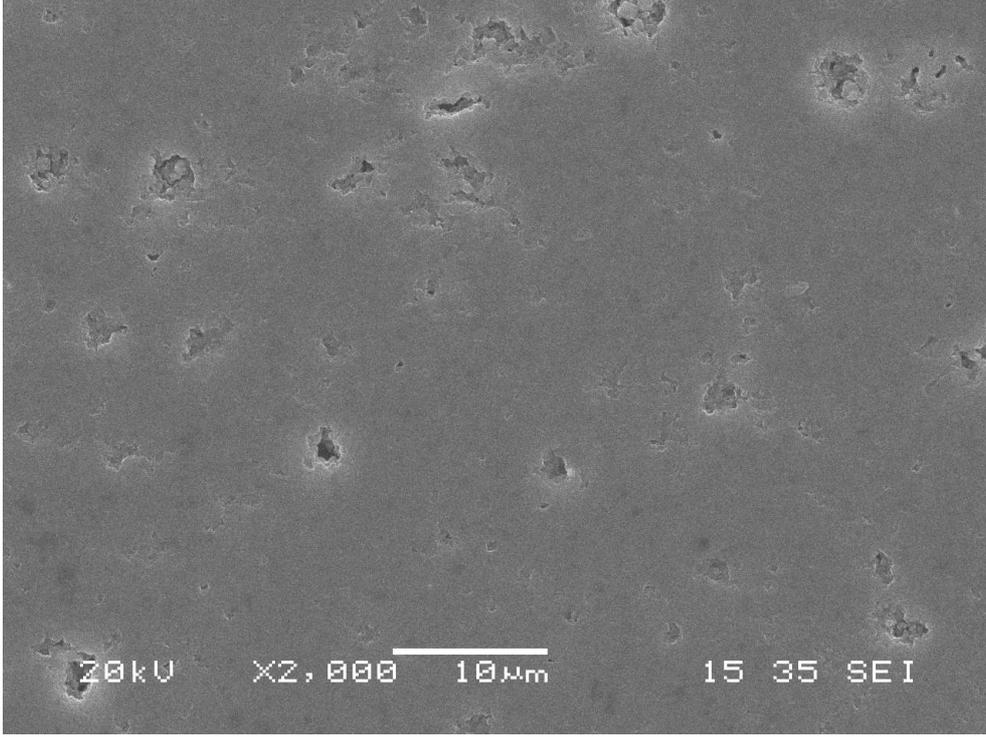
Şekil 10. 90. FS2 kompozisyonunun 1550°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



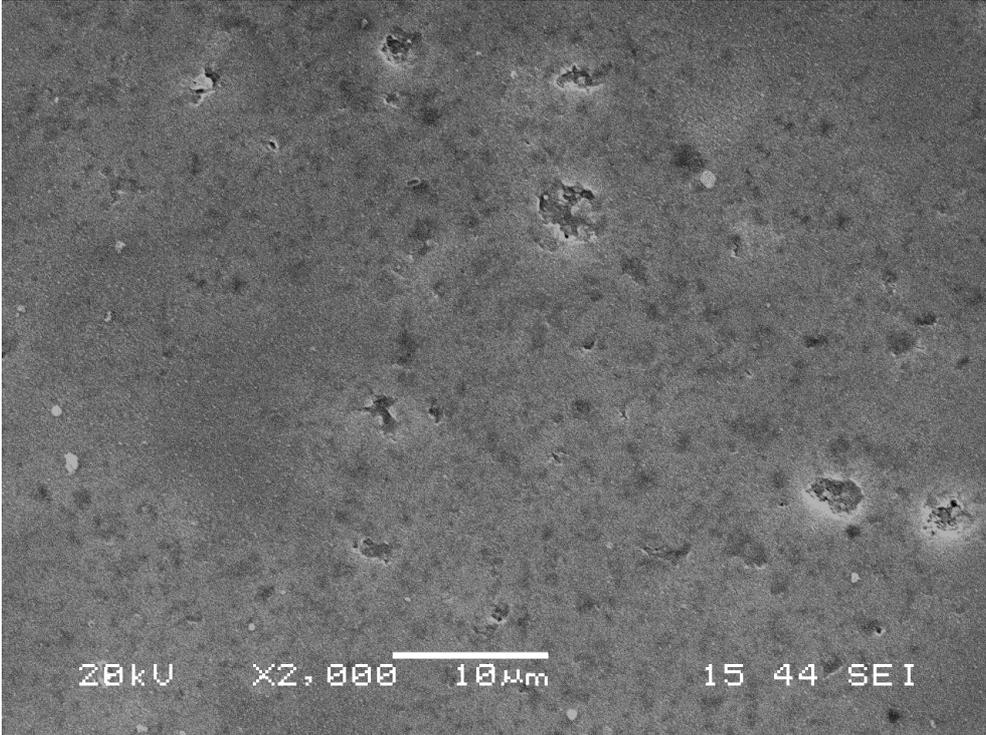
Şekil 10. 91. S2 kompozisyonunun 1550°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



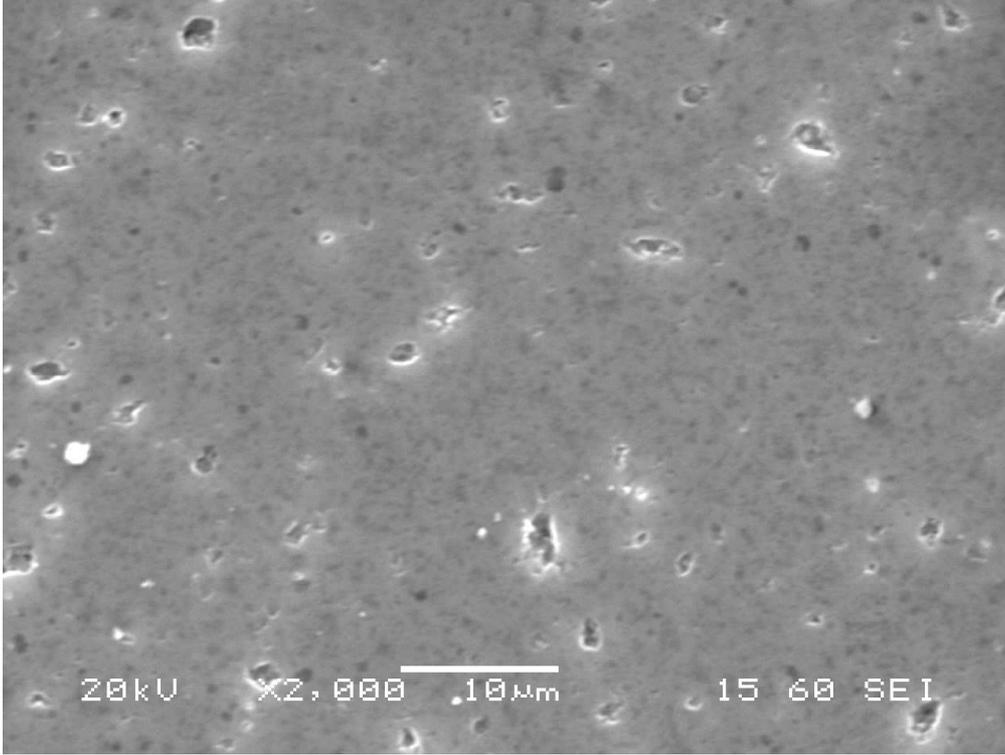
Şekil 10. 92. FS3 kompozisyonunun 1550°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



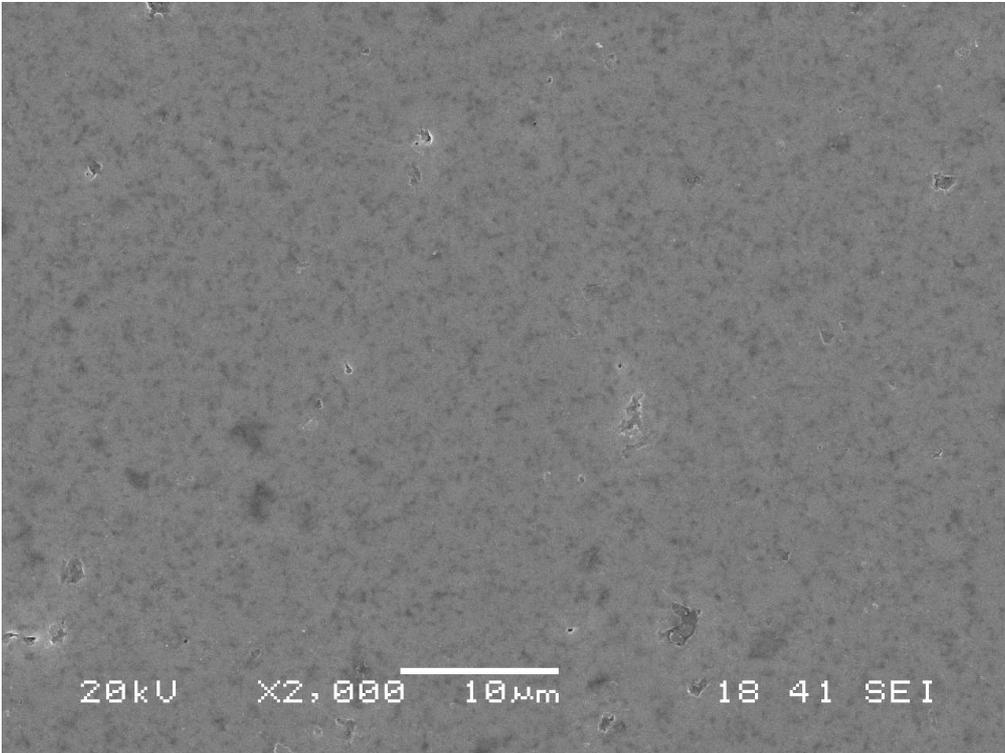
Şekil 10. 93. S3 kompozisyonunun 1550°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



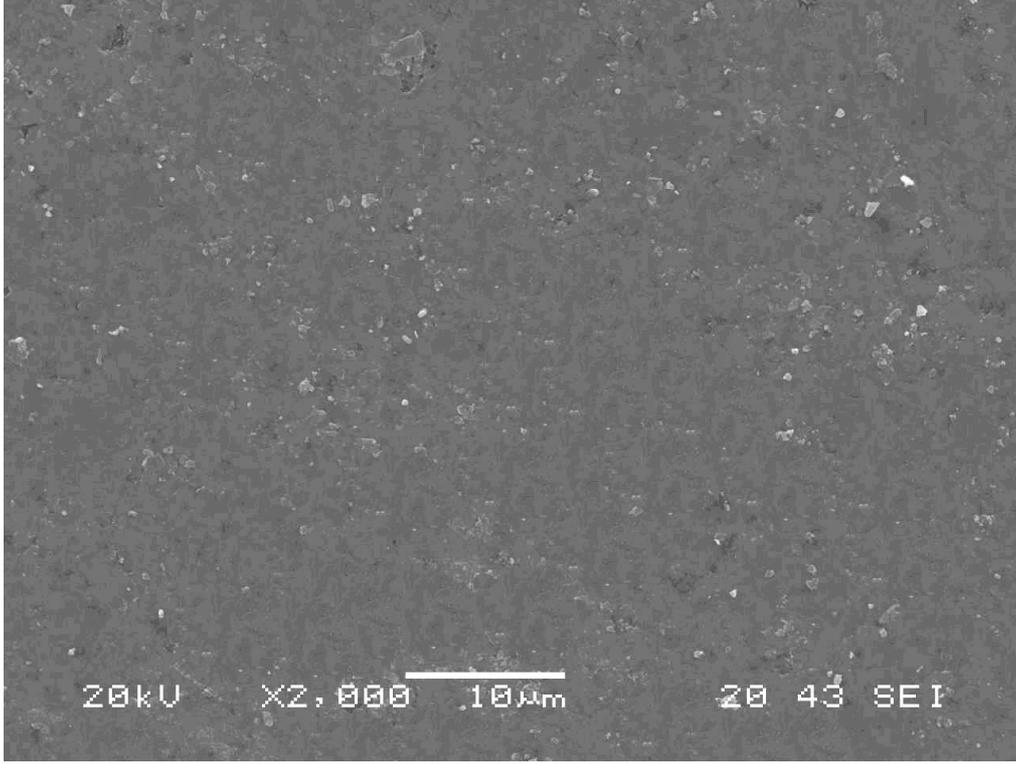
Şekil 10. 94. S4 kompozisyonunun 1550°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



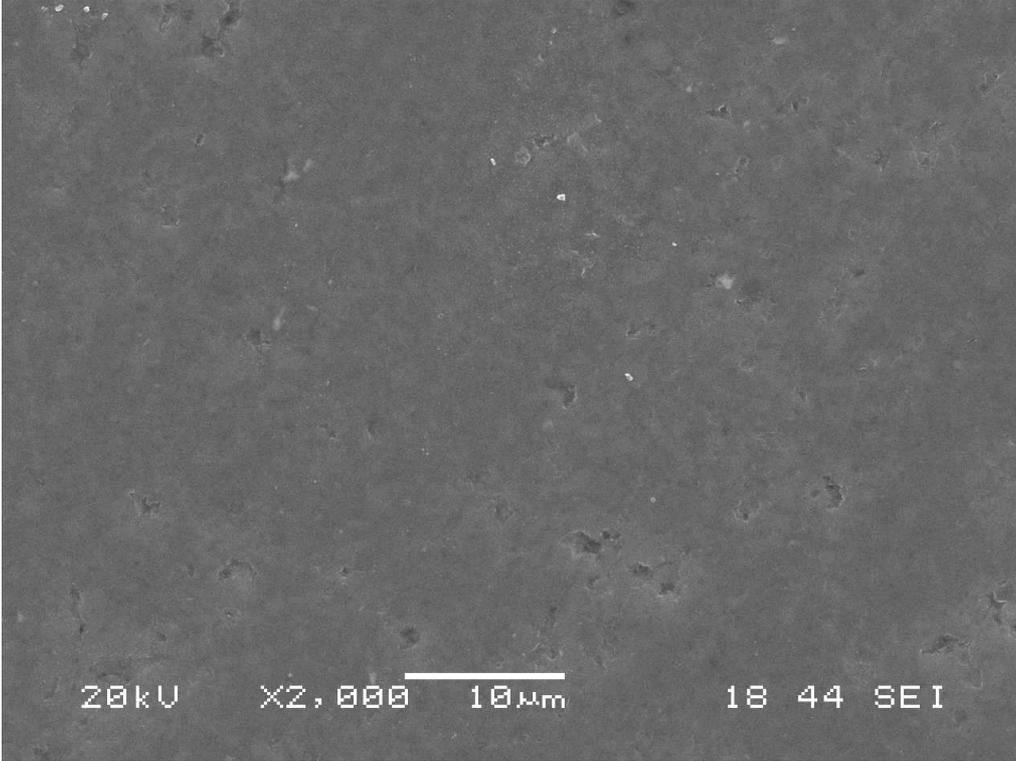
Şekil 10. 95. FS4 kompozisyonunun 1550°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



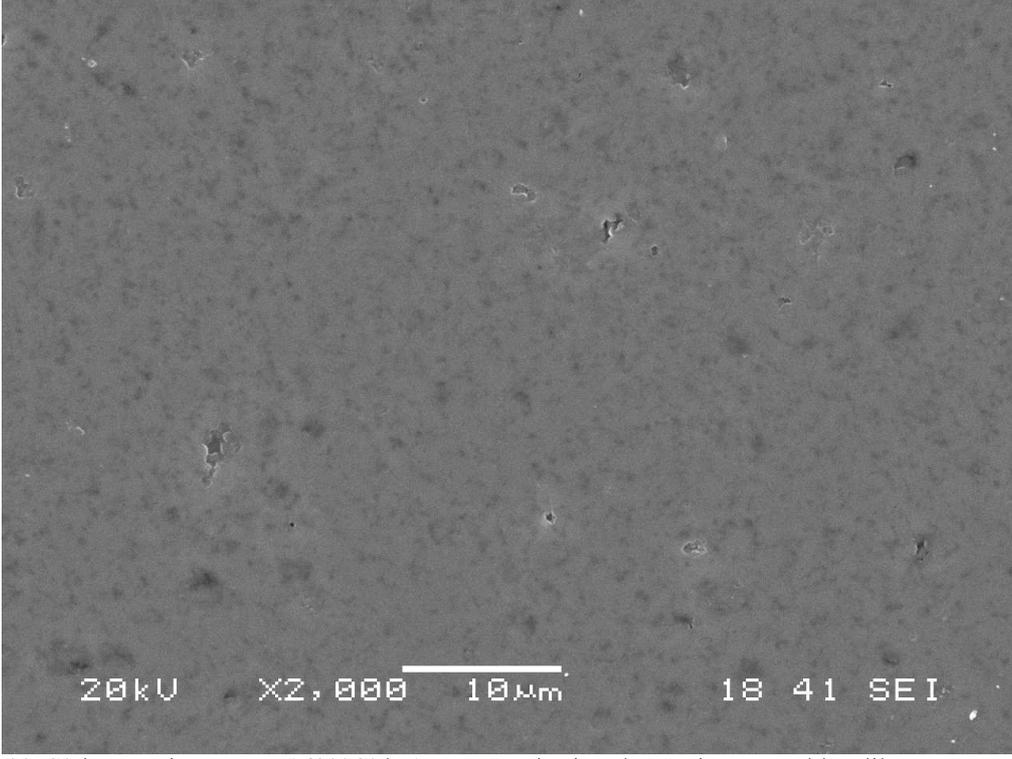
Şekil 10. 96. S2 kompozisyonunun 1600°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



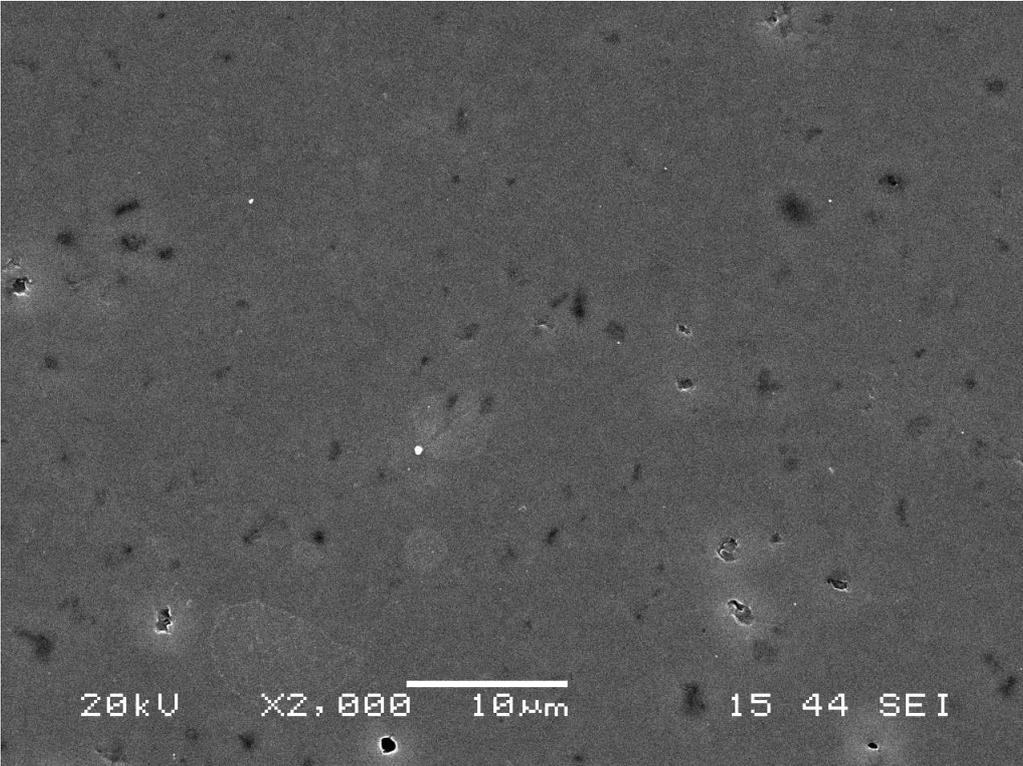
Şekil 10. 97. FS2 kompozisyonunun 1600°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



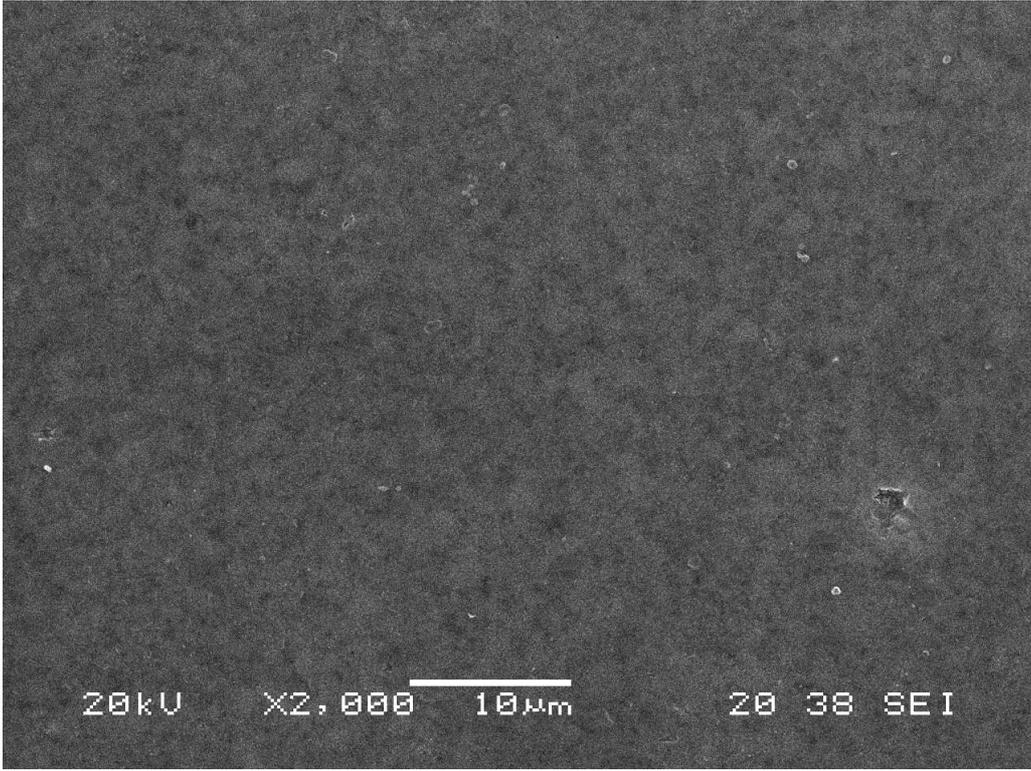
Şekil 10. 98. FS3 kompozisyonunun 1600°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



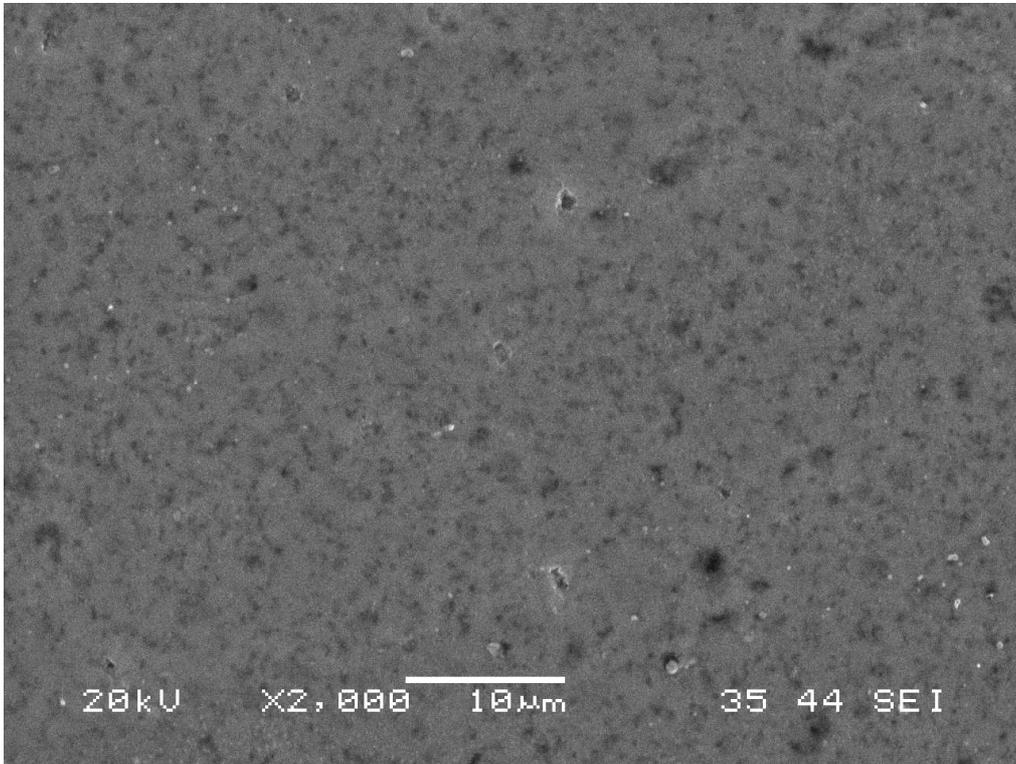
Şekil 10. 99. S3 kompozisyonunun 1600°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



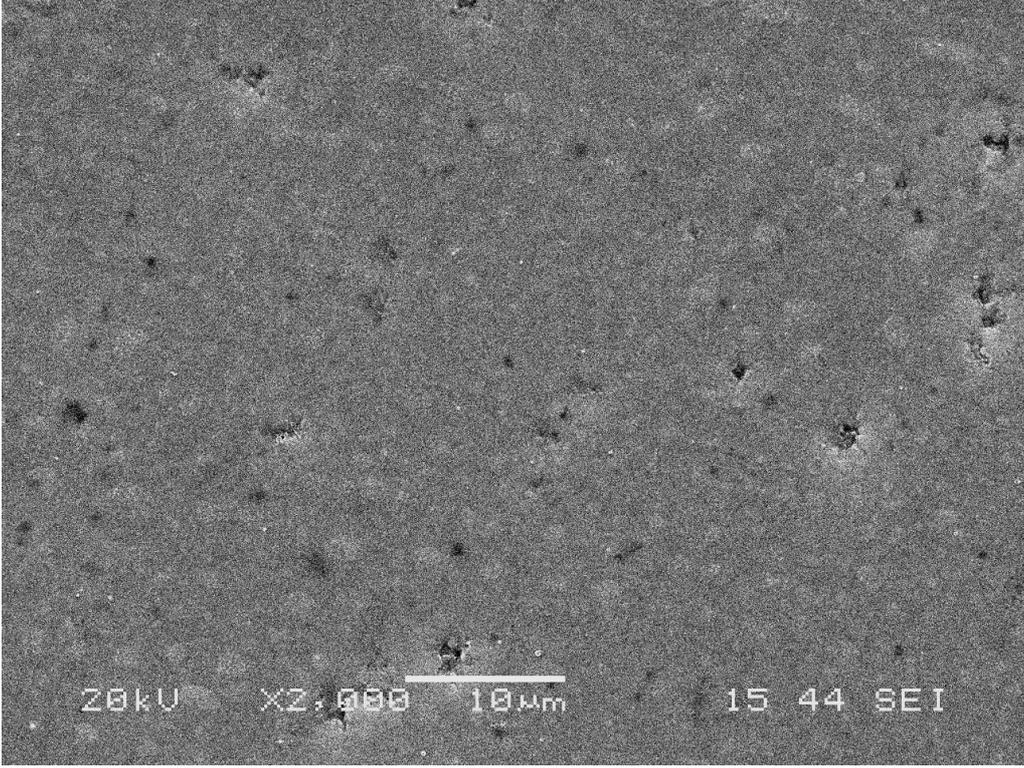
Şekil 10. 100. S4 kompozisyonunun 1600°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



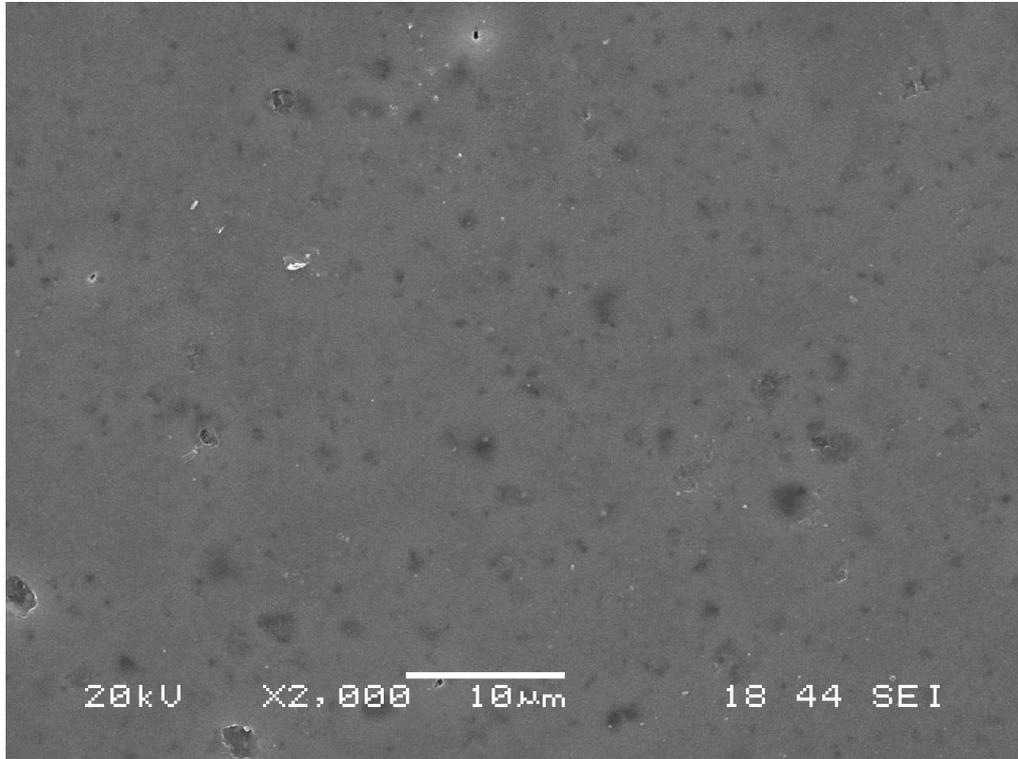
Şekil 10. 101. FS4 kompozisyonunun 1600°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



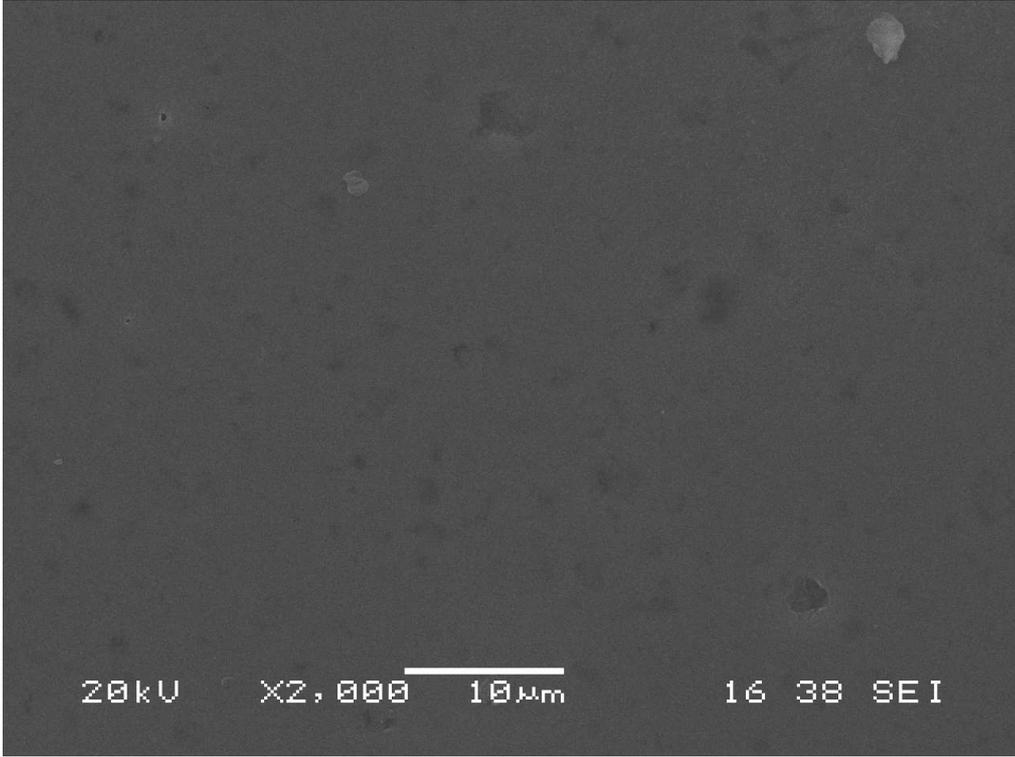
Şekil 10. 102. FS2 kompozisyonunun 1650°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



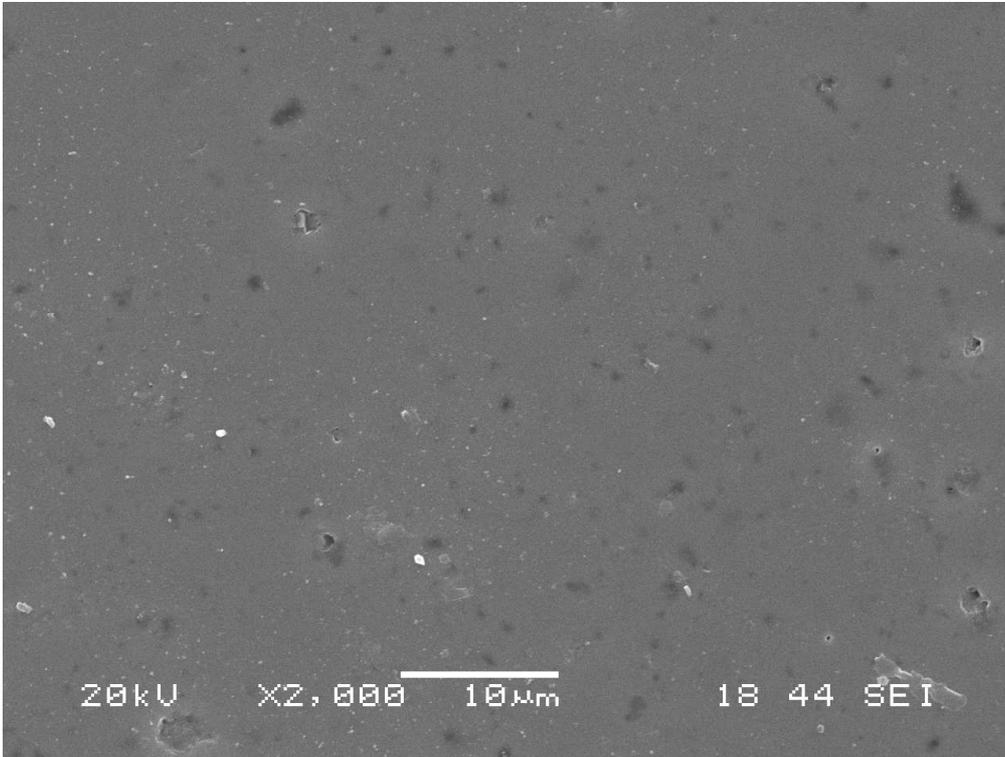
Şekil 10. 103. S2 kompozisyonunun 1650°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



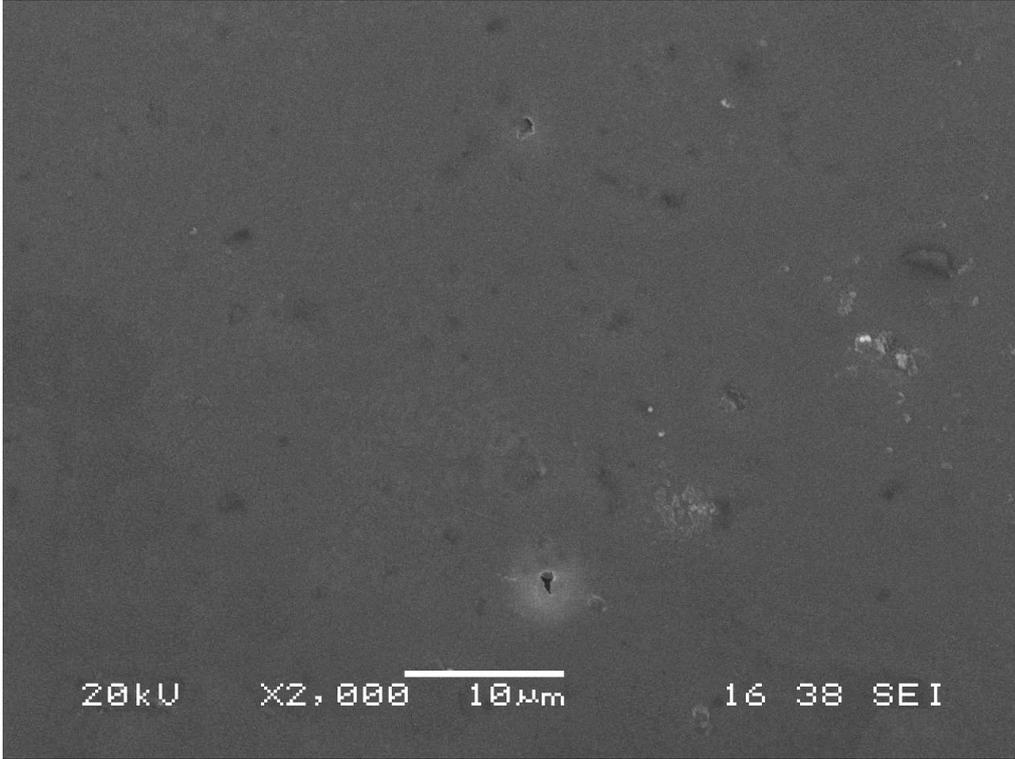
Şekil 10. 104. S3 kompozisyonunun 1600°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



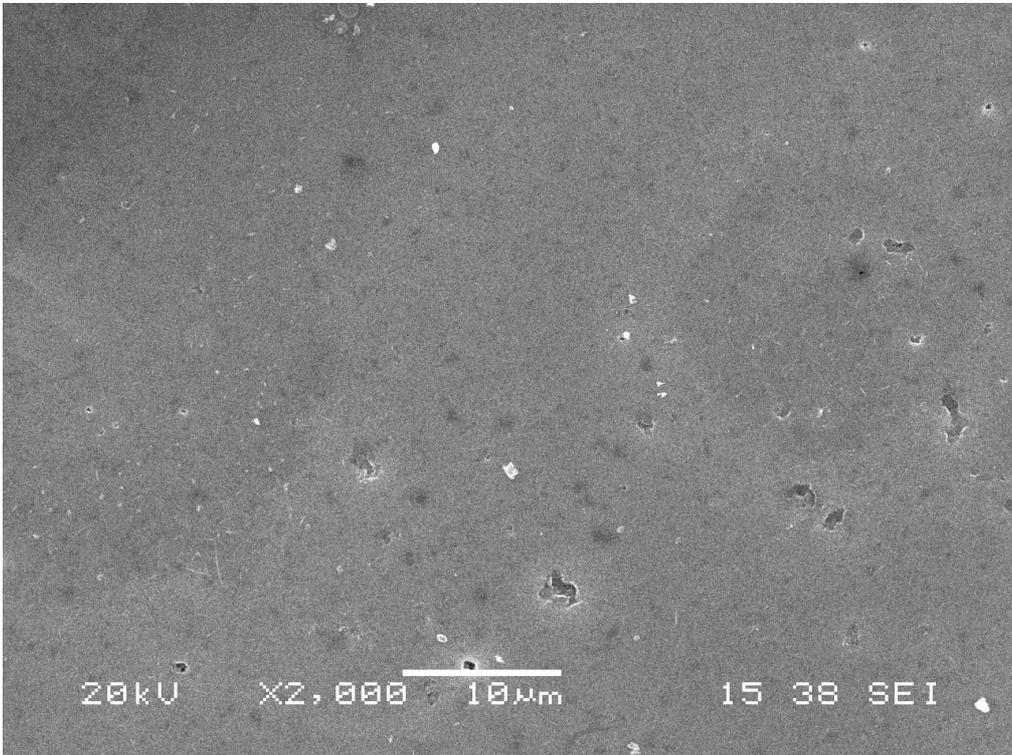
Şekil 10. 105. FS3 kompozisyonunun 1600°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



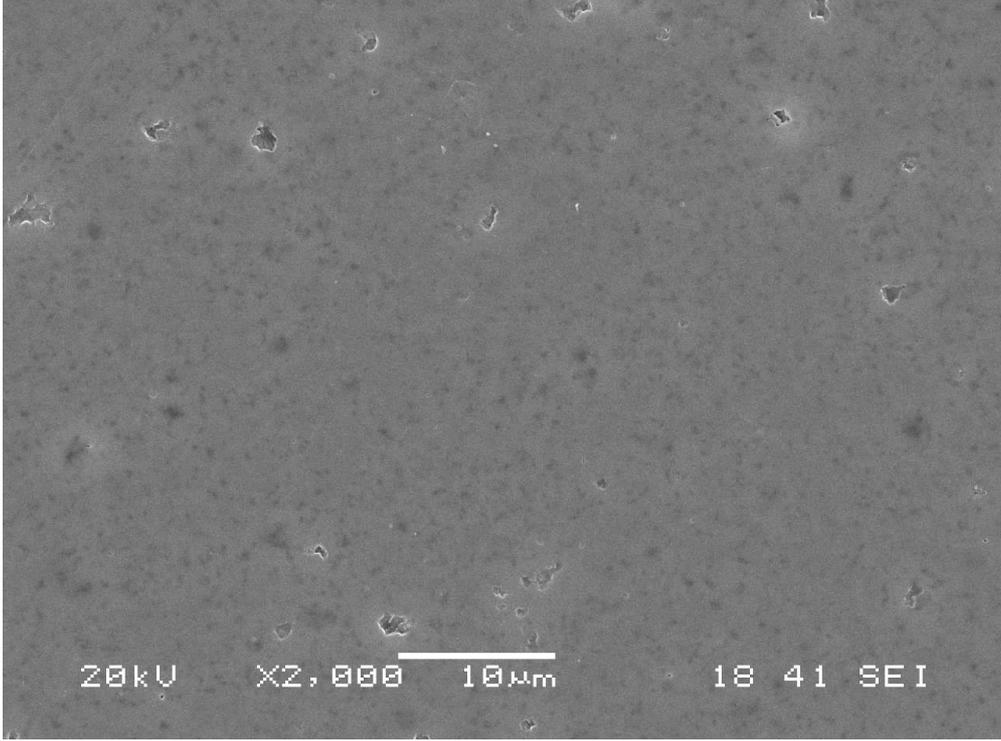
Şekil 10. 106. FS4 kompozisyonunun 1650°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



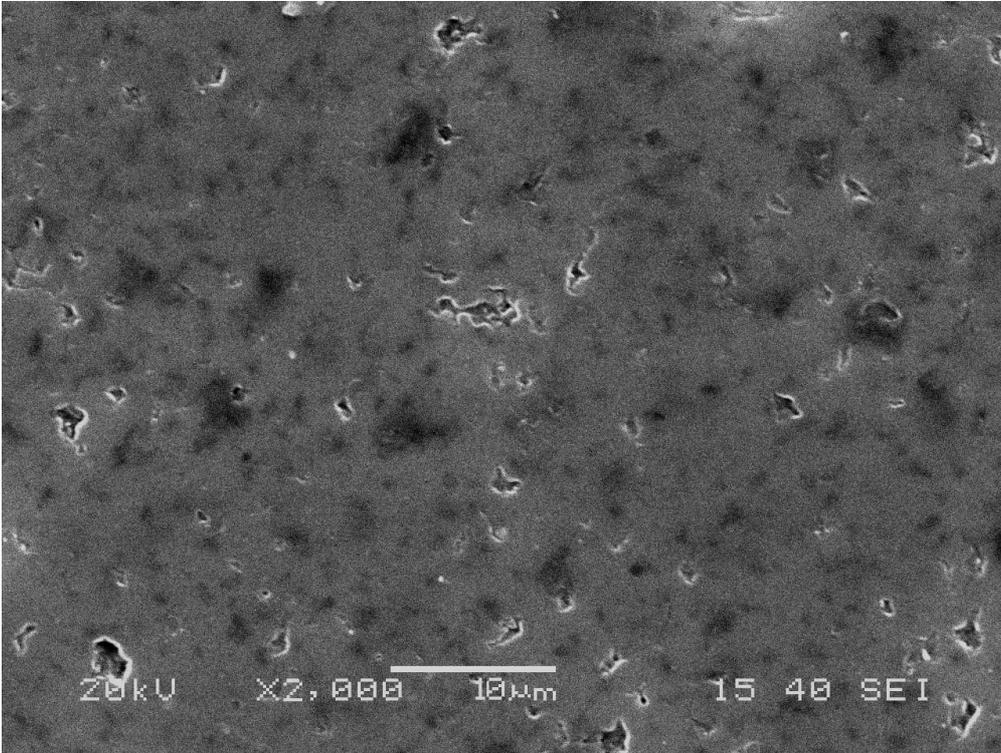
Şekil 10. 107. FS4 kompozisyonunun 1650°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



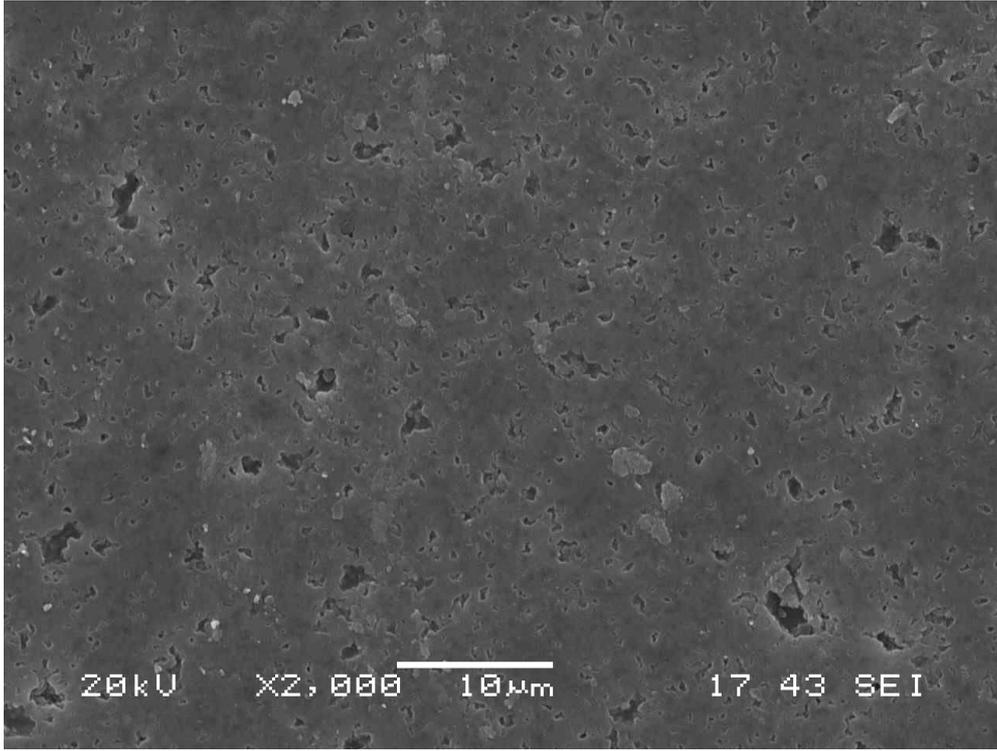
Şekil 10. 108. S2 kompozisyonunun 1700°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



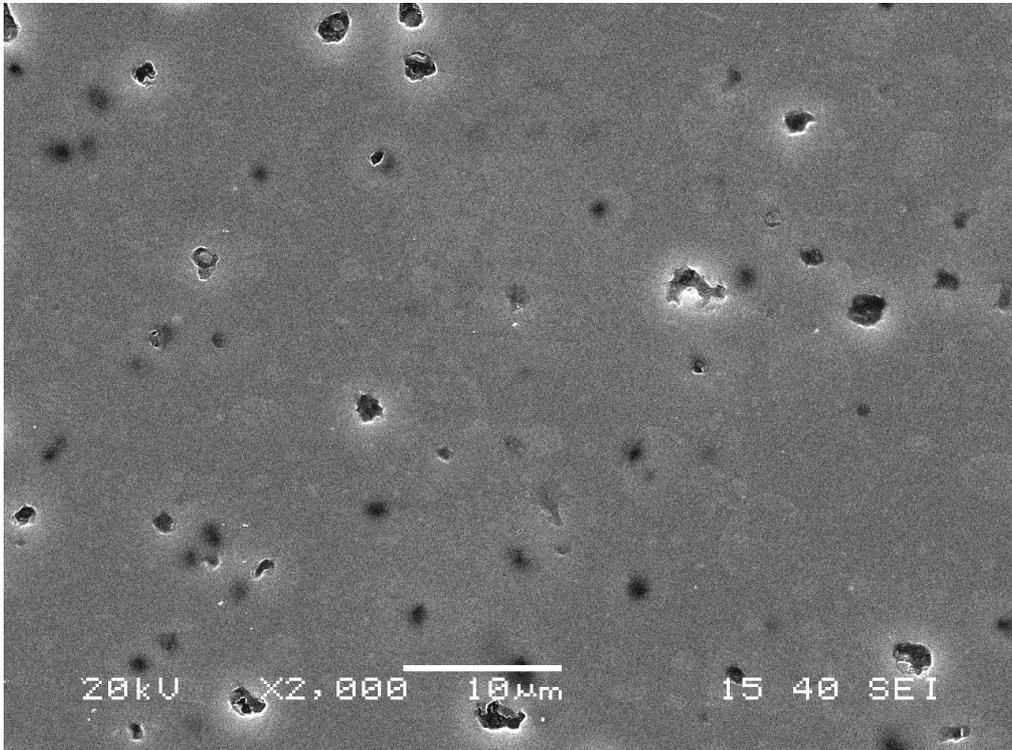
Şekil 10. 109. FS2 kompozisyonunun 1700°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



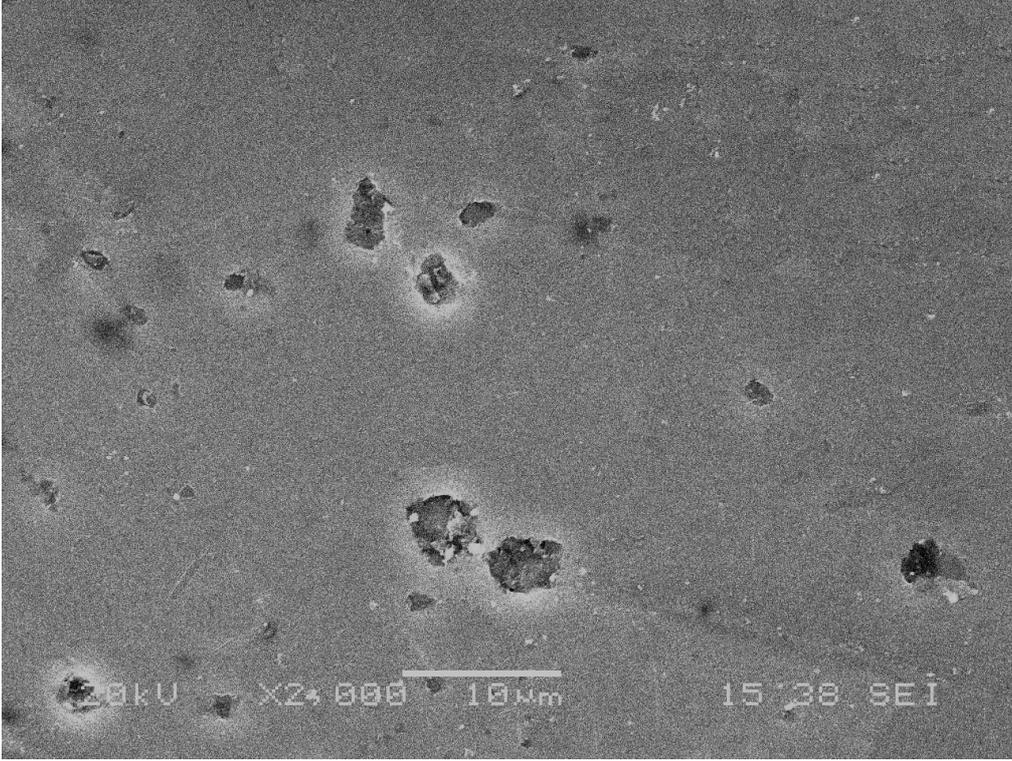
Şekil 10. 110. S3 kompozisyonunun 1700°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



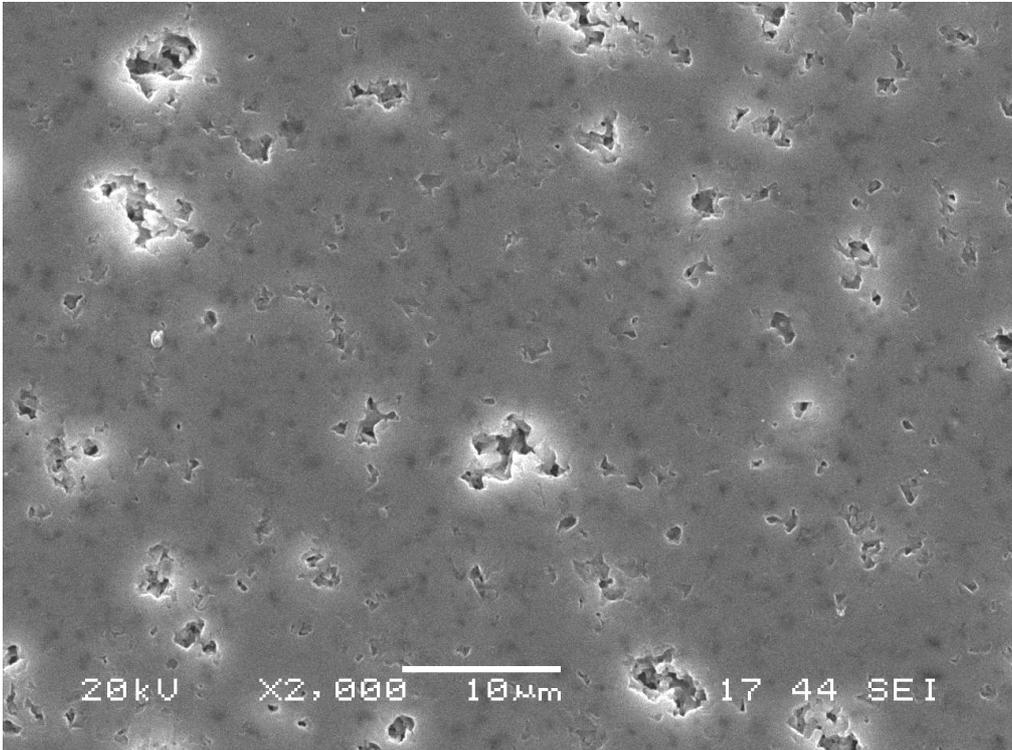
Şekil 10. 111. FS3 kompozisyonunun 1700°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



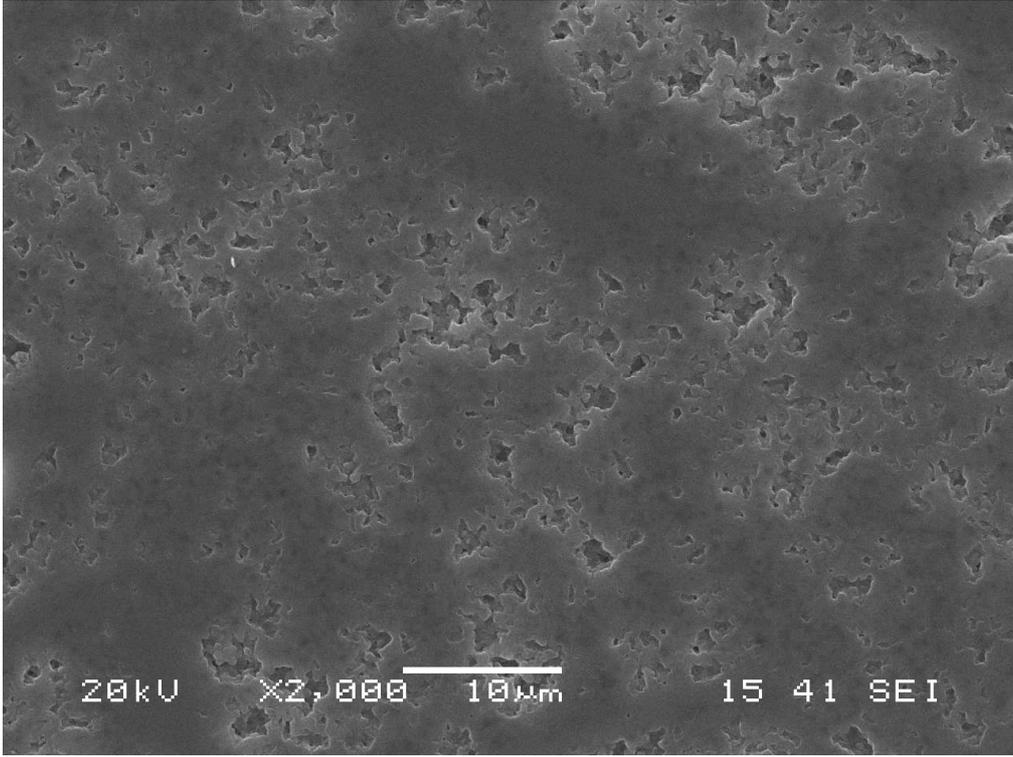
Şekil 10. 112. S4 kompozisyonunun 1700°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



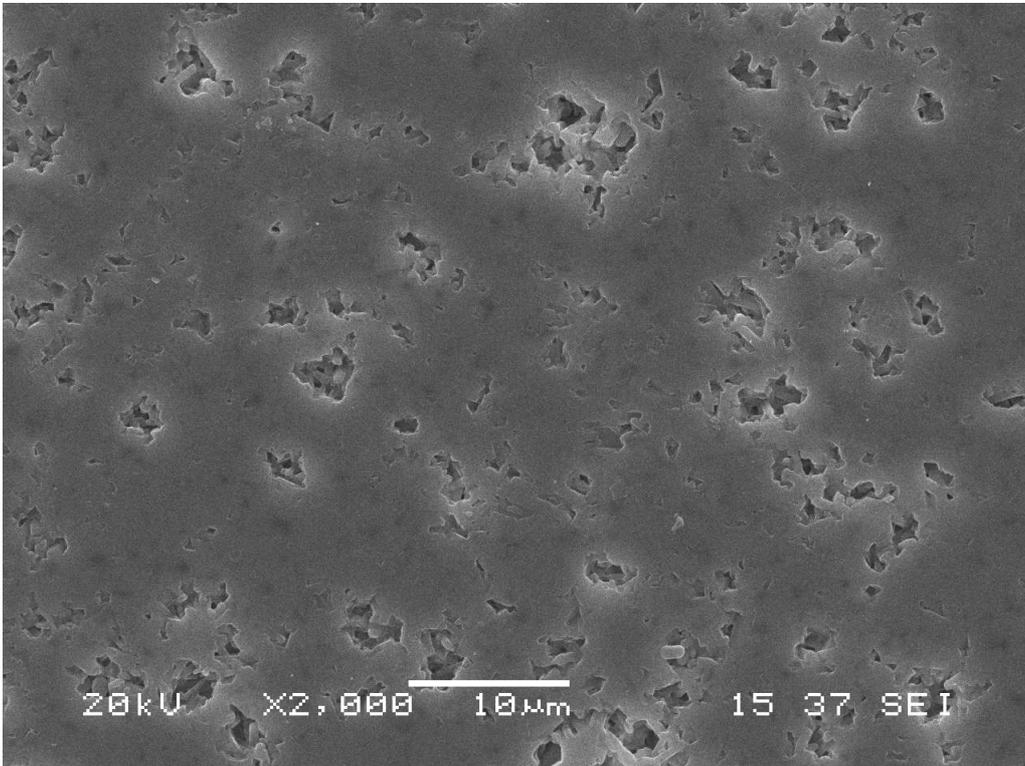
Şekil 10. 113. FS4 kompozisyonunun 1700°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



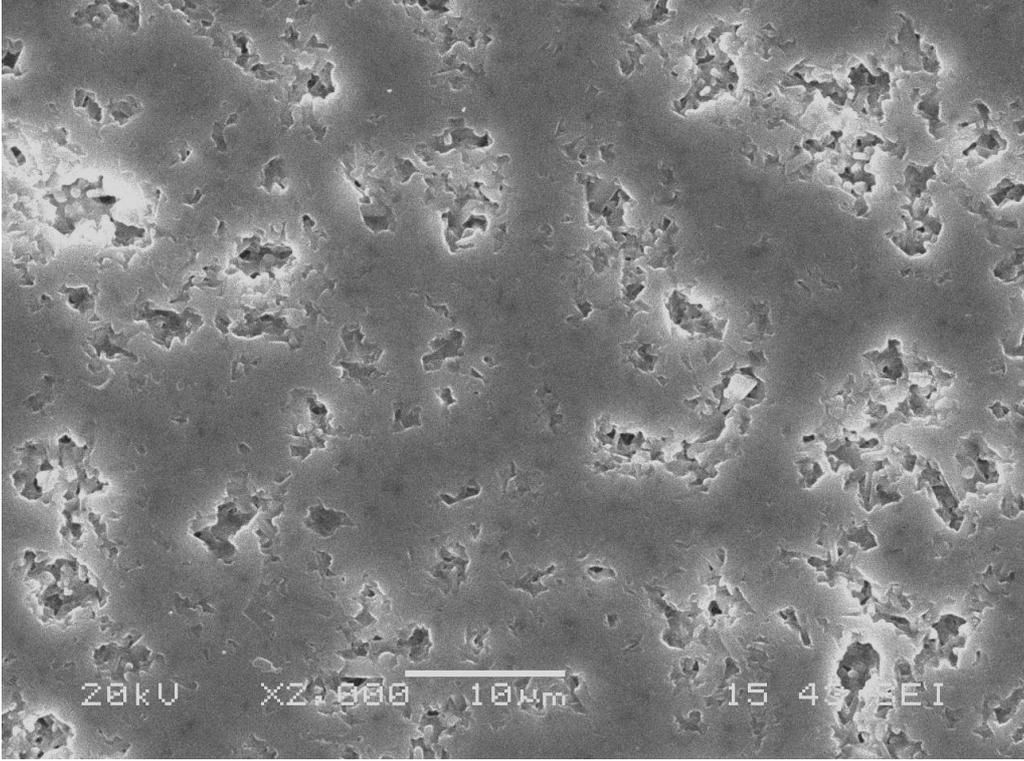
Şekil 10. 114. S2 kompozisyonunun 1750°C'de 30dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



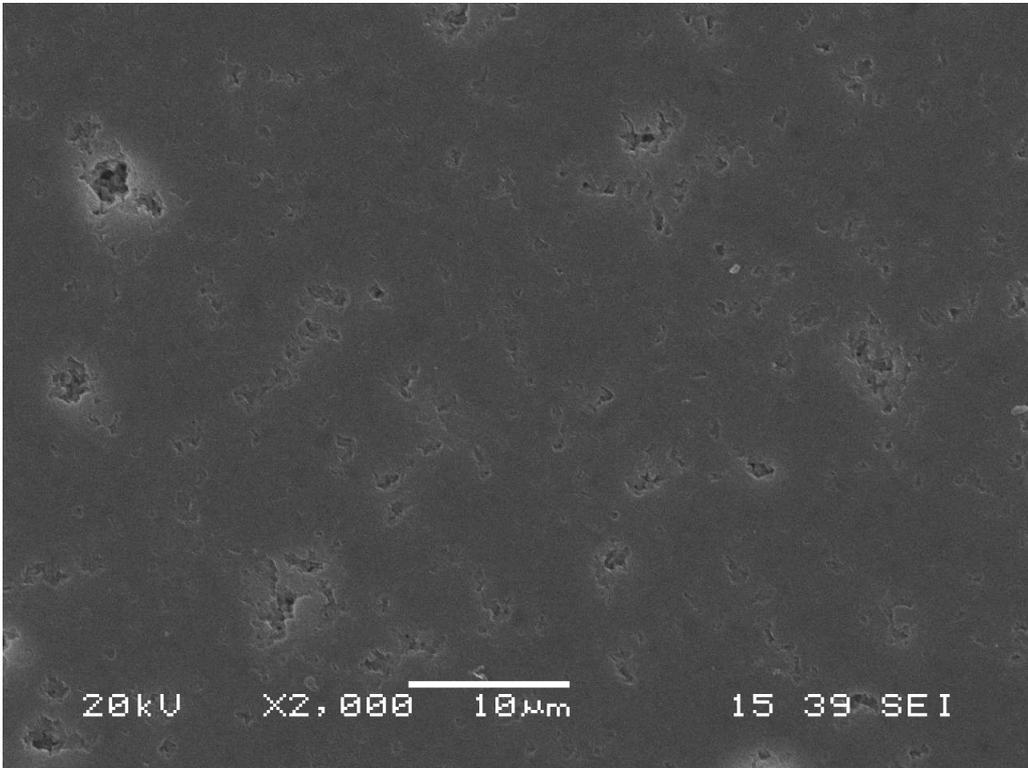
Şekil 10. 115. FS2 kompozisyonunun 1750°C’de 30dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



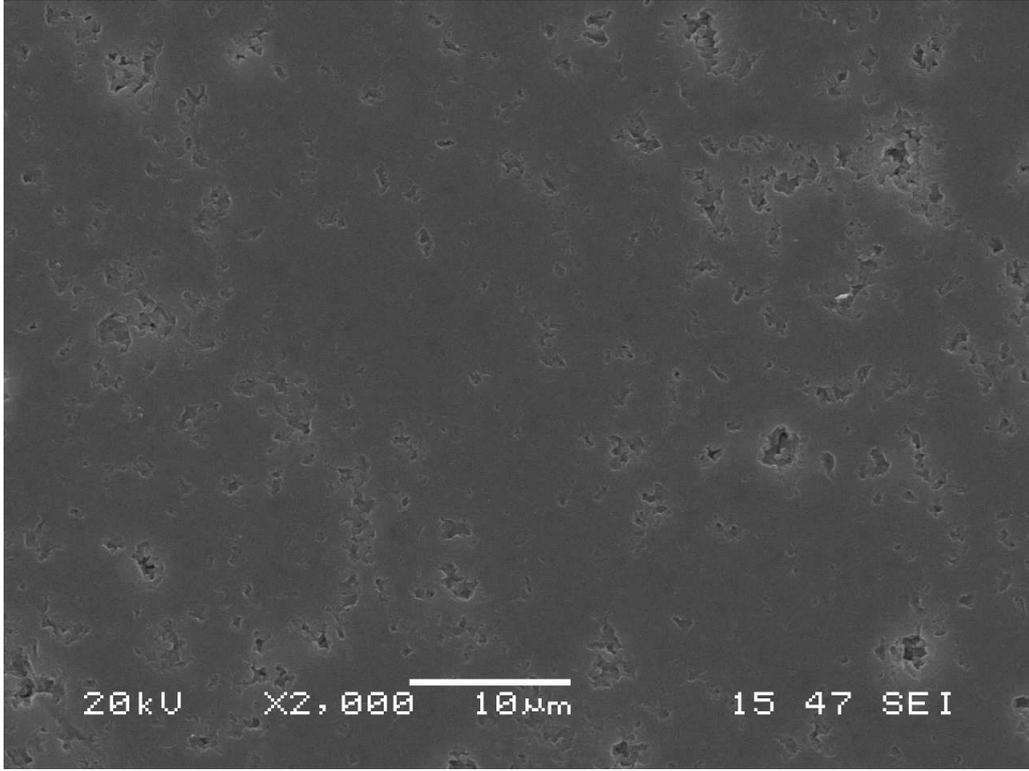
Şekil 10. 116. S2 kompozisyonunun 1750°C’de 60dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 10. 117. FS2 kompozisyonunun 1750°C'de 60dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 10. 118. S2 kompozisyonunun 1750°C'de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 10. 119. FS2 kompozisyonunun 1750°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü

10.3. XRD Analizleri

M1-MF2, M3-MF4 Kompozisyonlarının XRD Analizi

β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z} formülündeki z=1 değerine göre hazırlanan kompozisyonların farklı oksit ve eş değerliği florür katkı kompozisyonlarıyla farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmesi sonucunda X-Ray analiziyle nihai ürünlerdeki fazların karakterizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Tüm kompozisyonlar için düşük sıcaklıklarda (1450-1600°C) sinterleme sonunda dönüşüm oranı sıcaklıkla birlikte bir miktar artsa da henüz yetersiz β dönüşümü olmuş bununla birlikte sistemde ikincil fazlar teşekkül etmiştir. Sinterleme süresinin artmasıyla dönüşüm miktarı artmıştır. Tüm kompozisyonlar için maksimum 1600°C’de en yüksek %32’lerde (MF4 için 150dk’da) dönüşüm elde edilirken bu sıcaklıklardan sonra dönüşüm giderek hızlı bir hal almaktadır. Bunun sebebi Kingery Modelinde de açıklandığı üzere yoğunlaşmanın sinterlemenin ilk aşamasında temel fenomena sıvı fazın oluşması ve tanelerin merkezsiz yaklaşmasıdır. Bu aşamada çözülme çökelme gerçekleşmemektedir.

İkinci aşamada ise yoğunlaşma devam etse de çözülme ve çökelme gerçekleşmeye başladığı için dönüşüm artmaya başlar. Üçüncü kısımda yoğunlaşma neredeyse tamamlanırken dönüşüm ise hala devam etmektedir. Dolayısıyla yoğunluk sonuçlarında ve SEM incelemelerinde bu sıcaklıklarda önemli ölçüde yoğunlaşma olduğu görülse de dönüşüm için henüz daha yüksek sıcaklıklara ve daha uzun süreye ihtiyaç olduğu görülmektedir. İkincil fazların oluşumu bu sistemde SiAlON sisteminin ve sıvı faz oluşturucu katkı sisteminin kompleks olması sebebiyle olası ara fazlardır. Literatürde (Kuang, 1994), (Sreekumar, 2009) ve (Izevsky, 2000) yaptığı çalışmalarda da benzer fazlar bu sistemde görülmüştür. Bu fazlar O, 12H, 21R gibi SiAlON fazlarıyla forsterit, müllit gibi ara fazlardır. Ayrıca florür katkılı kompozisyonlarda AlF_2 bileşiği de ara faz olarak sistemde oluşmuştur.

1600°C'nin üzerinde tüm kompozisyonlar için hızlı bir dönüşüm gerçekleşmiş en yüksek olarka 1650°C'de MF2 için 150dk'da %55 MF4 için 150dk'da %59 oranında dönüşüm elde edilmiştir. Sıcaklığın artışıyla 1700°C'de 150dk'da MF2 için %67 β , MF4 için %73 β dönüşümü gerçekleşmiştir. 1750°C'de florür katkılı MF2 kompozisyonu için 90dk'da tam dönüşüm gerçekleşirken oksit katkılı M1 kompozisyonu için bu 120dk'da gerçekleşmiştir. Tüm kompozisyonlarda maksimum 1750°C 120dk sinterleme süresinde tam dönüşüm gerçekleşirken genel olarak bakıldığında tüm sıcaklık ve sürelerde florür katkılı numuneler daha öncene ve hızlı yoğunlaşmasının yanı sıra bunun bir getirisi olarak daha hızlı dönüşüm oranları verdiği, dönüşümü olumlu anlamda desteklediği bulunmuştur. Tam dönüşümün sağlandığı 1750°C sıcaklığında sistemde ikincil faz oluşmamış olması monolitik bir β -SiAlON üretildiğinin göstermektedir.

1450 °C

Tablo 10. 31. M1 ve MF2 kompozisyonlarının 1450°C'de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

	M1		MF2	
	% $\alpha / (\alpha+\beta)$	İkincil faz	% $\alpha / (\alpha+\beta)$	İkincil faz
30dk	3	21R, O ¹	4	21R, O ¹
60dk	4	21R, Q	5	21R, Q
90dk	7	Q, O ¹	8	Q, O ¹
120dk	9	Q, O ¹	11	Q, O ¹
150dk	11	Q, O ¹	13	Q, O ¹

Tablo 10. 32. M3 ve MF4 kompozisyonlarının 1450°C’de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

	M3		MF4	
	% $\alpha / (\alpha+\beta)$	İkincil faz	% $\alpha / (\alpha+\beta)$	İkincil faz
30dk	3	21R, O ¹	5	21R, O ¹
60dk	4	21R, O ¹	6	21R, O ¹
90dk	8	C, Q, O ¹	8	C, Q, O ¹
120dk	10	Q, 21R	12	Q, 21R
150dk	11	Q, 21R, O ¹	14	Q, 21R, O ¹

1500°C

Tablo 10. 33. M1 ve MF2 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

	M1		MF2	
	% $\alpha / (\alpha+\beta)$	İkincil faz	% $\alpha / (\alpha+\beta)$	İkincil faz
30dk	5	T, Q	8	T, Q
60dk	7	T	9	T
90dk	10	Q, F	12	Q, F
120dk	10,9	F, M	14,9	F, H
150dk	15	-	21	M

Tablo 10. 34. M3 ve MF4 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

	M3		MF4	
	% $\alpha / (\alpha+\beta)$	İkincil faz	% $\alpha / (\alpha+\beta)$	İkincil faz
30dk	6	T	7	T
60dk	8	21R	10	21R
90dk	11	Q, 21R	14	Q, 21R
120dk	14	O ¹ , 21R	16	O ¹ , 21R
150dk	16		20	

1550°C

Tablo 10. 35. M1 ve MF2 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

	M1		MF2	
	% $\beta / (\alpha+\beta)$	İkincil faz	% $\beta / (\alpha+\beta)$	İkincil faz
30dk	7	Q	9,2	Q
60dk	11	F, H	12	F, H
90dk	10,9	E	17	E
120dk	20,6	E	24	E
150dk	21,6	T	25,6	T

Tablo 10. 36. M3 ve MF4 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

	M3		MF4	
	$\% \beta / (\alpha + \beta)$	İkincil faz	$\% \beta / (\alpha + \beta)$	İkincil faz
30dk	8	Q	9	Q
60dk	12	Y	16	Y, L
90dk	18	D, Q	18	D, Q
120dk	20	K	25	L
150dk	21	Q	25	Q

1600°C

Tablo 10. 37. M1 ve MF2 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

	M1		MF2	
	$\% \beta / (\alpha + \beta)$	İkincil faz	$\% \beta / (\alpha + \beta)$	İkincil faz
30dk	9	Q	12	Q
60dk	14	M	16	M
90dk	20	M	23	M
120dk	24	21R	26,9	21R
150dk	26	-	29	-

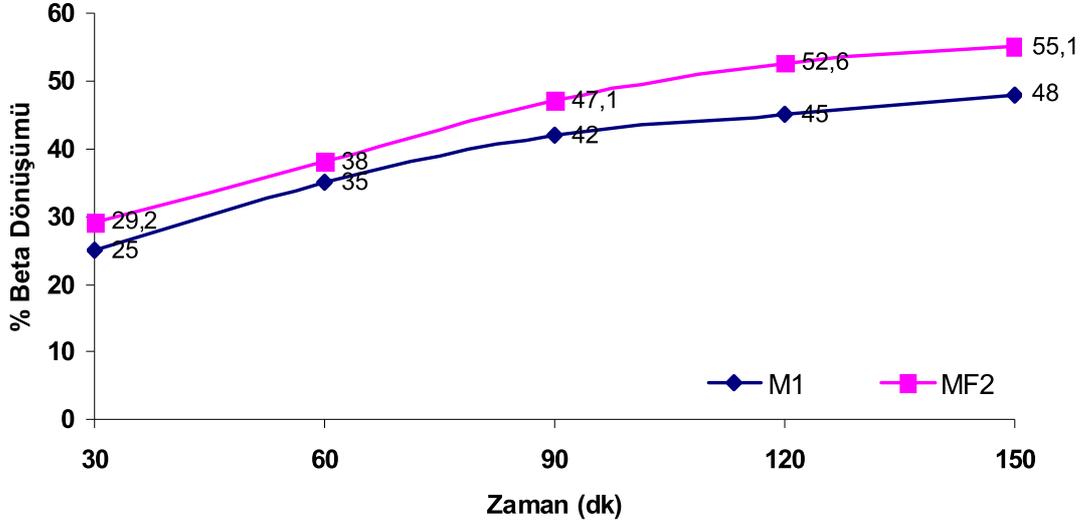
Tablo 10. 38. M3 ve MF4 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

	M3		MF4	
	$\% \beta / (\alpha + \beta)$	İkincil faz	$\% \beta / (\alpha + \beta)$	İkincil faz
30dk	12	Q	13	H
60dk	18	H, K	22	G, F
90dk	23	K	27,4	Y, N
120dk	25	Q	31,3	Y
150dk	26	G	32	Y

1650°C

Tablo 10. 39. M1 ve MF2 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

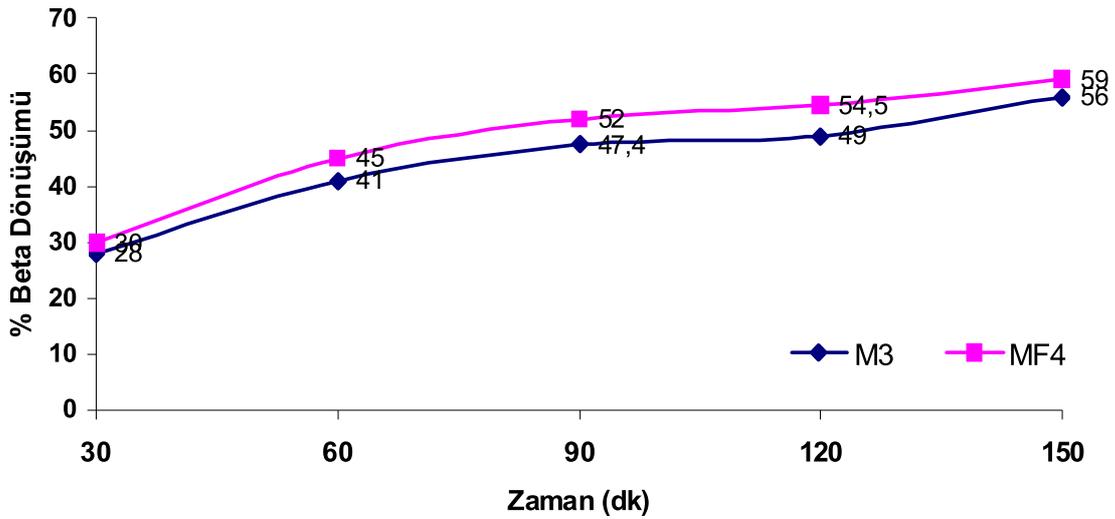
	M1		MF2	
	$\% \beta / (\alpha + \beta)$	İkincil faz	$\% \beta / (\alpha + \beta)$	İkincil faz
30dk	25	C	29,2	C
60dk	35	12H	38	L
90dk	42	T, Q	47,1	-
120dk	45	-	52,6	L
150dk	48	X	55,1	G



Şekil 10. 120. 1650 °C de değişik sürelerde sinterlenen M1 ve MF2 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği

Tablo 10. 40. M3 ve MF4 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

	M3		MF4	
	% β / ($\alpha+\beta$)	İkincil faz	% β / ($\alpha+\beta$)	İkincil faz
30dk	28	Q	30	Q
60dk	41	E	45	L, E
90dk	47,4	M	52	M
120dk	49	-	54,5	Q, L
150dk	56	N	59	N

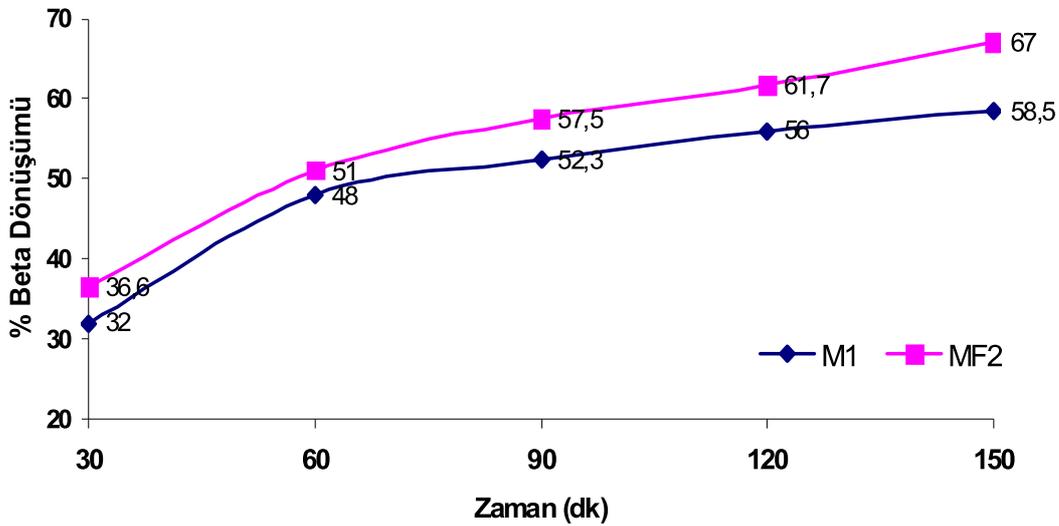


Şekil 10. 121. 1650 °C de değişik sürelerde sinterlenen M3 ve MF4 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği

1700 °C

Tablo 10. 41. M1 ve MF2 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

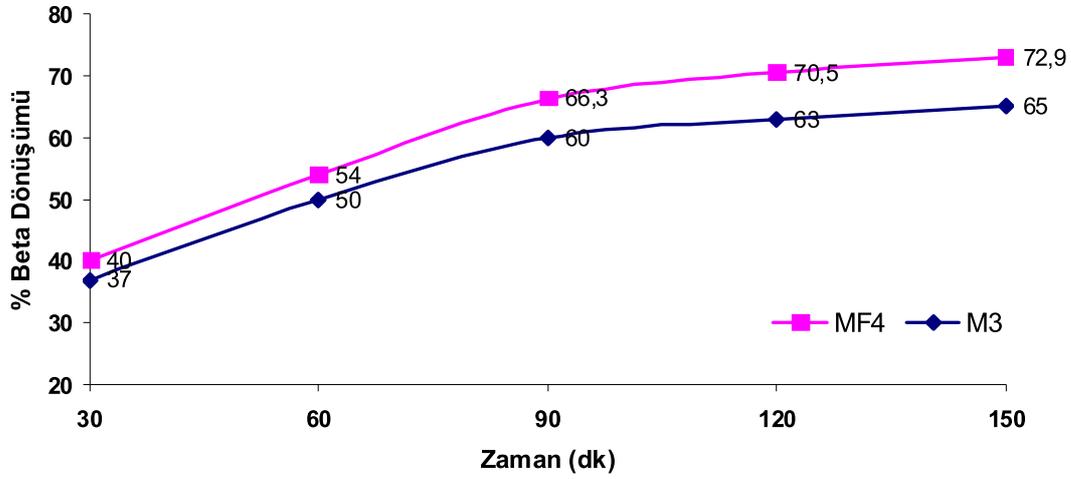
	M1		MF2	
	% β / ($\alpha+\beta$)	İkincil faz	% β / ($\alpha+\beta$)	İkincil faz
30dk	32	12H	36,6	12H
60dk	48	T	51	T, L
90dk	52,3	K	57,5	K
120dk	56	T	61,7	T
150dk	58,5	21R	67	21R



Şekil 10. 122. 1700 °C de değişik sürelerde sinterlenen M1 ve MF2 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği

Tablo 10. 42. M3 ve MF4 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

	M3		MF4	
	% β / ($\alpha+\beta$)	İkincil faz	% β / ($\alpha+\beta$)	İkincil faz
30dk	37	Q	40	Q
60dk	50	C, Q	54	C, Q
90dk	60	X, Q	66,3	X, Q
120dk	63	Q	70,5	Q
150dk	65	K, Q	72,9	K, Q

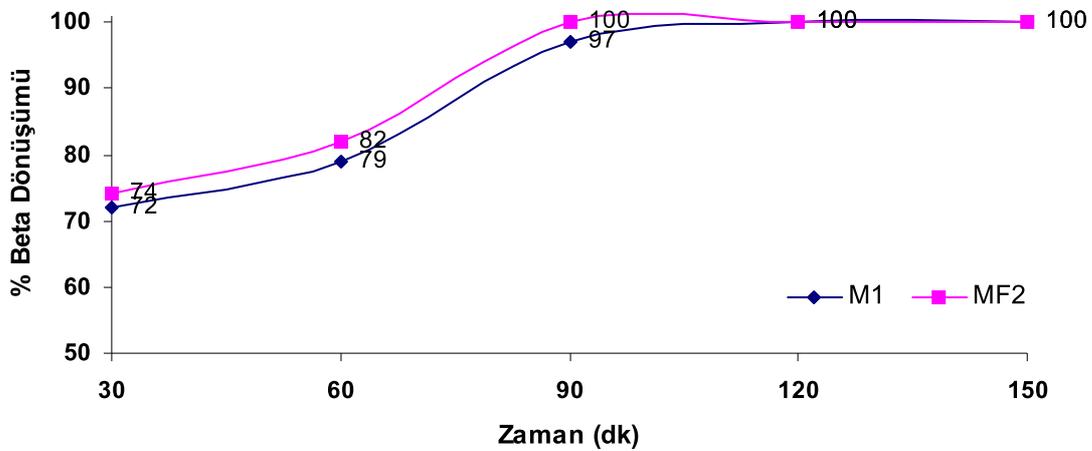


Şekil 10. 123. 1700 °C de değişik sürelerde sinterlenen M3 ve MF4 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği

1750°C

Tablo 10. 43. M1 ve MF2 kompozisyonlarının 1750°C'de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

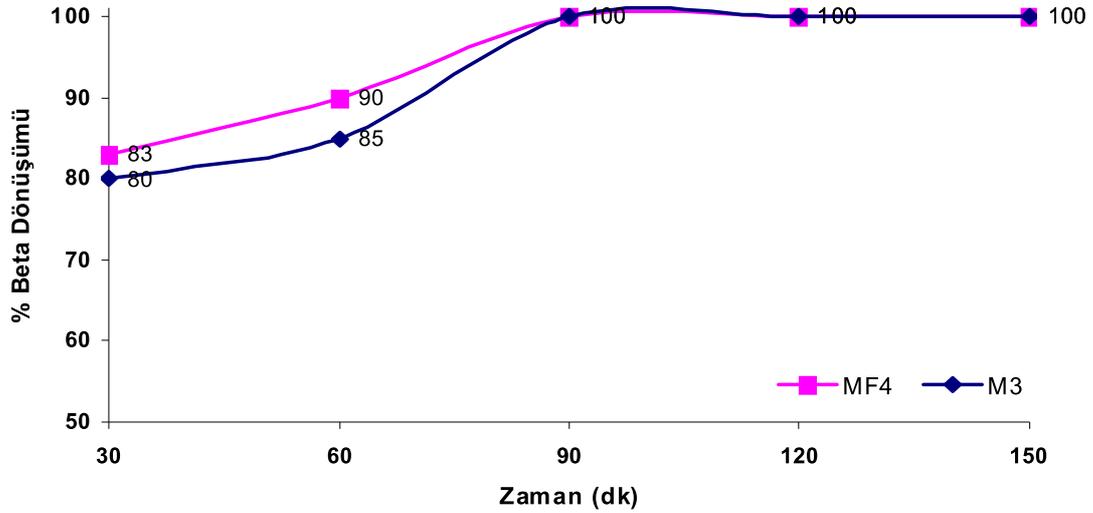
	M1		MF2	
	% β / ($\alpha+\beta$)	İkincil faz	% β / ($\alpha+\beta$)	İkincil faz
30dk	72	Q	74	Q
60dk	79	-	82	-
90dk	97	-	100	-
120dk	100	21R	100	-
150dk	100	-	100	12H



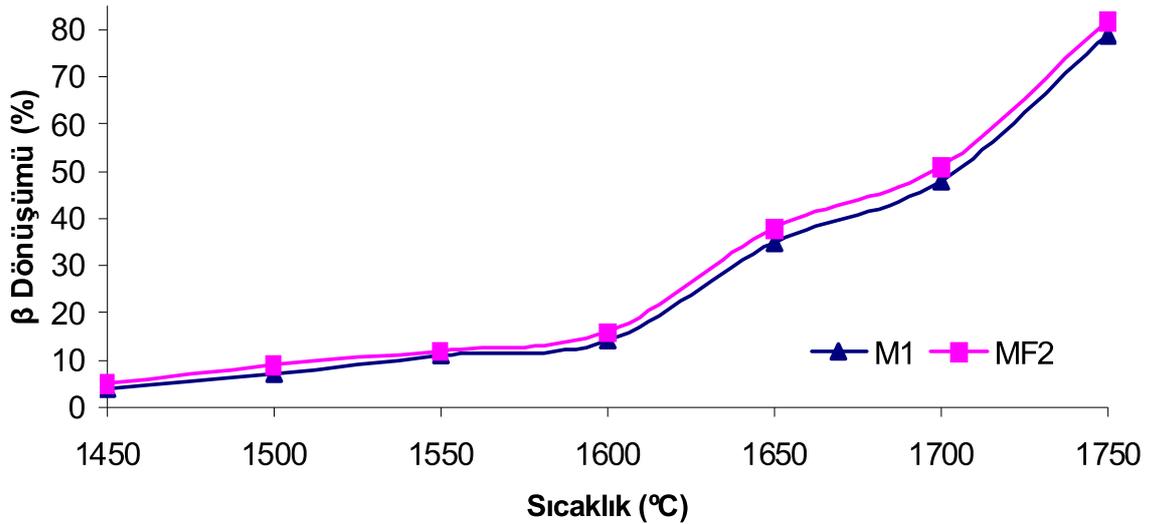
Şekil 10. 124. 1750 °C de değişik sürelerde sinterlenen M1 ve MF2 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği

Tablo 10. 44. M3 ve MF4 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

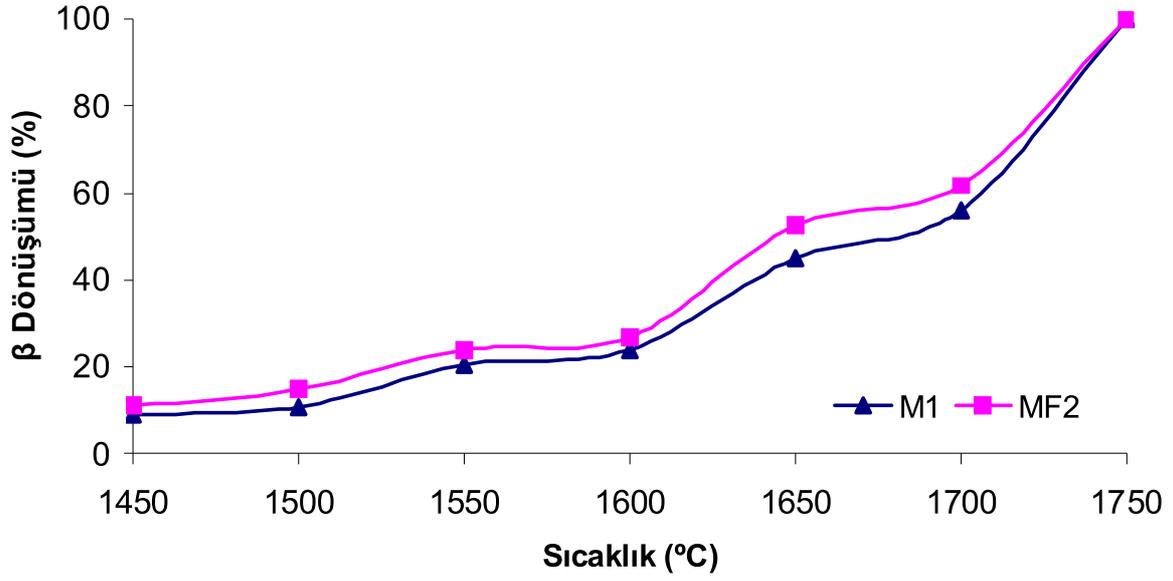
	M3		MF4	
	% β / ($\alpha+\beta$)	İkincil faz	% β / ($\alpha+\beta$)	İkincil faz
30dk	80	-	83	-
60dk	85	-	90	-
90dk	100	-	100	-
120dk	100	12H	100	12H
150dk	100	-	100	-



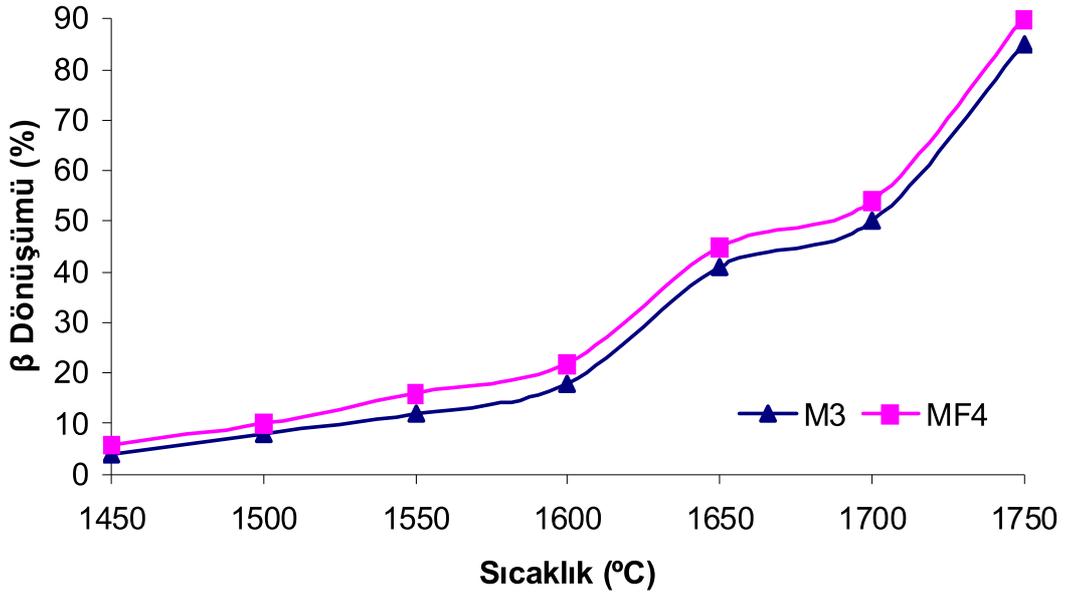
Şekil 10. 125. 1750 °C de değişik sürelerde sinterlenen M3 ve MF4 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği



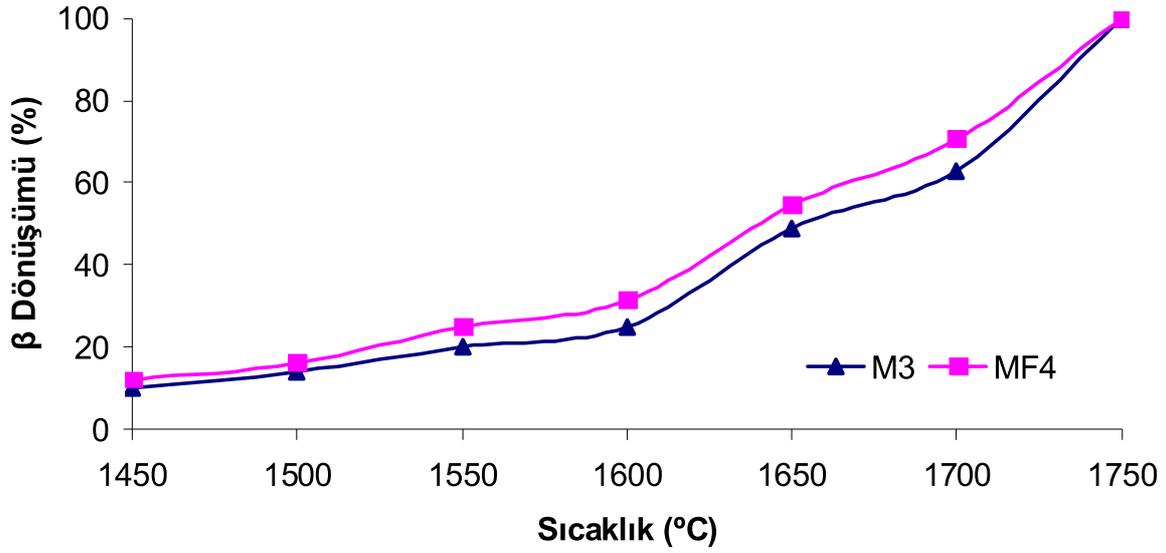
Şekil 10. 126. Farklı sıcaklıklarda M1 ve MF2 kompozisyonlarının 60dk sinterlemesi sonucu gerçekleşen β dönüşüm oranları



Şekil 10. 127. Farklı sıcaklıklarda M1 ve MF2 kompozisyonlarının 120dk sinterlemesi sonucu gerçekleşen β dönüşüm oranları



Şekil 10. 128. Farklı sıcaklıklarda M3 ve MF4 kompozisyonlarının 60dk sinterlemesi sonucu gerçekleşen β dönüşüm oranları



Şekil 10. 129. Farklı sıcaklıklarda M3 ve MF4 kompozisyonlarının 120dk sinterlemesi sonucu gerçekleşen β dönüşüm oranları

β -SiAlON sisteminde oluşan ara fazlar ve kısaltmaları:

21R: $\text{SiAl}_6\text{O}_2\text{N}_6$, O: $\text{Si}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{1.2}\text{N}_{1.8}(\text{O-SiAlON})$ T: SiAlO_2 12H: $\text{SiAl}_5\text{O}_2\text{N}_5$
 C: $\text{Al}_6\text{O}_3\text{N}_4$ E: $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ K: Al_2O_3 M: $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (mullit) L: AlF_2 QZ: SiO_2
 D: $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ G: $\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$ Y: YAlO_3 H: $\text{Y}_2(\text{SiAlO}_5\text{N})$ P: $\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$
 X: $\text{Y}_5(\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{O}_{0.75}\text{N}_{15.25})$ F: Mg_2SiO_4 (Forsterite) N: $\text{Mg}_5\text{Y}_6\text{Si}_5\text{O}_{24}$ H: MgSiN_2

Tablo 10.45-10.46-10.47’de Si_3N_4 - Al_2O_3 - MgO sistemiyle hazırlanan Si_3N_4 toz kompozisyonlarının değişik sıcaklık ve sürelerde sinterlenmesi sonucu mikroyapısının değişik fazlar içerdiği görülmektedir. XRD analizleri sonucunda β dönüşüm oranı ve yapıda oluşan diğer fazlar tespit edilmiştir.

S2-FS2, S3-FS3, S4-FS4 Kompozisyonlarının XRD Analizi

Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen S2-FS2, S3-FS3, S4-FS4 kompozisyonlarının sinterlenmeleri sonucunda elde edilen nihai ürünlerin X-Ray yöntemiyle faz analizi yapılmıştır. Düşük sıcaklıklarda (1450-1500°C) α - Si_3N_4 , camsı faz, ikincil fazlar ve bir miktar β - Si_3N_4 dönüşümü görülmüştür. 1550°C’de ise sistemde yüzey silikası, silisyum nitrid, magnezyum oksit ve alüminanın ara fazların oluşumuyla sonuçlanan reaksiyonlar

gerçekleşmiş ve forsterit, enstatite gibi ara fazlar ve camsı fazlar bunun yanında reaksiyona girmemiş α - Si_3N_4 taneleri sistemde tespit edilmiştir. Florür katkılı numunelerde bu oluşumlara ek olarak AlF_2 fazı da oluşmuştur. 1550°C 'de sinterleme sonunda sistemde camsı fazlar, ara fazlar ve bir miktar β - Si_3N_4 'ün yanı sıra Mg-SiAlON fazı da oluşmuştur. İlk Si_3N_4 tozlarının içerdiği β - Si_3N_4 'ün tane büyüklüğü, α/β oranı gibi parameterelere bağlı olarak bir miktarının veya tamamının tekrar çözünmediği Hoffmann (1994) yaptığı çalışmalarda ortaya çıkarılmıştır. Muhtemelen 1550°C öncesi içerikteki β tanelerinin bir kısmı oluşan sıvı faz içerisinde tekrar çözünmüş olabilir. 1550°C 'de ortaya çıkan β oranlarında 1500°C 'ye göre sıcaklığın artmasına rağmen düşüş olması buna bağlanabilir. 1550°C 'den itibaren sistem Mg-SiAlON fazını desteklemektedir.

Mg, Li, Y, Ca ve diğer nadir toprak elementleri α -SiAlON yapısı için stabilize edici olarak bilinseler de Mg- α SiAlON hakkında kısıtlı sayıda makale mevcuttur. Bunun temel sebebi ise Mg- α SiAlON yapısını kararlı tutan Mg'un sinterleme sıcaklığının ve süresinin artışıyla sistemden uzaklaşması sebebiyle termal kararlılığının çok düşük olmasıdır. Bu sebepten daha çok Mg'u yapıda tutmasıyla bilinen Ca katyonuyla birlikte ikili Mg-Ca α SiAlON sistemleri daha çok çalışılmıştır (Wang, 1999, 2000a, 2000b).

MgO-Si₃N₄-Al₂O₃ üçlü diyagramından seçilen kompozisyon $\beta/\beta+\alpha$ çizgisinde olduğundan iki fazında oluşumu olasıdır. Sıcaklığın artırılmasıyla 1600°C ve 1650°C 'de Mg α -SiAlON, β -Si₃N₄, ikincil faz olarak ise forsterite göre daha kararlı olan spinel fazı oluşmuştur. Florür katkılı kompozisyonlar da buna ek olarak AlF_2 fazı da oluşmuştur. 1700°C 'de ise Mg α -SiAlON yapısını kararlı tutan Mg katyonu kaybı şiddetlenmekte olduğundan termal kararlılığı kötü olan Mg α -SiAlON kararsızlaşmaya başlamış, ikincil faz olarak 15R SiAlON fazının oluşumu sebebiyle yapı artık β -Si₃N₄ yapısı desteklenmeye başlamıştır. 1750°C 'de sistem β -Si₃N₄ yapısını desteklemekte olup kısa sürelerde ikincil faz olarak 21R (SiAlON fazı) varken 90dk sinterleme süresinden sonra yapı sadece kalıntı camsı faz ve dönüşmemiş α -Si₃N₄ tanelerinden oluşmaktadır. Sonuç olarak, bu kompozisyon sisteminde 1550°C 'den sonra Mg- α SiAlON oluşmuş olsa da sıcaklığın artışıyla oluşabilecek uçucu katkı kayıplarını baskılayacak bir mekanizması olmayan basınçsız sinterleme metodunda özellikle kayıpların şiddetlendiği 1700°C üzerinde termal olarak kararsızlaşacak 21R gibi fazın oluşması da sıvı fazdaki Al miktarını azalttığından artık yapıda daha kararlı olarak β -Si₃N₄ oluşmuştur. Bu kompozisyonlar için kararlı α veya β SiAlON üretimi basınçsız sinterleme metodu ile

mümükün olmamıştır. Nihai ürün olarak β - Si_3N_4 elde edilmiştir. Florür ilavesi ise genel olarak sistemde β yapısının oluşumunu desteklemiş, yoğunlaşma üzerine olan etkisi gibi oksit katkılı olanlara göre daha yüksek β oranı vermiştir.

Tablo 10. 45. 1450-1500 °C de değişik sürelerde basınçsız sinterlenen toz kompozisyonlarının % β dönüşüm oranları ve içerdiği fazlar

		% β Dönüşüm Oranı						% β Dönüşüm Oranı	İçerdiği Fazlar
°C	Dk	S2	FS2	S3	FS3	S4	FS4		
1450	30	4	4,5	4,2	5	4,35	5,1		α - Si_3N_4 β - Si_3N_4 , camsı faz
	60	3,8	4,3	4,05	5,5	4,11	5,6		α - Si_3N_4 β - Si_3N_4 , $\text{Si}_{0,5}\text{Al}_{3,5}\text{O}_{2,5}\text{N}_{2,5}$
	90	3,4	3,9	3,9	6	4,02	6,2		α - Si_3N_4 β - Si_3N_4 , camsı faz
	120	3	3,7	3,6	6,3	3,88	7		α - Si_3N_4 β - Si_3N_4 , camsı faz
	150	2,8	3,5	3,25	6,6	3,55	8		α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 , SiO_2 , camsı faz
1500	30	4,5	5	5,3	6	5,5	6,5		Camsı faz _(g) , α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 , SiO_2
	60	5	5,5	5,8	6,5	7	7,8		//
	90	6,2	7	7,6	8	8	10		Camsı faz _(g) , α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 , Forsterite _(g) , SiO_2
	120	6	8	10	12	11	13		//
	150	4,67	10	9,7	12	11	12		Cam(g) Forsterite(g) α - Si_3N_4 β - Si_3N_4

Tablo 10. 46. 1550-1600 °C de değişik sürelerde basınçsız sinterlenen toz kompozisyonlarının % β dönüşüm oranları ve içerdiği fazlar

		% β Dönüşüm Oranı						% β Dönüşüm Oranı	İçerdiği Fazlar
°C	dk	S2	FS2	S3	FS3	S4	FS4		
1550	30	4,35	6	8,4	9	11,2	13		Forsterite(g) ,Mg α -SiAlON, β - Si_3N_4 , camsı faz
	60	4,04	6,2	9,45	13	12	16		Forsterite (g), Mg α -SiAlON, β - Si_3N_4 , SiAlO_2 *AlF ₂ , camsı faz
	90	3,8	6,5	9,8	12	12	18		//
	120	3,61	6	9,6	14	11,62	17		//
	150	3,52	6	9,55	13	11,6	16		Forsterite (g), Mg α -SiAlON, β - Si_3N_4 , SiAlO_2 *AlF ₂ , camsı faz
1600	30	3,53	4	6	8	12,6	12		β - Si_3N_4 , Mg α -SiAlON, Spinel(g), Forsterite(z), SiO_2
	60	4,87	6	5,5	8,5	12	15		//
	90	4,6	5,8	5,5	9,4	11,4	14		//
	120	3,8	6,4	5,3	9	11	13,5		//
	150	3,6	5,5	5,3	7,5	10	11		//

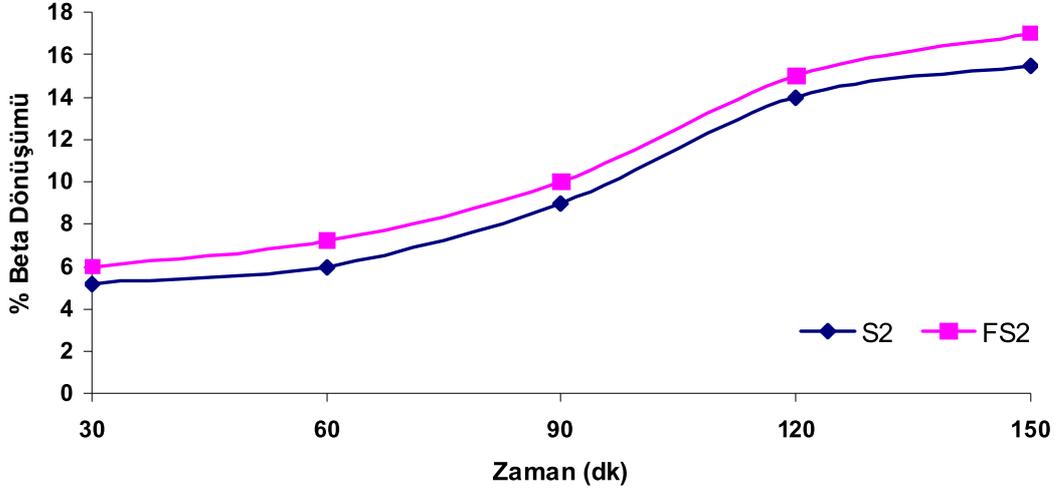
Basınçsız sinterleme yöntemiyle düşük sıcaklıklarda (1450-1600 °C) sinterlenen Si_3N_4 toz kompozisyonlarında yoğunlaşmanında etkisiyle bir miktar β dönüşüm gerçekleşmiştir. Düşük sıcaklık ve kısa sinterleme sürelerinde bu oran %5 seviyesinde iken düşük sıcaklık uzun

sinterleme sürelerinde yoğunlaşmanında artmasıyla % 15 seviyesine yükselmiştir. Bunun yanında mikroyapıda değişik miktarlarda farklı fazlar oluşmuş.

Tablo 10. 47. 1650-1750 °C de değişik sürelerde basınçsız sinterlenen toz kompozisyonlarının %β dönüşüm oranları ve içerdiği fazlar

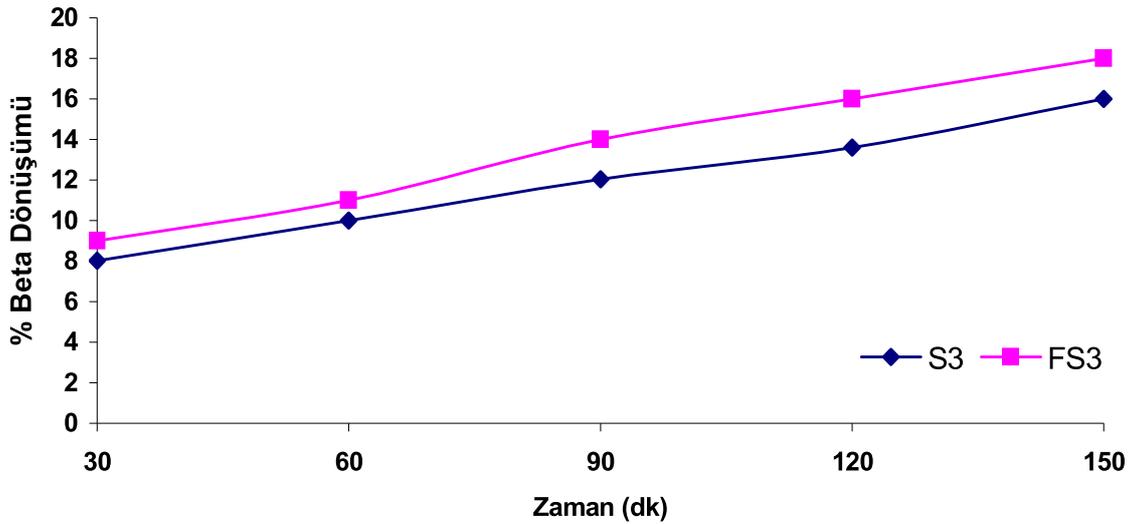
		%β Dönüşüm Oranı						
°C	Dk	S2	FS2	S3	FS3	S4	FS4	İçerdiği Fazlar
1650	30	5,2	6	8,02	9	9	9,5	β-Si ₃ N ₄ , Spinel _(g) , Mg α-SiAlON, camsı faz _(g)
	60	6	7,2	10	11	11	12	//
	90	9	10	12,04	14	13	15	//
	120	14	15	13,6	16	14	18	//
	150	15,5	17	16	18	18	20	//
	240	17	24	18	30	22	40	//
1700	30	17	20	19	25	22	35	β-Si ₃ N ₄ , Mg α-SiAlON camsı faz, 15R
	60	18	20	19	22	19	23	//
	90	22	24	21	23	20	25	//
	120	26	29	23	26	19	27	//
1750	150	29	32	28	33	22	29	//
	30	32	35	32	36	27	39	β-Si ₃ N ₄ , Si ₃ N ₄ , 15R
	60	57	60	63	66	64	68	β-Si ₃ N ₄ , Si ₃ N ₄ , 15R
	90	80	83	87	92	88	95	β-Si ₃ N ₄
	120	90	94	100	100	100	100	β-Si ₃ N ₄
	150	100	100	100	100	100	100	β-Si ₃ N ₄

Daha yüksek sinterleme sıcaklıklarında yoğunlaşma artığından %β dönüşüm oranında buna paralel olarak artış göstermiştir. Özellikle 1750 °C’de 120 dk sonunda yapı % 100 oranında dönüşüm göstermiştir.



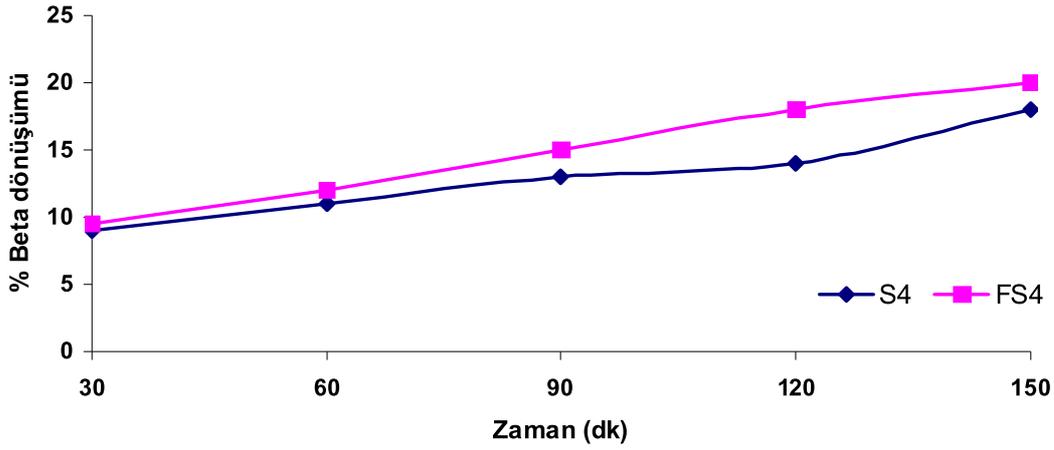
Şekil 10. 130. 1650 °C de değişik sürelerde sinterlenen S2 ve FS2 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği

1650 °C’de değişik sürelerde sinterlenen S2 ve FS2 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiğinde de görüleceği gibi sinterleme süresinin artışıyla % β dönüşümünde genel bir artış söz konusudur. Yalnız burada MgF_2 katkılı FS2 kompozisyonu, MgO katkılı S2 kompozisyonuna oranla daha fazla dönüşüm gerçekleştirmiştir. Bunun sebebi ise sinterlemenin gerçekleşebilmesi için gerekli sıvı fazın MgF_2 katkısıyla daha hızlı ve etkili bir şekilde gerçekleşmiş olmasıdır. Burada en yüksek dönüşüm MgO katkılı S2 için %15,5, MgF_2 katkılı FS2 kompozisyonu için ise %17 olarak hesaplanmıştır.

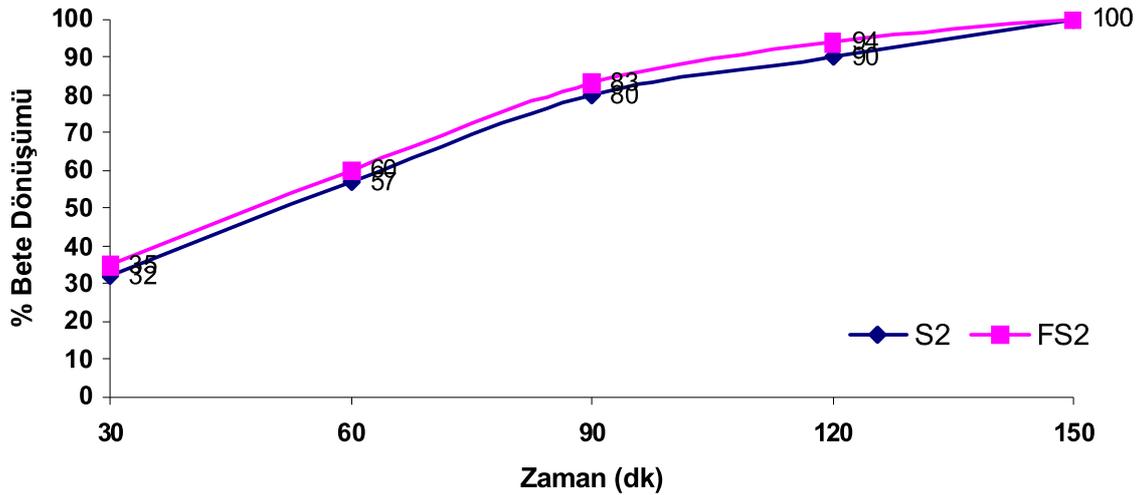


Şekil 10. 131. 1650 °C de değişik sürelerde sinterlenen S3 ve FS3 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği

1650 °C de değişik sürelerde sinterlenen S3 ve FS3 kompozisyonlarında da durum benzerlik arz etmektedir. S3-FS3 kompozisyonlarının sıvı faz oluşumuna yardımcı katkı oranlarının S2-FS2 kompozisyonlarından biraz daha yüksek olması sebebiyle % β dönüşümü artış göstermiştir. Burada en yüksek dönüşüm MgO katkılı S3 için %16, MgF₂ katkılı FS3 kompozisyonu için ise %18 olarak hesaplanmıştır.

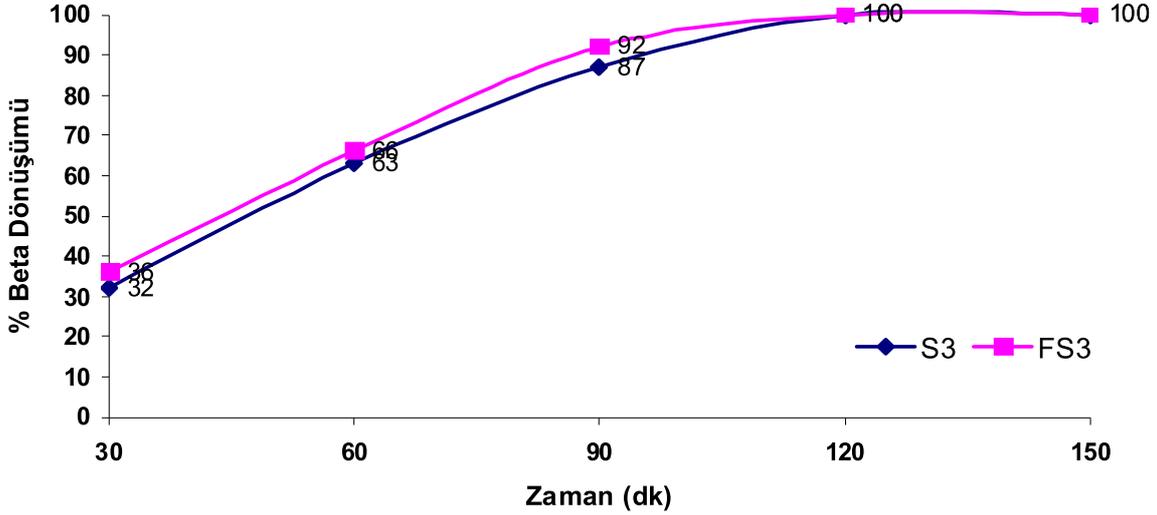


Şekil 10. 132. 1650 °C de değişik sürelerde sinterlenen S4 ve FS4 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği

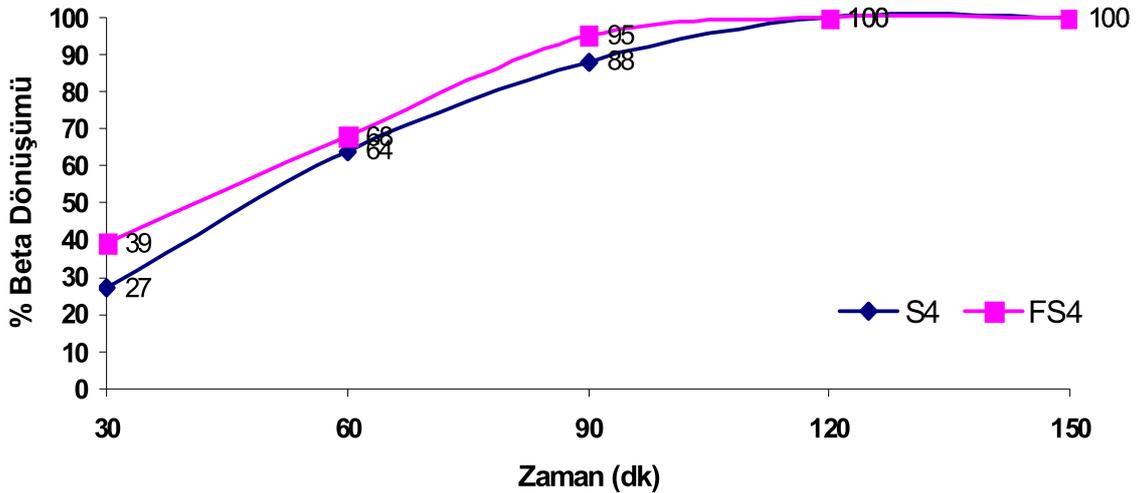


Şekil 10. 133. 1750 °C de değişik sürelerde sinterlenen S2 ve FS2 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği

1650 °C de değişik sürelerde sinterlenen yüksek katkı oranlarına sahip S4 ve FS4 kompozisyonlarında dönüşüm bir miktar daha yükselmiştir. Burada en yüksek dönüşüm MgO katkılı S4 için %18, MgF₂ katkılı FS4 kompozisyonu için ise %20 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 10. 134. 1750 °C de değişik sürelerde sinterlenen S3 ve FS3 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği



Şekil 10. 135. 1750 °C de değişik sürelerde sinterlenen S4 ve FS4 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği

Şekil 10.133–10.134-10.135'te Si₃N₄-Al₂O₃-MgO sistemiyle hazırlanan Si₃N₄ toz kompozisyonlarının 1750 °C de sinterlenmesiyle süreye bağlı olarak artış gerçekleşmiş ve 120

dk ve sonrasında %100 oranında β dönüşümü gerçekleşmiştir. Bu kompozisyonlar arasındaki fark sıvı faz oluşumunu sağlayan katkı maddelerinin oranlarının farklılık göstermesidir.

10.4. Mikro Vickers Sertlik Deneyi

β -SiAlON($z=1$) formülüne göre hazırlanan farklı katkı oranlarındaki kompozisyonlar farklı sıcaklıklarda (1450-1750°C) sinterlenmesiyle elde edilen bulk numunelerin mekanik özelliklerini belirlemek ve yeni geliştirilen Mg-Y-Si-Al-O-N-F katkı sisteminin yoğunlaşma ve dönüşüm üzerine olan önemli etkisine ek olarak üretilen β -SiAlON seramiğinin mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Sertlik deneyleri Vickers sertlik cihazında 1 kg yük altında gerçekleştirilmiştir. Kırılma tokluğu deneyleri ise aynı cihazda Indentasyon tekniğiyle oluşturulan çatlak boyları üzerinden ilgili formül kullanılarak hesaplanmıştır.

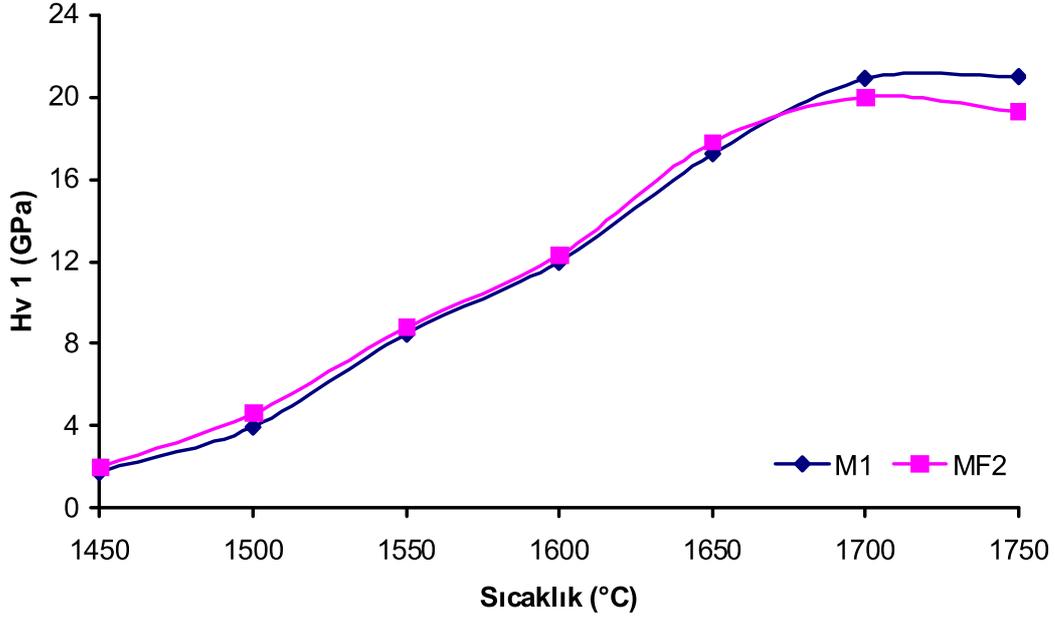
M1 ve MF2 numunelerinin sertlik ve tokluk sonuçları Tablo 10.48'de M3 ve MF4 numunelerinkine ise Tablo 10.49'da verilmiştir. Genel olarak tüm numuneler için sıcaklığın artışıyla sertlik ve kırılma tokluğu değerlerinde sistematik bir artış eğilimi görülmüştür. Bununla birlikte, her kompozisyon için maksimum sertlik ve tokluktan sonraki düşüş eğilimi gösterdiği sıcaklık farklı olmuştur (Şekil 10.136-10.139). 1700-1750°C aralığında en yüksek sertlik ve kırılma tokluğu değerleri elde edilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla özellikle kırılma tokluğunda elde edilen aşamalı yükselişin bir sebebi yapının gittikçe yoğunlaşması iken asıl sebebi $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümünün gerçekleşmesiyle yüksek aspekt oranlarına sahip fiberimsi β tanelerinin oluşmasıyla in situ kompozit gibi kendinden takviyeli bir sistem gibi bu taneler yapıyı destekleyeceklerdir. Sıcaklığın artışıyla dönüşüm oranı arttığından kırılma tokluğu değerleri Şekil 10.137 ve Şekil 10.139'da gözüktüğü gibi gittikçe yükselmiştir. Bununla birlikte sertlik değerleri düşük katkı M1 ve MF2 numuneleri için yüksek sıcaklıklarda (>1700°C) durağanlığa geçmiş, yüksek katkı M3 ve MF4 numunelerinde ise bir miktar düşüş görülmüştür. Bunun sebebi tane sınırlarında bulunan camsı faz içerisinden komponentlerden bazılarının yapıdan uzaklaşmasının şiddetlenerek geriye poroziteler bırakmasıdır. Yoğunluk ve SEM çalışmalarında bu açıkça görülmüştür. Katkı miktarı arttıkça yüksek sıcaklıklarda yapıda gözenek artacağı için yüksek katkılılarda düşüş beklenen bir sonuçtur. Bu sıvı faz sinterlemenin bilinen bir dezavantajıdır. Bununla birlikte, kırılma tokluğunun bir miktar daha artmaya devam etmesinin sebebi ise dönüşümün halen devam etmesi ve böylece boyamsal uzamış tanelerin oranının artmasıdır. Yüksek katkı içeren kompozisyonlar düşük katkı

olanlara göre daha yüksek sertlik ve kırılma tokluk değerleri vermesinin sebebi ise SEM çalışmaları ve yoğunluk sonuçlarından da görüleceği gibi daha yüksek orandan yoğunlaşma sağlama ve XRD sonuçlarından da görüleceği üzere daha yüksek oranda dönüşümü sağlamaları sebebiyledir. Katkı içeriğindeki artış çubuksu β -SiAlON tanelerinin daha kolay oluşumunu desteklemiştir. XRD sonuçlarından, EDS (SEI) çalışmalarından da görüleceği üzere florür katkılı sistemde bu destek daha etkindir. Bu çalışma kapsamında ilk defa MgF_2 ilave edilerek cam sisteminde yapılan değişikliklerle avantajlar sunduğu belirlenen florür katkısının aynı zamanda kırılma tokluğunda artış sağladığı yapılan indentasyon ölçümleriyle belirlenmiştir. Elde edilen değerler (M1: 6,55 MPa $m^{1/2}$ MF1: 6,9 MPa $m^{1/2}$ M3: 8,2 MPa $m^{1/2}$, MF3: 8,33 MPa $m^{1/2}$) literatür çalışmalarıyla uyumlu olup daha da geliştirilmiştir (Jansen, 2001) (4,5 MPa $m^{1/2}$); (Lin, 2003) (6 MPa $m^{1/2}$), (Pettersson, 2006) (4-5 MPa $m^{1/2}$).

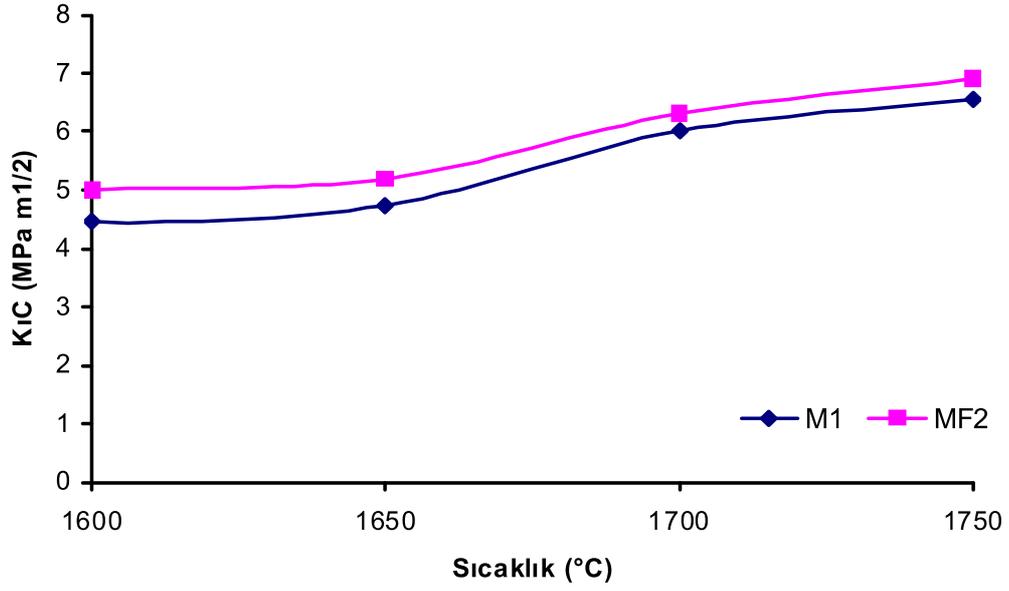
Mg-Y-Si-Al-O-N katkı sistemiyle sinterlenen numunelerde en yüksek sertlik değerleri M1 için elde edilen maksimum Vickers sertlik değerleri 1750°C'de 21 GPa, M3 için ≈ 22 GPa, Mg-Y-Si-Al-O-N-F katkı sistemi kullanılarak yoğunlaştırılan eş değer kompozisyondaki numunelerde ise bir miktar daha düşük sertlik değerleriyle birlikte MF2 için 20 GPa, MF4 numunesi için ise $\approx 20,6$ GPa olarak elde edilmiştir. Bununla birlikte, literatürle florür katkılı sistemde elde edilen değerler karşılaştırıldığında elde edilen yoğunluk sonuçlarına göre bu değer β -SiAlON seramikleri için orta-iyi bir değer olduğu söylenebilir. Oksit katkılı sisteme göre bir miktar daha düşük olan sertliğin sebebi florürün bir etkisi olan cam yapısının hacmini arttırması sebebiyle daha fazla camsı faz içermesi sertlikte düşüşe sebep olabilmektedir. Her iki sistem için elde edilen değerler (Chatfield, 1986) (16-17 GPa), (Ekstrom, 1992) (≈ 18 GPa), (Pettersson, 2006) (15-17 GPa), (Ziegler, 1987) (18-19 GPa), yaptığı çalışmalarda elde edilen değerlere göre uyumlu olup aynı zaman bu çalışmada daha da geliştirilmiştir. Bunun en önemli sebeplerin birisi toz hazırlama prosesinde oldukça hassas davranılması, en son toz hazırlama proseslerinin kullanılmış olması ve böylece daha homojen bir karışım elde edilmesi olduğu düşünülmektedir. SEM çalışmalarında da gözlemlendiği gibi florür içeren numunelerde camsı faz miktarı nispeten daha yüksektir.

Tablo 10. 48. M1 ve MF2 numunelerinin farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen mikro sertlik ve kırılma tokluğu sonuçları

Sıcaklık (°C)	M1		MF2	
	Hv 1 (GPa)	Kıc (MPa m ^{1/2})	Hv 1 (GPa)	Kıc (MPa m ^{1/2})
1750	21	6,55	19,2	6,9
1700	20,88	6,01	20	6,3
1650	17,22	4,74	17,8	5,19
1600	12	4,45	12,3	5,01
1550	8,5	3,2	8,8	3,5
1500	3,95	-	4,6	-
1450	1,79	-	2	-



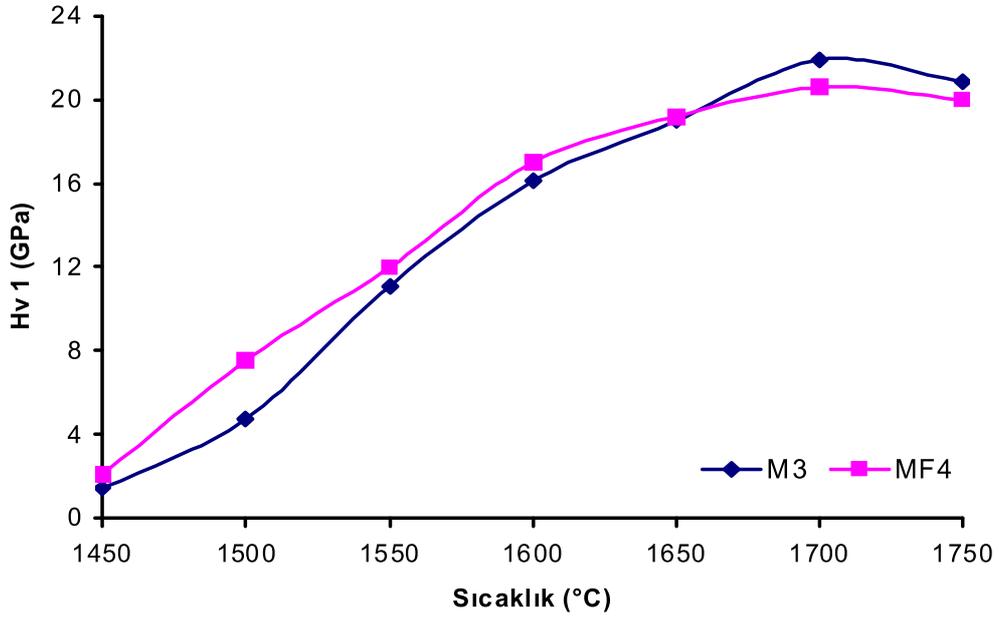
Şekil 10. 136. M1 ve MF2 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesi sonucu elde edilen sertlik değerlerinin grafiksel gösterimi



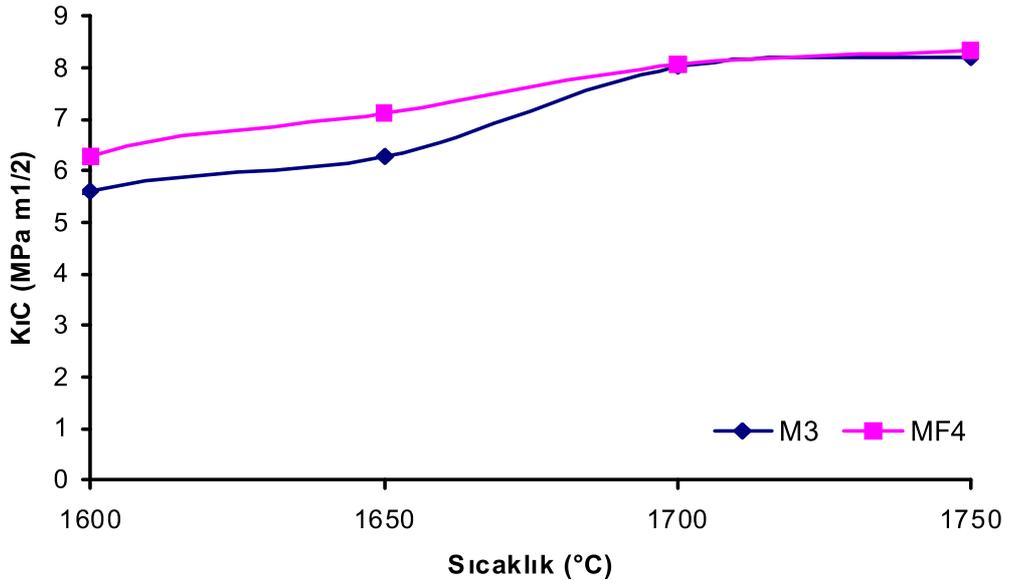
Şekil 10. 137. M1 ve MF2 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesi sonucu elde edilen kırılma tokluğu değerlerinin grafiksel gösterimi

Tablo 10. 49. M3 ve MF4 numunelerinin farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen mikro sertlik ve kırılma tokluğu sonuçları

Sıcaklık (°C)	M3		MF4	
	Hv 1 (GPa)	K1c (MPa m ^{1/2})	Hv 1 (GPa)	K1c (MPa m ^{1/2})
1750	20,85	8,20	20	8,33
1700	21,9	8,01	20,6	8,05
1650	19	6,26	19,2	7,11
1600	16,1	5,6	17,0	6,28
1550	11,1	3,4	12	3,7
1500	4,74	-	6,58	-
1450	1,42	-	2,1	-



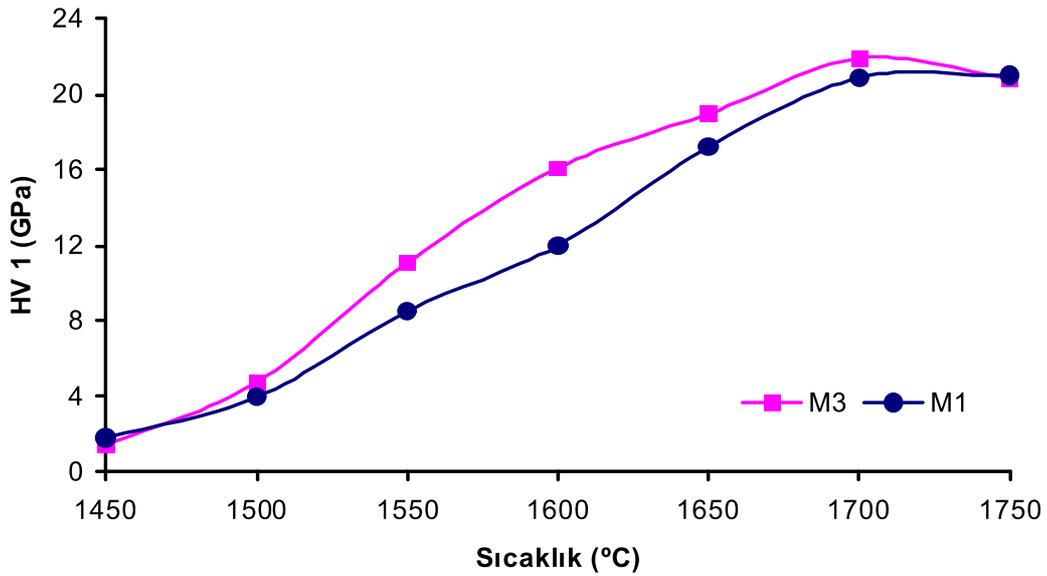
Şekil 10. 138. M3 ve MF4 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesi sonucu elde edilen sertlik değerlerinin grafiksel gösterimi



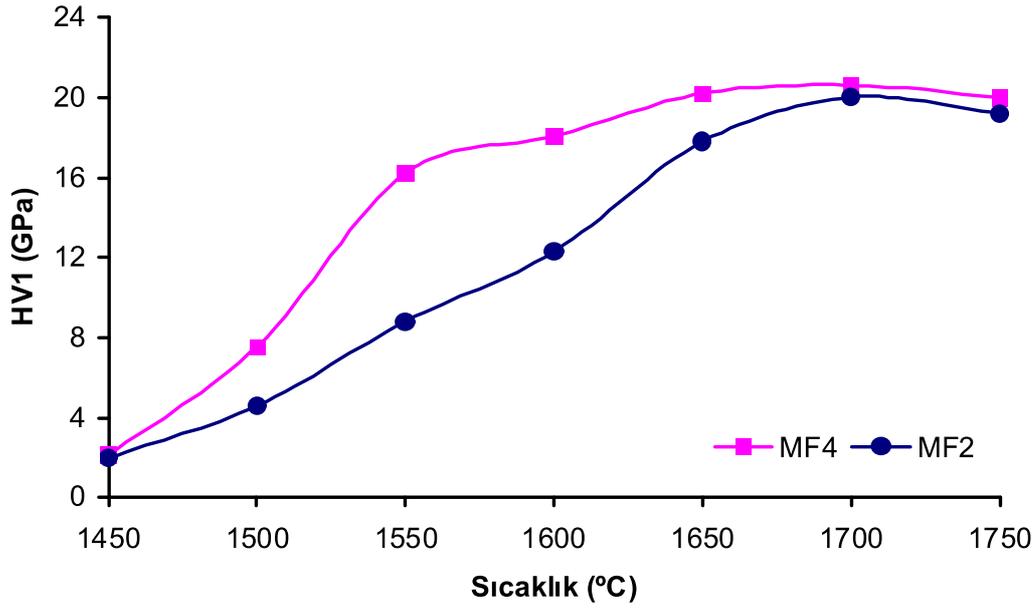
Şekil 10. 139. M3 ve MF4 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesi sonucu elde edilen kırılma tokluğu değerlerinin grafiksel gösterimi

10.5. Farklı Katkı Oranlarının Sertlik Ve Kırılma Tokluğu Üzerine Etkisi

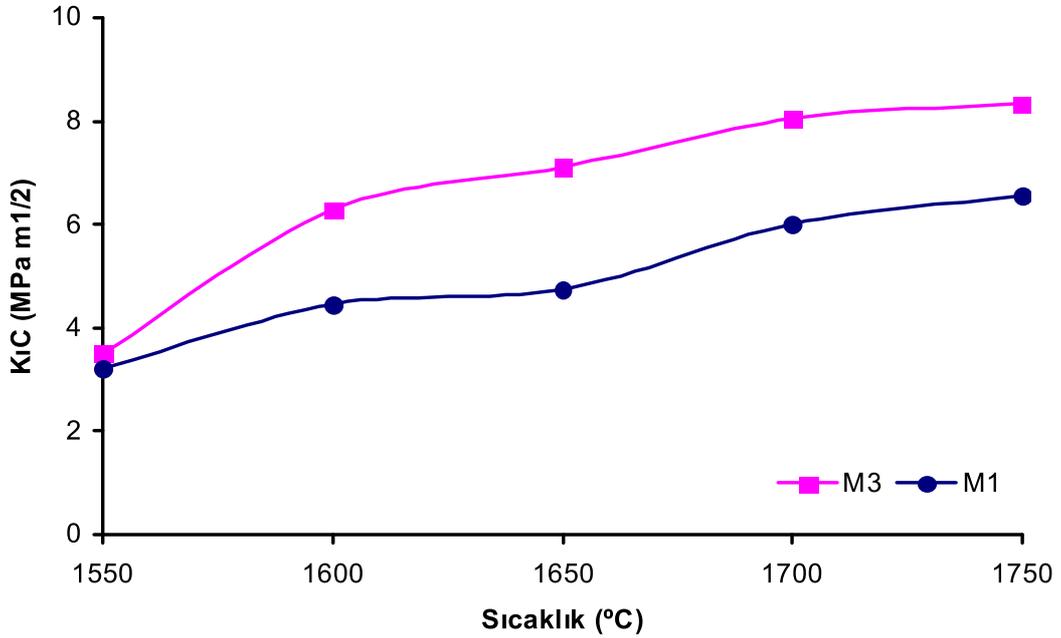
Katkı miktarına göre sertlik ve tokluk değerlerindeki değişimine bakıldığında Şekil 10.140-10.141'de sadece oksit katkılı olan sistemde sıvı faz oluşturucu katkı miktarı arttıkça başlarda önemli ölçüde yüksek katkılı olan sistem daha yüksek sertlik değeri vermiş düşük katkılı olan ise sıcaklığın artışıyla ise daha yavaş fakat stabil bir şekilde sertlik artışı göstermiştir. M3 numunesi 1700°C'den sonra içerdiği camsı fazın yüksekliğinden dolayı düşüğe geçmiştir. Bununla birlikte daha yüksek sertlik değeri yoğunlaşmayı ve dönüşümü kolaylaştıran, arttıran daha yüksek katkı içeriğine sahip numunede elde edilmiştir. Benzer etkiler florür katkılı sistem içinde geçerlidir. Yüksek katkılı olan numunede özellikle düşük sıcaklıklarda hızlı bir sertlik artışı görülürken düşük katkılı olan numunede sıcaklığa bağlı olarak daha yavaş bir sertlik artışı görülmüştür. Kırılma tokluğu değerlerinde ise Şekil 10.142-10.143'te görülebileceği gibi genel olarak katkı miktarı arttıkça kırılma tokluğu net bir şekilde artış göstermiştir. Bununla birlikte, her iki katkı sistemi içinde sıcaklığın 1750°C'ye ulaşmasıyla daha fazla camsı faz içeren kompozisyonlar daha fazla madde kaybı yaşamakta ve bu yüzden daha fazla gözenek içeren bir yapıya sahip olmaktadır. Buda mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilemektedir. Bu yüzden, daha düşük katkı oranlarına sahip olan sistemler daha az madde kaybı sebebiyle mekanik özelliklerini nispeten daha fazla koruyacak hatta bir miktar daha geliştirmeye devam etmiştir.



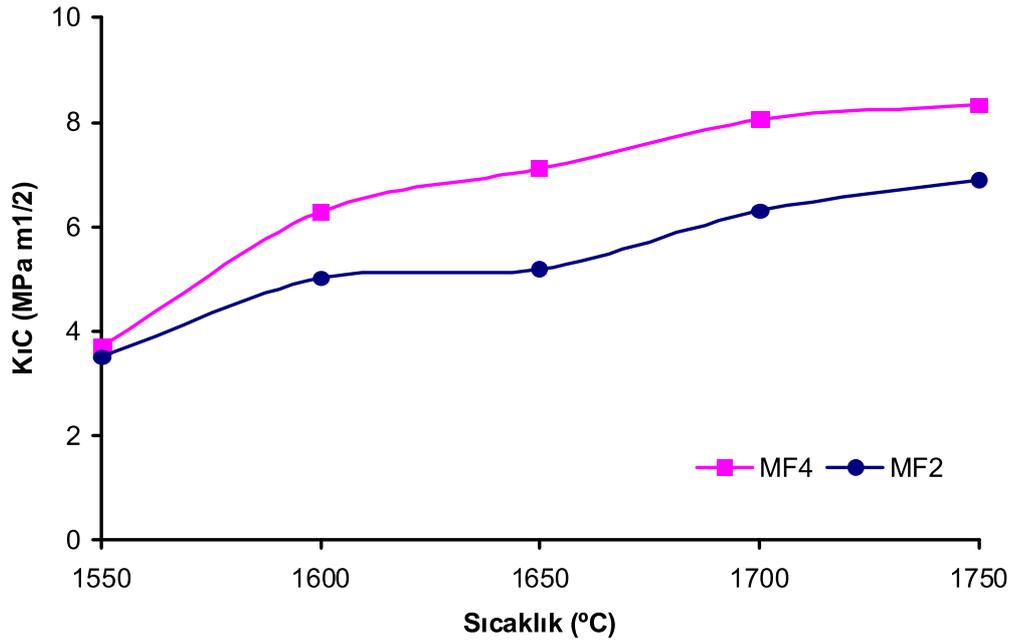
Şekil 10. 140. Farklı oksit katkı oranlarına sahip M1 ve M3 numunelerinin 90dk süreyle sinterleme sonucu sıcaklığın fonksiyonu olarak sertlik değerlerinin değişimi



Şekil 10. 141. Farklı oksit + florür katkı oranlarına sahip MF2 ve MF4 numunelerinin 90dk süreyle sinterleme sonucu sıcaklığın fonksiyonu olarak sertlik değerlerinin değişimi



Şekil 10. 142. Farklı oksit katkı oranlarına sahip M1 ve M3 numunelerinin 90dk süreyle sinterleme sonucu sıcaklığın fonksiyonu olarak kırılma tokluğu değerlerinin değişimi



Şekil 10. 143. Farklı oksit + florür katkı oranlarına sahip MF1 ve MF3 numunelerinin 90dk süreyle sinterleme sonucu sıcaklığın fonksiyonu olarak kırılma tokluğu değerlerinin değişimi

10.6. Dört Nokta Eğme Deneyi Sonuçları

Seramiklerde mekanik özelliklerin belirlenmesinde önemli testlerden birisi de eğme mukavemetinin belirlendiği eğme testidir. Yüksek kırılma tokluğu ve sertlik değerleri elde edilen kompozisyonlar deneysel çalışmalar kısmında ayrıntısıyla anlatıldığı üzere hazırlanan deney çubukları eğme testine tabi tutulmuştur. Eğme testi için her bir numuneden üçer adet üretilerek ortalama sonuçlar Tablo 10.50-10.65'e kadar verilmiştir. Sonuçların daha net anlaşılabilmesi için dört nokta eğme mukavemeti, relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması Şekil 10.144-10.159'da verilmiştir.

Tablo 10. 50. M1, MF2, kompozisyonlarının 1600°C'de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti, relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri

1600°C	0dk			30dk			60dk		
	Kodu	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)
M1	200	5	60	310	9	94,1	318	14	95,1
MF2	200	5	60	321	12	95,5	344	16	97,1

Tablo 10. 51. M3, MF4 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti, relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri

1600°C	0dk			30dk			60dk		
Kodu	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)
M3	200	5	60	318	12	94,5	330	18	95,9
MF4	200	5	60	340	13	96,7	355	22	98,3

Tablo 10. 52. M1, MF2, kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti,relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri

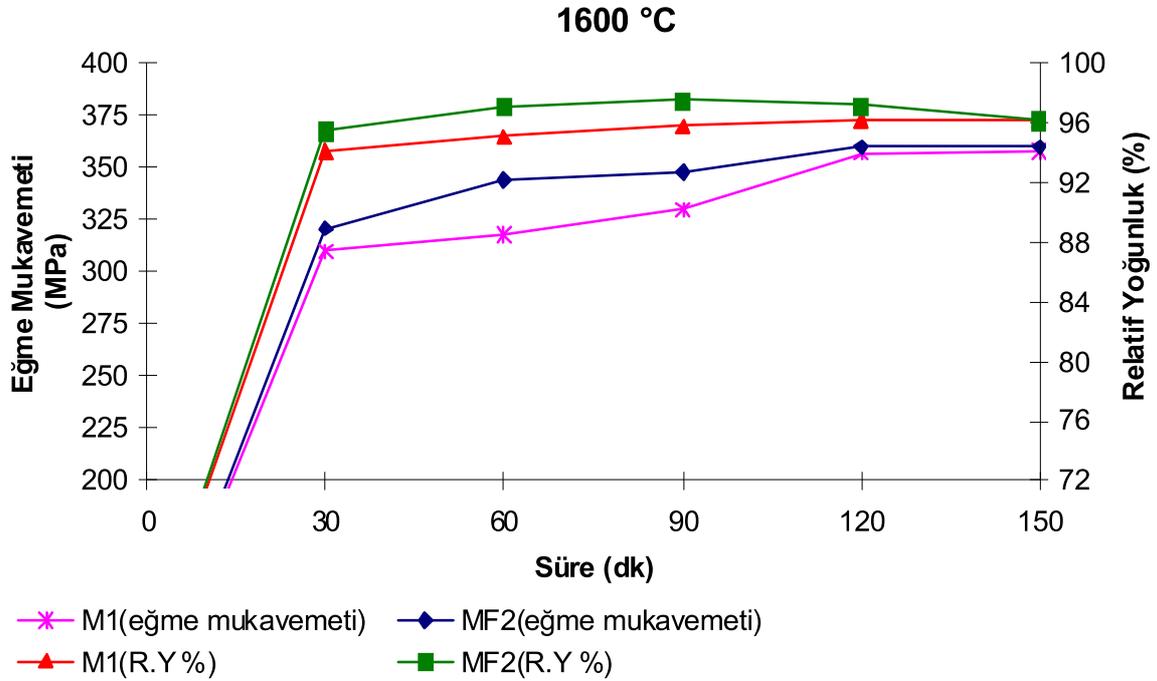
1600°C	90dk			120dk			150dk		
Kodu	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)
M1	330	20	95,8	357	24	96,2	358	26	96,2
MF2	348	23	97,5	360	26,5	97,2	360	29	96,2

Tablo 10. 53. M3, MF4 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti,relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri

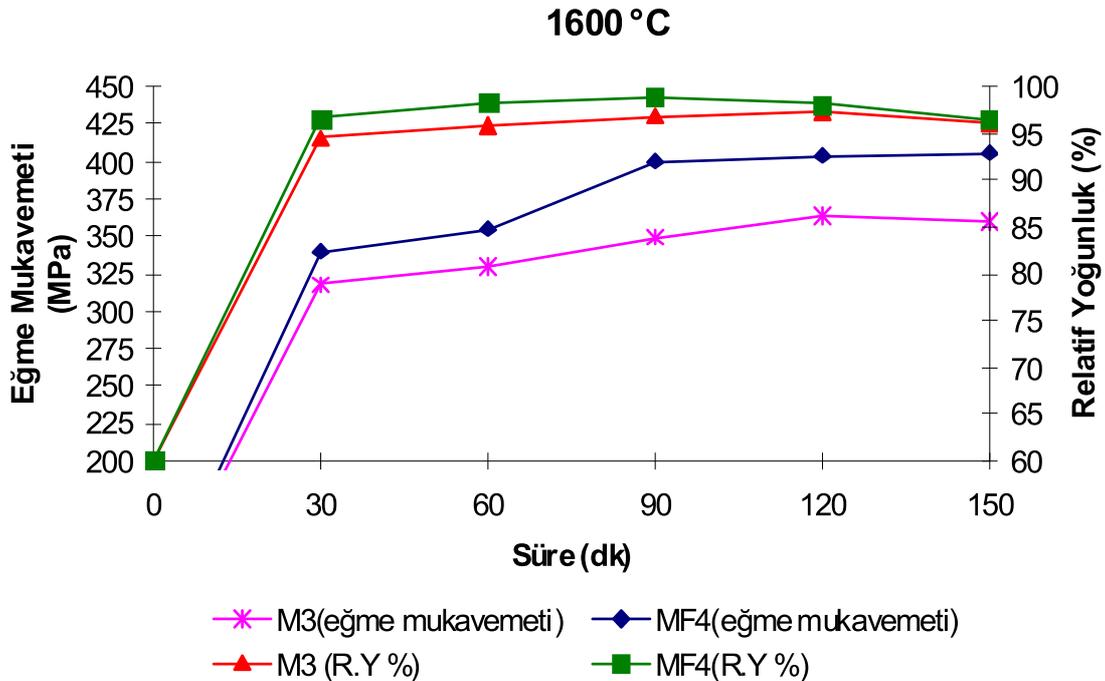
1600°C	90dk			120dk			150dk		
Kodu	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)
M3	349	23	96,8	364	25	97,4	360	26	96,0
MF4	420	27,4	99,0	389	31,3	98,1	367	32	96,5

1600 °C de yapılan sinterleme çalışmaları sonucu M1 kompozisyonunun en iyi eğme mukavemeti değeri, 150 dk süreyle sinterlenmesi sonucu 358 MPa olarak ölçülmüştür. M1 kompozisyonunun florür katkısıyla modifiye edilmesiyle oluşturulan MF2 kompozisyonunda ise en yüksek eğme mukavemeti değeri 120-150 dk sinterleme sonucu 360 MPa olarak ölçülmüştür. Yine burada daha yüksek katkı oranına sahip M3 ve eş değerliğindeki florür katkılı MF4 kompozisyonları görülmektedir. Bu kompozisyonlarda da M3 için en yüksek eğme mukavemeti 1600° C de 120 dk süreyle sinterleme sonucu 364 MPa olarak kaydedilmiş eş değerliğindeki MF4 kompozisyonunda ise 90 dk süre sonunda 420 MPa olarak gerçekleşmiştir. Tablo 10.50-10.53’te de görüldüğü gibi florür katkılı kompozisyonların oksit katkılı kompozisyonlardan teorik yoğunluk olarak daha yoğun olduğu aynı zamanda % β

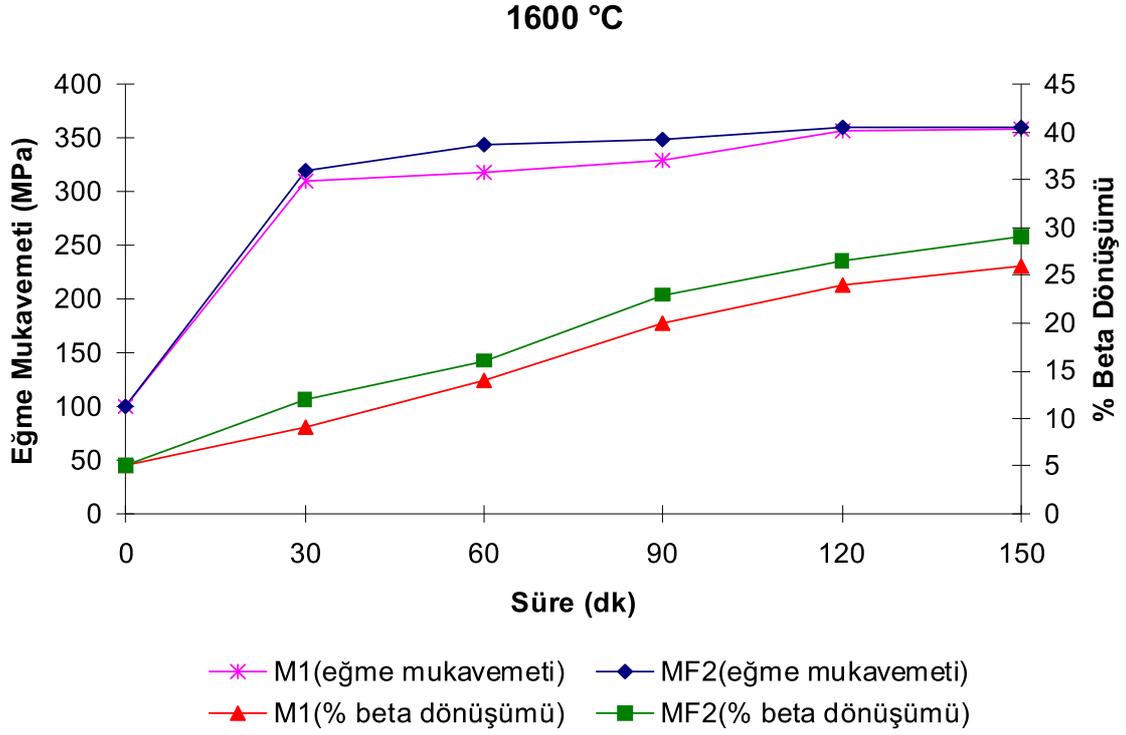
dönüşümlerinin de yüksek olduğu ve bunun sonucu olarak eğme mukavemeti değerlerinin florür katkıli kompozisyonlarda daha yüksek değerler verdiği görülmektedir.



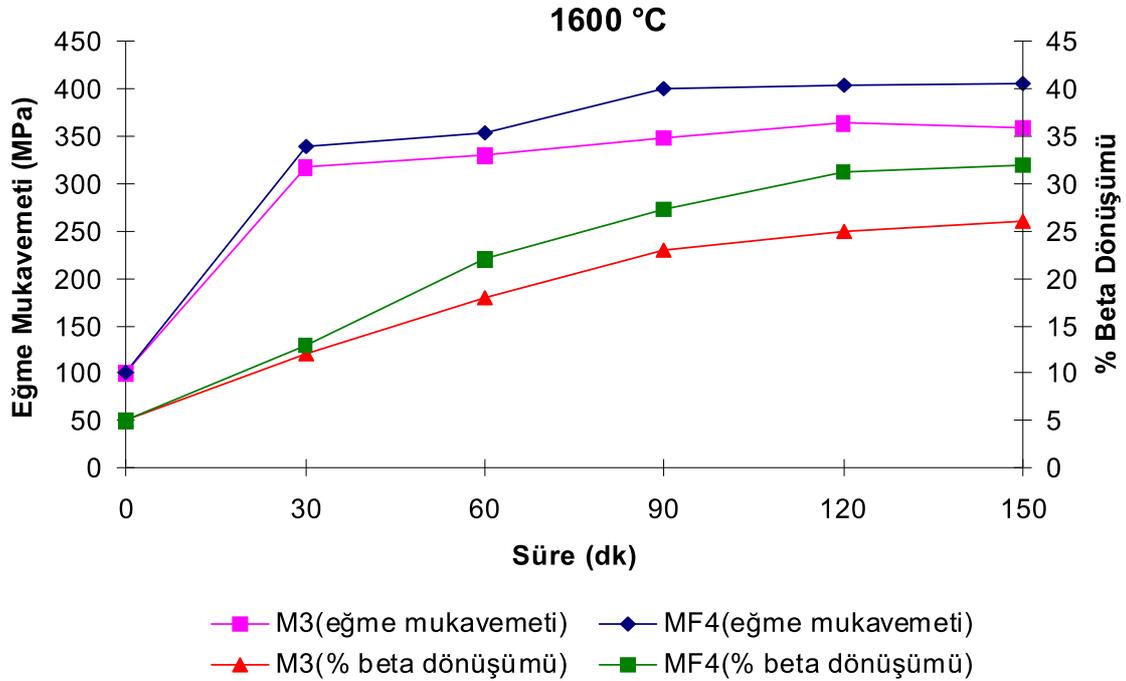
Şekil 10. 144. M1, MF2, kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve relatif yoğunluk değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması



Şekil 10. 145. M3, MF4, kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve relatif yoğunluk değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması



Şekil 10. 146. M1, MF2, kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve % β dönüşümü değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması



Şekil 10. 147. M3, MF4, kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve % β dönüşümü değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması

M1, MF2, M3, MF4 kompozisyonlarının 1650 °C de yapılan sinterleme çalışmaları, 1600 °C de yapılan sinterleme çalışmalarına göre yoğunluk, % β dönüşümü ve bunlara paralel olarak eğme mukavemetlerinde ciddi bir artışa sebep olmuştur. 1650 °C’de kompozisyonların relatif yoğunluk değerleri ve % β dönüşümleri de artmaktadır.

Tablo 10. 54. M1, MF2, kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti,relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri

1650°C	0dk			30dk			60dk		
Kodu	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)
M1	200	5	60	440	25	93,6	480	35	95,2
MF2	200	5	60	520	29,2	96,7	540	38	96,7

Tablo 10. 55. M3, MF4 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti,relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri

1650°C	0dk			30dk			60dk		
Kodu	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)
M3	200	5	60	486	28	95,8	543	41	97,1
MF4	200	5	60	525	30	96,8	556	45	98

1650 °C’de yapılan sinterleme çalışmaları sonucu M1 kompozisyonunun en iyi eğme mukavemeti değerinin 150 dk süreyle sinterlenmesi sonucu 576 MPa olarak ölçülmüştür. M1 kompozisyonunun florür katkısıyla modifiye edilmesiyle oluşturulan MF2 kompozisyonunda ise en yüksek eğme mukavemeti değeri 150 dk sinterleme sonucu 600 MPa olarak elde edilmiştir. Yine burada daha yüksek katkı oranına sahip M3 ve eş değerliğindeki florür katkılı MF4 kompozisyonları görülmektedir. Bu kompozisyonlarda da M3 için en yüksek eğme mukavemeti 1650 °C’de 120 dk süreyle sinterleme sonucu 582 MPa olarak kaydedilmiş eş değerliğindeki MF4 kompozisyonunda ise 120 dk süre sonunda 595 MPa olarak gerçekleşmiştir. Tablo 10.54-10.57 de de görüldüğü gibi florür katkılı kompozisyonların oksit katkılı kompozisyonlardan teorik yoğunluk olarak daha yoğun olduğu aynı zamanda % β dönüşümlerinin de yüksek olduğu ve bunun sonucu olarak eğme mukavemeti değerlerinin florür katkılı kompozisyonlarda daha yüksek değerler verdiği görülmektedir. Florür ilavesi

yapıdaki aspekt oranını arttırarak fibersi tane yapı oluşumunu destekleyerek genel olarak sistemde α -Si₃N₄'dan β -SiAlON 'a dönüşümü sağladığı düşünülmektedir.

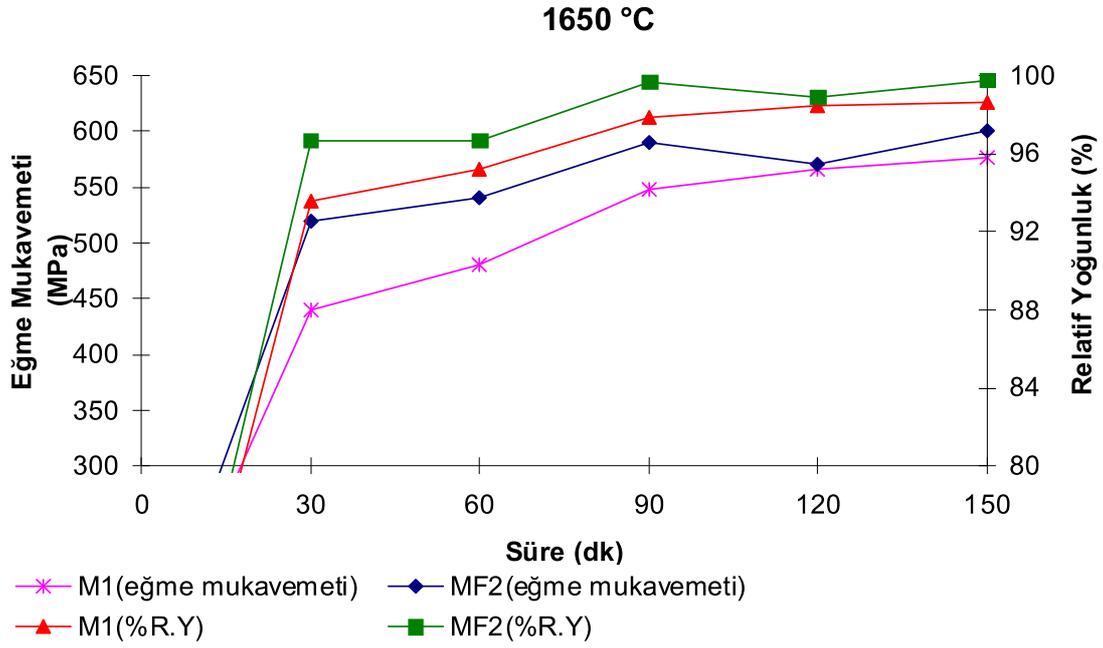
Tablo 10. 56. M1, MF2, kompozisyonlarının 1650°C'de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti,relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri

1650°C	90dk			120dk			150dk		
Kodu	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)
M1	548	42	97,9	567	45	98,5	576	48	98,6
MF2	590	47,1	99,7	571	52,6	98,9	600	55,1	99,8

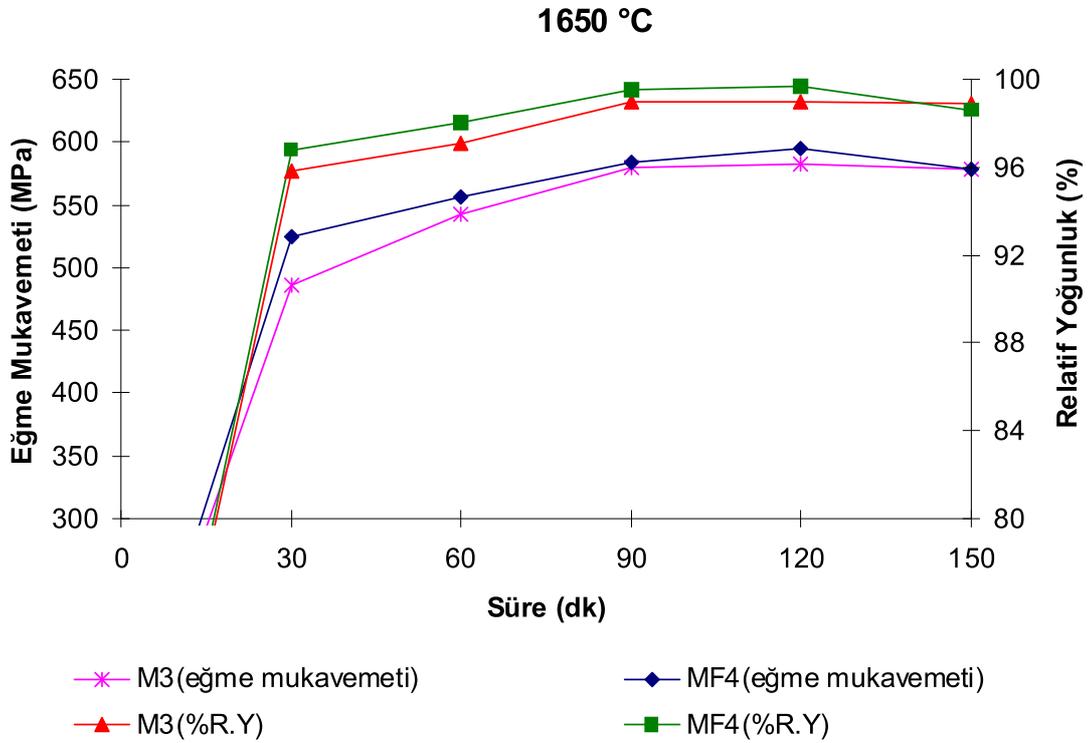
Tablo 10. 57. M3, MF4 kompozisyonlarının 1650°C'de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti,relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri

1650°C	90dk			120dk			150dk		
Kodu	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)
M3	580	47,4	99,0	582	49	99,0	579	56	98,9
MF4	584	52	99,5	595	54,5	99,7	578	59	98,6

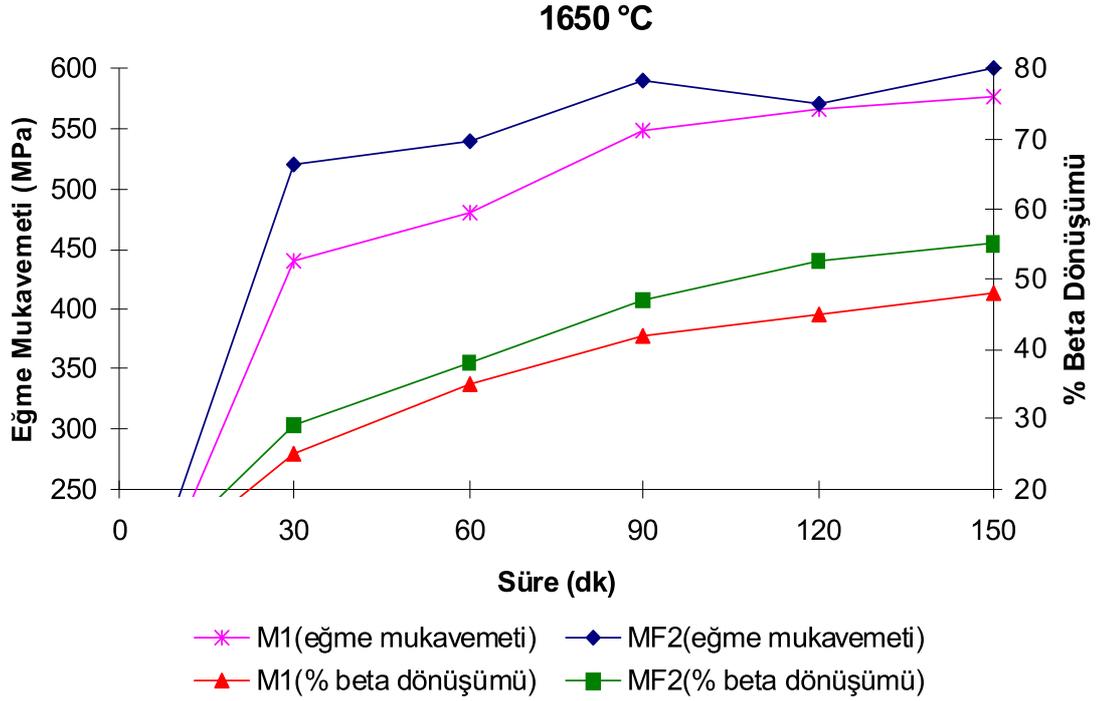
Florür katkı sistemiyle sinterlenen numunelerin eğme mukavemetlerinin, oksit katkı sistemiyle sinterlenen numunelere göre daha yüksek olmasının temel sebebi florür katkısının aspekt oranını arttırıcı yönde tane morfolojisini desteklemesi sebebiyle ve daha homojen sıvı faz dağılımının getirdiği daha homojen bir çekirdekleşme ve tane oluşumu sebebiyle daha homojen tane boyut dağılımı ve ince taneli yapı vererek eğme mukavemetini yükselttiği düşünülmektedir. Bu konuda ayrıntılı çalışma florür katkısının ve katkı kompozisyonunun etkisi gelecek rapor döneminde incelenecektir.



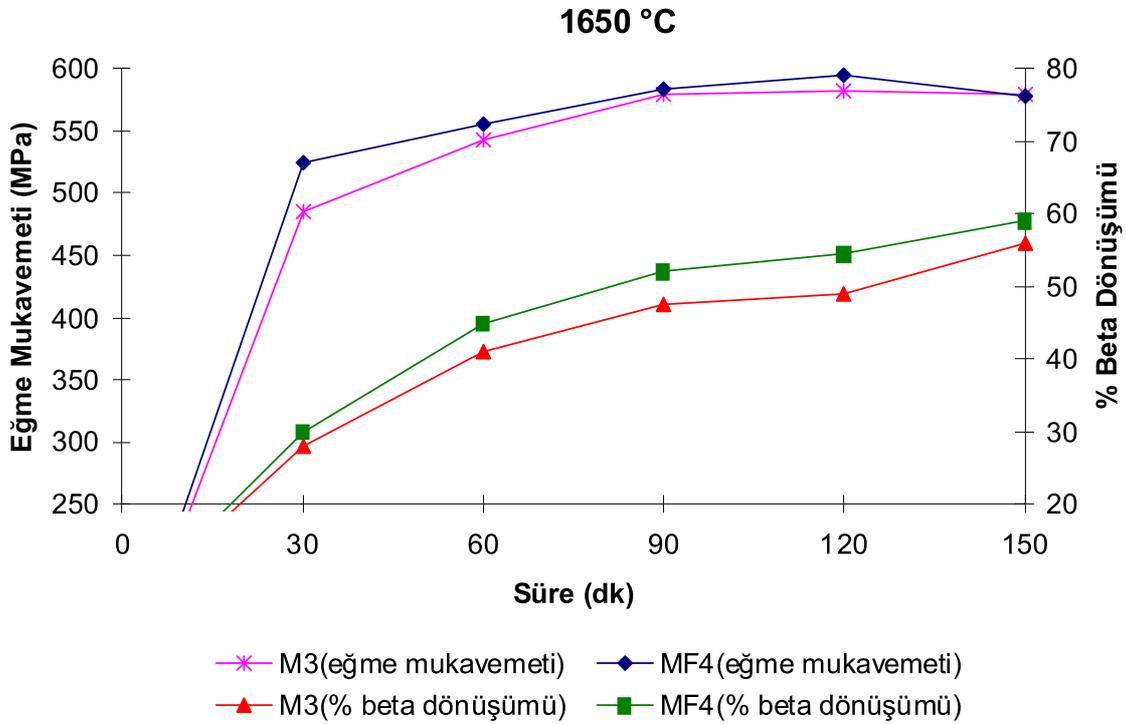
Şekil 10. 148. M1, MF2, kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve relatif yoğunluk değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması



Şekil 10. 149. M3, MF4, kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve relatif yoğunluk değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması



Şekil 10. 150. M1, MF2, kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve % β dönüşümü değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması



Şekil 10. 151. M3, MF4, kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve % β dönüşümü değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması

1700 °C de yapılan sinterleme çalışmalarında 90 dk ve üzerindeki sürelerde %100 oranında bir relatif yoğunluk elde edilmiş aynı zamanda % β dönüşüm oranlarında da % 50'nin üzerinde bir dönüşüm gözlenmiştir. Bunun sonucu olarak tüm kompozisyonların eğme mukavemeti değerleri artış göstermiştir. Aynı zamanda sinterleme sıcaklığın artmasıyla 1600-1650 °C de yapılan sinterleme çalışmalarına göre eğme mukavemetlerinde ciddi bir artış gözlenmiştir.

Tablo 10. 58. M1, MF2 kompozisyonlarının 1700°C'de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti,relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri

1700°C	0dk			30dk			60dk		
Kodu	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)
M1	200	5	60	725	32	99,7	740	48	100
MF2	200	5	60	720	36,6	98,8	730	51	99,7

Tablo 10. 59. M3, MF4 kompozisyonlarının 1700°C'de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti,relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri

1700°C	0dk			30dk			60dk		
Kodu	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)
M3	200	5	60	721	37	98,8	728	50	99,7
MF4	200	5	60	690	40	96,0	700	54	97,2

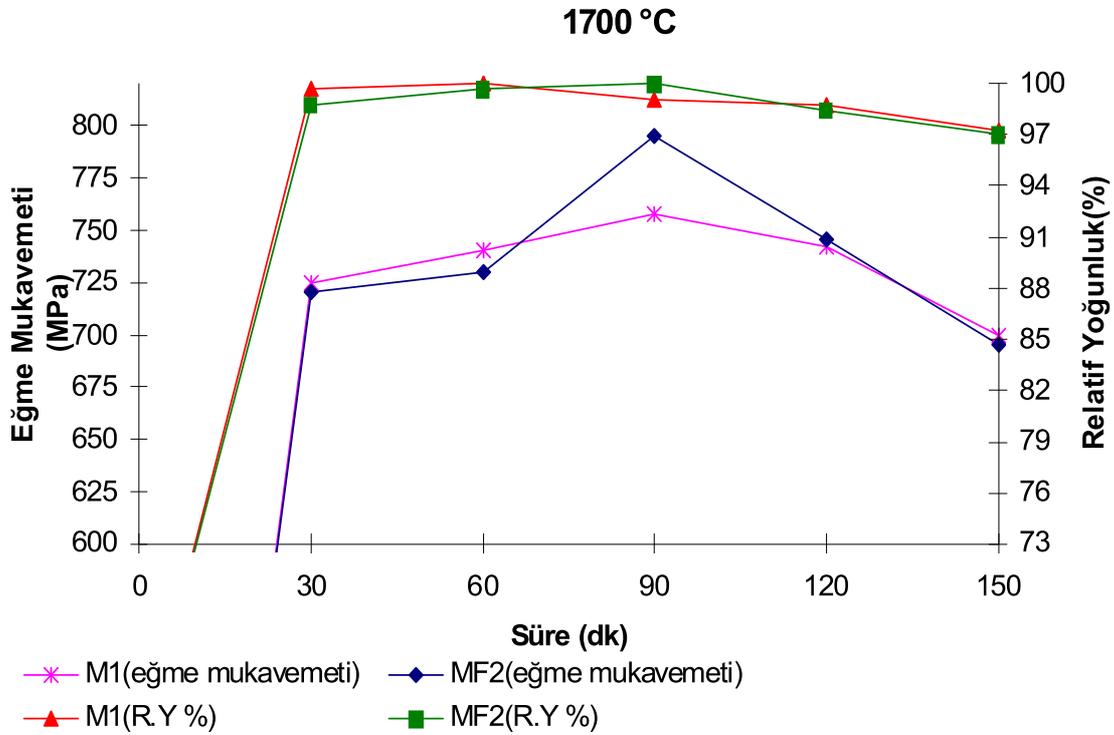
Tablo 10. 60. M1, MF2, kompozisyonlarının 1700°C'de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti,relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri

1700°C	90dk			120dk			150dk		
Kodu	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)
M1	758	52,3	99,1	742	56	98,8	700	58,5	97,3
MF2	795	57,5	100	746	61,7	98,5	695	67	97,0

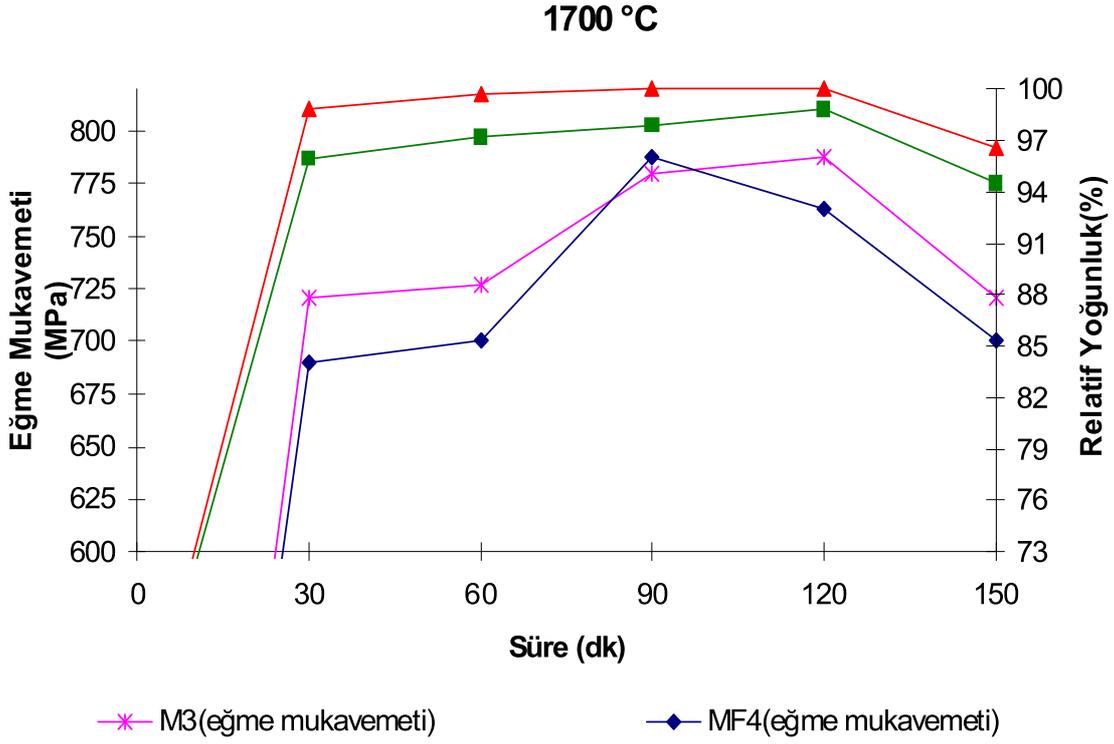
Tablo 10. 61. M3, MF4 kompozisyonlarının 1700°C'de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti,relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri

1700°C	90dk			120dk			150dk		
Kodu	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)
M3	780	60	100	788	63	100	721	65	96,6
MF4	788	66,3	97,9	763	70,5	98,8	700	72,9	94,5

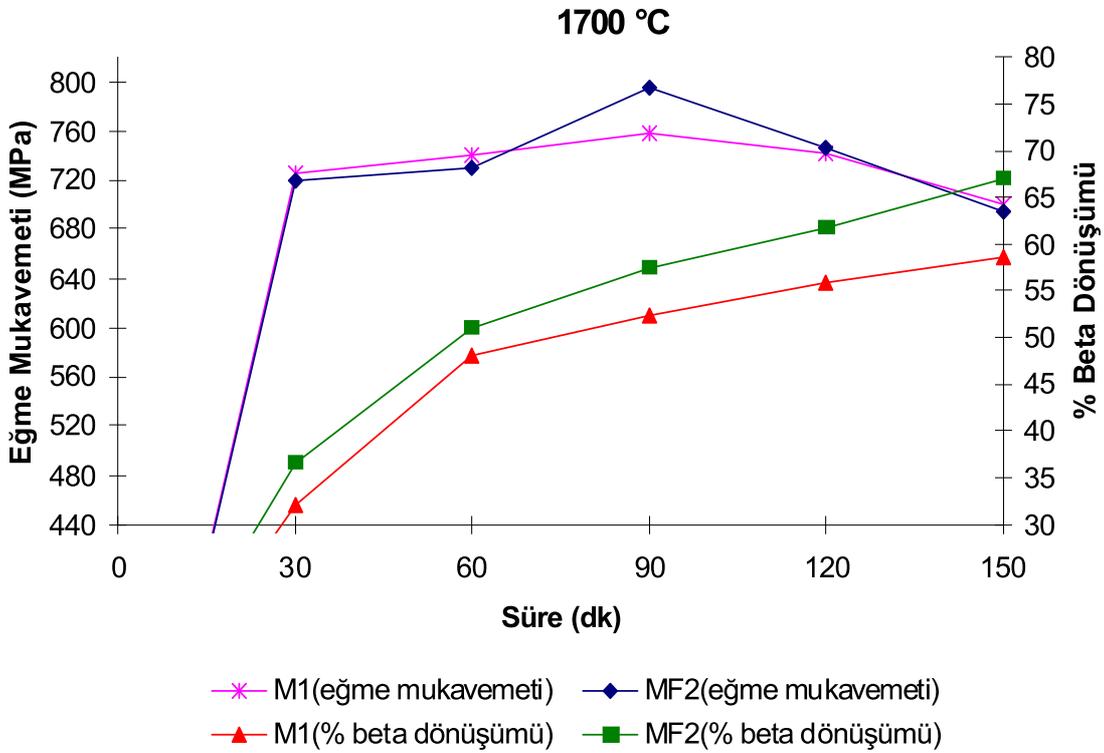
1700 °C de yapılan sinterleme çalışmaları sonucu M1 kompozisyonunun en iyi eğme mukavemeti değerinin 90 dk süreyle sinterlenmesi sonucu 758 MPa olarak ölçülmüştür. M1 kompozisyonunun florür katkısıyla modifiye edilmesiyle oluşturulan MF2 kompozisyonunda ise en yüksek eğme mukavemeti değeri 90 dk sinterleme sonucu 795 MPa olarak elde edilmiş olup aynı zamanda en yüksek eğme mukavemeti değerine bu sıcaklık ve sürede ulaşılmıştır. Yine burada daha yüksek katkı oranına sahip M3 ve eş değerliğindeki florür katkılı MF4 kompozisyonları görülmektedir. Bu kompozisyonlarda da M3 için en yüksek eğme mukavemeti 1650° C de 120 dk süreyle sinterleme sonucu 788 MPa olarak kaydedilmiş eş değerliğindeki MF4 kompozisyonunda ise 90 dk süre sonunda 788 MPa olarak gerçekleşmiştir. Yüksek sıcaklığın etkisiyle yapıdan uçan florür, relatif yoğunluğu olumsuz yönde etkilediği için 90 dk sonrası sinterleme sürelerinde eğme mukavemetinde düşüş olmuştur. Tablo 10.58-10.61’de de görüldüğü gibi florür katkılı kompozisyonların oksit katkılı kompozisyonlardan teorik yoğunluk olarak daha yoğun olduğu aynı zamanda %β dönüşümlerinin de yüksek olduğu ve bunun sonucu olarak eğme mukavemeti değerlerinin florür katkılı kompozisyonlarda daha yüksek değerler verdiği görülmektedir.



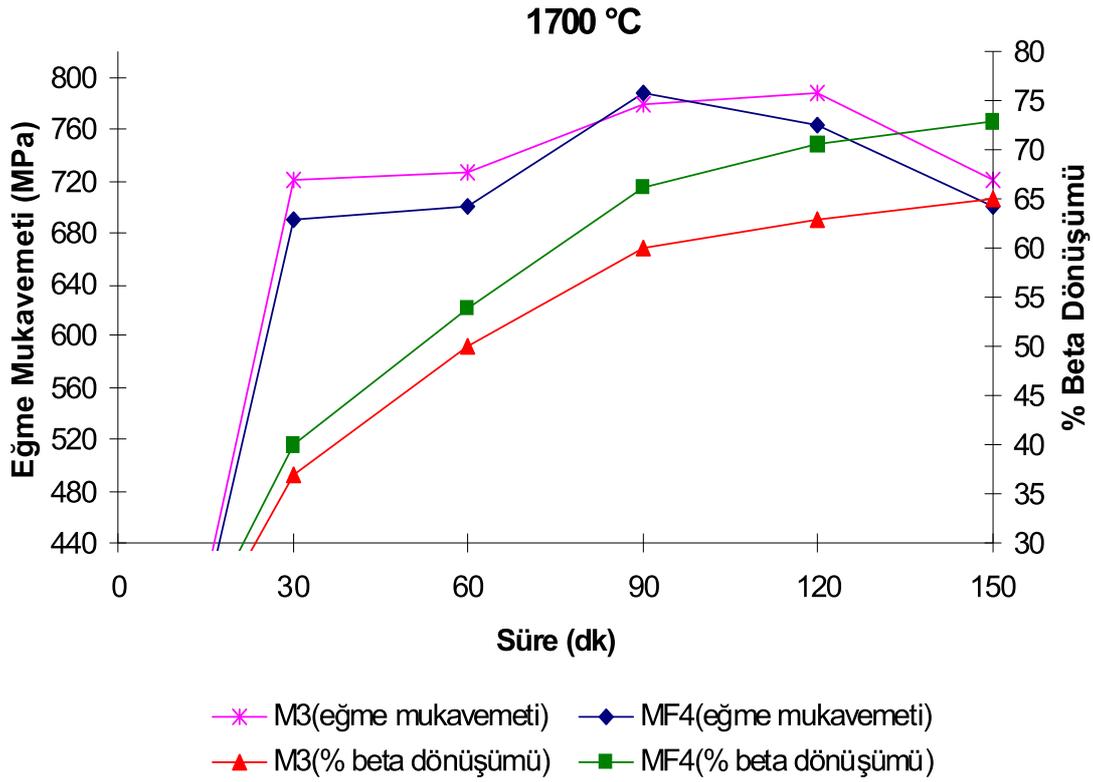
Şekil 10. 152. M1, MF2, kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve relatif yoğunluk değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması



Şekil 10. 153. M3, MF4, kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve relatif yoğunluk değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması



Şekil 10. 154. M1, MF2, kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve % β dönüşümü değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması



Şekil 10. 155. M3, MF4, kompozisyonlarının 1700°C'de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve % β dönüşümü değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması

1750 °C de yapılan sinterleme çalışmalarına bakıldığında % β dönüşüm oranlarında %100 oranında bir dönüşüm elde edilmiş ancak relatif yoğunluk değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Bu düşüşün nedeni kullanılan katkı maddelerinin yüksek sıcaklık etkisiyle yapıdan uçarak yoğunlaşma için gerekli olan sıvı fazı oluşturamamasından kaynaklanmaktadır. Sinterleme çalışmaları yapılan bu kompozisyonların eğme mukavemetlerine baktığımızda, en iyi sonucun 1750 °C de kısa sürelerde yapılan sinterleme çalışması sonucu elde edildiği, uzun sürelerde ise relatif yoğunluğun düşmesiyle birlikte buna paralel olarak eğme mukavemetlerinde de düşüş olduğu gözlenmiştir.

Tablo 10. 62. M1, MF2, kompozisyonlarının 1750°C'de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti, relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri

1750°C	0dk			30dk			60dk		
Kodu	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)
M1	200	5	60	780	72	99,1	764	79	98,2
MF2	200	5	60	785	74	98,8	748	82	96,6

Tablo 10. 63. M3, MF4 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti, relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri

1750°C	0dk			30dk			60dk		
Kodu	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)
M3	200	5	60	768	80	99,4	761	85	97,5
MF4	200	5	60	795	83	97,5	730	90	96,6

Tablo 10. 64. M1, MF2, kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti, relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri

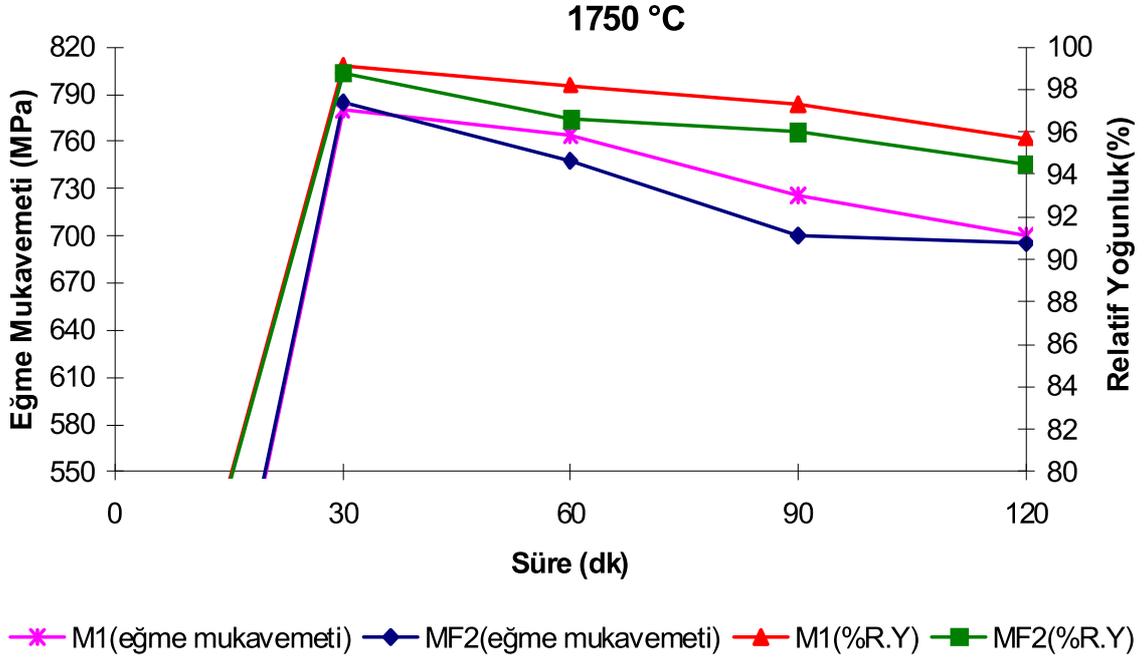
1750°C	90dk			120dk		
Kodu	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)
M1	726	97	97,3	700	100	95,7
MF2	710	100	96,0	695	100	94,5

Tablo 10. 65. M3, MF4 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti, relatif yoğunluk ve % β dönüşümü değerleri

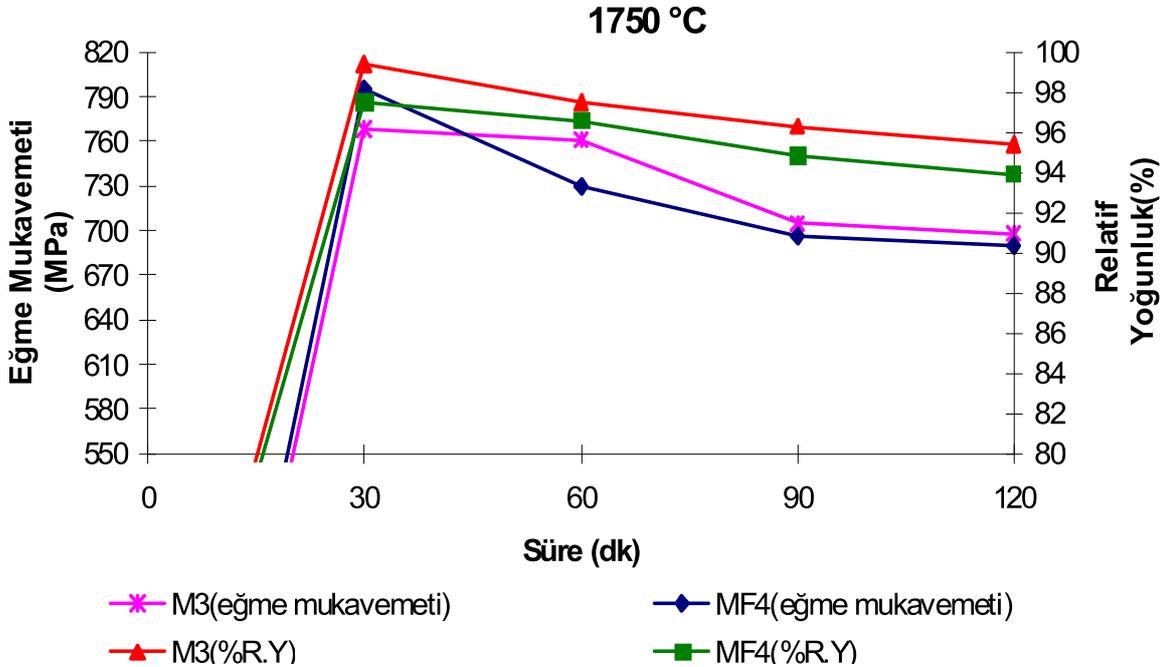
1750°C	90dk			120dk		
Kodu	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)	$\sigma_{f,m}$ (MPa)	% β / ($\alpha+\beta$)	R.Y. (%)
M3	705	100	96,3	698	100	95,4
MF4	696	100	94,8	690	100	93,9

1750 °C de yapılan sinterleme çalışmaları sonucu M1 kompozisyonunun en iyi eğme mukavemeti değerinin 30 dk süreyle sinterlenmesi sonucu 780 MPa olarak ölçülmüştür. M1 kompozisyonunun florür katkısıyla modifiye edilmesiyle oluşturulan MF2 kompozisyonunda ise en yüksek eğme mukavemeti değeri 30 dk sinterleme sonucu 785 MPa olarak elde edilmiş olup aynı zamanda en yüksek eğme mukavemeti değerine bu sıcaklık ve sürede ulaşılmıştır. Yine burada daha yüksek katkı oranına sahip M3 ve eş değerliğindeki florür katkılı MF4 kompozisyonları görülmektedir. Bu kompozisyonlarda da M3 için en yüksek eğme mukavemeti 1750° C de 30 dk süreyle sinterleme sonucu 768 MPa olarak kaydedilmiş eş değerliğindeki MF4 kompozisyonunda ise 30 dk süre sonunda 795 MPa olarak gerçekleşmiştir. Yüksek sıcaklığın etkisiyle yapıdan uçan florür, relatif yoğunluğu olumsuz yönde etkilediği için 30 dk sonrası sinterleme sürelerinde eğme mukavemetinde düşüş olmuştur. Tablo 10.62-10.65’ te de görüldüğü gibi yüksek sıcaklıklar da ve özellikle uzun sürelerde florür katkılı kompozisyonların oksit katkılı kompozisyonlardan relatif yoğunluk olarak daha düşük olduğu bunun nedeninin de florür katkılı kompozisyonlar da Mg’un yanı

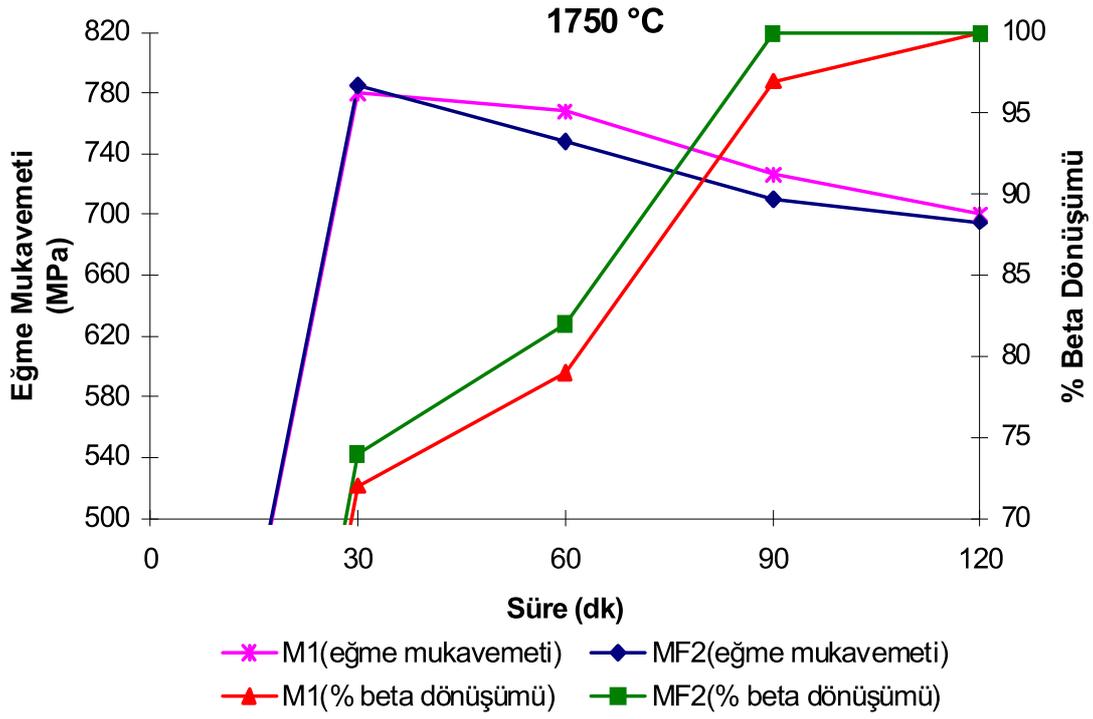
sıra yapıda serbest halde bulunan veya SiF_4 bileşiği oluşturan bir miktar flor kaybının da olmasıdır.



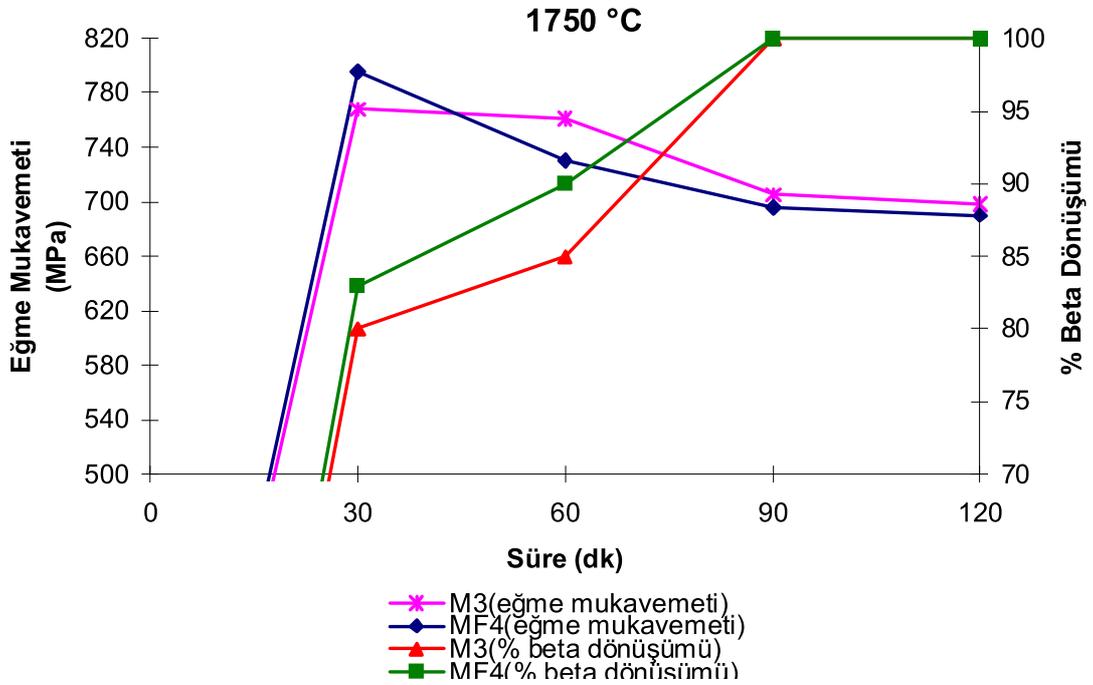
Şekil 10. 156. M1, MF2, kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve relatif yoğunluk değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması



Şekil 10. 157. M3, MF4, kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve relatif yoğunluk değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması



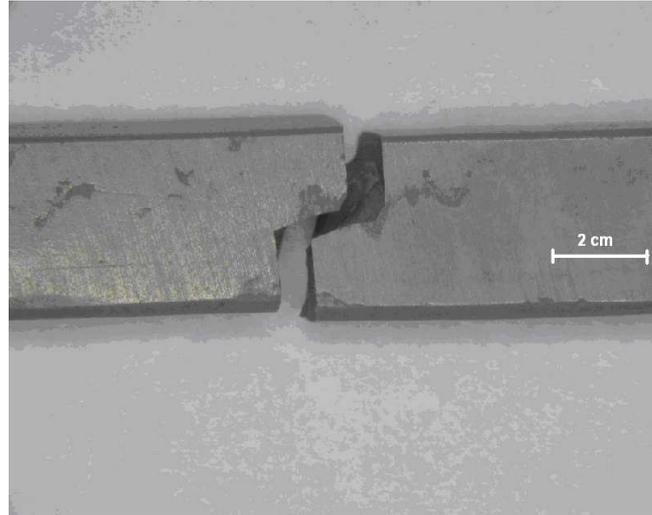
Şekil 10. 158. M1, MF2, kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve % β dönüşümü değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması



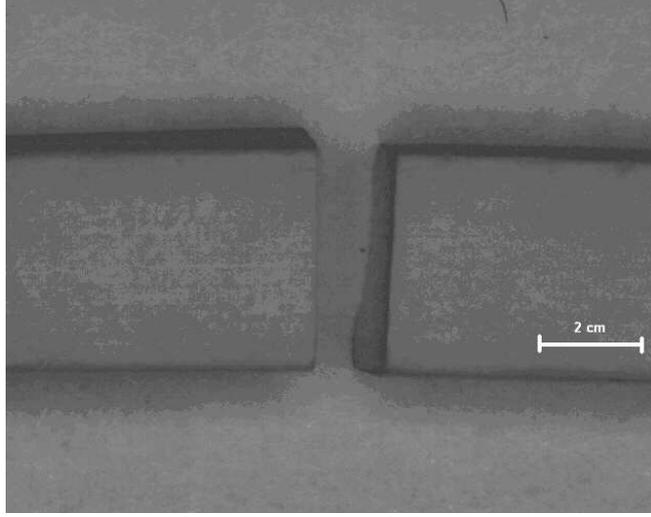
Şekil 10. 159. M3, MF4, kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen dört nokta eğme mukavemeti ve % β dönüşümü değerlerinin grafiksel gösterimle karşılaştırılması

10.7. Eğme Testi Sonucunun Kırılma Davranışı Makro İncelenmesi

Oda sıcaklığında yapılan 4 nokta eğme testinde numuneler uygulanan yük altında gösterdiği davranış aynı zamanda malzemenin gevrek veya tokluk davranışı hakkında bilgi verebilir. Basıncısız sinterleme yöntemiyle üretilen numunelerin eğme test sonuçlarında da görüldüğü üzere literatüre göre nispeten iyi veya yüksek sayılabilecek değerler vermiştir (≈ 750 MPa). Numunelerin kırılma şekline bakıldığında da gevrek malzemelerde görülen çatlak türünde olduğu gibi düz bir şekilde ilerleyerek numunenin hızla hasara uğramasını sağlayan bir kırılma davranışı yerine çatlağın sürekli yön değiştirmesiyle veya diğer toklaştırma mekanizmaları olan çatlak köprüleme vb. şekilde çatlağın ilerlemesinin gecikmesi şeklinde kırılma davranışı göstererek düz kırılma yerine kırılma yüzeyinde bir çok kademe görülmüştür. Elde edilen iyi eğme mukavemeti ve kırılma tokluğu değerleri bu kırılma davranışını desteklemektedir. Üretilen numunelerde çatlağın ilerlemesini engelleyen temel mekanizma tabii ki oluşan yüksek aspekt oranlı, fibersi β taneleridir. Şekil 10.160 a ve Şekil 10.161 a'da yüksek miktarda β tanesi içeren yapının kademeli kırılma davranışı ve kırık yüzey resmi görülürken Şekil 10.160b ve Şekil 10.161b'de düşük oranda β tanesi içeren düşük kırılma tokluğuna sahip numunenin çatlak ilerleme davranışının makro incelenmesi görülmektedir. "a" resimlerinde kademeli kırılma görülürken "b" resimlerinde ise düz ve gevrek kırılma farkı belirgin şekilde görülmektedir.

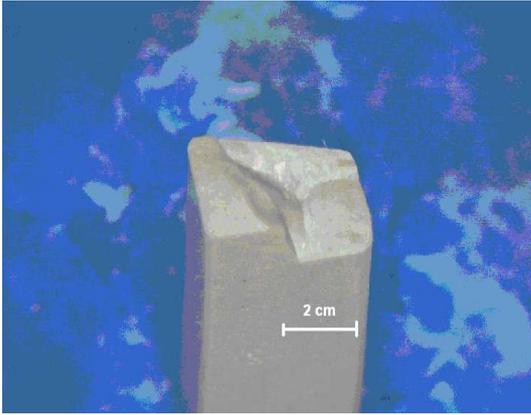


a)

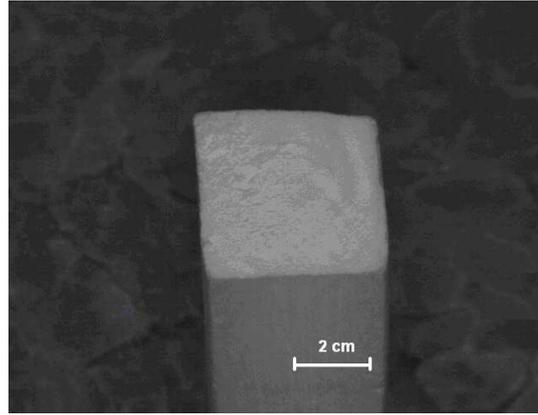


b)

Şekil 10. 160. a) Yüksek β dönüşüm oranına sahip ($>90\%$) b) düşük dönüşüm oranına sahip ($<30\%$) üretilen numunelerin kırılma davranışına örnek



a)



b)

Şekil 10. 161. (a) şekil 11 a) numunesinin kırık yüzey resmi (b) şekil 11 b) numunesinin kırık yüzey resmi

11. DÜŞÜK KATKI ORANLI SİNERLEME ÇALIŞMALARI

11.1. Toz Yatağı Kompozisyonu Belirleme Çalışmaları

Çalışmanın bu kısmında Si_3N_4 toz kompozisyonlarının sinterlenmesinde genel olarak karşılaşılan en önemli problemlerden biri olan yüksek sıcaklıklarda ($<1500^\circ\text{C}$) ve özellikle uzun sürelerde uçucu katkı maddelerinin, yüksek sıcaklıklarda temel bileşen olan Si_3N_4 bileşiğinin 1750°C üzerinde ise $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow 3\text{Si} + 2\text{N}_2 \uparrow$ denklemine göre ayrışması ile Si ve N_2 kaybıdır (Tatlı, 2007b), (Demir, 2005), (Lee, 2002) (Giachello, 1979).

Bu madde kayıplarını minimize ederek yoğunlaşmayı desteklemek için toz yatak kullanılması bir çözüm olarak yoğunluk düşüşünü sınırlandırabilmektedir (Lee, 2002).

(Tatlı, 2007b), (Demir, 2005), (Lee, 2002), (Giachello, 1979) yaptıkları çalışmalarda toz yatağında Si_3N_4 toz kompozisyonlarının sinterlenmesinde MgO'in verimliliğini ortaya koymuştur. Bu sebepten bu çalışmada MgO katkılı toz katkı kompozisyonları denenmiştir. Çalışılan kompozisyonların yoğunlaşma farklılıkları, yatakların paketleme şartları ve verimlilikleri, BN, Si_3N_4 ve MgO toz kompozisyonları kullanılarak inlenmiştir. Toz yatak malzemesinin numune ile etkileşimi ağırlık değişimi açısından etkileşimi incelenmiştir.

En iyi paketlemeyi sağlayacak olan toz yatak kompozisyonunu belirlemek için farklı bileşenler ve farklı oranlarda kullanılarak optimum oranlar belirlenmiştir. Bunun için seçilen kompozisyonlar mekanik olarak ball mill yöntemiyle karıştırılıp, kurutulup kalsine edilerek kullanıma hazır hale getirildi. Seçilen bir kompozisyonda hazırlanmış numune farklı kompozisyonlardaki toz yataklarında sinterlenme işlemine tabi tutulmuştur. Seçilen farklı kompozisyonları ve bu toz yataklarında 1600°C ve 1650°C sıcaklıklar olmak üzere iki farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen sinterleme işlemleri sonucunda elde edilen yoğunluk değerleri Tablo 11.1 ve 11.2'de verilmiştir.

Toz yatak olarak BN(%30), Si_3N_4 (%60) ve MgO(%10) toz karışımı kullanıldığında yüksek Si_3N_4 oranı sebebiyle yüksek yüzey silikası ve yüksek sinterleme katkısı (MgO) oranı sebebiyle yüksek miktarda sıvı faz oluşacak ve toz karışımı bir miktar sinterlenecektir. Fakat

yüksek miktarda sıvı faz istenenden daha fazla yoğunlaşmış bir toz yatak verecektir. Buda fırın ortamındaki ısının konveksiyon yoluyla iletiminde bir yalıtım etkisi yapmakta olup iç kısımlara ısının geçişini zorlaştıracaktır. Yapılan deneylerde de bu toz yatağın numuneyi gereğinden fazla sardığı ve neredeyse numune ile tek parça gibi olduğu görülmüştür. Numuneyi toz yataktan ayırmak oldukça zor bir hal almıştır. Bu sebeplerden ötürü elde edilen numune yoğunluğu da beklenenden düşük olmuştur.

Kompozisyon oranları %50BN %43Si₃N₄ + %7MgO olarak denendiğinde sinterleme sırasında numuneyi saran ve optimum değerlere yakın bir serbest yapı elde edildiği ve numunenin hafif bir şekilde zorlamayla kısmi sinterlenmiş toz yatak içerisinden çıktığı görülmüştür. Çünkü toz yatağının yapısı yeterince gevşek bir halde olması gerekir. Yarı kapalı bir sistem oluşturup malzemedeki kayıpları minimize edecek aynı zamanda ısının numuneye geçmesini de minimum seviyede engelleyecek bir yapıyı sağlayacak kompozisyon gereklidir. Bununla birlikte bu kompozisyon (%50BN + %45Si₃N₄ + 7MgO) sıcaklığın artmasıyla birlikte (>1650°C) %30BN + %60Si₃N₄ + %10MgO kompozisyonundaki dezavantajlara (toz yatağın fazla yoğunlaşması, numunenin çıkmasında zorluk gibi) benzer problemler görülmeye başlanmış ve sonuç olarak numune açısından beklenen özellikler (yüksek yoğunluklu, daha az poroziteli gibi) elde edilememiştir.

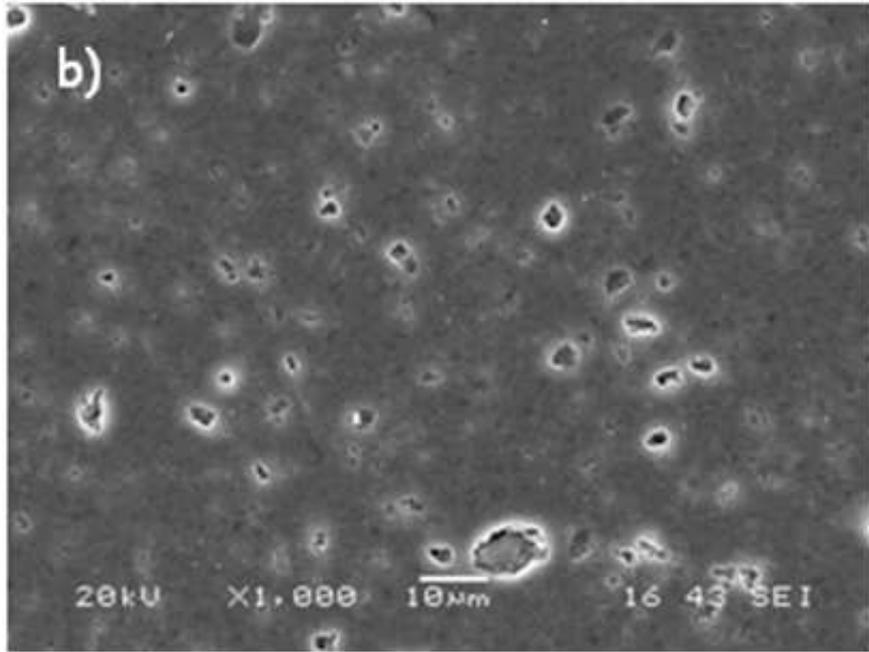
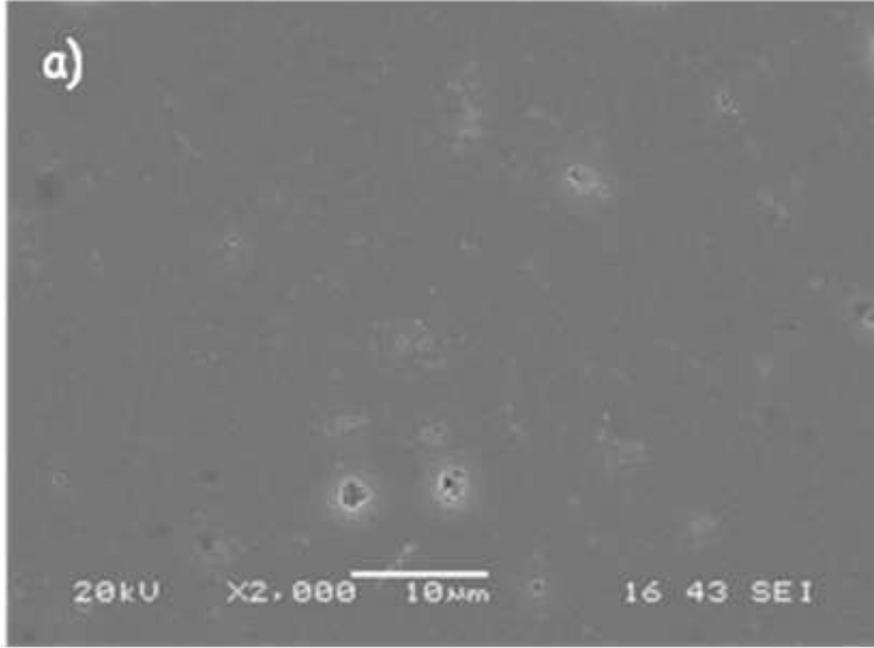
%50BN + %45Si₃N₄ + 5MgO toz yatak kompozisyonuyla yapılan deneylerde ise 1600°C'lere kadar olan düşük sıcaklıklarda %7MgO katkılı kompozisyonla neredeyse aynı sonuçlar verdiği görülmüştür. Toz yatak kompozisyonları belirleme çalışmalarında denenen kompozisyonlar arasında numunenin yoğunlaşması ve özellikleri açısından farklı sıcaklıklar için en iyi değerleri %50BN + %45Si₃N₄ + %5MgO karışımı vermiştir. Bu sebeplerden ötürü, genel olarak tüm sıcaklıklar için yüksek verimliliğe sahip olduğu belirlenen bu kompozisyon bundan sonra deneysel çalışmalarda silisyum nitrid bazlı seramikler için optimum toz yatak kompozisyonu olarak seçilmiştir. BN toz yatağı ve optimum toz yatak kompozisyonunda sinterleme sonucu elde edilen mikro yapılar Şekil 40'da verilmiştir.

Tablo 11. 1. Si₃N₄ + MgO katkılı toz kompaktının farklı toz yatak kompozisyonlarında 1600°C’de 60dk basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen yoğunluklar

Toz Yatağı Kompozisyonları	Yoğunluklar (g cm ⁻³)
%100BN	2,87
%50BN + %50 Si ₃ N ₄	2,85
%50BN %45 Si ₃ N ₄ + %5 MgO	3,03
%50BN %43 Si ₃ N ₄ + %7 MgO	3,05
%30BN %60 Si ₃ N ₄ + %10 MgO	3,00

Tablo 11. 2. Si₃N₄ + MgO katkılı toz kompaktının farklı toz yatak kompozisyonlarında 1650°C’de 60dk basınçsız sinterlemeyle elde edilen yoğunluklar

Toz Yatağı Kompozisyonları	Yoğunluklar (g cm ⁻³)
%100BN	2,96
%50BN %50 Si ₃ N ₄	2,98
%50BN %45 Si ₃ N ₄ + 5 MgO	3,045
%50BN %43 Si ₃ N ₄ +7 MgO	3,01
%30BN %60 Si ₃ N ₄ + 10 MgO	3,00



Şekil 11. 1. %5MgO + Si₃N₄ kompaktının 1700°C’de 60dk a) %50 BN %45 Si₃N₄ + %5 MgO paketleme tozu içinde b) sadece BN tozu içinde yapılan sinterleme sonucu elde edilen SEM resimleri

11.2. Düşük Katkılı Kompozisyonların Yoğunlaşma Davranışının İncelenmesi

Düşük katkı oranlarıyla $z=1$ β -SiAlON kompozisyonlarının 1600-1750°C aralığında sinterlenmesi sonucunda elde edilen bulk numunelerin yoğunlukları ölçülerek katkı kompozisyonlarının ve farklı katkı miktarlarının yoğunlaşma davranışlarına etkisi incelenmiştir.

A-B-D ve AF-BF-DF Kompozisyonlarının Yoğunlukları

- A : %96 β - SiAlON $z=1$ kompozisyonu +%3 Y_2O_3 +%1 MgO
AF : %96 β - SiAlON $z=1$ kompozisyonu +%3 Y_2O_3 + %(1=) 1,55 MgF_2
B : %97 β - SiAlON $z=1$ kompozisyonu +%2 Y_2O_3 +%1 MgO
BF : %97 β - SiAlON $z=1$ kompozisyonu +%2 Y_2O_3 + %(1=) 1,55 MgF_2
D : %97,5 β - SiAlON $z=1$ kompozisyonu +%2 Y_2O_3 +%0,5 MgO
DF : %97,5 β - SiAlON $z=1$ kompozisyonu +%2 Y_2O_3 + %(0,5=) 0,775 MgF_2

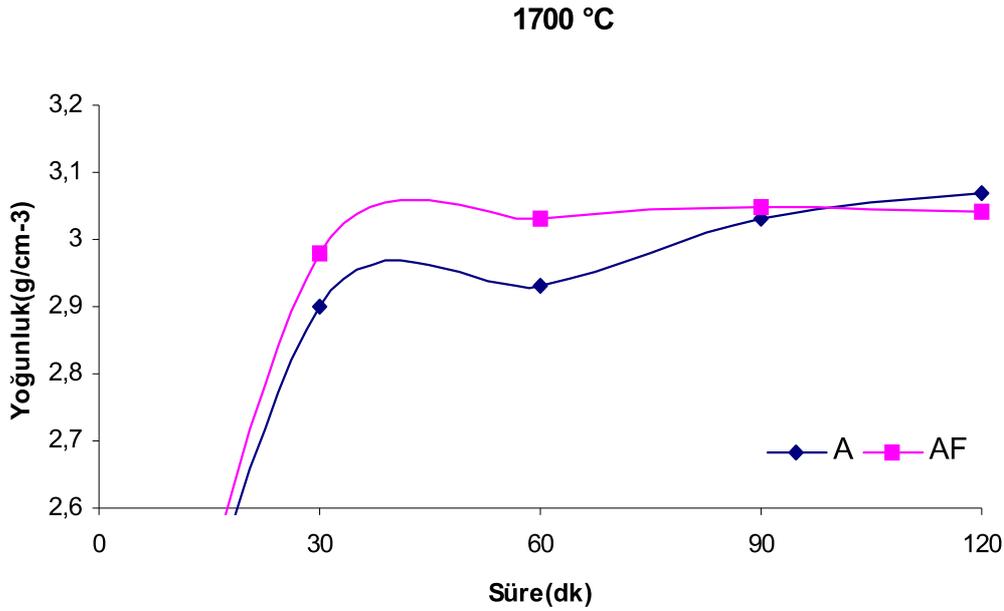
Şekil 11.2-11.4'te 1700°C'de düşük katkı oksit ve florür sistemlerindeki yoğunlaşma eğrileri üzerine etkisi görülmektedir. AF BF DF kompozisyonlarında 90dk'da en yüksek yoğunluğa teorik olarak %95,6 ile ulaşılmıştır. Bu sıcaklıkta da genel olarak florür katkı numuneler daha yüksek yoğunluk değerleri vermiştir. Bununla birlikte, tüm kompozisyonlar içinde içerikteki artan Mg ve florür miktarı aynı zamanda daha fazla Mg ve florür kaybı anlamına geldiğinden sinterleme süresiyle birlikte sistematik bir yoğunluk düşüş eğilimi ortaya çıkmıştır.

Tablo 11. 3. A, B, D, AF, BF, DF kompozisyonlarının 1700°C'de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

Kodu	1700°C		30dk		60dk	
	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)
A	1,9	60	2,90	90,6	2,93	91,6
AF	1,9	60	2,98	93,1	3,03	94,7
B	1,9	60	2,88	90,0	2,92	91,1
BF	1,9	60	2,95	92,2	3,02	94,4
D	1,9	60	2,84	88,8	2,90	90,6
DF	1,9	60	2,95	92,2	2,99	93,4

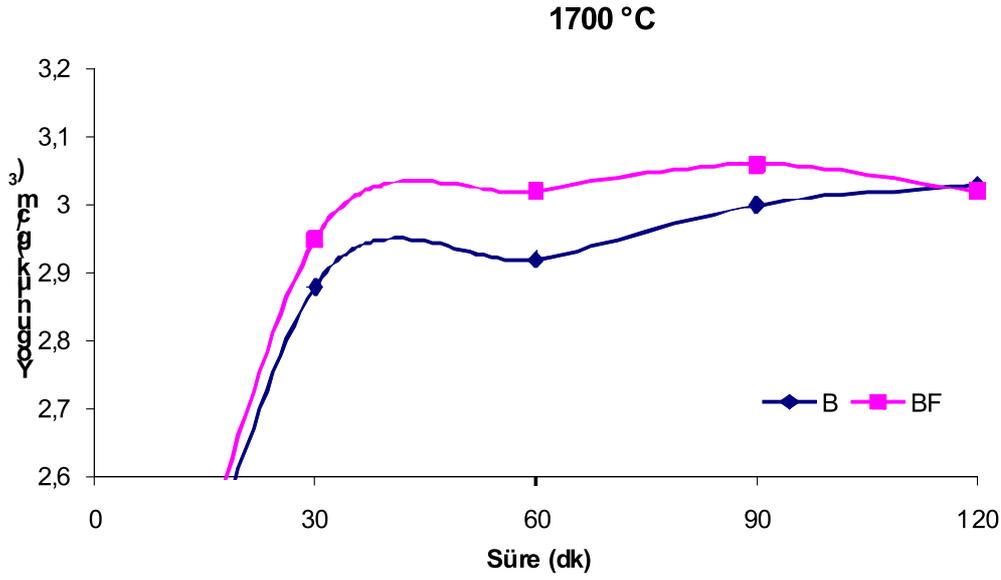
Tablo 11. 4. A, B, D, AF, BF, DF kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (90-120 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

1700°C		90dk		120dk	
Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	
A	3,03	94,7	3,07	95,9	
AF	3,05	95,3	3,04	95,0	
B	3,00	93,4	3,03	94,7	
BF	3,06	95,6	3,02	94,4	
D	2,95	92,2	3,00	93,4	
DF	3,04	95,0	3,01	94,1	

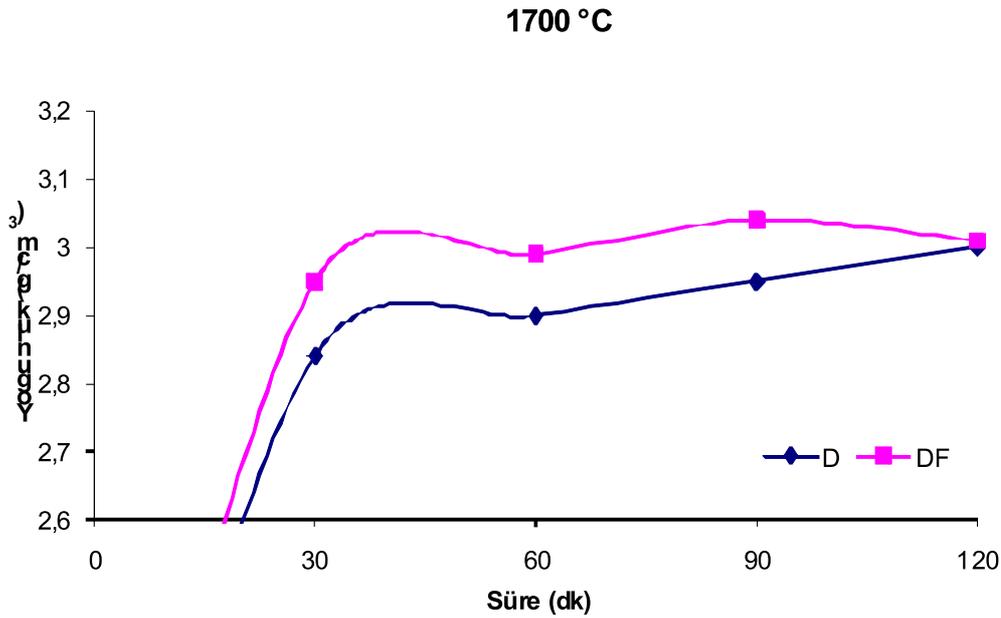


Şekil 11. 2. A, AF kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (0-120 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

Düşük katkı oranları kullanılarak hazırlanan toz kompozisyonlarında 1700 C de 30-120 dk süreyle sinterleme çalışmaları yapılmıştır. En iyi yoğunluk değeri A kompozisyonunun 120 dk süre sinterlenmesiyle 3,07 g/cm³, AF kompozisyonu için ise 90 dk süre sonunda 3,05 g/cm³ olarak gerçekleşmiştir. Şekil 11.2’deki grafikte te görüldüğü gibi florür katkılı AF kompozisyonunun 30 -90 dk sinterlenmesi sonucunda yoğunluk değerleri artış göstermiş fakat 120 dk sinterlenmesi sonucunda bu değer düşme eğilimine geçmiştir. Bunun sebebi florür katkısının 90 dk dan sonraki sürelerde uçarak sistemi terk etmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 11. 3. B, BF kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (0-120 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları



Şekil 11. 4. D, DF kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde (0-120 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

Oksit katkılı A kompozisyonunda ise 30- 90 dk arasında bir yoğunluk artışı gözlenmekte fakat yoğunluk değerleri florür katkılı kompozisyona göre daha az bir seviyede gerçekleşmiştir. 120 dk sonunda ise oksit katkısının florüre göre daha az uçma eğilimi göstermesinden dolayı yoğunluk değeri florür katkılı kompozisyonun üzerinde bir artış göstermiştir. Bu da bize basınçsız sinterleme tekniği kullanılarak yapılan çalışmalarda düşük

sıcaklık ve sinterleme sürelerinde florür katkısının oksit katkısına göre daha iyi sonuçlar verdiğini göstermektedir. Bu sonuç üretimde ekonomik açıdan pek çok avantajı beraberinde getirmektedir.

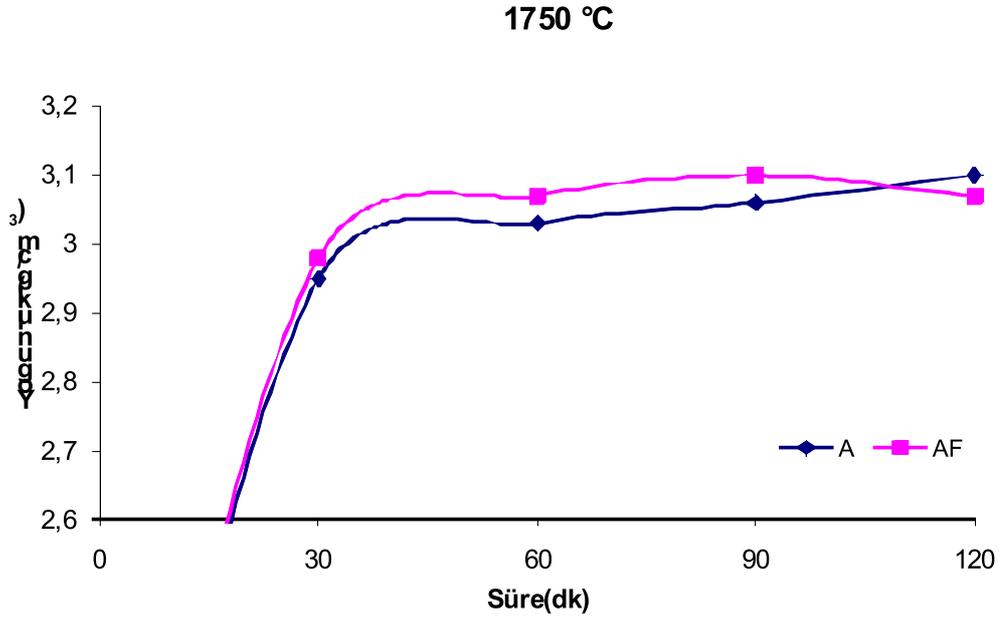
Tablo 11. 5. A, B, D, AF, BF, DF kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-60 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

1750°C		0dk			30dk		60dk	
Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)
A	1,9	60	2,95	92,2	3,03	94,7		
AF	1,9	60	2,98	93,1	3,07	95,9		
B	1,9	60	2,99	93,4	3,04	95,0		
BF	1,9	60	3,01	94,1	3,08	96,3		
D	1,9	60	2,94	91,2	2,99	93,4		
DF	1,9	60	2,97	92,8	3,03	94,7		

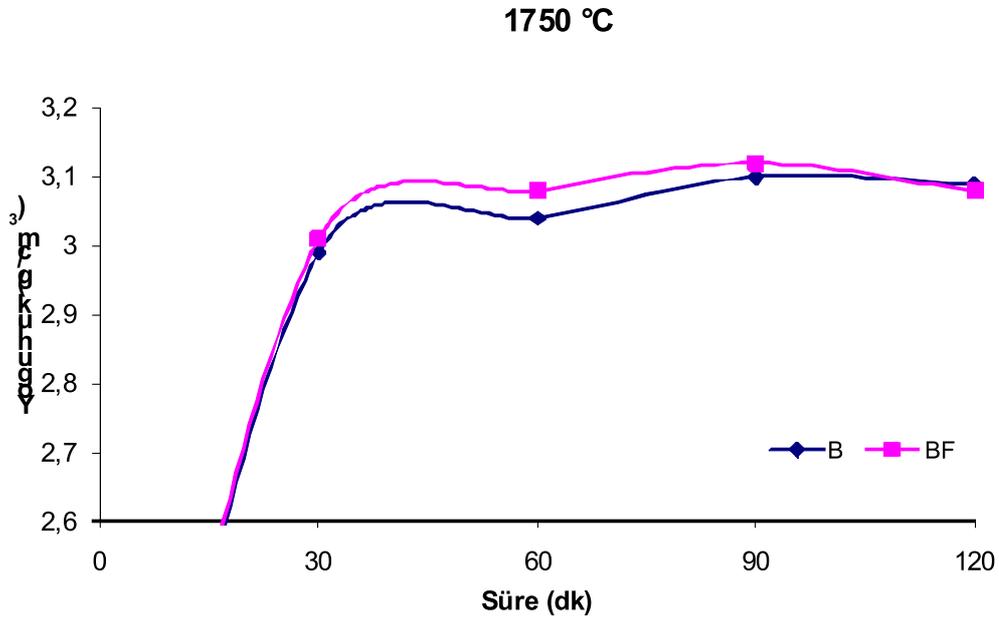
Tablo 11. 6. A, B, D, AF, BF, DF kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (90-150 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

1750°C		90dk		120dk	
Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	R.Y. (%)
A	3,06	95,6	3,10	96,9	
AF	3,10	96,9	3,07	95,9	
B	3,10	96,9	3,09	96,6	
BF	3,12	97,5	3,08	96,3	
D	3,05	95,3	3,06	95,6	
DF	3,07	95,9	3,04	95,0	

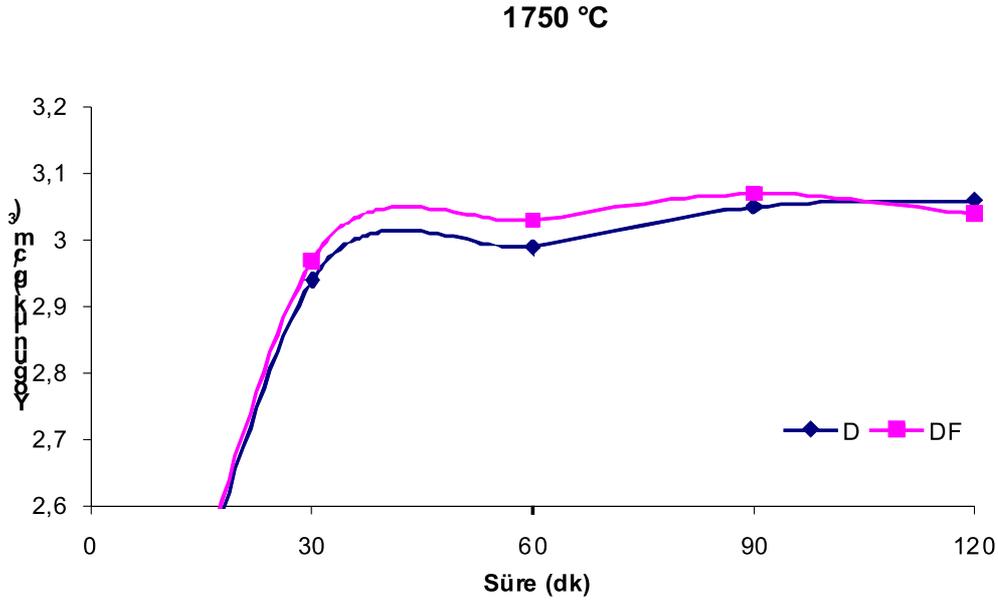
1750°C’de yapılan sinterlemelerde ise kayıp sıcaklığın bir fonksiyonu olarak şiddetlendiğinden kayıp miktarı artarak yoğunluk değerleri düşmüştür. Bu sebepten ötürü A, AF, B, BF, D, DF numuneleri için sürenin artmasıyla sistematik bir yoğunluk düşüşü söz konusudur. Mg kaybının yanı sıra SiO veya SiO₂ olası kayıp maddelerindedir. Bununla birlikte Mg-Si-Al-O-N-F katkı sistemiyle sinterlenen numunelerde Mg kaybına ek olarak florür kaybıda olduğu için ve bu sıcaklıkta artık şiddetlenerek yapıdan kaybı daha yüksek olmuş yoğunluk değerleri Mg-Si-Al-O-N katkı sistemiyle sinterlenen kompozisyonlardan daha düşük değerler vermiştir.



Şekil 11. 5. A, AF kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-120 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları



Şekil 11. 6. B, BF kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-120 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları



Şekil 11. 7. D, DF kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde (0-120 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

11.3. Düşük Katkılı Kompozisyonların Taramalı Elektron Mikroskopuyla Mikro Yapısal Karakterizasyonlarının İncelenmesi

Sıvı faz sinterlemesi için Y-Mg-Si-Al-O-N-F ve Y-Mg-Si-Al-O-N sistemleri kullanılarak β -SiAlON teşekkül ettirecek kompozisyonun sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunlaşmış bulk numuneler standart metalografik işlemlerle hazırlanıp hassas bir şekilde parlatılmıştır. Yapılan hesaplamalar elde edilen yoğunluk sonuçları ve SEM resimleri iyi bir uyum göstermiştir. Elde edilen numunelerin mikro yapısal incelemeleri yoğunlaşma davranışlarına açıklama sağlamıştır.

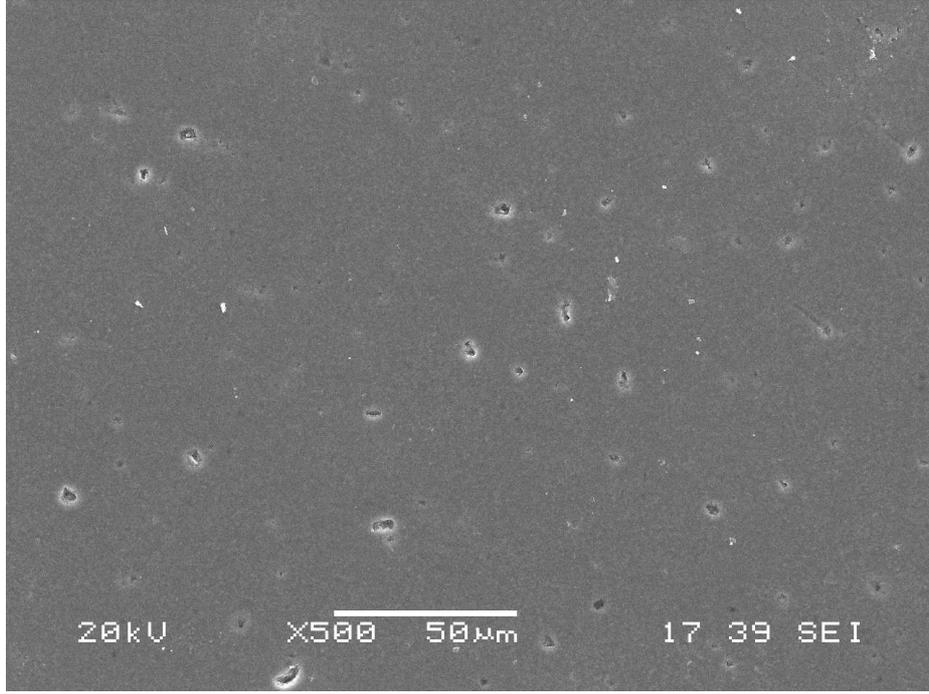
Kompozisyonlardaki katkı miktarları aşağı çekildiğinde yoğunlaşmayı dolayısıyla sinterlemeyi sağlayacak sıvı fazın miktarı da aşağıya çekilecek buda sinterlemenin daha zayıf bir şekilde gerçekleşmesine sebep olacaktır. Hiç katkı kullanılmadığında ise sinterleme özellikle basınçsız sinterleme yöntemiyle mümkün olmamaktadır. Ayrıca MgO=F sinterleme sıcaklığı daha düşük olan viskozitesi düşük bir sıvı faz oluşumunu desteklerken uçuculuğu sebebiyle yüksek sıcaklıklarda özellikle uzun süreli çalışmalarda tek katkı sistemi olarak uygun değildir. Yitriya ise daha yüksek sıvı faz oluşum sıcaklığının yanında dönüşümü daha fazla desteklemesi sebebiyle kullanılmış ancak kullanılan katkı oranlarının da düşük olması

sebebiyle oluşacak sıvı fazın viskozitesinin düşerek akışkanlığının artacağı daha yüksek sıcaklıklar gerekecektir.

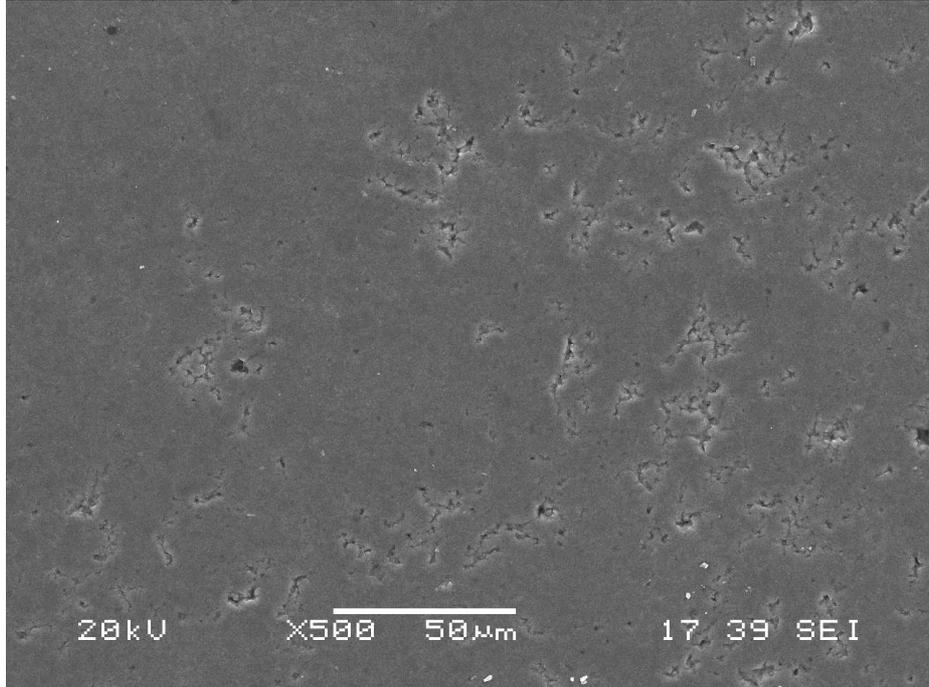
Katkı miktarı toplamda %2,5-4 civarında çalışılmıştır. Şekil 11.8-11.14'teki SEM resimlerine bakıldığında florür katkı sisteminde olan numunelerin farklı katkı oranlarında da aynı şekilde oksit katkılı olan katkı sisteminden daha iyi yoğunlaşma davranışı sergilediği görülmektedir. Oksit katkılı olan numuneler daha büyük daha heterojen gözenek dağılımı varken, florür katkılı sistemlerde daha az miktarda ve daha küçük boyutlu porozite dağılımı sergilemektedir. Buda katkı miktarı düşürüldüğünde bile florür katkısının sıvı faz oluşum sıcaklığını düşürücü, sıvı faz hacmini arttırıcı vb. etkilerini güçlü bir şekilde sürdürdüğünü ve böylece silisyum nitrid tanelerini daha çok ıslattığını, daha fazla merkezden merkeze çekme sağlayarak daha iyi yoğunlaşma sağladığını göstermektedir.

Genel olarak katkı miktarlarının değişimiyle yoğunlaşma davranışı değerlendirildiğinde ise daha yüksek katkı içeren A ve AF kompozisyonlarının daha yüksek yoğunluk ve daha yoğun mikro yapı verdiği görülmüş bununla birlikte katkı miktarı azaldığında D ve DF kompozisyonlarında ise en çok porozite içerdiği, en az yoğunlaşmanın gerçekleştiği görülmektedir. Buradan da anlaşılacağı üzere basınçsız sinterleme ile katkı miktarları belli bir değerin altına inmesi halinde yoğunlaşma davranışı zayıflamakta ve daha poroziteli bir mikro yapı vermektedir. Böyle bir mikro yapıya sahip malzemeninde mekanik özellikleri kötüleştiği için kullanım alanı oldukça daralmaktadır. Dolayısıyla bu çalışmada da görüldüğü üzere %4'ün altındaki katkı oranlarında sıvı faz yetersiz olup yoğunlaşma tam gerçekleşmemektedir. Literatürde bu değerin altında yoğunlaşma sağlanan çalışmalar ancak basıncın eşlik ettiği proseslerden pahalı bir yöntem olan sıcak izostatik presleme gibi yöntemlerle mümkün olabilmektedir. Bu yöntemlerde zaten oldukça pahalıdır.

A-AF Kompozisyonlarının SEM Çalışmaları

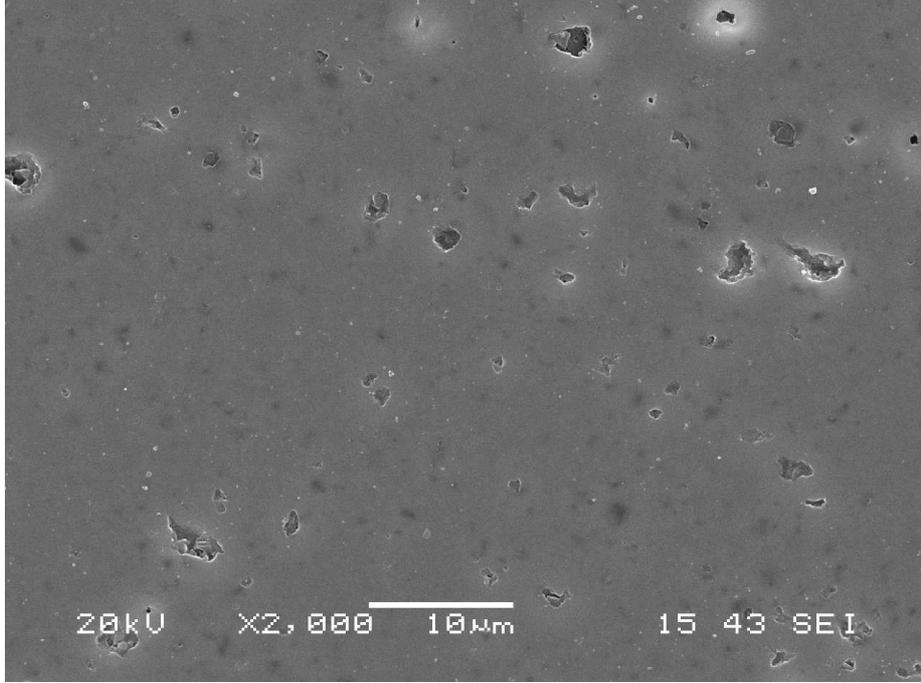


Şekil 11. 8. %3 Y_2O_3 +%1 MgO katkılı z=1 değerlikli β -SiAlON kompozisyonunun 1750°C’de 90dk basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen numunenin parlatılmış yüzeyinin SEM resimleri

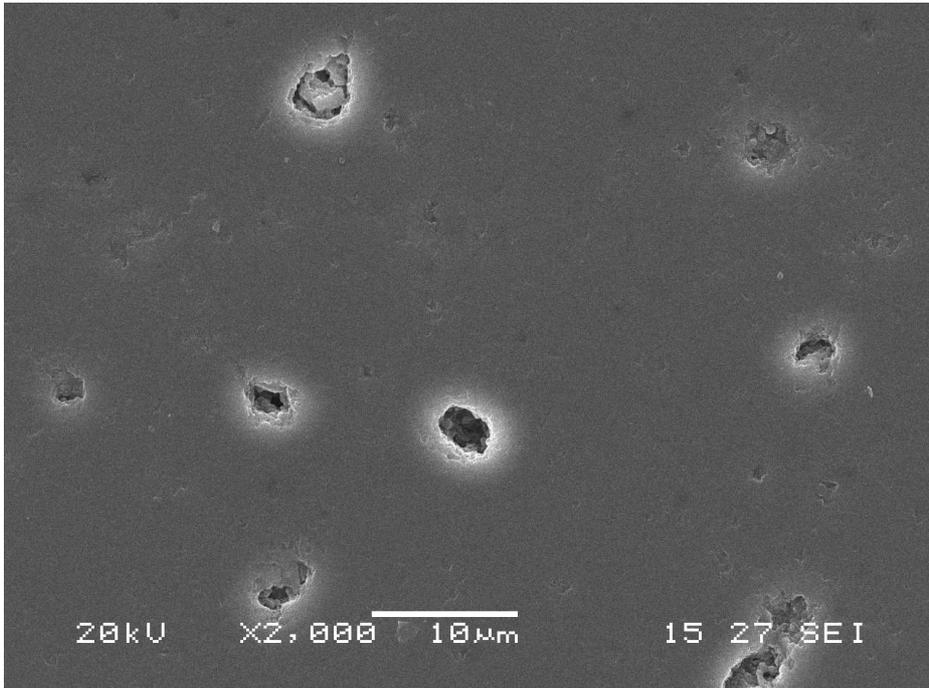


Şekil 11. 9. %3 Y_2O_3 + %(1=) 1,55 MgF_2 katkılı z=1 değerlikli β -SiAlON kompozisyonunun 1750°C’de 90dk basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen numunenin parlatılmış yüzeyinin SEM resimleri

B-BF Kompozisyonlarının SEM Çalışmaları

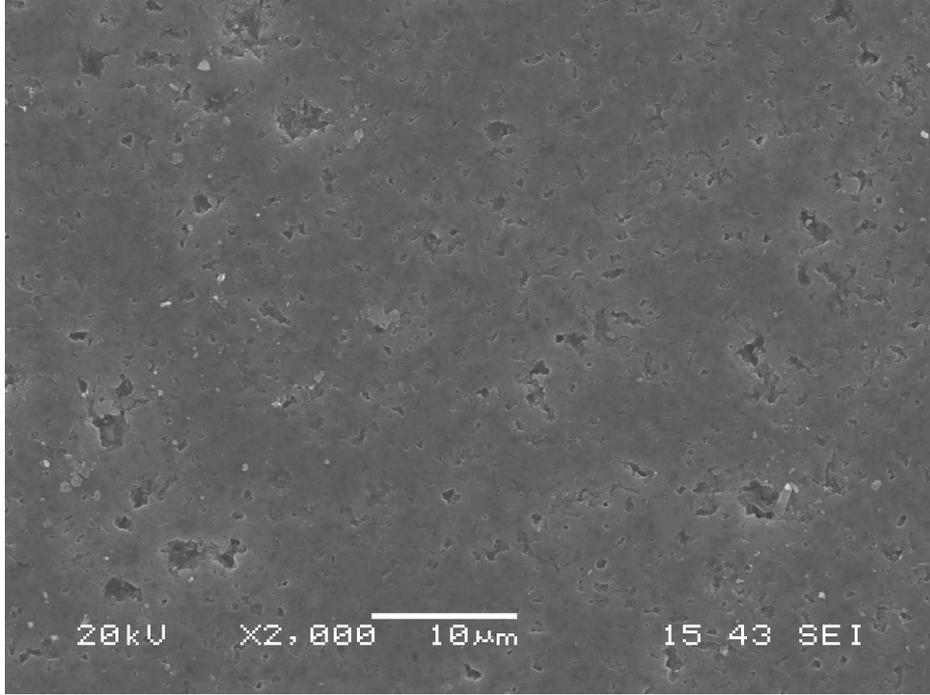


Şekil 11. 10. %2 Y_2O_3 +%1 MgO katkılı z=1 değerlikli β -SiAlON kompozisyonunun 1750°C’de 90dk basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen numunenin parlatılmış yüzeyinin SEM resimleri

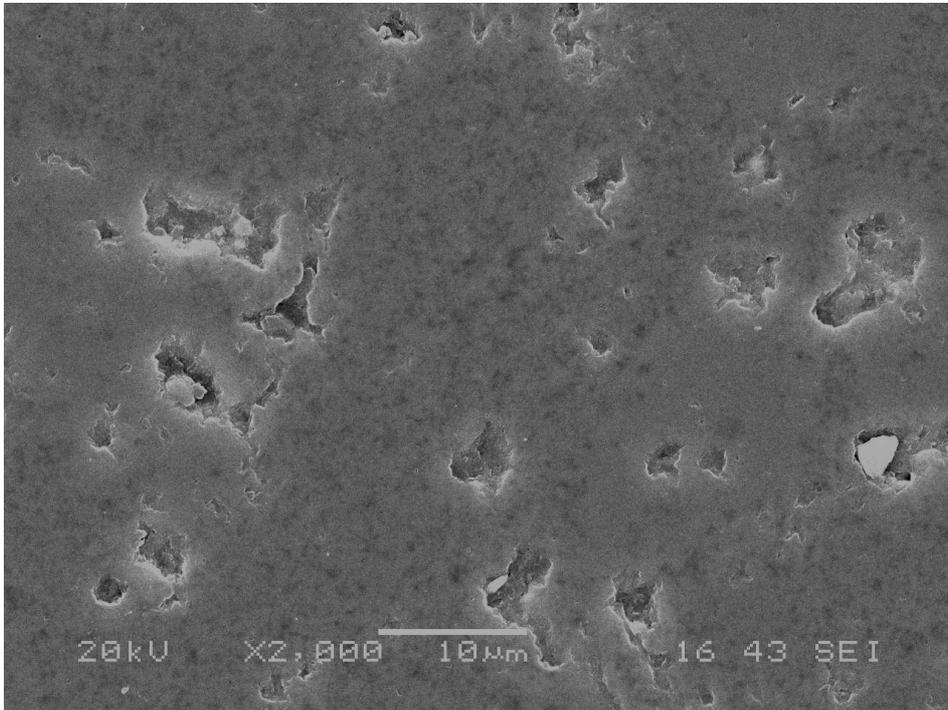


Şekil 11. 11. %2 Y_2O_3 +%(1=) 1,55MgF₂ katkılı z=1 değerlikli β -SiAlON kompozisyonunun 1750°C’de 90dk basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen numunenin parlatılmış yüzeyinin SEM resimleri

D-DF Kompozisyonlarının SEM Çalışmaları



Şekil 11. 12. %2 Y_2O_3 +%0,5 MgO katkılı $z=1$ değerlikli β -SiAlON kompozisyonunun 1750°C’de 90dk basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen numunenin parlatılmış yüzeyinin SEM resimleri



Şekil 11. 13. %2 Y_2O_3 + %(0,5=) 0,775MgF₂ katkılı $z=1$ değerlikli β -SiAlON kompozisyonunun 1750°C’de 90dk basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen numunenin parlatılmış yüzeyinin SEM resimleri

12. KESİCİ UÇ FORMUNDA ÜRETİLEN β - SiAlON SERAMİKLERİNİN PERFORMANS TESTLERİ

Takım tezgahlarında kullanılan kesici takımlar, kesme performansına ve birim parça maliyetine doğrudan etki etmektedir. Doğal olarak bu konu, yıllardan beri araştırmacıların ilgisini çekmiş, hakkında yüzlerce araştırma yapılmış ve halende yapılmaktadır. İş parçasının geometrik yapısı ve iş parçası malzemesinin özellikleri çok sayıda kesici takım çeşidinin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Torna tezgâhlarındaki her kesici takım kendi şekil ve yapısına göre talaş kaldırdığı için çok sayıda kesici kullanılmasını ve her kesicinin yerinde kullanılmasını zorunlu kılmaktadır. Torna tezgâhları ile makine parçaları imalatında kesici ömrünün maliyet ve işleme süresi bakımından mümkün olduğunca uzun olması istenmektedir. Bu amaçla işlenen malzemeye göre en uygun kesici malzemesi, en uygun kesici geometrisi ve kesme parametrelerinin seçilmesi gerekmektedir. Kesici maliyetinin düşürülmesi, işleme sürelerinin kısaltılması ve güvenli ve sağlıklı çalışma açısından son derece önem arz etmektedir.

Metalik malzemelerin şekillendirilmesinde yaygın olarak kullanılan kesici takımlarda en önemli husus, işlemin mümkün olan en düşük maliyetle, gerekli kalite beklentilerine en uygun şekilde gerçekleştirilmesidir. Bunu gerçekleştirebilmek için ise işlenecek metalik malzemenin özelliklerine ve kesme hızına bağlı olarak, kesici takım malzemesi doğru seçilmelidir. Metal esaslı takımlar, maliyeti düşük fakat daha düşük sıcaklıklarda ve hızlarda kullanılmaktadır. Karbür esaslı takımlar, yüksek kıvılcık sertlikleri ve yüksek kesme hızları ile karakterize edilmektedir. Seramik malzemeler ise tokluk dezavantajlarına ve maliyetlerine karşın yüksek sıcaklıklardaki mekanik ve kimyasal kararlılıkları sayesinde iş parçası ile takım malzemesi arasındaki etkileşimi minimize etmektedir.

Nihai takım seçimi ise malzemenin kolay temin edilebilirliği ve ekonomikliğine bağlıdır. Hız çelikleri sinterlenmiş karbürlere göre iki kat, sinterlenmiş karbürler ise seramiklere göre üç kat daha tok malzemelerdir. Çok kristalli elmas çok kırılğan ancak çok sert bir malzemedir. Seramik sinterlenmiş karbüre göre daha serttir ve daha iyi bir ısıl ve kimyasal kararlılığa sahiptir. İdeal takım malzemesi şu özelliklere sahip olmalıdır (Baykasoglu,1995):

- Sert olmalı, serbest yüzey aşınmasına ve deformasyona dayanmalıdır.
- Yüksek tokluğa sahip olmalı, çatlaklara ve kırılmaya direnç göstermelidir.

- iş parçası ile kimyasal reaksiyona girmemelidir.
- Kimyasal açıdan karalı olmalı, oksidasyona mukavemeti yüksek olmalıdır.
- Isıl şoklara karşı iyi bir dirence sahip olmalıdır.
-

12.1. Performans Testi Öncesi Kesme Parametrelerinin Belirlenmesi

Kesici takımlar bir takım tezgahına tespit edilerek iş malzemesine şekil veren aletler olduklarından bu şekil verme işlemi, genellikle, malzemedan talaş kaldırılarak gerçekleştirilir. Talaş kaldırma işlemlerinde ya tornalama işleminde olduğu gibi tek noktalı takımlarla sürekli kesme işlemi yapılır. Sürekli kesme işleminde kesici uçta yüksek sıcaklıklar oluşurken süreksiz kesme işleminde ise kesici uçlar darbeli yüklere maruz kaldığından daha büyük kuvvet ve sıcaklık değişimleri meydana gelir. İşlenen malzemelerin iç yapısına ve istenilen yüzey kalitesine göre uygun kesme ve ilerleme hızlarında çalışması gereklidir.

12.1.1. Kesme Parametreleri

İşlem için tüm fiziksel faktörlerin belirlenmesinden sonra kesme parametrelerinin belirlenmesi işlemi gerçekleştirilir. Bir tezgahın etkili çalıştırılması; kesme hızı, ilerleme miktarı ve talaş derinliğine bağlıdır. Tornalama işleminde uygun fener mili hızı ve uygun ilerleme miktarı seçilmezse çok zaman kaybedilebilir, işleme maliyeti artabilir ve yüzey kalitesi bozulabilir. Bu nedenle iş parçasının devir sayısı, talaş hacmi, talaş derinliği hesaplanmalıdır. Kaba ve finiş işlem için uygun ilerleme miktarının belirlenmesi, güç gereksinimi ve parçanın işleme zamanının hesap edilmesi gerekir (Çakır, 1999).

Kesme parametrelerine bağlı olarak işlemlerin başarısı, belirlenmiş olan uygun kesici takımlara ve operasyonlara bağlıdır. Kesme parametreleri, istenilen performansı elde edecek şekilde seçilmelidir. İstenilen yüzey kalitesi, boyutsal doğruluk ve kolay talaş kaldırmaya ilave olarak minimum fiyat ve maksimum üretim oranı göz önünde bulundurulmalıdır. Tornalama işlemi için kesme parametreleri; talaş derinliği, ilerleme miktarı ve fener milinin dönme sayısı, devir sayısı olup, devir sayısının değeri kesme hızının seçimine bağlıdır. Kesme hızı ise ilerleme ve talaş derinliği yanında diğer birçok faktöre bağlı olup en iyi kombinasyonu belirlemek için daha fazla tecrübe veya deney gereklidir. Uygun değerler için çizelgeler oluşturulabilir. Bu çizelgelerde kullanılan işleme parametreleri; işlenecek malzeme,

sertlik, işleme kalitesi, uç kalitesi ve kesici takım malzemelerine göre düzenlenir. Kesme hızı ve ilerleme miktarı optimum kesme şartlarını elde etmek için operatör tarafından ayarlanabilen çok önemli iki parametredir. Talaş derinliği parçanın ilk boyutu ve istenen ölçüye göre tespit edilir (Kayacan,1997).

12.1.2. Kesme Hızı

Her türlü üretim şeklinde olduğu gibi talaşlı üretim şekillerinde de en önemli nokta, işin maliyetini düşürmektir. Bu işin yapım zamanını kısaltmak ve işi en uygun ekonomik şartlarda yapmakla mümkün olur. Bir işin yapım zamanını kısaltırken aynı şekilde çalışma şartlarının da teknik ve ekonomik kurallara uygun olmasına dikkat edilir. Bunu yaparken kesme hızı en önemli değişkendir. Kesme hızı, sabit bir kesici takıma göre iş parçasının dönme hızı ile ilgili hareketi olup parça üzerindeki bir noktadan takımın dakikada metre cinsinden aldığı yol olarak tanımlanır. Kesme hızı, V , ile gösterilir ve birimi m/min dir. Kesme hızı aşağıdaki yaygın formülle ifade bulur. Formülde D , mm cinsinden tornada iş parçası çapını, frezede çakı çapını, N ise rev /min cinsinden devir sayısını ifade eder (Mendi,1999).

$$V = \frac{D \cdot \pi \cdot N}{1000}$$

Formülden de anlaşılacağı gibi kesme hızı iş parçası çapından ve devir sayısından doğru orantılı olarak etkilenir. Bunun dışında kesme hızı parça malzemesi, takım malzemesi, ilerleme miktarı, kesme sıvısı ve tezgah rijitliği v.b. faktörlerden etkilenir. Pratikte genellikle kesme hızı teknik ve ekonomik koşullara göre belirlenir veya bu hususta hazırlanmış cetvellerden seçilir. Kesme hızı, kesme zamanını ve dolayısıyla işleme zamanını belirler. Üreticiler kesme işleminin mümkün olduğunca çabuk yapılmasını isterler. Bu nedenle de işlenecek malzeme cinsleri için doğru kesme hızları kullanılmalıdır. Kesme hızı çok yüksek seçilirse kesici takım ucu hızlı aşınarak bozulur, kesici takımı tekrar eski konumuna getirmek için ya bilemek ya da yeni kesici takım hazırlamak gerekir ki bunlarda zaman kaybına yol açar ve maliyeti arttırır. Kesme hızı çok düşük seçilir ise kesme işlemi için daha çok zaman harcanır. Bunun sonucu olarak da parça üretim miktarı düşer (Kandemir,1998).

12.1.3. Talaş Derinliği

Talaş derinliği, talaş kaldırma işleminde üçüncü boyutu göstermekte olup takımın iş parçası içine dikey olarak aldığı mesafedir. İlk çap ile son çap arasındaki farkın yarısına eşittir mm olarak ifade edilir ve genellikle ap ile gösterilir. Başka bir ifadeyle kaldırılan malzemenin kalınlığı olarak da tarif edilebilir. Kesmeyi etkileyen faktörlerden, kesme hızı ve ilerleme miktarının herhangi biri değiştirildiği zaman, bunun sonucu olarak talaş kaldırma miktarı da değişir. Yapılan deneysel çalışmalara göre; talaş derinliğinin normalden %50 oranında artırılması halinde takım ömrünü %15 oranında azaltmaktadır. İlerleme miktarının normalden %50 oranında artırılması halinde, takım ömrünü %60 oranında azaltmaktadır. Kesme hızının %50 oranında artırılması ise takım ömrünün %90 oranında azalmasına neden olmaktadır. İmalatçı firmaların iş parçası malzemelerinin kalitelerini arttırması ve bu iş parçaların talaşlı imalatı yüksek rijitliğe ve üretim hızına sahip yüksek hızlı CNC takım tezgahları tarafından gerçekleştirilebilir. Yüksek hızlı CNC takım tezgahlarında ise, yüksek ilerleme hızlarında ve düşük talaş derinliklerinde talaş kaldırma işlemi yapılır (Avuncan, 1998).

12.1.4. Kesici Takım Ömrü

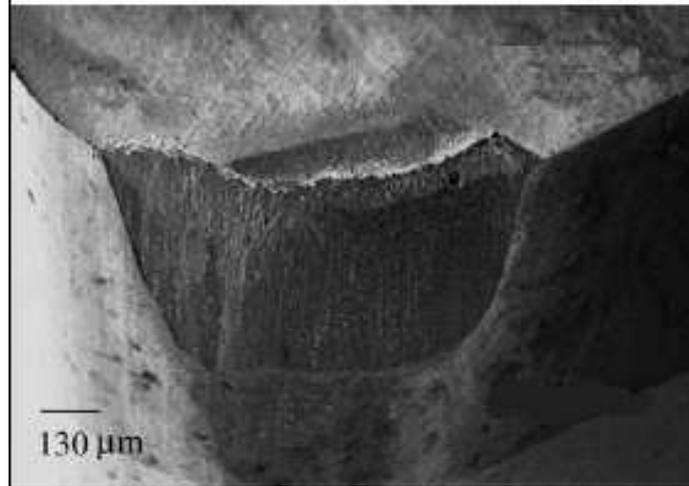
Takım ömrü, kesici kenarın iş parçasını, iş parçasına ait sınırlar içerisinde kalması koşuluyla, işlemesi için gerekli olan zamandır. Çünkü bu durum işleme zamanını ve tezgahın gereğinden fazla çalışmasından kaynaklanan amortisman ve enerji maliyetini arttırmaktadır. Bu değer dakika olarak ifade edilir ve T ile gösterilir. Kesici bir kenar için takım ömrü, takımın gerçekleştirilmesi gereken bir işlemede belirlenen şartları yerine getiremeyecek derecede aşınması ile sınırlıdır. Bir takımın ömrü genellikle kesici kenarın veya ucun kırılması ile sona erer. Ya da belirleyici unsur olarak, bir kenar istenilen yüzey kalitesini sağlayamıyorsa veya ölçüyü belirli bir tolerans aralığında tutamıyorsa artık bu işte kullanılamaz (Akkurt,1996).

Takım ömrü, işleme şartlarının belirlenmesinde çok önemli bir rol oynar. Özellikle kaba talaş işlemede, takımın kesme açıları, kesme hızı, ilerleme, talaş derinliği, soğutma şartları, iş parçasının geometrisi vb. gibi temel faktörler dikkate alınarak özgül bir takım ömrünün kesici takım üretimi yapan firmalar tarafından belirlenmesi gerekir. Talaşlı imalatta kullanılan kesici takımların ömrü ve maliyeti gerek üretilen parçanın kalitesi, gerekse toplam üretim maliyeti açısından büyük önem taşır. Talaşlı imalat alanında en önemli hususlardan biri, en ekonomik

imalat ve en ideal takım ömrü için en uygun kesme parametrelerinin belirlenmesi işlemidir. Firmalar tarafından belirlenen kesme parametreleri, belirli bir takım ömrü süresi içindir ve bu değer üzerinde yapılacak bir değişiklik temel faktörleri de direk etkileyecektir (Akkurt,1996).

Dakika cinsinden günümüz şartlarında ortalama bir takım ömrü 15 dakika olarak kabul edilir. Fakat bu, daha uzun ömürlü takımlar yoktur anlamına gelmez. Bu anlatımdan hareketle özellikle kesme parametrelerinin takım ömrüne ne ölçüde etki ettiği daha iyi anlaşılmaktadır. İyileştirilmiş kesme parametreleri, uygun takım, malzeme, ilerleme, kesme hızı ve talaş derinliği verileri uzun bir takım ömrü, hassas bir işleme ve ekonomik bir imalat için en önemli etkendir (İlkaz, 2002).

Kullanılan kesici ucun cinsinin de işlenebilirlik üzerine çok etkisi bulunmaktadır. Orta sertlikteki bir malzemedan talaş kaldırma yapmak için çok pahalı bir uç seçilmesi akıl işi değildir. Kesme deneylerinde takımın aşınma cinsinin ve miktarının da belirlenmesi gerekmektedir. Bu takım ömrü açısından çok önemli bir kriterdir. Takım ömrü açısından flank wear ismi verilen yanak aşınması çok önemlidir. Şekil 12.1 'de bir kesici takımda meydana gelen yan yüzey yanak aşınması gösterilmiştir.

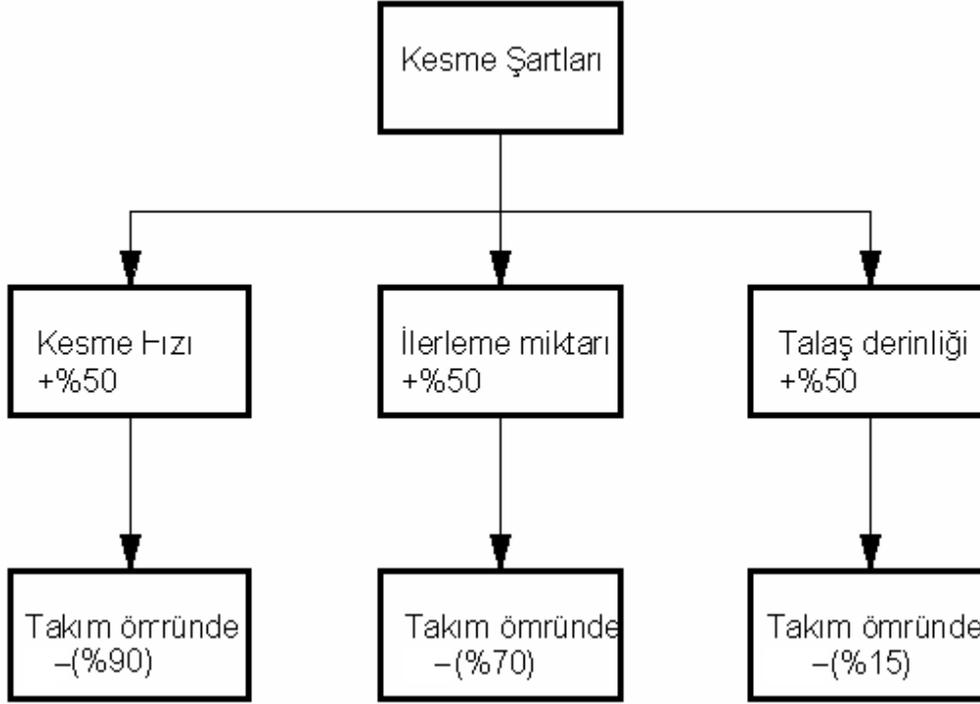


Şekil 12. 1. Bir kesici takımda meydana gelen yan yüzey yanak aşınması(Ding et al., 2005).

Kesici takım performansı ve maliyet bakımından en önemlisi takım ömrüdür. Kesme işlemine etki eden faktörlerin etkisi Şekil 12.2 'de özetlenmiştir. Verilen bu grafiğe göre;

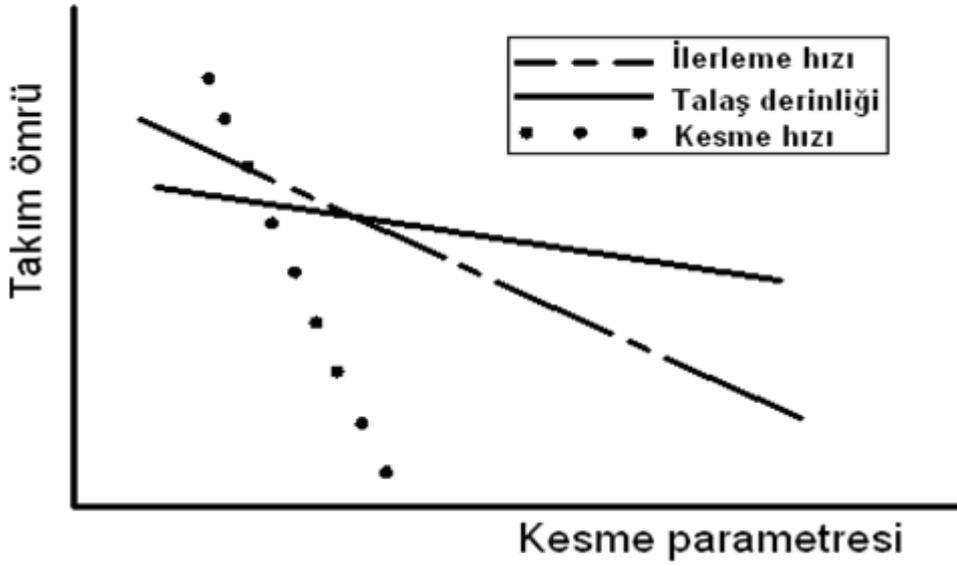
- Talaş derinliğinin % 50 oranında arttırılması halinde takım ömrünü %15 oranında azaltmaktadır.

- İlerleme miktarının % 50 oranında artırılması halinde takım ömrünü % 70 oranında azaltmaktadır.
- Kesme hızının % 50 oranında artırılması da takım ömrünü % 90 kadar azaltmaktadır.



Şekil 12. 2. Kesme işlemine etki eden faktörler (Sahin 2003)

Büyük talaş, yüksek ilerleme hızı ve orta kesme hızı kullanarak verim optimize edilebilir. Eğer güç sınırlayıcı bir faktör ise, kesme hızı, operasyonu tezgah işleme kabiliyet sınırlarına sokacak şekilde, düşürülmelidir. Şekil 12.3 'de kesme parametrelerinin takım ömrüne olan etkileri görülmektedir. Grafikte kesme parametreleri arttıkça takım ömründe bir azalma meydana gelmektedir. Kesme parametrelerinin artması takım talaş ara yüzünde meydana gelen ısının artmasına sebep olacaktır. Bu durumda takım ömründe azalma meydana gelmektedir



Şekil 12. 3. Takım ömrü – Kesme parametreleri ilişkisi(Gök,2006)

12.1.5. İşleme zamanı

Esas işleme zamanı, operatörün direkt katkısı olmadan sadece tezgah enerjisi ile kesici takımın talaş kaldırmak için harcadığı zamandır. Tornalama işleminde genel olarak işleme zamanı; Takımın ilerleme f yönünde yol aldığı mesafe L ile ifade edilirse, esas işleme zamanı devir sayısına yani kesme hızına bağlı olacak şekilde aşağıdaki formüldeki gibi ifade edilebilir. Görüldüğü gibi kesme hızının artması ile işleme zamanı azalmaktadır. Kesme hızının büyümesi ile, takımı daha çabuk aşındığı ve belirli bir zaman içerisinde daha çok değiştirileceği düşünülürse, kesme hızının artması ile takımın değiştirme zamanının artacağı söylenebilir.

$$T = \frac{L}{f \cdot N}$$

Bu çalışmamızda kesme parametresi olarak, 0,11-0,16-0,18 mm torna ilerleme hızları kullanılmıştır. Aynı zamanda 500-710-1000 devir/dakika torna devir sayısına ve parça çapına ($R=26$ mm) bağlı olarak bulunan 39-52-76 m/dk kesme hızları uygulanmıştır. Takım ömrünü uzatmak için parçaya talaş derinliği 1 mm olarak verilmiştir. Kesme parçasına her seferinde 50 mm boyunca kesme işlemi uygulanmıştır. İşleme zamanı kesme ve ilerleme hızına bağlı olarak 30 ila 60 dakika arasında değişmektedir.

12.2. Takım Aşınması

Talaş kaldırma esnasında kesici takım ile iş parçası malzemesi sürekli olarak temas halindedir. İki cismin sürekli temas halinde olması sonucu cisimler arasında sürtünme meydana gelmektedir. Bu sürtünme sonucu takım üzerinde bir takım aşınmalar meydana gelir.

Aşınma kesme hızıyla doğrudan ilişkilidir. İşleme esnasında bir ucun kesici kenarı aşınır. Bu durum iş parçasının yüzey kalitesini etkiler. Bu duruma aşınma ismi verilmektedir. Uygun seçilmemiş kesme parametreleri, takım geometrisi, takım malzemesi ve çalışma şartları takım aşınmasına davetiye çıkaracaktır.

Takım aşınması, hassasiyet, yüzey kalitesi, verimlilik ve maliyete olan etkisinden dolayı; talaşlı imalatta göz önünde bulundurulması gereken en önemli kriterlerden birisidir. Takım ömrü analizlerinde en sık kullanılan modelleme Taylor tarafından önerilmiştir. Takım üzerinde meydana gelen aşınma türlerinde biri olan yanak aşınması ile Taylor' ın takım ömrü denklemi kullanılmaktadır.

12.2.1. Aşınma Mekanizmaları

a) Abrasiv Aşınma

En yaygın aşınma tiplerinden birisidir. Genellikle iş malzemesine ait sert parçacıklar nedeniyle ortaya çıkar. Bu durum, iş parçası yüzeyi ile takım arasına giren sert parçacıkların neden olduğu taşlama işlemine benzer bir durumdur. Bu aşınma tipi kesici ucun serbest yüzeyinin aşınmasına yol açar (Çakır, 2006).

b) Difüzyon Aşınması

Bu aşınma tipi kesme işlemi esnasında daha çok kimyasal yükten etkilenir. Takım malzemesinin kimyasal özellikleri ile takım-iş parçası malzemesi arasındaki etkileşim difüzyon aşınması mekanizmasının ortaya çıkmasına neden olur. Malzemeler arasındaki metalürjik ilişkiler aşınma miktarını belirler. Örneğin tungsten karbür ile çelik arasında bir etkileşim söz konusudur. Bu ise difüzyon aşınması mekanizmasının ortaya çıkmasına neden olur ve aşınma sonucu kesici ucun talaş yüzeyi üzerinde bir krater aşınma meydana gelir. Bu

aşınma mekanizması önemli ölçüde sıcaklığa bağlıdır. Aşınma yüksek kesme hızlarında en büyük değer ulaşır (Çakır, 2006).

c) Yorulma Aşınması

Termo-mekanik bir kombinasyonun sonucudur. Sıcaklıktaki dalgalanmalar ve takıma etkiyen kesme kuvvetlerinin sıfır ile maksimum değerler arasında değişmesi kesici kenarın çatlamasına ve kırılmasına yol açar. Aralıklı kesme işlemi ucun sürekli olarak ısınıp soğumasına ve talaş ile temasta olan kesici kenarda şok etkisine neden olur. Mekanik yorulma kesme kuvvetlerinin kesici takım mukavemetinden yüksek olduğu durumlarda görülmektedir (Çakır, 2006).

d) Adheziv Aşınma

Genellikle takımın talaş yüzeyindeki düşük işleme sıcaklıklarından dolayı ortaya çıkar. Çelik, alüminyum ve dökme demir gibi uzun ve kısa talaş oluşumunun söz konusu olduğu malzemelerde görülür. Bu aşınma mekanizması genellikle kenar ile talaş arasında yığılma kenar oluşumuna neden olur. Yığılma kenar oluşumu talaş tabakalarının sürekli olarak kesici kenar üzerine kaynak olup kenarın bir parçası haline gelmeleri işlemidir (Çakır, 2006).

Yukarıda verilen aşınma mekanizmalarına bağlı olarak kesici uçta farklı aşınma tipleri meydana gelmektedir. Bunlardan en başlıcaları; yan yüzey yanak aşınması, krater aşınması, çentik oluşumudur.

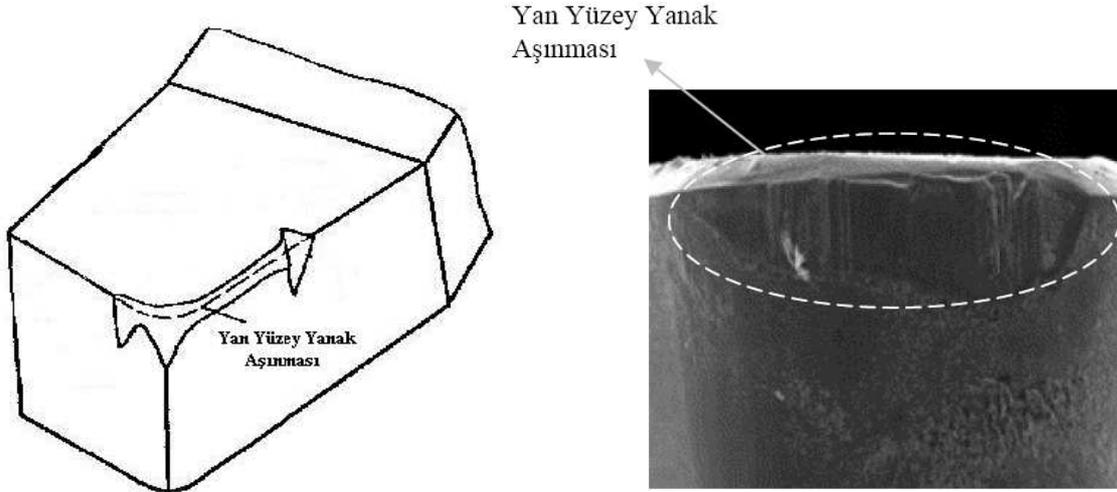
12.2.2. Takım Aşınma Tiplerinin Sınıflandırılması

a)Yanak ve çentik aşınması

Takım talaş yüzeyinde sürekli bir kesmeden dolayı takım-talaş ara yüzündeki sürtünme artacaktır. Sürtünmenin artması ile takımda yan serbest yüzeyinde aşınmalar görülecektir. Şekil 12.4 'de yan yüzey yanak aşınması görülmektedir.

a- Hızlı serbest yüzey aşınması kötü yüzey kalitesi veya tolerans dışı üretime neden olur.

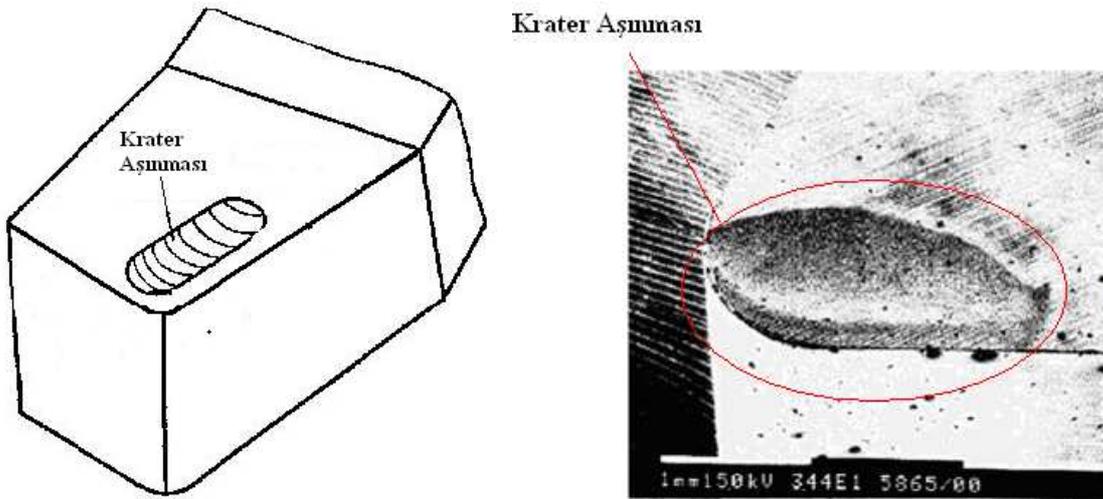
b- Çentik aşınması kötü yüzey kalitesi ve kenar kırılma riskini ortaya çıkarır.



Şekil 12. 4. Yan yüzey yanak aşınması.

b) Krater aşınması

Yüksek sıcaklık artışlarında ve kesme gerilmeleri talaş yüzeyinde bir süre sonra krater oluşmasına sebep olmaktadır. Aşınma, kesme kenarına dik olarak kraterin kesit alanının ölçümü ile değerlendirilebilir. Krater aşınması aşınma, difüzyon veya ısı yumuşama ve plastik deformasyonun etkisi altında sürekli bir şekilde artarak devam ederek zayıflamış kenara yol açar. Şekil 12.5 'te bir krater aşınması görülmektedir.



Şekil 12. 5. Krater aşınması (Nouari and Molinari, 2005).

c) Küçük tanecik kopması

Küçük kesme kenarı çatlakları kötü yüzey kalitesi ve aşırı serbest yüzey aşınmasına yol açar. Takım ömrü çok çabuk azalmaktadır. Uç geometrisinin uygun seçilmemesi durumlarında ortaya çıkmaktadır

d) Termal çatlaklar

Isıl yorulma kırılğan takımlarda kesici kenara paralel ve dik yönlerde çatlak teşekkülüne sebep olabilir. Kesme kenarına dik küçük çatlaklar küçük tanecik kopmasına ve kötü yüzey kalitesine sebep olur.

e) Uçun kırılması

Kırılğan malzemelerden imal edilen takımlar ani kırılma riski taşırlar. Bu olaya özellikle seramik ve sinter karbür gibi kırılğan malzemelerden imal edilen kesici takımlarla gerçekleştirilen süreksiz kesme tipi operasyonlarda sıkça rastlanır. Yalnızca kesici uça değil aynı zamanda altlık ve iş parçasına da zarar verir (Gök, 2006).

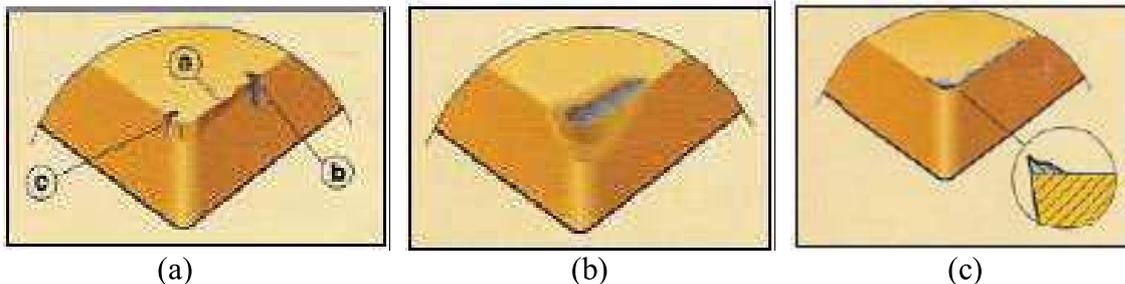
f) Plastik deformasyon

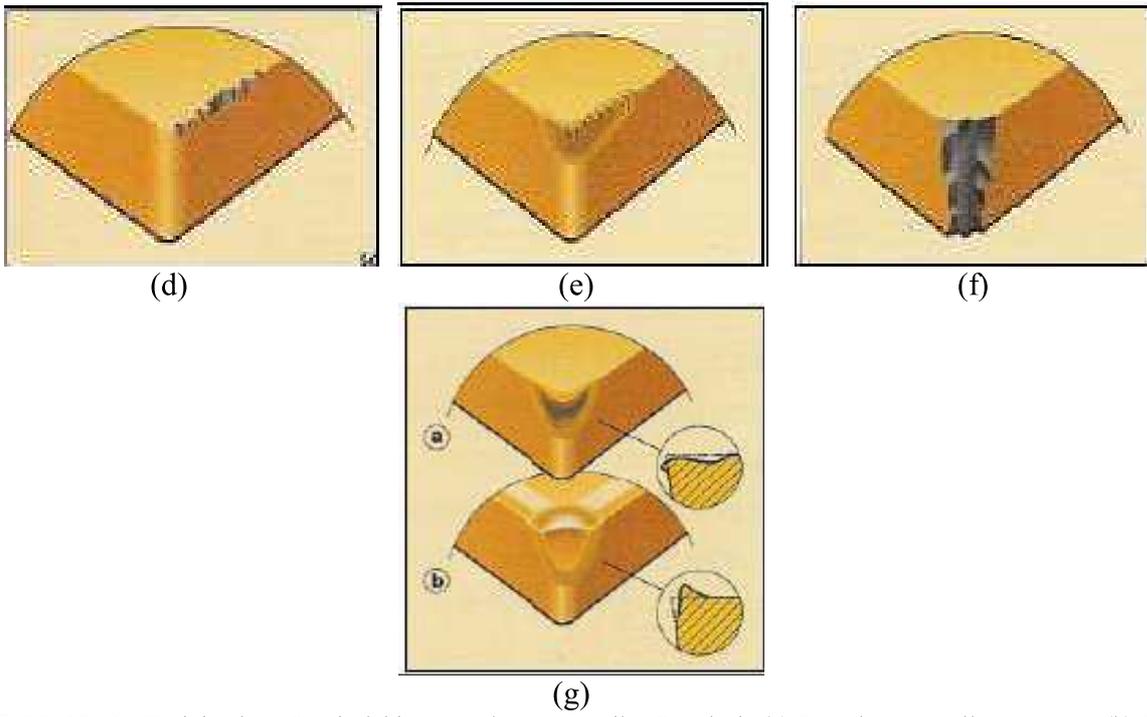
Aşınma sonucu kesici kenar yuvarlak hale gelir ve kesme giderek artan negatif bir talaş açısı ile kesmenin köküne kadar devam eder. Deformasyona uğramayan talaş kalınlığı azaldığı zaman enerjinin tümü plastik ve elastik deformasyona harcanır.

a. - kenar çökmesi

b. - serbest yüzey baskısı

Bu durumlar, kötü talaş kontrolüne ve kötü yüzey kalitesine yol açar. Asin serbest yüzey aşınma riski kesici uç kırılmasına yol açar. Şekil 12.6 'de bu aşınmalar görülmektedir.





Şekil 12. 6. Kesici takım üzerindeki aşınmaların şematik gösterimi, (a) Yanak ve çentik aşınması, (b) Krater aşınması, (c) Yığılma kenar (BUE) Talaş yığılması, (d) Küçük tanecik kopması, (e) Termal çatlaklar, (f) Uçun kırılması, (g) Plastik deformasyon (Gök, 2006)

12.3. Seramik Kesici Uç Formlarının Seçimi

Seramik takımlar sert, yüksek sıcak sertliğe sahip, iş parçası malzemesi ile reaksiyona girmeyen takımlardır. Uzun bir takım ömrüne sahiptirler ve yüksek kesme hızlarında talaş kaldırabilirler. Doğru uygulamalarda çok yüksek talaş debilerine erişebilirler. Seramiklerle bütün malzemeler işlenmez, en belli başlı uygulama alanları: gri dökme demir, ısıl dirençli alaşımlar, sertleştirilmiş çelikler, sfero dökme demir ve bazı durumlarda çeliktir. Seramik kesme takımı kullanırken iş parçasını soğutmakta başka soğutucuya ihtiyaç yoktur. Seramik kullanarak, sert madenlere göre 2-3 misli daha fazla kesme hızları kolayca elde edilir. Şekil 12.7' de değişik formlarda üretilen seramik kesici uçları görülmektedir.



Şekil 12. 7. SiAlON kesici uç formları

Çalışmalarımıza ilk olarak SiAlON kesici uçlarının hangi kesici uç formunda üretileceğine karar vererek başlamamız çalışmalarımızın daha sağlıklı yürütülebilmesi için gereklidir. Takım tutucular ve kartuslar için ISO tarafından standart kodlar oluşturulmuştur. Bu kodlar ISO 5609'a dayalı olarak hazırlanmaktadır. Kartuj genelde birçok kesme işlemi aynı anda yapmak için özel amaçlı gövde iken takım tutucu ise geleneksel tornalama işlemleri için kullanılır. Hemen hemen her kesici takım üretici firmasının takımlar ve tutucular için kendi gösterimleri mevcuttur. Ancak bu gösterimlerin büyük bir çoğunluğu hafif farklılıklarda olsa ISO kodlama sistemine göre yapılmaktadır. (Tablo 12.1 de ISO kodlama sistemine göre uç tiplerinin gösterimi görülmektedir.)

Yukarıdaki bilgilerden de faydalanılarak hangi takım seçileceği, hangi kesiciden maksimum faydalanılacağı ve aynı zamanda boş işlem zamanının azaltılması için mümkün olan oldukça geniş işleme şartlarını içerecek şekilde takımlar seçilmelidir. Bu çalışmamızda hem tüm kenarlarının aynı açıda olması hemde sekiz yüzeyinde kullanılabilmesi sebebiyle ISO 5609 tarafından belirtilen S kodlu kesici uç formatına göre Şekil 6.1 'de gösterilen kalıp tasarlanarak sinterleme öncesi gerekli ön şekil manuel preste verilmiştir. Piyasada kullanılan uç formlarına göre kodlayacak olursak SNGN veya SNGA tipi uçlarla aynı geometriye sahip uç formu seçilmiştir (Böhler, 2005). Şekil 12.8 'de kesme performansı testleri için ürettiğimiz eş eksenli seramik kesici takımlar görülmektedir.

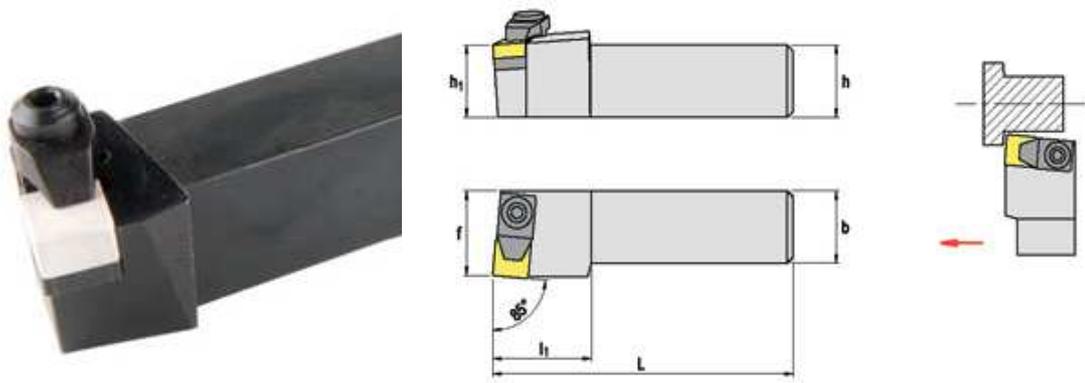
Tablo 12. 1. ISO kodlama sistemine göre uç tiplerinin gösterimi

ISO Kodu	A	B	C	D	E	H	K	L
Şematik Gösterimi								
Uç Açısı	85°	82°	80°	55°	75°	120°	55°	90°
ISO Kodu	M	O	P	R	S	T	V	W
Şematik Gösterimi								
Uç açısı	86°	135°	108°	-	90°	60°	35°	80°



Şekil 12. 8. Kesme performansı testleri için kullandığımız eş eksenli seramik kesici takımlar

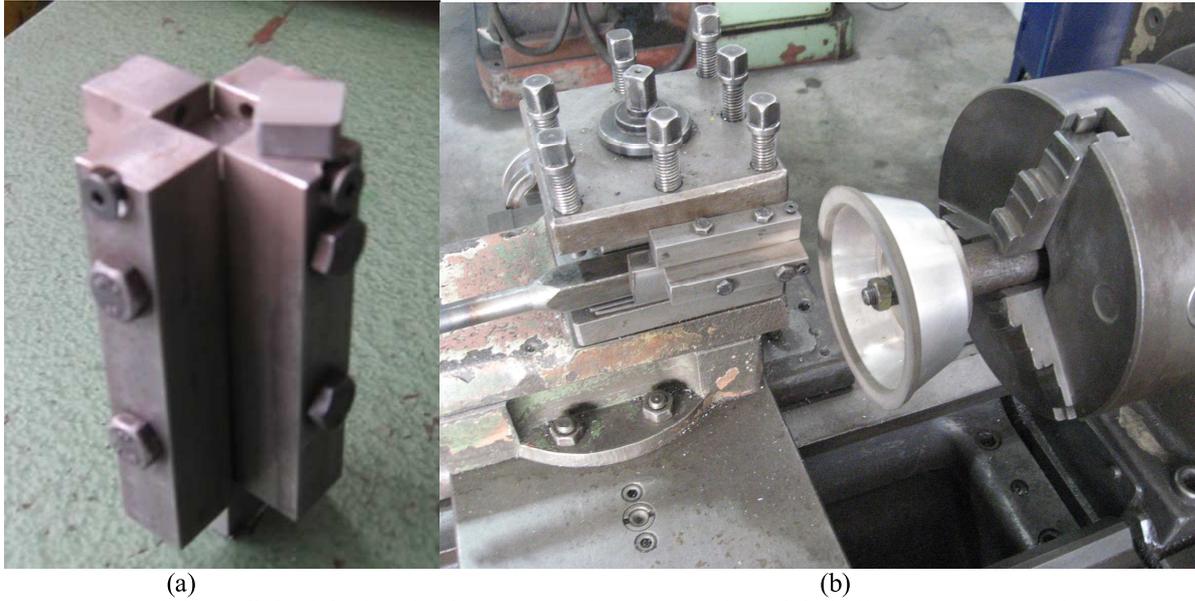
Seçilen uç formuna göre kesici takımın tornaya bağlama aparatı olarak Şekil 12.8 'de görülen negatif açılı dış tornalama kateri kullanılmıştır.



Şekil 12. 9. Negatif açılı dış tornalama kateri

12.4. SiAlON Kesici Takımın Yüzeylerinin Taşlanarak İşlemeye Hazır Hale Getirilmesi

Sinterleme sonrası elde edilen SiAlON kesici takımların; sinterleme esnasında oksit katkılarının bir miktar uçması sebebiyle parçada çarpılmalar görülmesi, yatak malzemesi olarak kullanılan BN tozu ve/veya packing powder tozunun parça yüzeyinde bir miktar bulunması ve parça yüzeylerinde kalıptan kaynaklanan bazı hatalar kesici takımların kesme performansını etkileyecektir. Bu yüzey pürüzlülüklerini ortadan kaldırmak kusursuz bir yüzey elde etmek için elmas taşlama diski ile kesici takımların yüzeyleri % 0,2 hassasiyetle Şekil 12.10(a)'daki aparat yardımıyla, Şekil 12.10 (b)'de görülen torna tezgâhında 1400 devir/dakika hızla işlenmiştir. Diabor firmasından sert seramik malzemelerin ince taşlamasını yapmak (FEPA standartlarına göre D54 Tane iriliğine sahip) ve kuru taşlama işlemi gerçekleştirmek için Resinoid (reçine) bağlantılı sentetik elmas taşlama diski temin edilmiştir(Şekil 12.11).



Şekil 12. 10. a) Seramik kesici takım bağlama aparatı b) Yüzey taşlama için kullanılan torna tezgâhı



Şekil 12. 11. Seramik kesici takım taşlamak için kullanılan elmas taşlama diski

12.5. β -SiAlON Seramiğinin Sertleştirilmiş AISI 4140 Çeliğini İşleme Performansı Deneyleri

Bu çalışmada, çeliklerin işlenmesinde SiAlON seramik kesici takımlarının performansları literatürde yapılan çalışmalar incelenerek değerlendirilmiştir. Çalışmanın amacı, makine imalat sektöründe kullanılan AISI 4140 ıslah çeliğinin $MgF_2+Y_2O_3$ ve $MgO+Y_2O_3$ katkılı SiAlON takımlarla işlenebilirliğini değerlendirmek, takımlardaki aşınma mekanizmalarını ve aşınma miktarlarını değerlendirmektir. Literatürde farklı araştırmacılar tarafından yapılmış çalışmaların incelenmesi ile varılan değerlendirmelerin ve sonuçların bu alanda yapılacak bilimsel çalışmalara katkı sağlayacağı ve özellikle imalat sektöründe doğru takım, doğru işleme operasyonu ve doğru kesme parametresi seçiminde yardımcı olacağı düşünülmektedir.

12.5.1. AISI 4140 ıslah Çeliği Mekanik Özellikleri

AISI 4140 ıslah çeliği kimyasal bileşimleri karbon miktarı bakımından sertleştirilmeye elverişli olan ve ıslah işlemi sonunda belirli yükler altında yüksek tokluk özelliği gösteren

alaşımli yapı çelikleridir. Malzemenin kimyasal bileşimi tablo 12.2 de verilmiştir. Malzemenin kullanım alanları otomobil ve uçak yapımında, krank mili, aks mili ve kovani, yivli mil, bazı dişli ve çark yapımında kullanılır.

Tablo 12. 2. AISI 4140 ıslah çeliği kimyasal bileşimleri

MALZEMENİN KİMYASAL BİLEŞİMİ							
C	Si	Mn	P _{max}	S _{max}	Cr	Mo	V
0,38-0,45	0,15-0,40	0,50-0,80	0,035	0,035	0,90-1,20	0,15-0,30	-

12.5.2. AISI 4140 Islah Çeliğinin Isıl İşlemi

Deney malzemesi olarak kullanılan 4140 ıslah çeliği 30mm çapında 300 mm uzunluğunda kesilerek 860 C deki küp fırında 60 dakika bekletilmiş daha sonra suda su verilerek sertleştirilmiştir. Yapılan işlemden sonra 4140 çeliğinin sertlik ölçme cihazı ile sertliği ölçülmüş ve yaklaşık 55 HRc olarak hesaplanmıştır.

Tablo 12.3 'de AISI 4140 ıslah çeliğinin ısıtıl işlem bilgileri verilmiş olup gerekli sertleştirme işlemleri ısıtıl işlem laboratuvarlarında yapılmıştır.

Tablo 12. 3. AISI 4140 ıslah çeliğinin ısıtıl işlem bilgileri

ISIL İŞLEM BİLGİLERİ							
Sıcak şekil verme sıcaklığı °C	Yumuşak Tavlama Sıcaklığı °C	Yumuşak tavlama sertlik > BSD 30	Normal tavlama sıcaklığı °C	Sertleştirme			Meneviş sıcaklığı °C
					Su	Yağ	
1050-850	680-720	241	840-880	Sıcaklık	820-850	830-860	540-680
				Sertlik(HRc)	54-56	54-56	

12.6. β -SiAlON Takımlarının Sertleştirilmiş AISI 4140 Çeliğini İşleme Sırasında Oluşan Aşınma Sonuçları

Bu çalışmamızda basınçsız sinterleme metodu kullanılarak 1700 °C' de 60 dk boyunca sinterleyerek elde ettiğimiz MgF₂+Y₂O₃ katkılı β -SiAlON kesici takımı ile yine aynı şartlarda elde ettiğimiz MgO+Y₂O₃ katkılı β -SiAlON kesici takımlarının, sertleştirilmiş AISI 4140 ıslah çeliğini işleme performansları incelenmiştir. Şekil 12.12 'de tornalama kateri ile tutturulan seramik kesici takımımızın AISI 4140 çeliğini işleme sırasındaki görüntüsü görülmektedir.



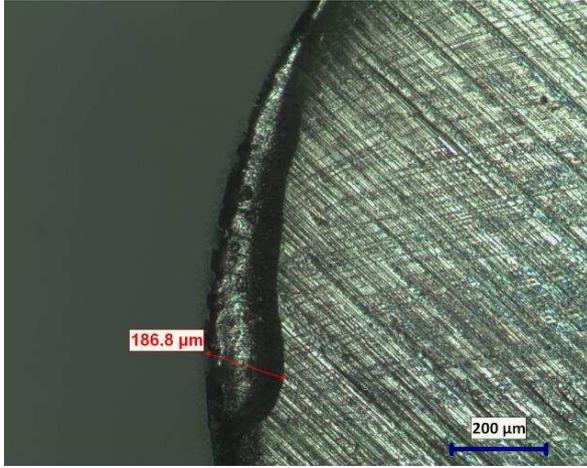
Şekil 12. 12. AISI 4140 çeliğini Seramik kesici uç ile işlenmesi

Torna tezgahlarında gerçekleştirilen bu işlem 0,11-0,16-0,18 mm ilerleme hızlarında ve 39-52-76 m/dk kesme hızlarında ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. İşleme esnasında çapı 26 mm olan iş parçasına 1 mm talaş derinliği verilerek her seferinde 50 mm boyunca kesme işlemi uygulanmıştır. Her bir deney üç kez gerçekleştirilmiş ortalama sonuçlar baz alınmıştır.

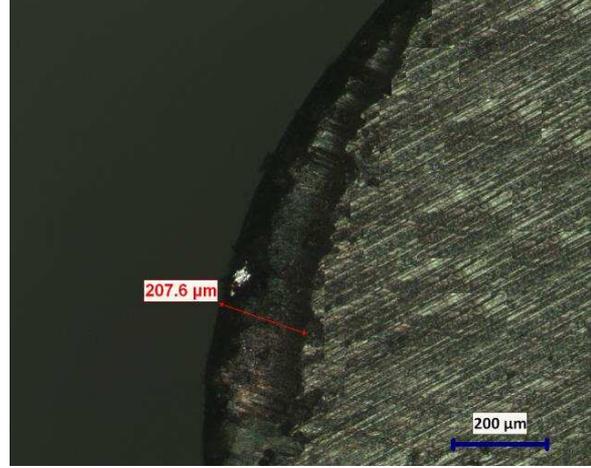
İşleme sonucunda $MgF_2+Y_2O_3$ katkılı β -SiAlON kesici takımlarında meydana gelen uç aşınmalarının mikroskop görüntüleri Şekil 12.13-12.14' de gösterilmiş olup yine mikroskop yardımıyla ölçülen aşınma miktarları Tablo 12.4-12.6'de ve Şekil 12.17-12.19'daki grafiklerle gösterilmiştir. Kesici uçlarda düşük ilerleme hızı ve düşük kesme hızlarında ortalama 150 μm ye yakın aşınma olduğu gözlenirken daha yüksek ilerleme ve kesme hızlarında ise ortalama 200 μm ye yakın aşınma olduğu gözlenmektedir. Yine AISI 4140 çeliğini kesme işlemi sonucu $MgO+Y_2O_3$ katkılı β -SiAlON kesici takımlarında meydana gelen uç aşınmalarının mikroskop görüntüleri Şekil 12.15-12.16' da gösterilmiş olup yine mikroskop yardımıyla ölçülen aşınma miktarları Tablo 12.7-12.9'da ve Şekil 12.20-12.22' deki grafiklerle gösterilmiştir. Bu takıma ait aşınma miktarları incelendiğinde ise düşük ilerleme hızı ve düşük kesme hızlarında ortalama 200 μm ye yakın aşınma gözlenirken daha yüksek ilerleme ve kesme hızlarında ise ortalama 300 μm ye yakın aşınma olduğu gözlenmektedir.

Bu iki farklı β -SiAlON kesici takımlarını işleme performansı bakımından birbirleriyle kıyasladığımızda $MgF_2+Y_2O_3$ katkılı β -SiAlON kesici takımlarının, $MgO+Y_2O_3$ katkılı β -SiAlON kesici takımlarına göre daha az aşındığı görülmektedir. Bunun temel sebebi, daha önceki çalışmalarımızda da vurguladığımız üzere, $MgF_2+Y_2O_3$ katkılı β -SiAlON takımlarının düşük sıcaklıklarda $MgO+Y_2O_3$ katkılı β -SiAlON takımlarına göre daha iyi yoğunlaşma davranışı sergilemeleridir. Yoğunluk sonuçları daha önceki çalışmalarımızda tablolar ve grafikler halinde verilmiş olup SEM görüntüleriyle de yoğunlaşma sonuçları desteklenmiştir.

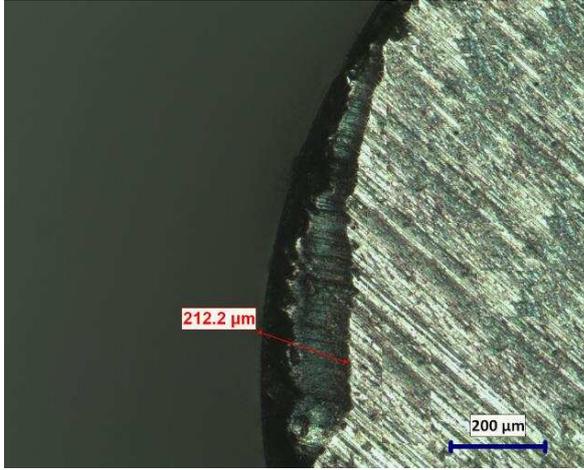
AISI 4140 çeliğini katkılı SiAlON kesici takımla değişik kesme(39-52-76 m/dk) ve ilerleme(0,11-0,16-0,18 mm) hızlarıyla işlememiz sonucu takım yüzeyinde krater aşınmaları görülmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken düşük kesme parametrelerinde aşınmanın az yüksek kesme parametrelerinde ise daha fazla aşınma olmasıdır. Yalnız seramikler belli bir aşınma miktarından sonra kararlı hale geçmekte ve daha uzun kesme şartlarına karşı daha iyi performans sergileyebilmektedirler.



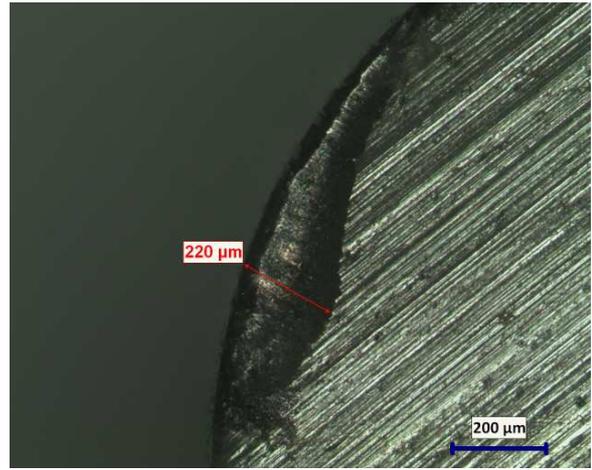
a) V:39 m/dk , f: 0,18 mm



b) V:52 m/dk , f: 0,16 mm



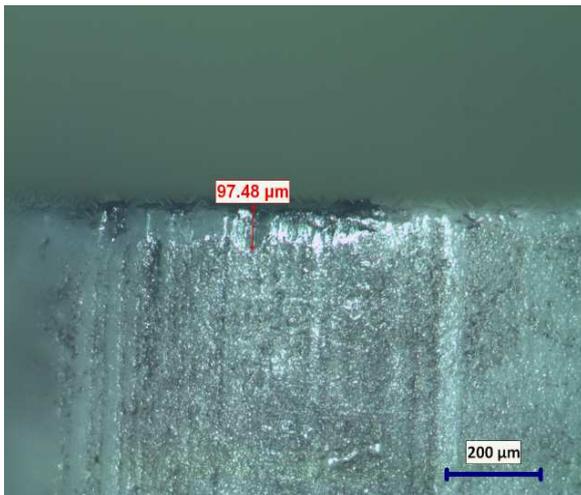
c) V:76 m/dk , f: 0,16 mm



d) V:76 m/dk , f: 0,18 mm

Şekil 12. 13. AISI 4140 çeliğini değişik kesme ve ilerleme hızı ile 1 mm talaş derinliği verilerek işleyen MgF₂ katkılı SiAlON kesici takımının talaş yüzeyinde meydana gelen krater aşınmaların görüntüsü (50X büyütmede)

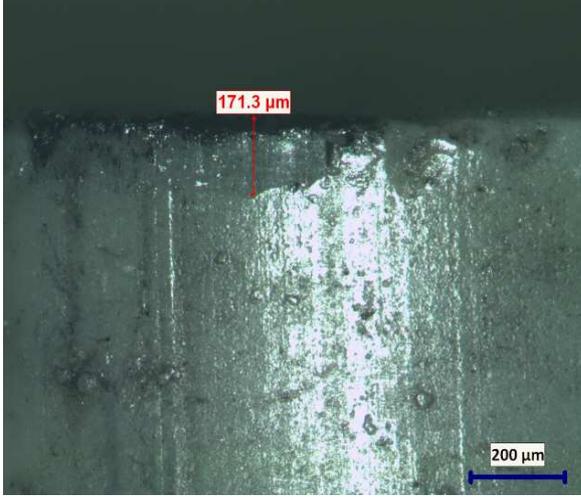
Florür katkılı SiAlON kesici takımının AISI 4140 çeliğini işlerken talaş yüzeyinde meydana gelen krater aşınma miktarları ve serbest yüzeyinde meydana gelen yanak aşınma miktarları Şekil 12.13-12.14 'te görülmektedir. Düşük kesme ve ilerleme hızlarında aşınma miktarı az iken(yaklaşık 150 μm), yüksek kesme ve ilerleme hızlarında aşınma miktarı daha fazladır(yaklaşık 200 μm). Bu sonuçlara bakarak florür katkılı kesici takımın daha yüksek ilerleme ve kesme hızlarında rahatlıkla kullanılabilceği anlaşılmaktadır. İşleme zamanı da göz önünde bulundurularak en iyi ilerleme hızı 0,16 mm ve en iyi kesme hızı 76 m/dk olduğu söylenebilir.



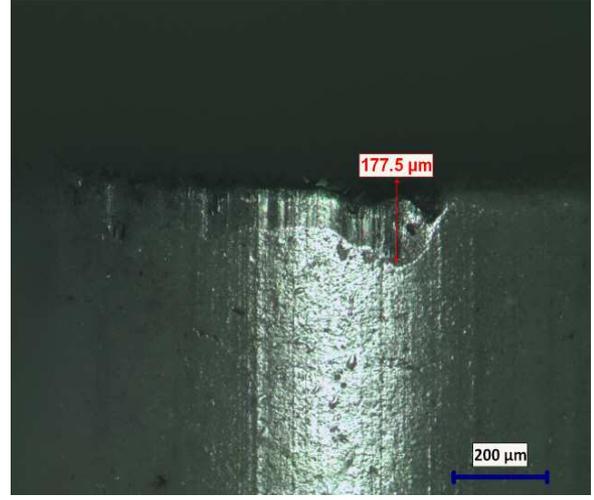
a) V:39 m/dk , f: 0,18 mm



b) V:52 m/dk , f: 0,16 mm

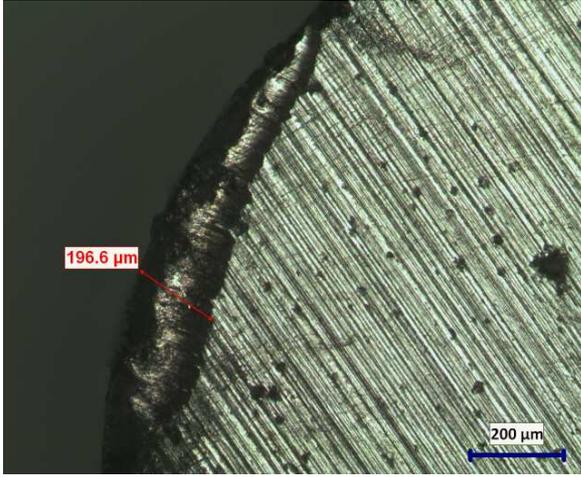


c) V:76 m/dk , f: 0,16 mm

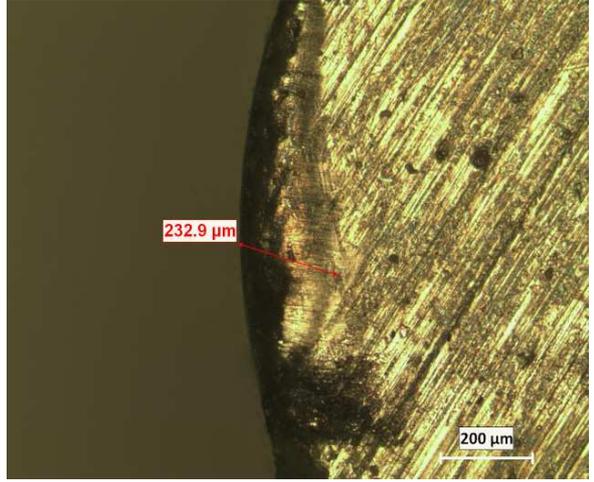


d) V:76 m/dk , f: 0,18 mm

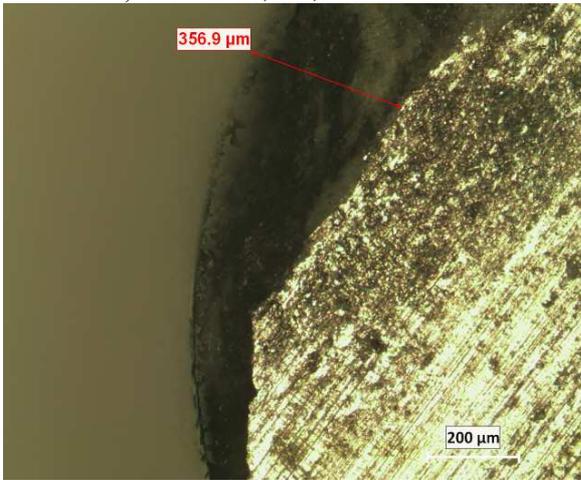
Şekil 12. 14. AISI 4140 çeliğini değişik kesme ve ilerleme hızı ile 1 mm talaş derinliği verilerek işleyen MgF₂ katkılı SiAlON kesici takımlarının serbest yüzeylerinde meydana gelen yanak aşınmaların görüntüsü (50X büyütmede)



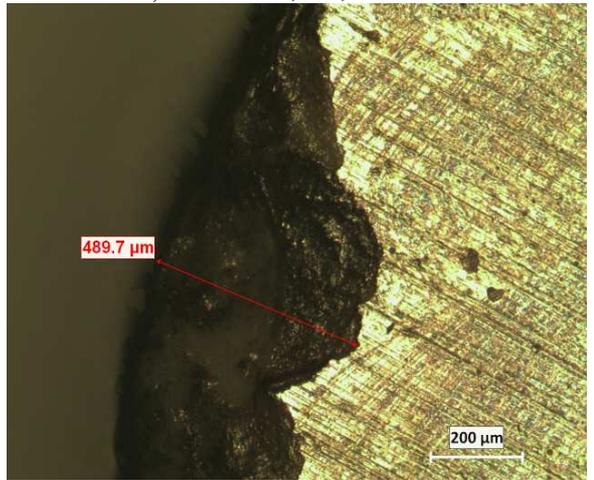
a) V:39 m/dk , f: 0,18 mm



b) V:52 m/dk , f: 0,16 mm



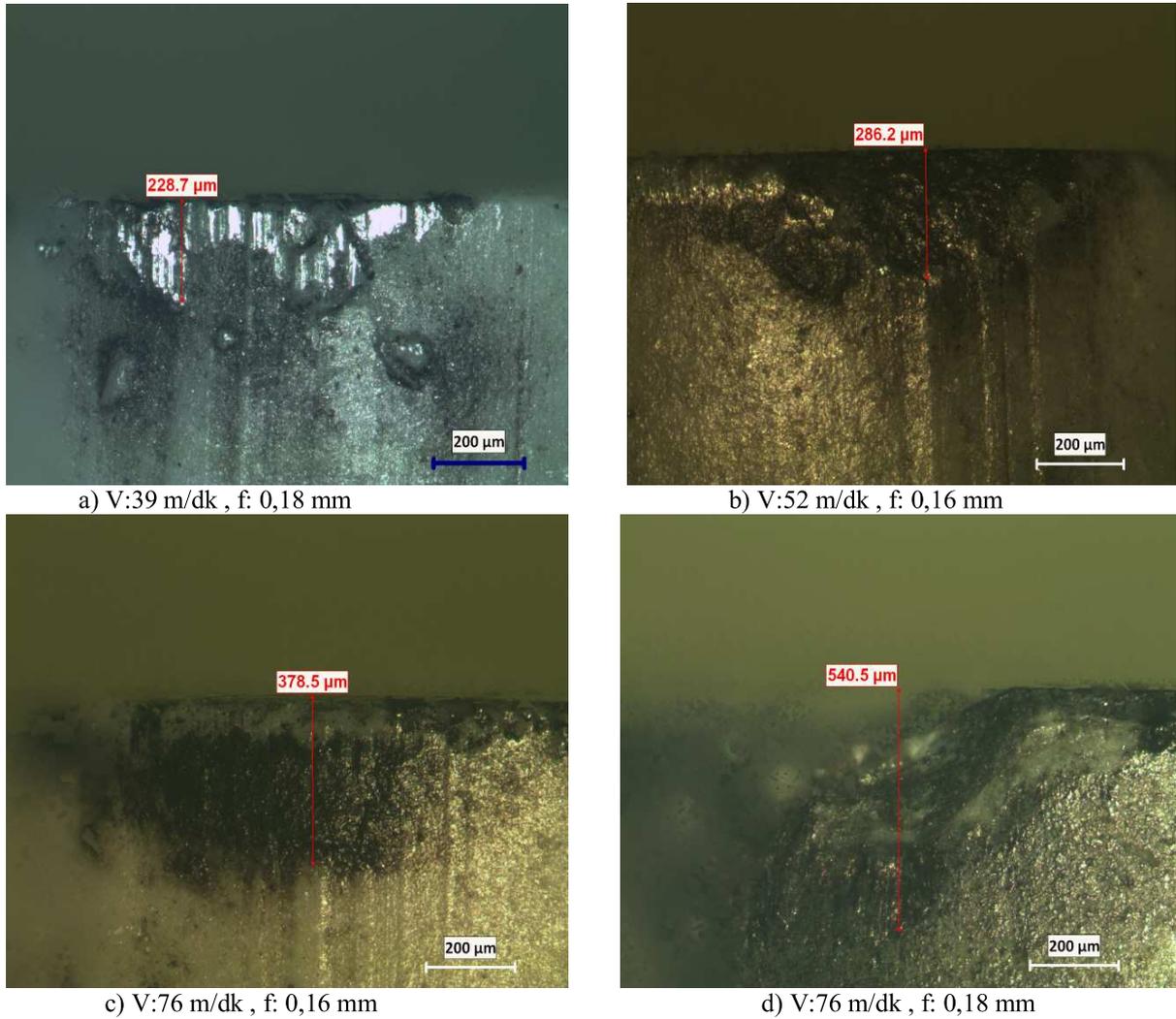
c) V:76 m/dk , f: 0,16 mm



d) V:76 m/dk , f: 0,18 mm

Şekil 12. 15. AISI 4140 çeliğini değişik kesme ve ilerleme hızı ile 1 mm talaş derinliği verilerek işleyen oksit katkılı SiAlON kesici takımının talaş yüzeyinde meydana gelen krater aşınmaların görüntüsü (50X büyütmede)

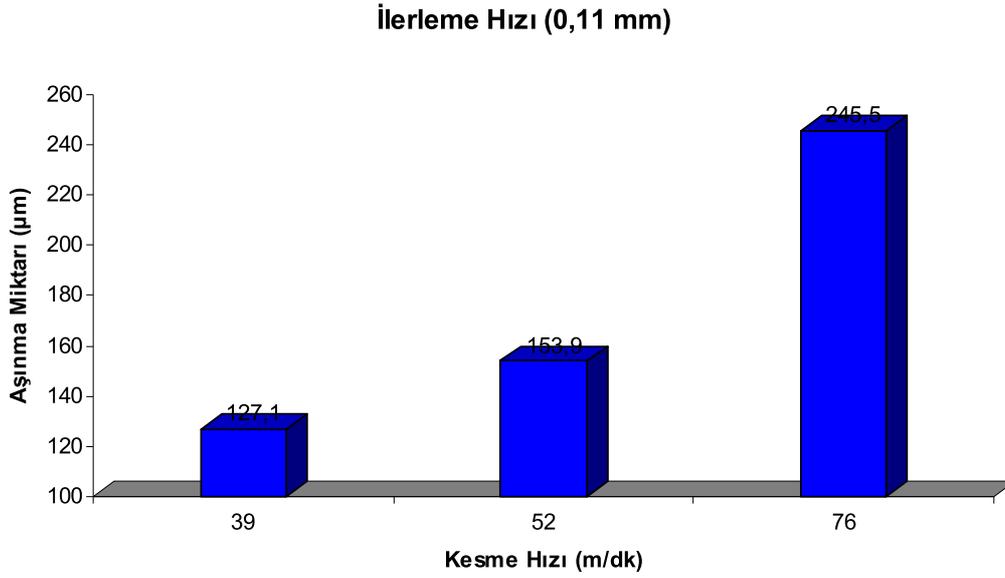
Oksit katkılı SiAlON kesici takımının sertleştirilmiş AISI 4140 çeliğini işlerken talaş yüzeyinde meydana gelen krater aşınma miktarları ve serbest yüzeyinde meydana gelen yanak aşınma miktarları Şekil 12.15-12.16' da görülmektedir. Düşük kesme ve ilerleme hızlarında aşınma miktarı az iken(yaklaşık 150 μm), yüksek kesme ve ilerleme hızlarında aşınma miktarı daha fazladır(yaklaşık 200 μm). Bu sonuçlara bakarak oksit katkılı takımın kesme parametrelerini düşük seçmemiz daha uygun olacaktır. Çünkü yüksek kesme ve ilerleme hızlarında kesici takım çok aşınmaktadır. Bu da takım ömrünü düşürmekte kesici takımın işlevini yerine getirmesini engellemektedir. Bu takım için işleme zamanı da göz önünde bulundurularak en iyi ilerleme hızı 0,11 mm ve en iyi kesme hızı 39 m/dk olduğu söylenebilir.



Şekil 12. 16. AISI 4140 çeliğini değişik kesme ve ilerleme hızı ile 1 mm talaş derinliği verilerek işleyen MgF₂ katkılı SiAlON kesici takımlarının serbest yüzeylerinde meydana gelen yanak aşınmaların görüntüsü (50X büyütmede)

Tablo 12. 4. MgF₂+Y₂O₃ Katkılı β-SiAlON kesici uçlarının sertleştirilmiş 4140 çeliğini 0,11 mm ilerleme hızında ve değişik kesme hızlarında işleme sonucu serbest ve talaş yüzeylerinde meydana gelen ortalama aşınma miktarları

Kesme Hızı (m/dk)	İlerleme Hızı (mm)	Aşınma Miktarı (μm)	
		SerbestYüzey (Yanak)	Talaş Yüzeyi (Krater)
39	0,11	127,1	198,5
52		153,9	200
76		245,5	256,3



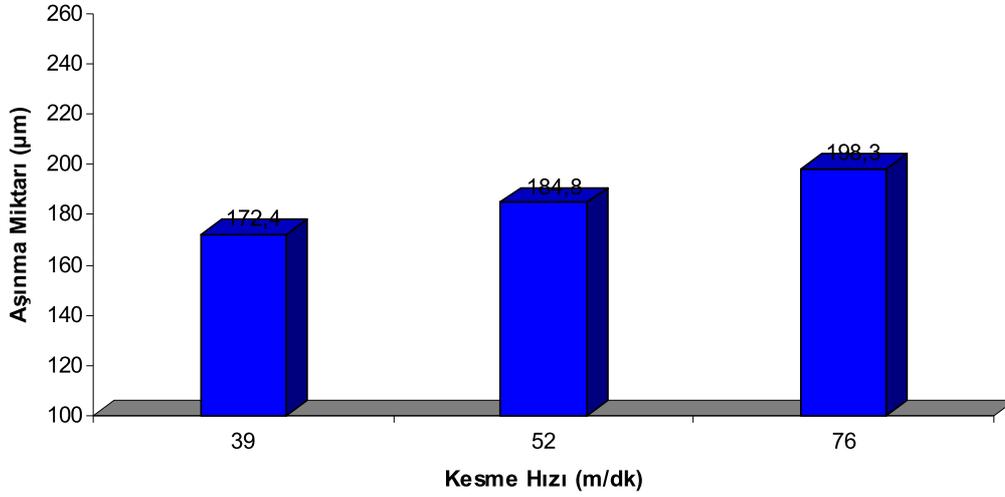
Şekil 12. 17. MgF₂+Y₂O₃ Katkılı β-SiAlON kesici uçlarının sertleştirilmiş 4140 çeliğini 0,11 mm ilerleme hızında ve değişik kesme hızlarında işleme sonucu yüzeylerinde meydana gelen ortalama aşınma miktarlarının grafiksel gösterimi

Sertleştirilmiş AISI 4140 çeliğini işlemede MgF₂+Y₂O₃ Katkılı β-SiAlON kesici takımının 0,11 mm ilerleme hızına göre kesici takım aşınması incelendiğinde 39 m/dk kesme hızında yapılan deneyde aşınma miktarı ortalama 127,1 μm , 52 m/dk kesme hızında 153,9 μm, 76 m/dk kesme hızında 245,5 μm dur.

Tablo 12. 5. MgF₂+Y₂O₃ katkılı β-SiAlON kesici uçlarının sertleştirilmiş 4140 çeliğini 0,16 mm ilerleme hızında ve değişik kesme hızlarında işleme sonucu serbest ve talaş yüzeylerinde meydana gelen ortalama aşınma miktarları

Kesme Hızı (m/dk)	İlerleme Hızı (mm)	Aşınma Miktarı (μm)	
		SerbestYüzey (Yanak)	Talaş Yüzeyi (Krater)
39	0,16	172,4	183,4
52		184,8	187,3
76		198,3	215,7

İlerleme Hızı (0,16 mm)

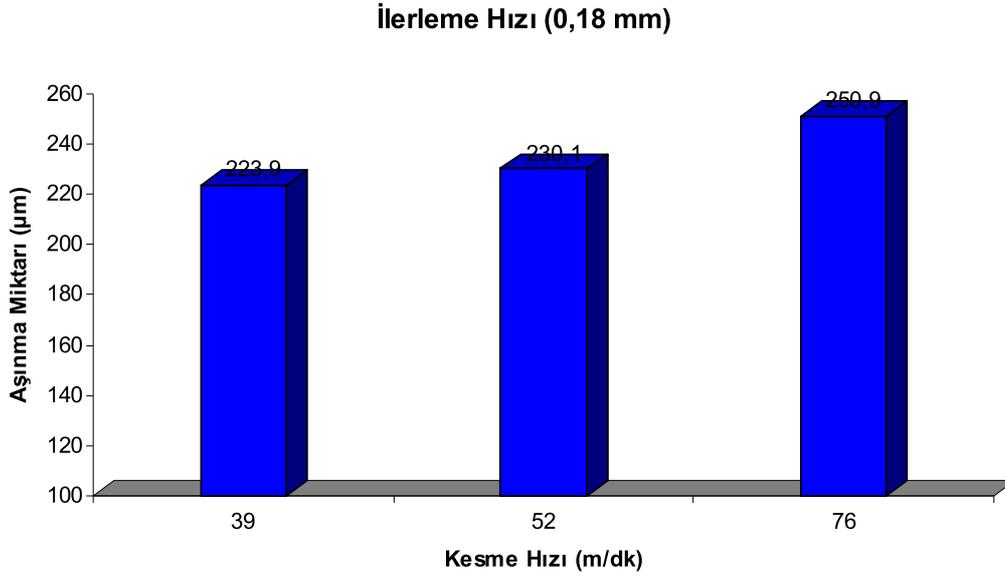


Şekil 12. 18. MgF₂+Y₂O₃ katkılı β-SiAlON kesici uçlarının sertleştirilmiş 4140 çeliğini 0,16 mm ilerleme hızında ve değişik kesme hızlarında işleme sonucu yüzeylerinde meydana gelen ortalama aşınma miktarlarının grafiksel gösterimi

Sertleştirilmiş AISI 4140 çeliğini işlemede MgF₂+Y₂O₃ Katkılı β-SiAlON kesici takımının 0,16 mm ilerleme hızına göre kesici takım aşınması incelendiğinde 39 m/dk kesme hızında yapılan deneyde aşınma miktarı ortalama 172,4 µm, 52 m/dk kesme hızında 184,8 µm, 76 m/dk kesme hızında 198,3 µm dur.

Tablo 12. 6. MgF₂+Y₂O₃ katkılı β-SiAlON kesici uçlarının sertleştirilmiş 4140 çeliğini 0,18 mm ilerleme hızında ve değişik kesme hızlarında işleme sonucu serbest ve talaş yüzeylerinde meydana gelen ortalama aşınma miktarları

Kesme Hızı (m/dk)	İlerleme Hızı (mm)	Aşınma Miktarı (µm)	
		SerbestYüzey (Yanak)	Talaş Yüzeyi (Krater)
39	0,18	223,9	170,1
52		230,1	149,7
76		250,9	213,5



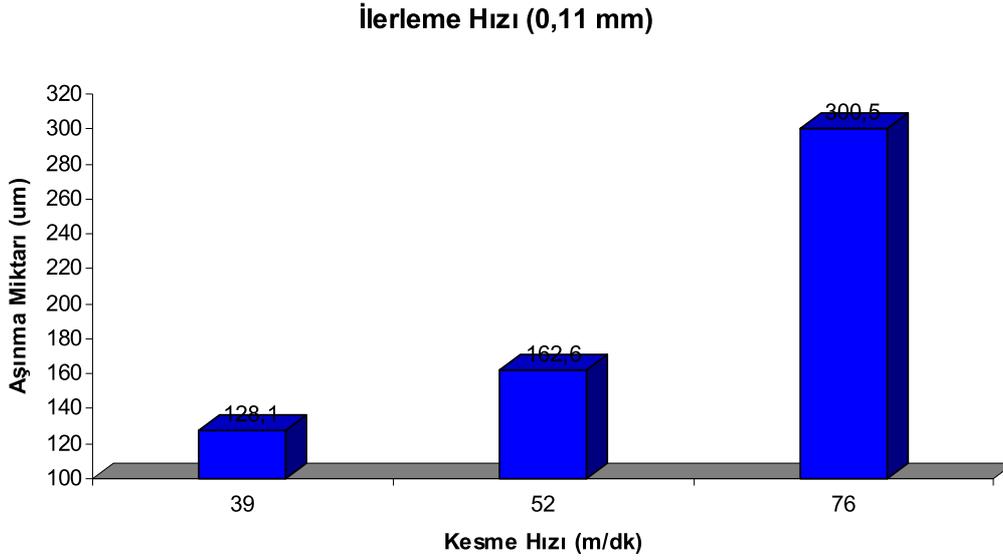
Şekil 12. 19. MgF₂+Y₂O₃ Katkılı β-SiAlON kesici uçlarının sertleştirilmiş 4140 çeliğini 0,18 mm ilerleme hızında ve değişik kesme hızlarında işleme sonucu yüzeylerinde meydana gelen ortalama aşınma miktarlarının grafiksel gösterimi

Sertleştirilmiş AISI 4140 çeliğini işlemede MgF₂+Y₂O₃ Katkılı β-SiAlON kesici takımının 0,18 mm ilerleme hızına göre kesici takım aşınması incelendiğinde 39 m/dk kesme hızında yapılan deneyde aşınma miktarı ortalama 223,9 µm, 52 m/dk kesme hızında 230,4 µm, 76 m/dk kesme hızında 250,9 µm dur.

MgO katkılı

Tablo 12. 7. MgO+Y₂O₃ katkılı β-SiAlON kesici uçlarının sertleştirilmiş 4140 çeliğini 0,11 mm ilerleme hızında ve değişik kesme hızlarında işleme sonucu serbest ve talaş yüzeylerinde meydana gelen ortalama aşınma miktarları

Kesme Hızı (m/dk)	İlerleme Hızı (mm)	Aşınma Miktarı (µm)	
		SerbestYüzey (Yanak)	Talaş Yüzeyi (Krater)
39	0,11	128,1	188,5
52		162,6	208,3
76		300,5	296,3

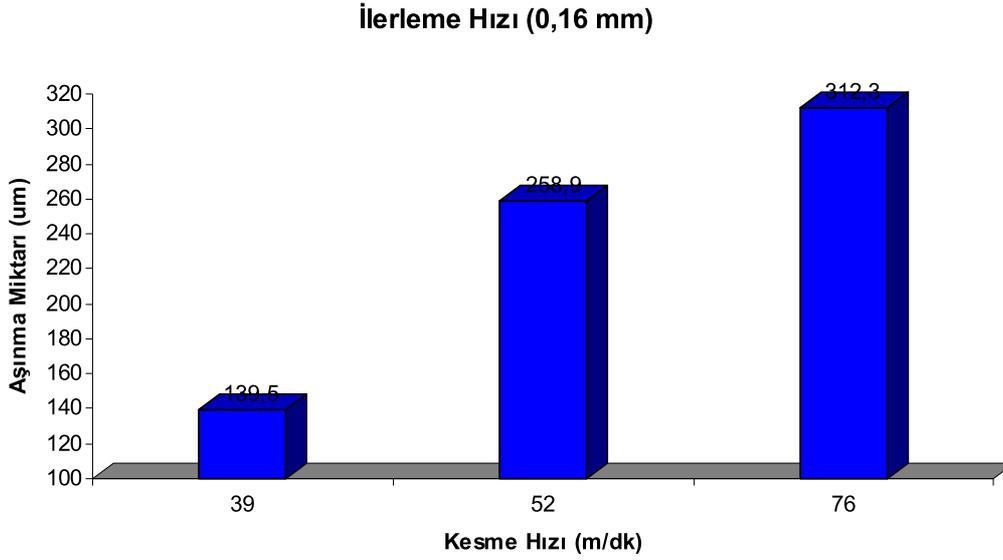


Şekil 12. 20. MgO+Y₂O₃ Katkılı β-SiAlON kesici uçlarının sertleştirilmiş 4140 çeliğini 0,11 mm ilerleme hızında ve değişik kesme hızlarında işleme sonucu yüzeylerinde meydana gelen ortalama aşınma miktarlarının grafiksel gösterimi

Sertleştirilmiş AISI 4140 çeliğini işlemede MgO+Y₂O₃ Katkılı β-SiAlON kesici takımının 0,11 mm ilerleme hızına göre kesici takım aşınması incelendiğinde 39 m/dk kesme hızında yapılan deneyde aşınma miktarı ortalama 128,1 µm, 52 m/dk kesme hızında 162,6 µm, 76 m/dk kesme hızında 300,5 µm dur.

Tablo 12. 8. MgO+Y₂O₃ katkılı β-SiAlON kesici uçlarının sertleştirilmiş 4140 çeliğini 0,16 mm ilerleme hızında ve değişik kesme hızlarında işleme sonucu serbest ve talaş yüzeylerinde meydana gelen ortalama aşınma miktarları

Kesme Hızı (m/dk)	İlerleme Hızı (mm)	Aşınma Miktarı (µm)	
		Serbest Yüzey (Yanak)	Talaş Yüzeyi (Krater)
39	0,16	139,5	200,5
52		258,9	222,9
76		312,3	336,3

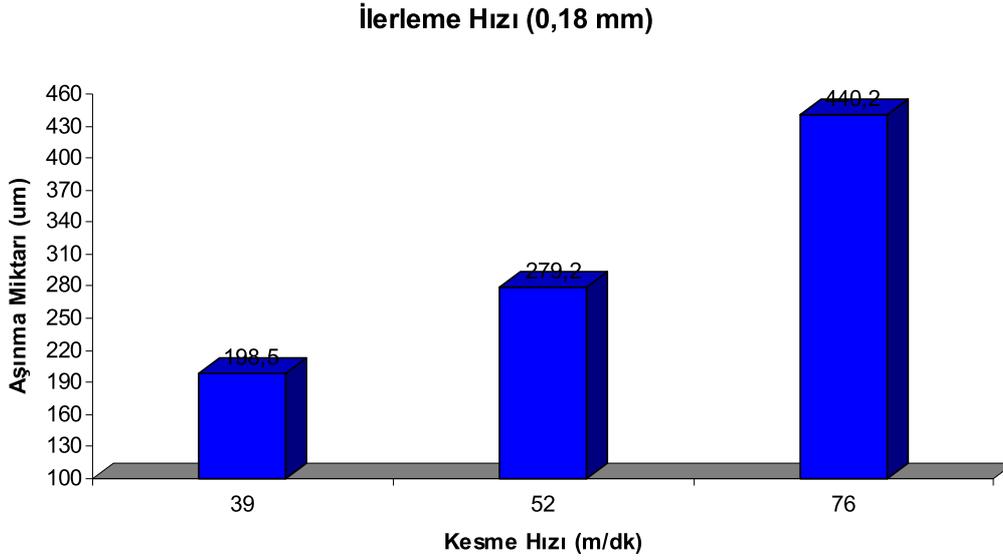


Şekil 12. 21. MgO+Y₂O₃ Katkılı β-SiAlON kesici uçlarının sertleştirilmiş 4140 çeliğini 0,16 mm ilerleme hızında ve değişik kesme hızlarında işleme sonucu yüzeylerinde meydana gelen ortalama aşınma miktarlarının grafiksel gösterimi

Sertleştirilmiş AISI 4140 çeliğini işlemede MgO+Y₂O₃ Katkılı β-SiAlON kesici takımının 0,16 mm ilerleme hızına göre kesici takım aşınması incelendiğinde 39 m/dk kesme hızında yapılan deneyde aşınma miktarı ortalama 139,5 µm , 52 m/dk kesme hızında 258,9 µm, 76 m/dk kesme hızında 312,3 µm dur.

Tablo 12. 9. MgO+Y₂O₃ katkılı β-SiAlON kesici uçlarının sertleştirilmiş 4140 çeliğini 0,18 mm ilerleme hızında ve değişik kesme hızlarında işleme sonucu serbest ve talaş yüzeylerinde meydana gelen ortalama aşınma miktarları

Kesme Hızı (m/dk)	İlerleme Hızı (mm)	Aşınma Miktarı (µm)	
		SerbestYüzey (Yanak)	Talaş Yüzeyi (Krater)
39	0,18	198,5	230,5
52		279,2	240,7
76		440,2	546,3



Şekil 12. 22. MgO+Y₂O₃ Katkılı β-SiAlON kesici uçlarının sertleştirilmiş 4140 çeliğini 0,18mm ilerleme hızında ve değişik kesme hızlarında işleme sonucu yüzeylerinde meydana gelen ortalama aşınma miktarlarının grafiksel gösterimi

Sertleştirilmiş AISI 4140 çeliğini işlemede MgO+Y₂O₃ Katkılı β-SiAlON kesici takımının 0,18 mm ilerleme hızına göre kesici takım aşınması incelendiğinde 39 m/dk kesme hızında yapılan deneyde aşınma miktarı ortalama 198,5 µm, 52 m/dk kesme hızında 279,2 µm, 76 m/dk kesme hızında 440,2 µm dur.

Aşınma sonuçlarına genel olarak bakıldığında, basınçsız sinterleme yöntemi ile üretilen β-SiAlON kesici takımları için bu kesme ve ilerleme hızlarında talaş ve serbest yüzeylerinde aşınmalar meydana gelmektedir. Bunun sebebi, toz kompozisyonlarımızın endüstriyel kullanım için tasarlanmış olduğumuz eş eksenli kalıpta, manuel presle sıkıştırılmasında dairesel kalıplarda elde edilen yüksek ham yoğunluklar elde edilememektedir. Tasarlanmış olduğumuz eş eksenli kalıpta toz kompozisyonlarımız manuel presle yeterince sıkıştırılamamış ve sinterleme öncesi ham yoğunluklar istenilen düzeye çıkartılamamıştır. Ham yoğunlukların düşük olmasında sinterleme sonrası yoğunlukları doğru orantılı olarak etkilemektedir. Yani ham yoğunluğu düşük olan numunelerin sinterleme sonrası yoğunluğu da düşük olmaktadır.

Kesme performansı için kompakt hale getirilen takımların, sinterleme sonrası elde edilen yoğunluk sonuçları Tablo 12.10-12.11 'de görülmektedir. Yoğunluk değerleri her iki kesici takım için düşük olup 1700 °C de en iyi yoğunlaşmayı 60 dak. sinterlenme sonucu MgF₂+Y₂O₃ Katkılı β-SiAlON kesici takım %95,6 olarak vermiştir. MgO+Y₂O₃ Katkılı β-SiAlON Kesici Takımların yoğunluk değerleri genel olarak bu sıcaklık ve sinterleme sürelerinde MgF₂+Y₂O₃ Katkılı β-SiAlON kesici takımlara göre daha düşüktür.

Sonuç olarak kesme performansında kullandığımız kesici uçların düşük yoğunluğa sahip olmaları sebebiyle, poroziteli yapılar oluşmuş ve belirlemiş olduğumuz kesme ve ilerleme hızlarında beklenenin üstünde bir aşınma davranışı sergilemişlerdir.

Tablo 12. 10. β-SiAlON Kesici Takım kompozisyonlarının 1650°C'de farklı sürelerde (30-120 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

1650°C	MgF ₂ +Y ₂ O ₃ Katkılı β-SiAlON Kesici Takım		MgO+Y ₂ O ₃ Katkılı β-SiAlON Kesici Takım	
	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)
30	3,068	93,25	3,020	91,8
60	3,124	94,9	3,050	92,7
90	3,058	93,2	3,007	91,6
120	3,090	94,2	3,069	93,5

Tablo 12. 11. β-SiAlON Kesici Takım kompozisyonlarının 1700°C'de farklı sürelerde (30-120 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

1700°C	MgF ₂ +Y ₂ O ₃ Katkılı β-SiAlON Kesici Takım		MgO+Y ₂ O ₃ Katkılı β-SiAlON Kesici Takım	
	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	R.Y. (%)
30	3,097	94,2	3,021	91,8
60	3,143	95,6	3,052	92,7
90	3,102	94,6	3,007	91,6
120	3,141	95,5	3,071	93,6

12.7. B-sialon Kesici Takımıyla Endüstride Çelik İşlemede Kullanılan WC Kesici Takımının Karşılaştırılması

12.7.1. Tungsten Karbür Kesici Takımlar

Sementit karbürler demir dışı alaşımlar olup toz metalurjisi metodu ile üretilirler. Bu malzemelerin ilk tiplerinde ana faz olarak tungsten karbür bulunmuştur. Bu ilk tiplerde tungsten karbür % 3 ilâ 13 arasında kobalt birleştirici ile birlikte kesici takımı oluşturmuştur.

Günümüzde kullanılan sementit karbür kesici takımların çoğu doğrudan tungsten karbür veya çoklu W-Ti veya W-Ti-Ta karbürlerden oluşur. İşlenecek malzemenin tipine bağlı olarak sementit karbürlerin bileşimi farklılık gösterir. Bu kesici takımlarda kobalt birleştirici olarak kullanılır. Sementit karbürler yüksek hız çeliği kesici takımlara göre daha sert, kimyasal olarak daha kararlı, sıcak sertliği daha iyi, daha rijit ve düşük sürtünme katsayısına sahiptirler. Ancak, bunlar daha kırılğan ve daha pahalıdır.

Çeliklerin işlenmesi için geliştirilen sementit karbürlerde TiC ve TaC sert parçacıklar WC parçacıklara ilave olarak kullanılmıştır. WC esaslı sementit karbürlerde oluşan krater aşınması olmadan çeliklerin yüksek hızlarda işlenmesine müsaade etmişlerdir. WC kesici takımlarının ortalama sertlik değeri 2000 HV' dir.

Tungsten karbür içerisinde sert parçacıkların oranı arttıkça sementit karbürün sertliği(HV) ve basma dayanımı artar. Bununla birlikte birleştiricinin oranının artmasıyla tokluk artar. Malzemenin tokluğunu gösteren eğilme dayanımı kırılmaya karşı dirençtir ve sertlikle ters orantılıdır. Aynı zamanda, sert parçacıkların boyutu da sertlik ve tokluğu ayarlamak için kullanılır. Büyük parçacıklar tokluğu artırırken küçük parçacıklar sertliği artırır (Çiftçi, 2005).

Metallerle (örneğin çeliklerle) karşılaştırıldığında, tungsten karbür daha sert, basma dayanımı daha yüksek ancak çekme dayanımı düşüktür. Yoğunluğu yaklaşık olarak çeliğin iki katıdır. Elastikiyet modülü çeliğinkinden iki kat daha yüksektir (bu nedenle, tungsten karbürler delik

İçlerinin tornalanmasında daha uzun kesici takımlar olarak kullanılır). Isıl genleşme katsayıları yaklaşık olarak çeliğin yarısıdır.

12.7.2. Tungsten Karbürlerin Sınıflandırılması

Günümüzde tungsten karbürlerin çeşitli şekillerde sınıflandırılması mevcut olmakla birlikte çoğunlukla ISO (Milletlerarası Standard Organizasyonu) standardına göre sınıflandırmalar yapılmaktadır. ISO sınıflandırmasına göre sementit karbür kesici takımlar üç ana gruba ayrılır:

Mavi P: Çelik, çelik döküm, paslanmaz çelik ve dövülebilir dökme demir gibi uzun talaş çıkaran malzemelerin işlenmesinde kullanılır.

Sarı M: Östenitik paslanmaz çelik, ısıya dirençli çelikler, manganlı çelik, alaşımlı dökme demirler gibi özellikleri iyi olan malzemelerin işlenmesinde kullanılır.

Kırmızı K: Dökme demir ve sertleştirilmiş çelik gibi kısa talaş çıkaran ve alüminyum, bronz ve plastik gibi demir dışı malzemelerin işlenmesinde kullanılır.

Her bir grupta aynı zamanda bir de P, M ve K harflerini takip eden numaralar vardır. Numaralar, genellikle 01'den başlar ve 40 veya 50'ye kadar kademeler halinde gider. Örneğin 01, yüksek kesme hızı, düşük ilerleme hızı ve düşük talaş derinliklerinde kesintisiz bitirme tornalama işlemlerinde kullanılan kesici takımlara karşılık gelir.

Bununla birlikte 50, düşük kesme hızları ve yüksek talaş derinliklerinde kaba işlemlerde kullanılacak kesici takımlara karşılık gelir. Bu numaralar büyüdükçe, aşınma dayanımı azalır tokluk ise artar.

P01 – Bitirme yüzeyi ve delik içi tornalamalarda, yüksek kesme hızları ve küçük talaş kesiti ile talaş kaldırmalarda ve yüksek yüzey kalitesi elde edilmesi gereken yerlerde kullanılır. Titreşimin az olması gerekir.

P10 – Tornalama, kopyalama, vida açma, frezeleme, yüksek kesme hızları ile küçük ve orta seviyede talaş kesiti durumlarında kullanılır.

P20 – Orta seviyelerdeki kesme hızlarında ve talaş kesitlerinde tornalama, kopyalama, frezeleme, küçük talaş kesitlerinde alın tornalama ve şartların çok kötü olduğu durumlarda kullanılır.

P30 – Orta ve düşük kesme hızlarında ve orta ve düşük talaş kesitlerinde tornalama, planyalama, frezeleme, kanal açma ve kesme işlemleri ve olumuz işleme şartlarında kullanılır.

P40 – Düşük kesme hızlarında, büyük talaş kesitinde, mümkün olan yüksek talaş açısı ve çok olumsuz şartlarda tornalama, planyalama, frezeleme, kanal açma ve kesme işlemlerinde kullanılır.

P50 – Çok yüksek tokluğun gerekli olduğu yerde kullanılır (Sandvik,1994).

Kaplanmamış ve kaplanmış Tungsten karbürler metal kesme endüstrisinde en çok kullanılan kesici takımlar olduğu için çok geniş bir uygulama alanına sahiptir. Dolayısıyla, çok çeşitli kalitelerde üretilirler. Bu çalışmamızda ISO sınıflamasına göre P30 grubuna ait SNUN uç formuna sahip TIZIT marka WC kesici takımı kullanılmıştır. Şekil 12.23 'de kesme performansı için kullanılan WC kesici takımlar görülmektedir. SiAION kesici takımlarında olduğu gibi endüstride kullanılan WC kesici takımlarında sertleştirilmiş AISI 4140 çeliğini aynı deney şartlarında kesme işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 12. 23. Tizit Marka WC kesici takımları

12.7.3. İşlenen Malzeme Pürüzlülüğü Bakımından β -SiAlON Kesici Takımlarının WC Kesici Takımlarıyla Karşılaştırılması

Sertleştirilmiş AISI 4140 çeliğini WC kesici takımlarıyla işlemede, düşük kesme ve düşük ilerleme hızları kullanıldığında pürüzsüz yüzey elde edilebilmekte ancak yüksek kesme hızları ve yüksek ilerleme hızlarında işlediğimizde çeliğimizin işlenen yüzüleri pürüzlü bir yapıya dönüşmektedir. Seramik kesici uçlarla yapılan kesme işlemleri yüksek devirlerde dahi pürüzsüz yüzey elde edilebilmektedir. Şekil 12.24 'te makina imalat sektöründe kullanılan sertleştirilmiş AISI 4140 çeliğinin WC kesici takımlarıyla işlenmesi sonucu elde edilen yüzey pürüzlülüğü görülmektedir. Şekil 12.25 'te ise sertleştirilmiş AISI 4140 çeliğinin β -SiAlON kesici takımlarıyla işlenmesi sonucu elde edilen yüzey pürüzlülüğü görülmektedir.



Şekil 12. 24. Sertleştirilmiş AISI 4140 çeliğinin WC kesici takımlarıyla işlenmesi sonucu elde edilen yüzey pürüzlülüğü

WC kesici takımlarıyla malzeme işlemede oluşan pürüzlülüğü önlemek ve yüksek kesme ve ilerleme hızları kullanarak zaman ve maliyetten tasarruf etmek için β -SiAlON kesici takımlarını kullanmak büyük avantaj sağlayacaktır. Çünkü; β -SiAlON kesici takımları hem düşük kesme ve ilerleme hızlarında hem de yüksek kesme ve ilerleme hızlarında mükemmel bir yüzey kalitesi oluşturmaktadır. Böylelikle ekstra bir yüzey temizleme işlemine gerek kalmamakta enerji ve zaman tasarrufuna imkan vermektedir.



Şekil 12. 25. Sertleştirilmiş AISI 4140 çeliğinin β -SiAlON kesici takımlarıyla işlenmesi sonucu elde edilen yüzey

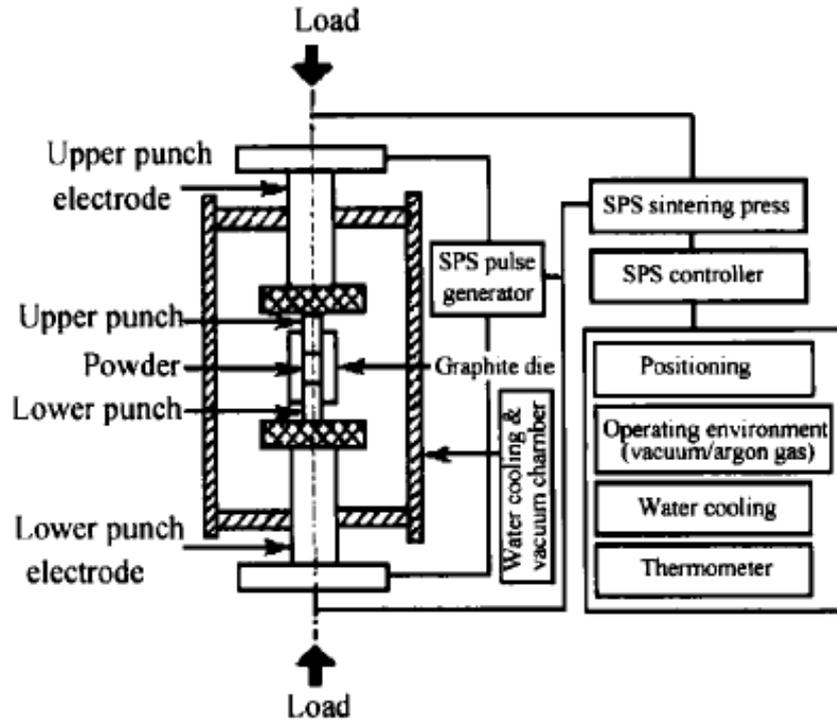
13. SPARK PLAZMA SİNERLEME(SPS)

13.1. Spark (Kıvılcım) Plazma Sinterleme Çalışmaları

SPS yeni hızlı sinterleme metodu olan SPS son on yılda bir çok araştırmacının büyük ilgisini çekmiştir. SPS sıcak preslemeye benzerdir. Çünkü sıcak preslemede toz iki grafit zımba arasındaki bir silindirik grafit kalıp içerisine yerleştirilerek yoğunlaştırılır. Hâlbuki SPS'deki ısıtma ne rezistans ne de indüksiyon ile değil Joule etkisiyledir. Böylece yüksek yoğunluktaki akım kalıp ve zımbalar (ve eğer iletken toz) sayesinde akar. Buda yüksek ısıtma ve soğutma hızına imkân sağlar. Bu esnada sinterleme süresi ve maksimum sıcaklıkta bekleme zamanı düşebilir. Bu yüzden, tane büyümesi hızlı soğutma ve daha kısa bekleme süresiyle sınırlanır. Daha kısa bekleme süresi de daha ince taneli bir mikro yapı malzeme üretimine imkân sağlar (Zhang,2004), (Omori,2000), (Mamedov,2002), (Tokita,1993).

Spark plazma sinterleme (SPS) yeni bir prosesdir (Tokita, 1993). Bu proses seramiklere çok hızlı bir şekilde tam yoğunluğa sinterlenebileceği bir yöntemdir. Bu proses temelde geleneksel sıcak preslemeye (hot pressing) benzer SPS'de de sıcak presleme gibi grafit kalıp kullanılır. Bununla birlikte ısıtma yalnızca yaklaşık 4-8 kA doğru akım kullanılarak gerçekleştirilir. Kalıp zımbalarının altında ve üstünde elektrotlar sayesinde pulse (aralıklı) akım olarak uygulanır. Tozlar ilk olarak partiküller arasında kıvılcım şeklindeki yük boşalımıyla ısıtılır. Sıcaklık kalıp içerisine yerleştirilen termokuple veya kalıbın yüzeyine odaklanan optik bir pirometreyle ölçülebilir (Chen,2005) ,(Gao,2000).

Bu yöntem spark plazma sinterleme olarak bilinse de darbeli elektrik akım sinterleme (Pulsed Electric Current Sintering -PECS) ve alan yardımcı sinterleme tekniği (Field Assisted Sintering Technique-FAST) olarak da bilinir. Çünkü sinterleme çevrimi sırasında plazma oluşumu ve kıvılcımın gerçek bir kanıtı yoktur (Groza, 2000), (Zhang,2003), (Suganuma, 2003). Bu yeni sinterleme tekniği son on yılda Japonya'da geliştirildi ve bu tekniğin dünya etrafında geniş bir malzeme aralığının katılaştırılması için kullanılması kararlı bir şekilde artan bir ilgi çekmiştir. Şekil 13.1' de SPS cihazının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 13. 1. SPS cihazının şematik gösterimi

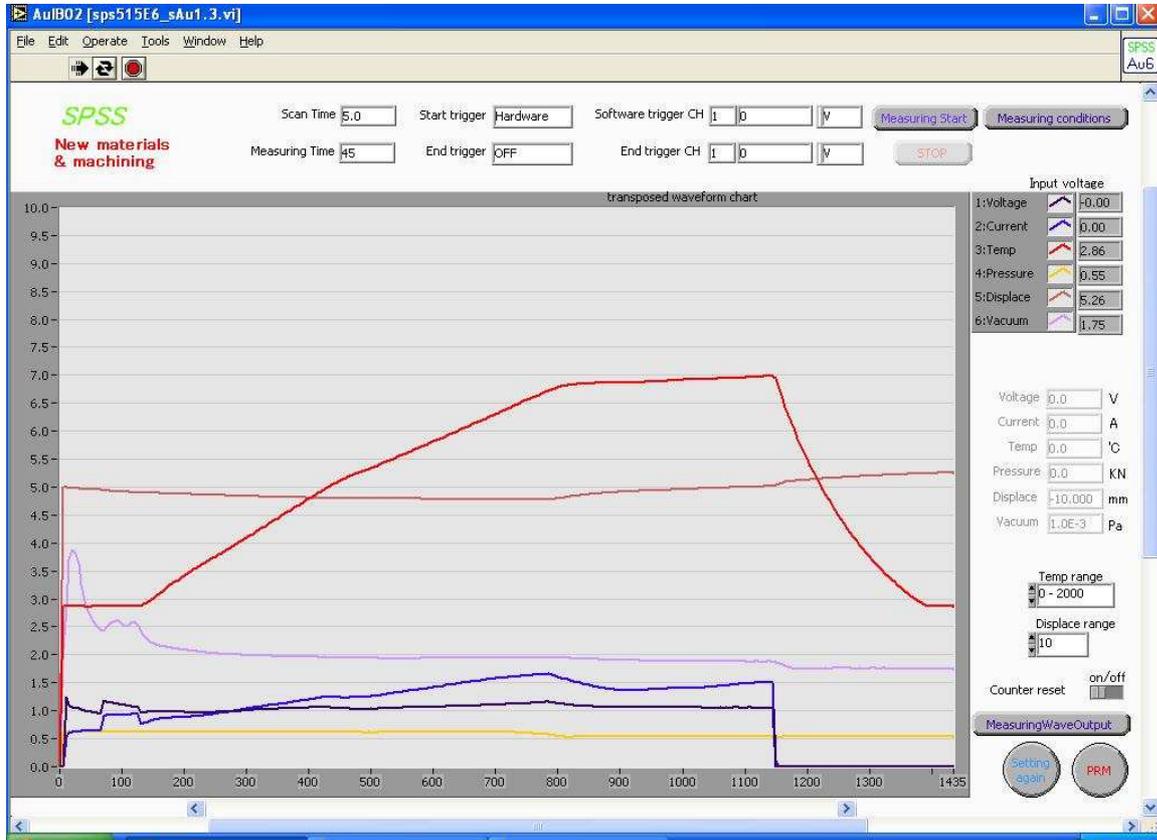
Silisyum nitrür (Si_3N_4) yüksek sıcaklıklara dayanım yeteneği, tokluk gerektiren işlere uyumluluk, düşük kütle, korozyona karşı tokluk ve yüksek mukavemet gerektiren işlerde kullanılacak mühendislik seramikleri arasında iyi bilinen bir malzemedir. Bununla birlikte, metalik parçalarla karşılaştırıldığında seramik parçaların nispeten daha yüksek maliyeti daha geniş kabulüne büyük bir engel olarak öne çıkmaktadır. Bu yüzden, silisyum nitrür açısından önemli bir gelişim seramiklerin performanslarını koruyarak daha düşük maliyetle üretilmesidir (Tseng, 2000), (Strecker, 2000). Ge ve ark. SHS metodunun Si_3N_4 üretiminde kullanılmasıyla ilgili önemli çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalarda düşük maliyetli ve yüksek kaliteli hazırlamışlardır (Ge, 1996).

Çalışmanın bu kısmında $\text{MgF}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ ve MgO ve Y_2O_3 katkılı kompozisyonlar SPS metoduyla üretilerek Si_3N_4 ve SiAlON parçalar yoğunlaşma ve mikroyapı açısından incelenmiştir.

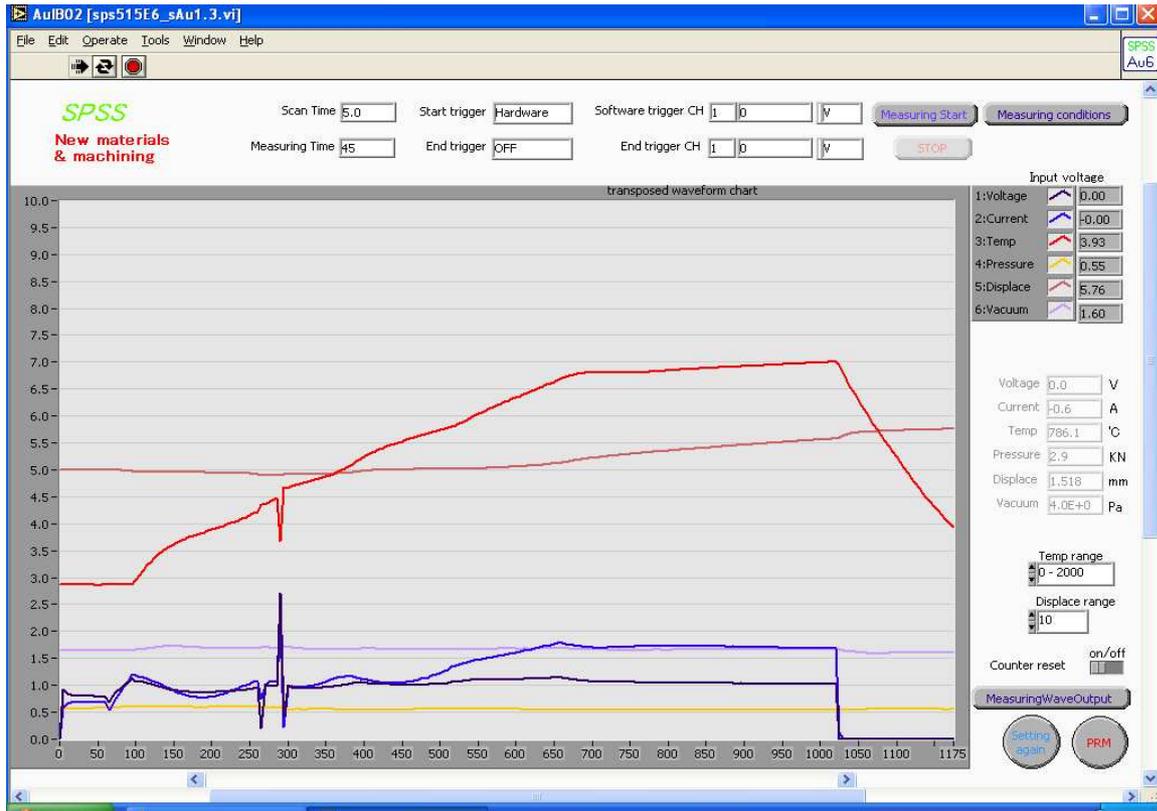
13.2. SPS Metoduyla Yapılan Deneysel Çalışmalar

Si_3N_4 ve SiAlON $\text{MgF}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ ve $\text{MgO} + \text{Y}_2\text{O}_3$ kompozisyonları diğer bölümlerde ayrıntısıyla açıklandığı üzere geleneksel toz hazırlama prosesleriyle hazırlanmıştır. Hazırlanan

bu toz kompozisyonlar SPS cihazındaki grafit kalıp içerisine dolduruldu. Fakat toz kalıba yerleştirilmeden sinterleme sonrası parçanın kalıptan kolay çıkarılmasını ve elektrik akımının daha kolay geçmesini sağlamak için kalıp iç yüzeyi karbon folyo ile kaplanmaktadır. 40mm iç çaplı silindirik karbon kalıp içine yerleştirilen toz karışımları vakum atmosferinde spark plazma sinterleme aparatlarıyla kompakt hale getirildi. Sinterleme sıcaklığı olarak 1400-1600°C aralığı tercih edilmiştir. Bu sıcaklıklarda farklı sürelerde (3-5dk) sinterleme yapılmıştır. Isıtma hızı 1000°C'nin altında 100°C dk⁻¹ 1000°C'nin üzerinde 30°C dk⁻¹ ısıtma hızı kullanılmıştır. Sıcaklık 200°C'ye geldiğinde 20MPa basınç uygulanmaya başlamış sinterleme boyunca da sürdürülmüştür. Sinterleme sırasında voltaj akım, sıcaklık, basınç ve vakum değişkenlerinin değişimi Şekil 13.2-13.11' de verilmiştir.



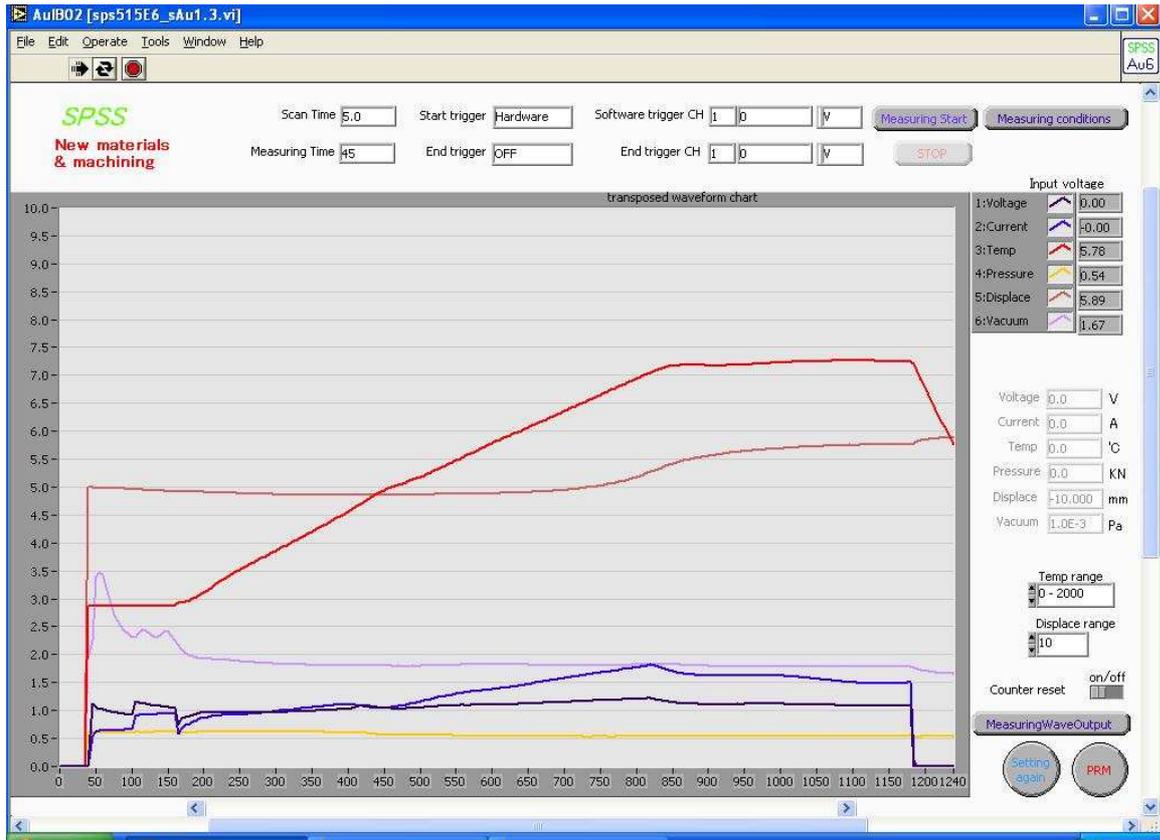
Şekil 13. 2. Oksit katkılı kompozisyonun 1400°C'de 3dk SPSinterlenmesi



Şekil 13. 3. Florür katkılı kompozisyonun 1400°C'de 3dk SPS sinterlenmesi



Şekil 13. 4. Oksit katkılı kompozisyonun 1450°C'de 3dk SPS sinterlenmesi



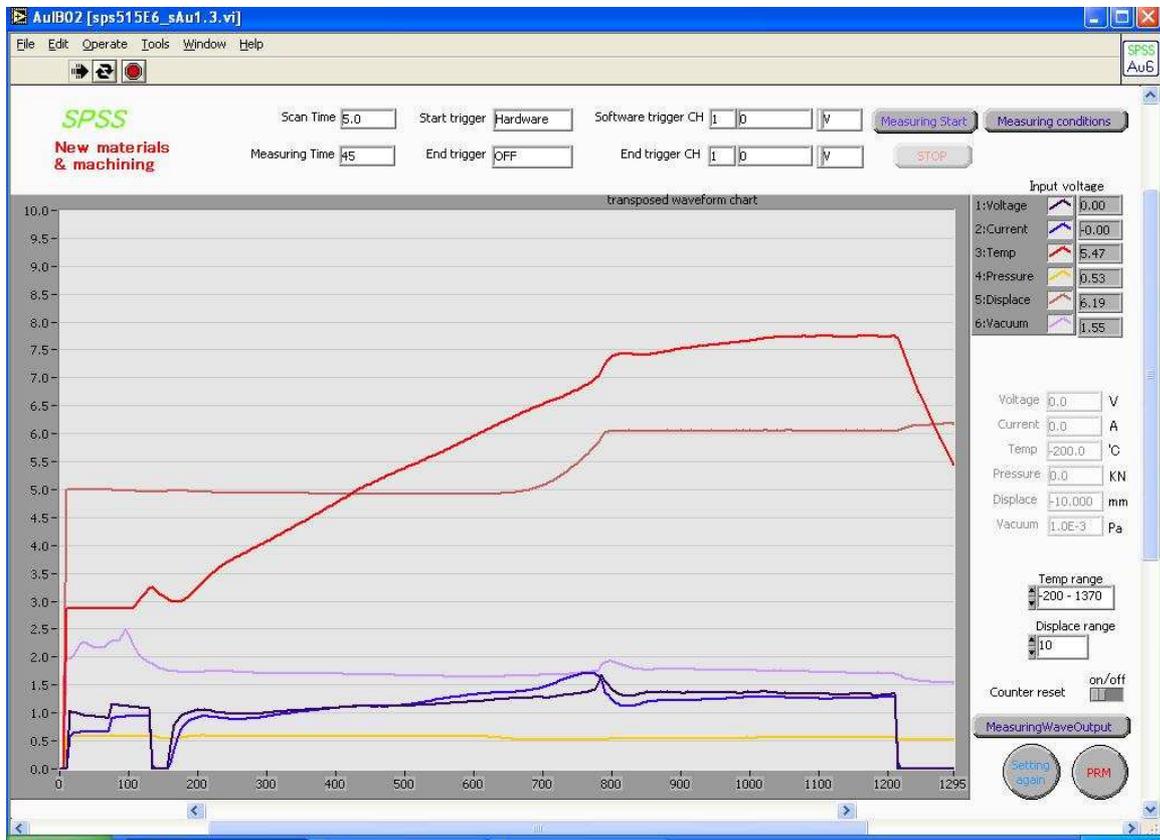
Şekil 13. 5. Florür katkılı kompozisyonun 1450°C'de 3dk SPS sinterlenmesi



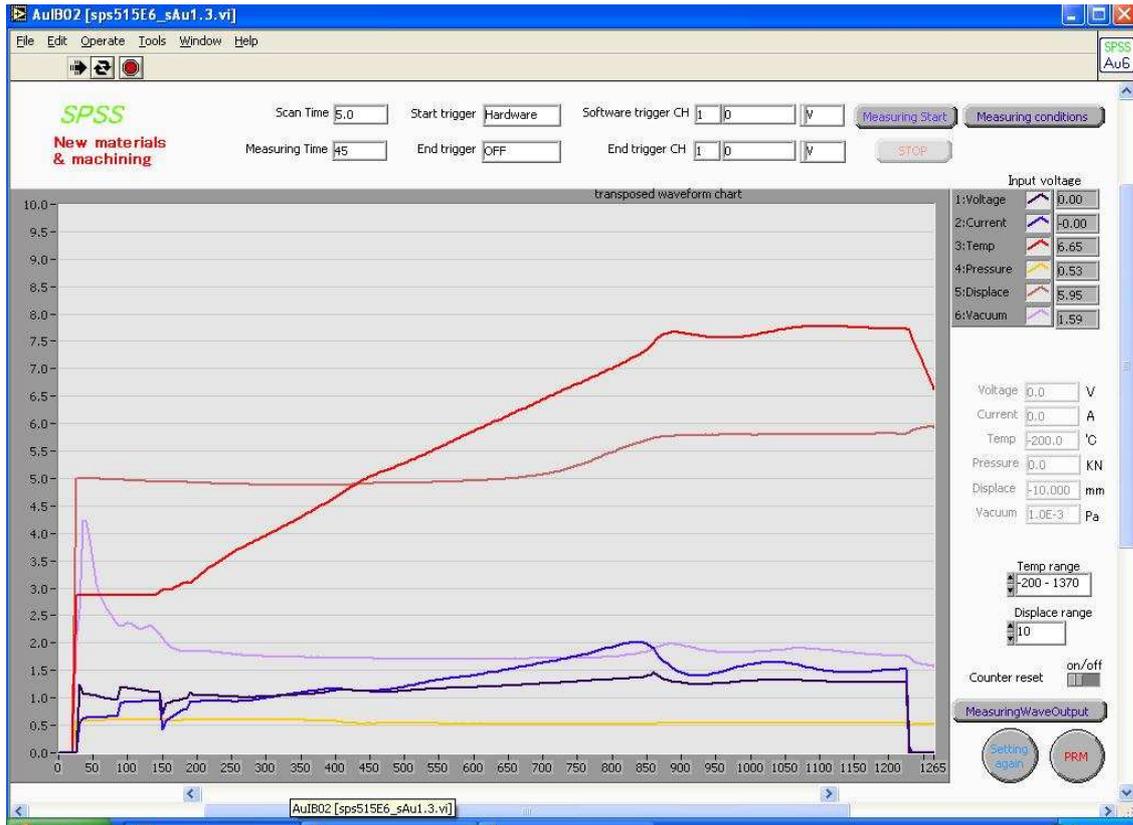
Şekil 13. 6. Oksit katkılı kompozisyonun 1400°C'de 3dk SPS sinterlenmesi



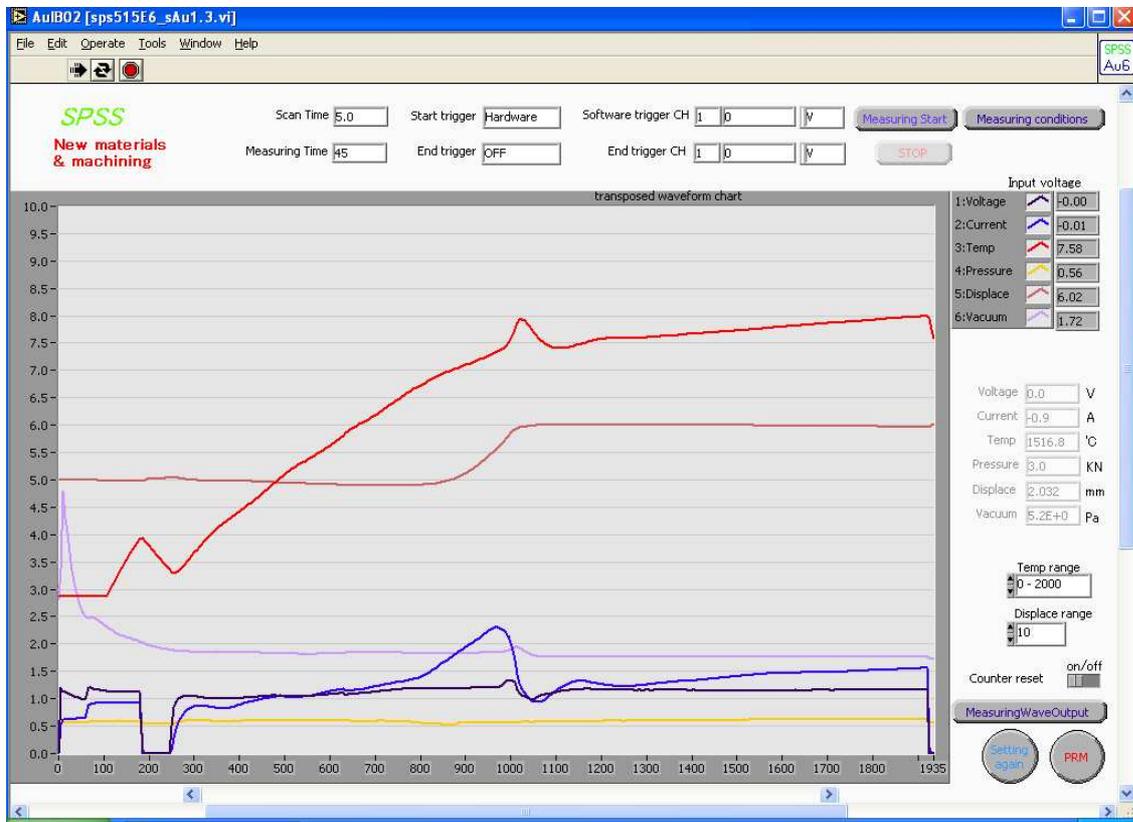
Şekil 13. 7. Florür katkılı kompozisyonun 1500°C'de 3dk SPS sinterlenmesi



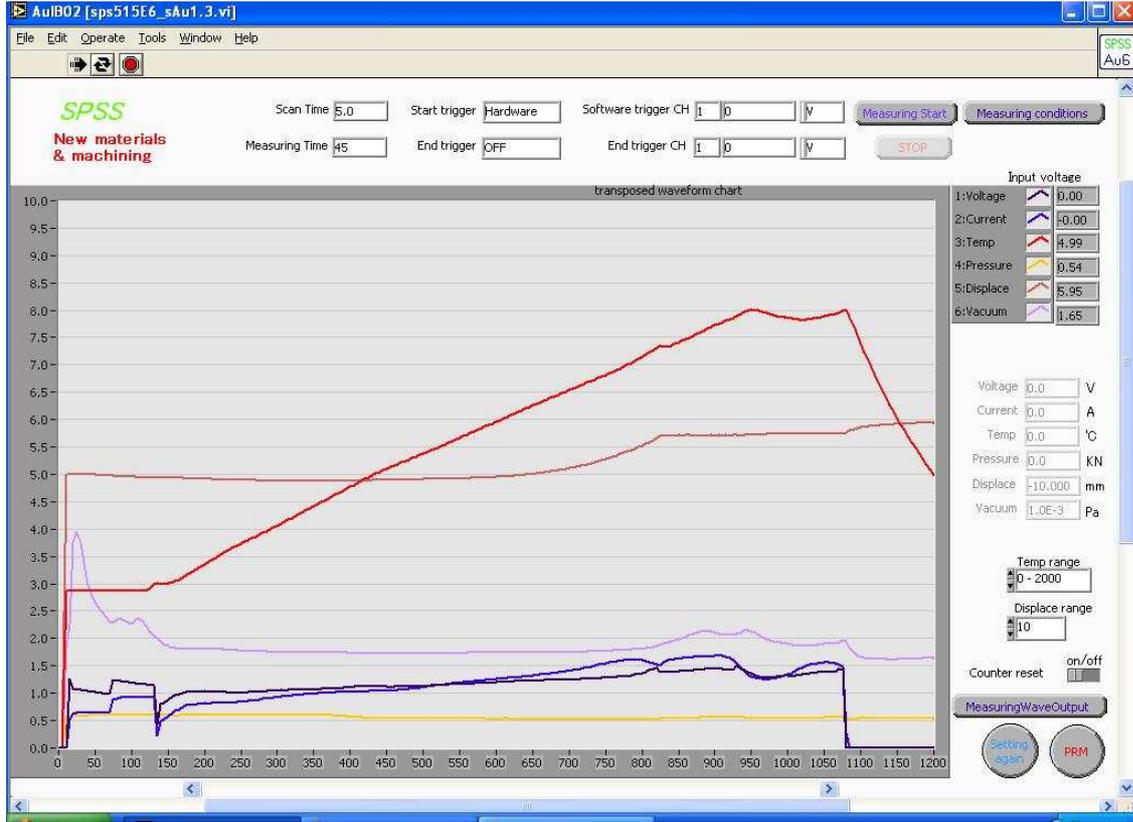
Şekil 13. 8. Oksit katkılı kompozisyonun 1550°C'de 3dk SPS sinterlenmesi



Şekil 13. 9. Florür katkılı kompozisyonun 1550°C'de 3dk SPSinterlenmesi



Şekil 13. 10. Oksit katkılı kompozisyonun 1600°C'de 3dk SPS sinterlenmesi



Şekil 13. 11. Florür katkılı kompozisyonun 1600°C'de 3dk SP S sinterlenmesi

13.3. Ürünlerin Karakterizasyonu

Toz karışımlarının spark plazma ile sinterlenmesi sonunda elde edilen ürünlerin Arşimet prensibiyle yoğunlukları ölçülmüş sonrasında XRD ile faz analizleri yapılmıştır. Böylelikle çok kısa süren ve daha farklı bir mekanizma (partikülleri temas eden noktalarda yük boşalımı) ile sinterlemeyi sağlayan SPS yönteminin dönüşüm ve yoğunlaşma üzerine etkisi ortaya çıkarılmıştır.

SPS çalışmalarında kullanılan Si_3N_4 kompozisyonları

S3	%91 α - Si_3N_4 + %3 Al_2O_3 + %6 MgO
FS3	%91 α - Si_3N_4 + %3 Al_2O_3 + %9,3 MgF_2

SPS çalışmalarında kullanılan SiAlON kompozisyonları

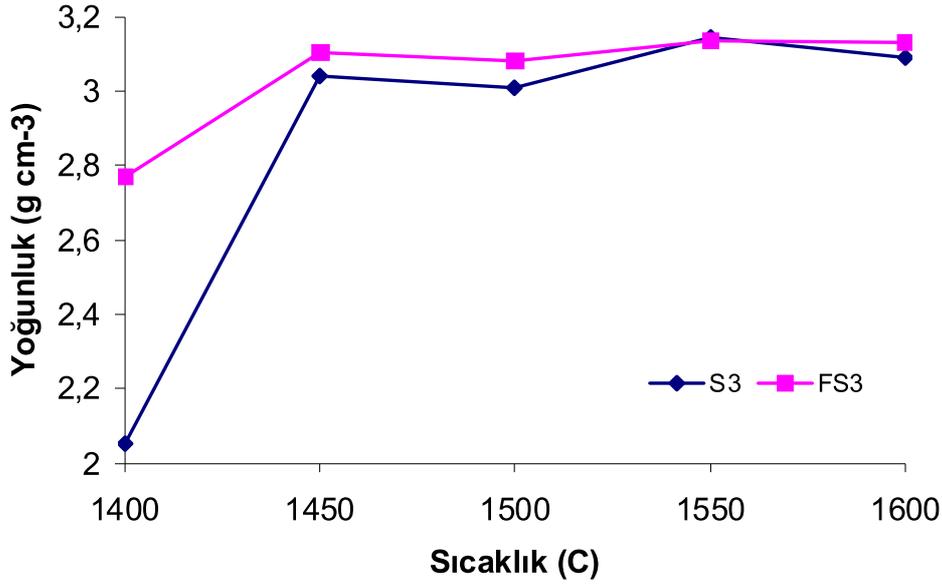
M3	β - SiAlON ($z=1$) + %7 Y_2O_3 + %3 MgO
MF4	β - SiAlON ($z=1$) + %7 Y_2O_3 + % 4,65 MgF_2

13.3.1. Yoğunluk Sonuçları

α -Si₃N₄ tozları 1400-1600°C aralığında 3 dk süreyle spark plazma cihazında sinterlenmiştir. Bir florür katkılı bir de yalnız oksit katkısıyla iki kompozisyon hem SPS’de sinterlenme performansı açısından hem de bir biriyle karşılaştırılarak florürün bu prosesteki etkisi incelenmiştir. Tabloda verilen ve grafikte net olarak gösterilen yoğunluklara bakılırsa florür katkılı kompozisyonda camsı fazın ötektiği daha düşük sıcaklıklarda oluşmuş ve yoğunlaşma mekanizmasının çalışmaya başladığı görülmektedir. Bununla birlikte oksit katkılı sistemde ise yoğunlaşma henüz yeni yeni başlamaktadır. Bu sonuçları SPS sırasında basınç göstergesindeki değişimden anlamakta mümkündür. Uygulanan sabit basınç katkı kompozisyonunun ötektik sıcaklığına ulaşılmasıyla sıvı faz oluşur ve bu basınçta düşüşler görülmeye başlar. İşte bu sıcaklık aslında yaklaşık ötektik sıcaklık olarak kabul edilebilir. Sıcak presleme ile yapılan sinterleme işlemlerinde de benzer şekilde ötektik oluşumuyla basınçta düşme görülebilmektedir (Tatli, 2002).

Tablo 13. 1. Florür katkılı ve oksit katkılı sinterlenmiş Si₃N₄ seramiklerinin yoğunluk değerleri

Sıcaklık (°C)	S3		FS3	
	d(g/cm ³)	T.Y (%)	d(g/cm ³)	T.Y (%)
1400	2,054	65,41	2,771	87,96
1450	3,039	96,78	3,105	98,57
1500	3,010	95,85	3,081	97,80
1550	3,140	100	3,135	99,52
1600	3,090	98,40	3,131	99,39

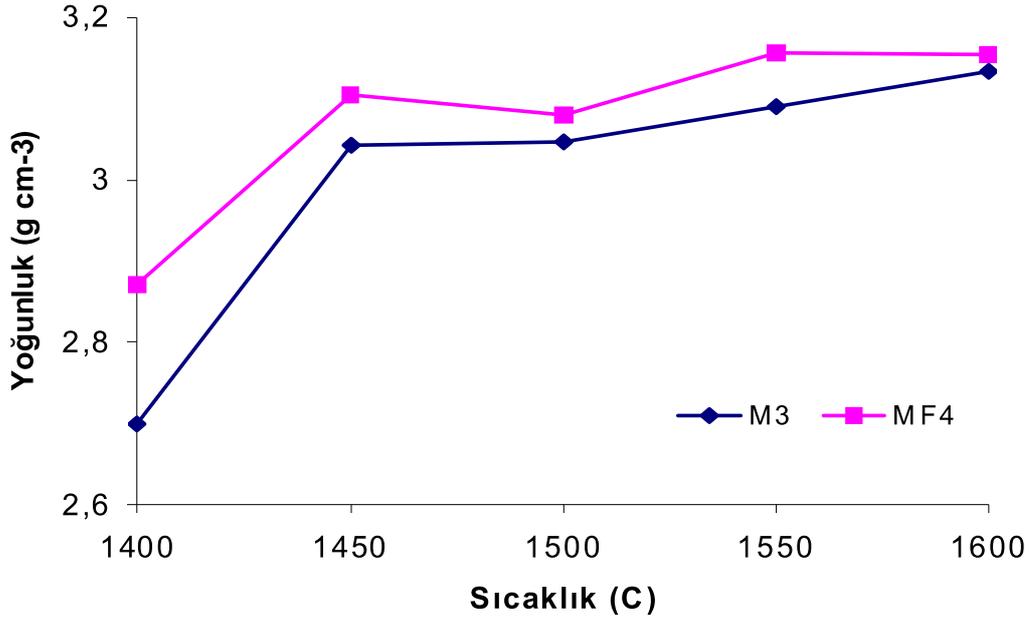


Şekil 13. 12. Sinterlenmiş Si₃N₄ seramiklerinin yoğunluklarının grafiksel gösterimi

Farklı SiAlON kompozisyonlarının spark plazma ile sinterlenmesinde Si₃N₄ tozlarının sinterlenmesinde benzer sonuçlar elde edilmiştir. Yine florür katkıli sistem daha düşük sıcaklıklarda ötektığe ulaşmış ve yoğunlaşma başlamıştır. Böylece oksit katkıli sisteme göre daha yüksek yoğunlaşma derecelerine ulaşılmıştır.

Tablo 13. 2. Florür katkıli ve oksit katkıli sinterlenmiş SiAlON seramiklerinin yoğunluk değerleri

Sıcaklık (°C)	M3		MF4	
	d(g/cm ³)	T.Y (%)	d(g/cm ³)	T.Y (%)
1400	2,700	82,31	2,870	87,50
1450	3,042	92,74	3,105	94,66
1500	3,047	92,89	3,080	93,90
1550	3,090	94,20	3,155	96,18
1600	3,134	95,54	3,154	96,15

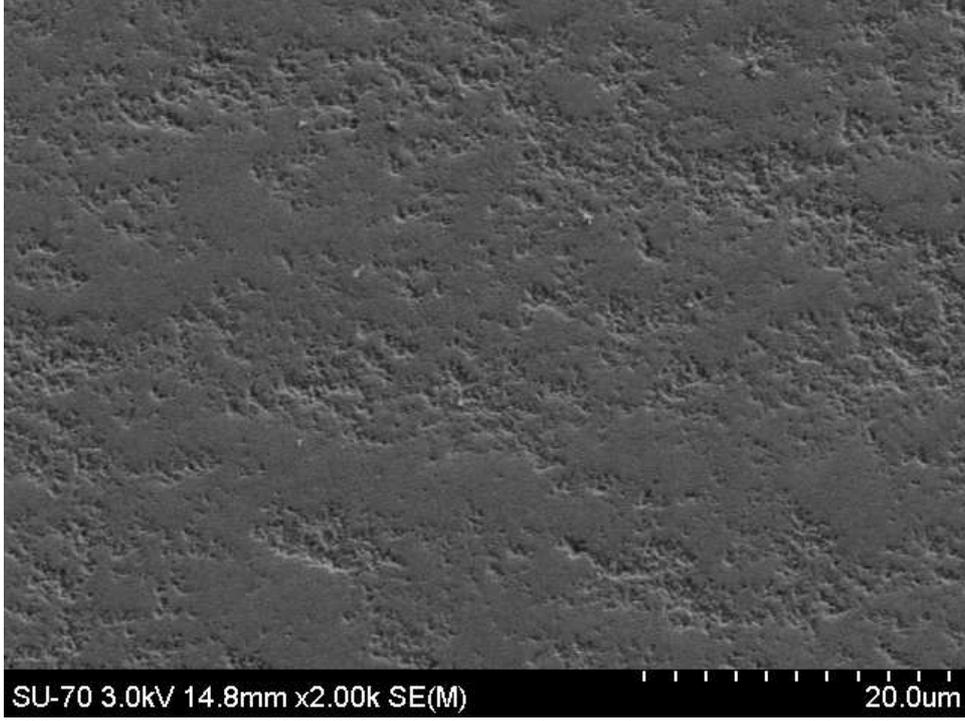


Şekil 13. 13. Sinterlenmiş SiAlON seramiklerinin yoğunluklarının grafiksel gösterimi

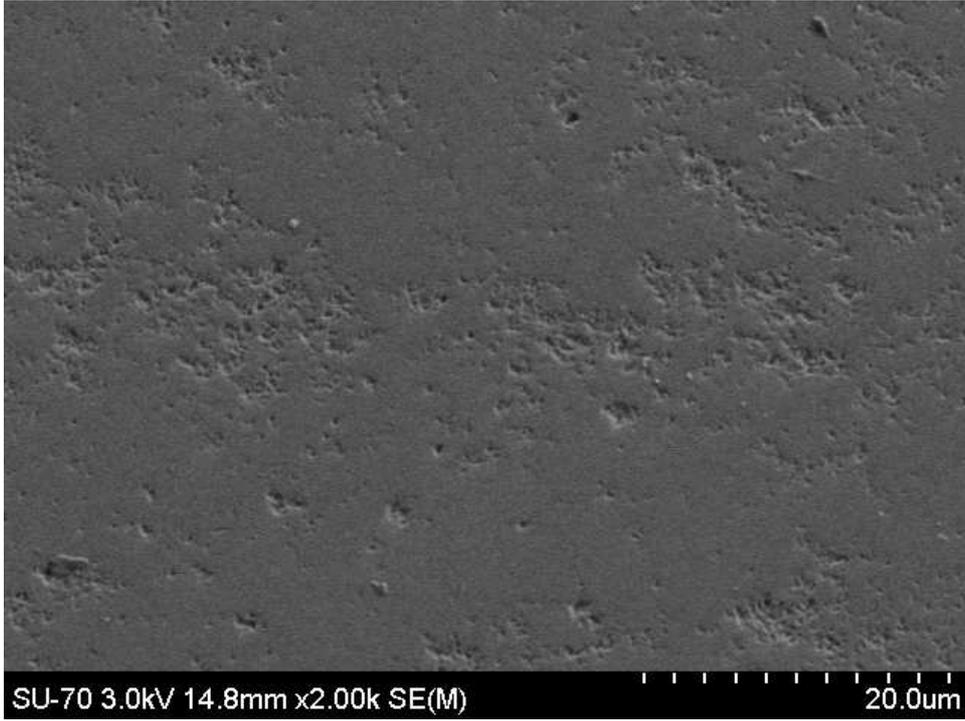
Genel olarak florür katkıli kompozisyon daha yüksek yoğunluk değerleri vermiş daha yoğun malzemeler elde edilmiştir. Böylelikle florür katkısı farklı sinterleme yöntemlerinde de daha etkili bir sinterleme katkısı olarak öne çıkmaktadır.

13.3.2. SEM Çalışmaları

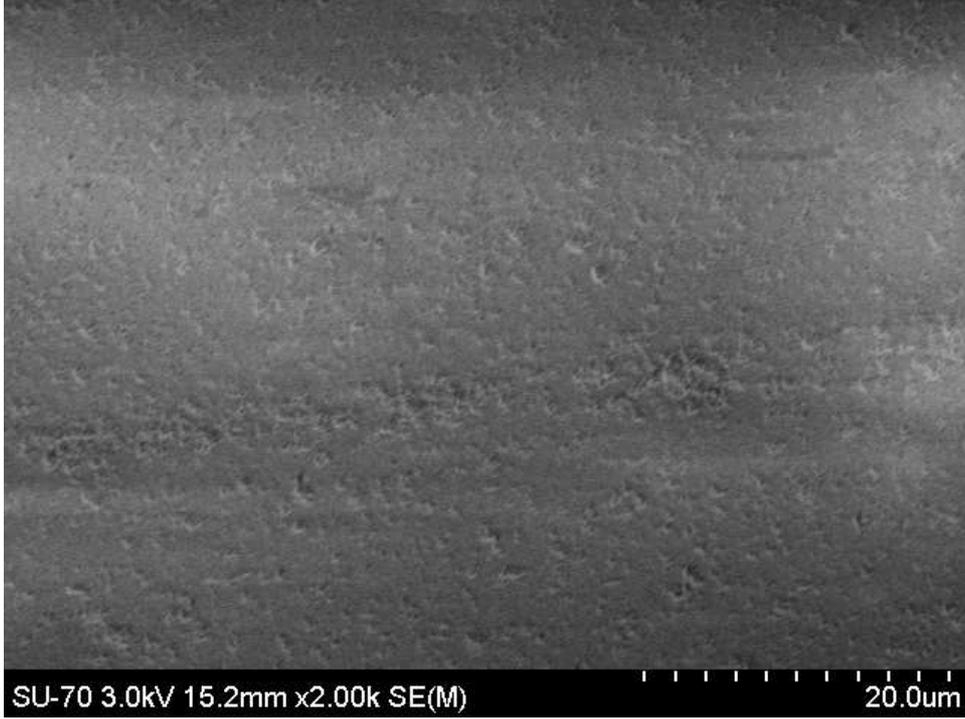
SPS ile yoğunlaştırılan numeneler taramalı elektron mikroskopuyla incelendiğinde yoğunluk sonuçlarının paralelinde yoğunlaşmaya sahip mikro yapılar ortaya çıkmıştır. Florür katkıli sistemle yoğunlaştırılan silisyum nitrür seramikleri oksit katkıli sistemle yoğunlaştırılan numunelerle karşılaştırıldığında Şekil 13.14 ve 13.15'te görüleceği gibi net bir şekilde daha yoğun daha küçük ve daha az poroziteli bir mikro yapı görülmektedir. Şekil 13.16 ve 13.17'ye bakıldığında ise florür katkıli sinterlenmiş SiAlON numunelerinin oksit katkı sistemiyle yoğunlaştırılmış olan SiAlON numunelerle karşılaştırıldığında birbirine benzemekle birlikte nispeten daha yoğun bir yapı ortaya çıkmıştır. Bu mikro yapılar yoğunluk sonuçlarını teyit eder nitelikte olup florür katkısıyla sıvı faz sisteminin modifiye edilmesinin etkisi bir kez daha SPS gibi farklı bir yöntemle de ortaya konmuştur.



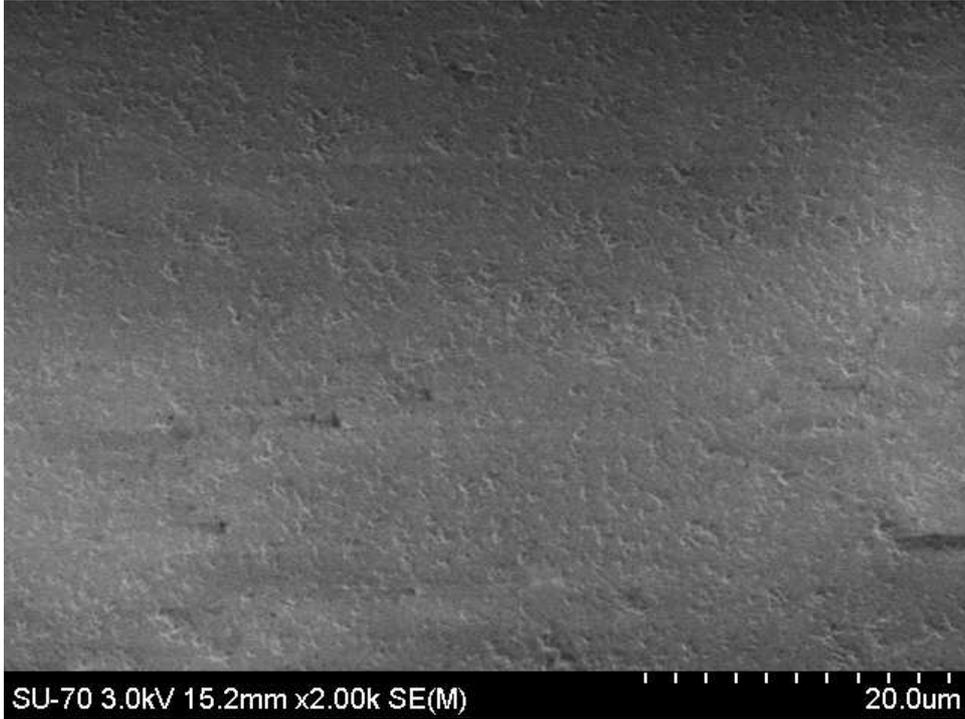
Şekil 13. 14. S3 kompozisyonunun 1600°C’de 3 dakika süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 13. 15. FS3 kompozisyonunun 1600°C’de 3 dakika süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



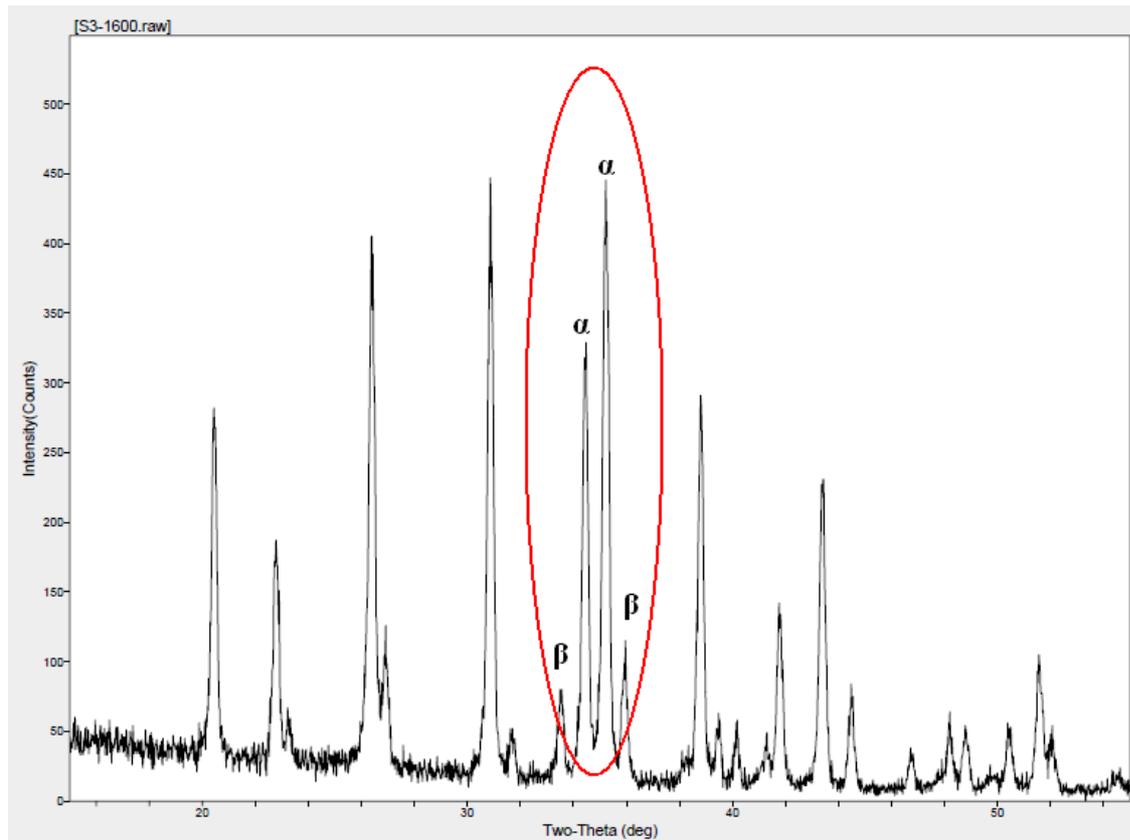
Şekil 13. 16. M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y₂O₃ + %3MgO] kompozisyonunun 1600°C’de 3 dakika süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 13. 17. MF4 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7Y₂O₃ + %4,65 ağırlık MgF₂ (= %3MgO)] kompozisyonunun 1600°C’de 3 dakika süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X2000 büyütmedeki SEM görüntüsü

13.3.3. XRD Sonuçları

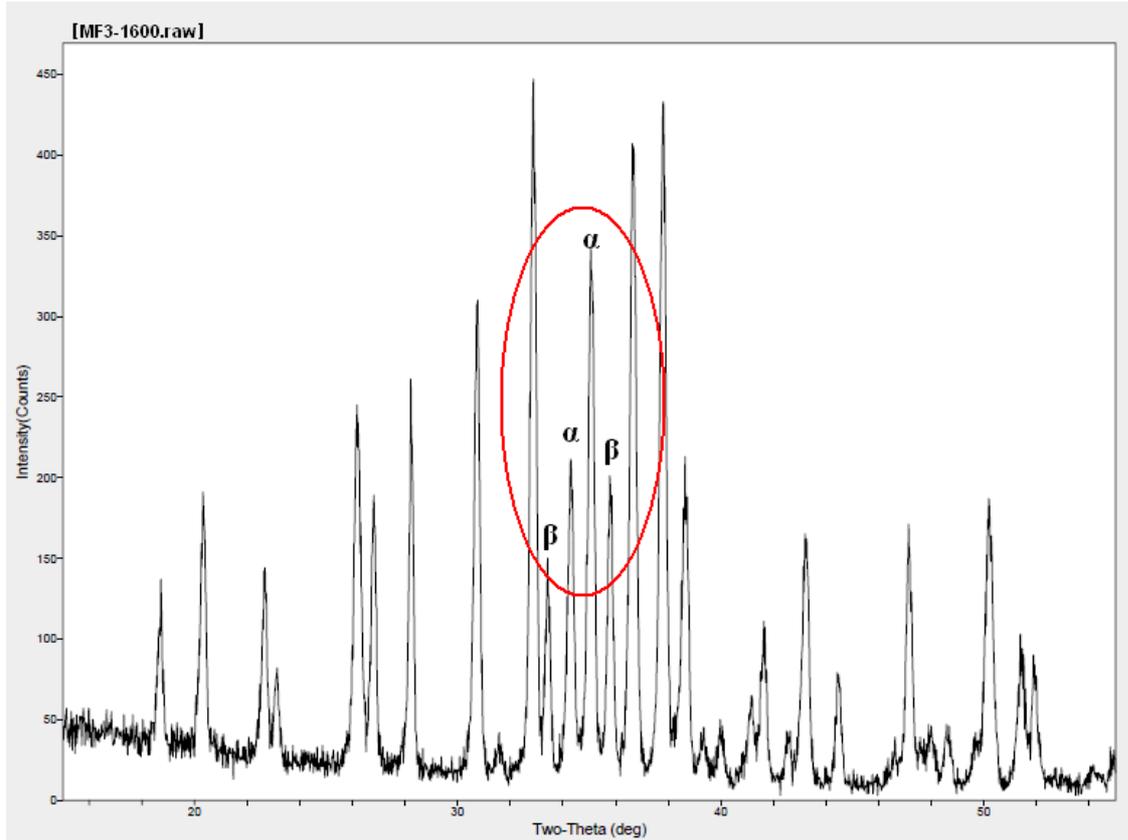
SPS ile yapılan florür katkıli Si_3N_4 ve SiAlON kompozisyonu tozlarının sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin XRD analizi yapılarak Şekil 13.18 ve şekil 13.19’da verilmiştir. Daireye alınan 4 pik Si_3N_4 ve SiAlON seramiklerinin faz oranlarının hesaplanmasında kullanılan karakteristik pikler olup bu konuda ayrıntılı bilgi önceki raporlarda verilmiştir. Dıştaki pikler β pikleriyken içteki pikler α pikleridir. Si_3N_4 tozlarının 1600°C ’de kısa süreli (3 dk) sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin XRD grafiğinde de görüleceği gibi $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü sınırlı kalmıştır. Bununla birlikte süre açısından bakıldığında çok kısa süre olmasına rağmen elde edilen dönüşüm basınçsız sinterlemeye göre iyi sayılabilir. Ancak SPS’de uzun süreli sinterleme işlemlerinin yapılamaması, silisyum nitrür seramiklerinin güçlü kovalent bağları sebebiyle β dönüşümü için daha uzun sinterleme sürelerine ihtiyaç duyulması sebebiyle bu yöntemi silisyum nitrür seramiklerinde kullanımını sınırlandırmaktadır.



Şekil 13. 18. 1600°C de 3 dk süreyle sinterlenmesi sonucu S3 kompozisyonlarının % β/α dönüşüm grafiği

Yine florür katkıli SiAlON kompozisyonunun 1600°C ’de 3dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin Şekil 13.19’ de XRD analiz grafiğe bakıldığında Si_3N_4 ’e benzer şekilde

tamamlanmamış bir dönüşüm söz konusudur. Bununla birlikte Si_3N_4 'e göre hatırı sayılır miktarda daha yüksek $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü görülmektedir. Bu oranlar basınçsız sinterlemede yaklaşık olarak benzer sıcaklıklar için >30dk elde edilebilmektedir. Ancak SPS yönteminden beklenen 3dk gibi kısa sürelerde dönüşümü ve yoğunlaşmayı başarabilmesidir ki XRD sonuçlardan da anlaşılacağı üzere bu mümkün olmamıştır.



Şekil 13. 19. 1600 °C de 3 dk süreyle sinterlenmesi sonucu MF4 kompozisyonlarının % β/α dönüşüm grafiği

13.4. SPS Sonuçlarının Değerlendirilmesi

SPS diğer sinterleme yöntemlerine göre çok kısa sürede Si_3N_4 esaslı seramiklerin sinterlenmesinde kullanılabilen bir metot olduğu görülmektedir. Bununla birlikte çok kısa olan sinterleme süresi yeniden düzenlenme, çözülme çökelme ve tane büyümesi aşamalarının tamamlanması için yeterli olmadığı ortaya çıkmıştır. Yine yoğunlaşma ise $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümünün oluşabilmesi için ön şart olduğu için yoğunlaşma sağlanabilmiştir. Florür katkılı ve oksit katkılı kompozisyonlar SPS yönteminde karşılaştırıldığında florür katkılı sistemin daha önce yoğunlaşmaya başladığı SPS grafiklerinden daha net olarak anlaşılmaktadır. Florür katkılı sistemin ötektik noktasının daha düşük olduğu bu yöntemle de

kanıtlanmıştır. SPS kontrol programında displacement (yer değişimi) kısmındaki değişim ötekiğin oluştuğunu ve yoğunlaşmanın başladığını göstermektedir. Sonuç olarak, florür katkılı numunelerin sinterlenmiş yoğunlukları ve β/α faz oranları daha yüksek çıkmıştır.

Bu sonuçlardan da anlaşılacağı üzere SPS yöntemi çok kısa süreli sinterleme özelliğiyle öne çıkmasına rağmen Si_3N_4 esaslı malzemeler için 1600°C 'ye kadar olan sıcaklıklarda bir üstünlüğü görölmemiştir. Ayrıca SPS'de henüz basit şekiller sinterlenebilmektedir. Buda bu projede kullanılan basınçsız sinterleme yönteminin ekonomik ve parça boyut sınırlaması olmaması gibi üstün özellikleriyle diğer yöntemlere avantajını bir kez daha ortaya koymuştur.

14. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMALAR

14.1. Genel Sonuçlar

β -SiAlON seramiklerinin üretiminde Si_3N_4 tozları uygun oranlarda Al_2O_3 ve AlN seramik tozlarının ve sıvı faz oluşturucu katkı olarak çeşitli kombinasyonlarda Y_2O_3 , Al_2O_3 , MgO ve eş değerliğinde MgF_2 katkı maddelerinin ilavesiyle β -SiAlON seramiklerinin yoğunlaşma ve $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü açısından incelenmiştir. Bunun için öncelikli olarak “kompozisyon hazırlama ve belirleme çalışmaları” gerçekleştirilmiş belirlenen kompozisyonlar şekillendirme için tasarlanan dairesel ve kesici uç formundaki eş eksenli kalıplarda sıkıştırılarak ön şekilleri verilmiştir. Daha sonra soğuk isostatik presle (CIP) sinterleme öncesi ham yoğunluğu artırma çalışmaları yapılmış ve bu çalışma sonucu CIP’te Si_3N_4 tozları için optimum sıkıştırma basıncı olarak 250MPa’da 3dk tutma süresi belirlenmiştir. β -SiAlON yapısını elde etmek için Si_3N_4 , Al_2O_3 , AlN ve SiO_2 dörtlü sistemleri kullanarak $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ diyagram üzerindeki β çizgisindeki $z=1$ değerlikli kompozisyonla çalışılmıştır. β -SiAlON toz kompozisyonlarının sinterlenmesinde ilk defa oksit (MgO) yerine Florür (MgF_2) kullanılmıştır. β -SiAlON’un sinterlenmesinde sistemde MgO, Al_2O_3 ve yüzey silikası ve bazen de ilave silika ile birlikte düşük sıcaklıklarda ($\sim 1500^\circ\text{C}$) reaksiyona girmesiyle düşük sıcaklıklı ötektik oluşur. Y_2O_3 -MgO- SiO_2 - Si_3N_4 sisteminde düşük ötektik sıcaklığı sebebiyle iyi bir katkı sistemi olarak bu çalışmada kullanılmıştır.

Çalışmamızın ilk kısmında MgO- SiO_2 Sistemi ile OS-OSF, O3-O3F kompozisyonları, Y_2O_3 -MgO- SiO_2 Sistemi ile M1-MF2 ve M3-MF4 kompozisyonları ve Si_3N_4 - Al_2O_3 -MgO Sistemiyle S2-FS2, S3-FS3, S4-FS4 kompozisyonları hazırlanmış ve sinterleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ancak MgO- SiO_2 Sistemi ile üretilen OS-OSF, O3-O3F kompozisyonları düşük sıcaklıklarda (1550 ve 1600°C) yoğunlaşma değerleri beklenenin altında gerçekleşmiştir. Çünkü sinterleme için yeterli sıvı faz oluşumu gerçekleşmemiştir. Ancak 1650°C ’de mevcut sıvı fazın miktarı bir miktar daha artmış ancak temelde viskozitenin daha da düşmesi sebebiyle daha yüksek yoğunlaşma değerlerine ulaşılmıştır. Bu sebepten dolayı çalışmalarımızın devamında OS-OSF, O3-O3F kompozisyonlarıyla ilgili deneysel çalışmalara devam edilmemiştir.

M1, MF2 ve M3, MF4 kompozisyonları yoğunluk açısından incelendiğinde florür katkılı numuneler daha yüksek yoğunlaşma değerleri, daha hızlı yoğunlaşma vermiştir. Florür katkısının yoğunlaşma üzerine olan bu etkisi SEM çalışmalarıyla da desteklenmiş, alınan SEM resimlerinde özellikle düşük sıcaklıklarda florür katkılı numunelerin daha az porozite içerdiği ve daha yoğun yapı sergilediği görülürken oksit katkılı numunelerde daha fazla sıvı faz tarafından ıslatılmayan kuru alanların olduğu daha yüksek porozite içerdiği görülmüştür. Bunun sebebi olarak florür katkısının camsı faz oluşumunu modifiye etmesiyle daha düşük sıcaklıkta ötektik oluşumuna sebep olması, sıvı faz oluşum alanını genişletmesi ve oluşan sıvı fazın viskozitesini düşürmesine bağlanabilir. Kaktı miktarının artışıyla düşük sıcaklıkta daha yüksek yoğunlaşma ve dönüşüm elde edilirken yüksek sıcaklıklarda florür ve Mg kaybı sebebiyle daha az katkılı numuneler daha iyi sonuçlar vermiştir. Yapılan SEM çalışmalarıyla ise yoğunluk sonuçları mikro yapısal açıdan desteklenmiştir. Bununla birlikte yapılan EDS çalışmalarıyla elementel açıdan genel mikro yapı ve tane sınır fazları karakterize edilmiş sonuçlar XRD sonuçlarıyla da örtüşmüştür. Tam dönüşüm 1750°C’de tüm numuneler için başarılabilmiştir. Florür katkılı numuneler daha kısa sürelerde daha yüksek yoğunluk ve dönüşüm oranları sağlamışlardır.

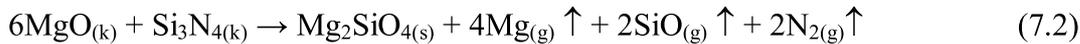
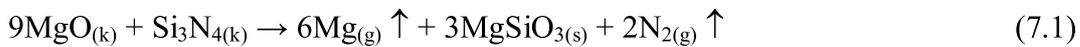
S2-FS2, S3-FS3, S4-FS4 kompozisyonlarının farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmesiyle düşük sıcaklıklarda dönüşüm yetersiz olsa da 1550°C’den sonra Mg- α SiAlON oluşmuş fakat sıcaklığın artışıyla bu fazın termal kararsız olması sebebiyle oluşabilecek uçucu katkı kayıplarını baskılayacak bir mekanizması olmayan basınçsız sinterleme metodunda özellikle kayıpların şiddetlendiği 1700°C üzerinde termal olarak kararsızlaşacak 21R gibi fazın oluşması da sıvı fazdaki Al miktarını azalttığından artık yapıda daha kararlı olarak β -Si₃N₄ oluşmuştur. Bu kompozisyonlar için kararlı α veya β SiAlON üretimi basınçsız sinterleme metodu ile mümkün olmamıştır. Bununla birlikte, nihai ürün olarak β -SiAlON’a benzer üstün mekanik, termal, kimyasal özellikleri sebebiyle teknolojik öneme sahip olan β -Si₃N₄ seramikleri %100 dönüşümle elde edilmiştir. Yine florür ilavesi ise genel olarak sistemde β yapısının oluşumunu desteklemiş, yoğunlaşma üzerine olan etkisi gibi oksit katkılı olanlara göre daha yüksek β oranı vermiştir.

Ancak düşük sıcaklıklarda yapılan sinterleme çalışmalarında bazı kompozisyonların yoğunluk değerleri ve β dönüşüm oranları düşük seviyelerde bir dönüşüm vermiştir. Bu problemlerin

aşılabilmesi veya minimize edilebilmesi için “toz yatağı” veya “paketleme toz sistemi” (packing powder) kullanılarak bu kompozisyonlar sinterleme işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Yüksek sıcaklıklarda özellikle yüksek sinterleme sürelerinde ve yüksek katkı oranlarını içeren kompozisyonlarda buharlaşma kaybının nispeten yüksek olmasıdır. Sıcaklığın etkisiyle oluşan muhtemel faz ve reaksiyonlar Denklem 7.1-7.4’te verilmiştir. Ayrıca bu reaksiyon sonucu serbest halde bulunan Mg metali, Florür ve N gazı yapıdan uzaklaşarak yoğunluğun düşmesine sebep olabilir. Bu kayıp katkı maddeleri hâlihazırda sinterlemeyi sağlayan sıvı faz oluşturucu elementler olduğu için bu da yoğunlaşma prosesi için gerekli sıvı fazın yeterince oluşmamasına veya görevini tamamen yerine getiremeden uzaklaşmasına neden olmaktadır. Bundan dolayı sinterleme tam gerçekleşmemekte ve yoğunluğu düşük, $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü beklenenden daha düşük oranlarda tamamlanmış numunelerin elde edilmesine sebebiyet vermektedir. Burada yaşanan problemin nispeten ortadan kaldırılması içinde yüksek sıcaklıklarda katkı malzemesinin bünyeden kaybı problemi hazırlanan Si_3N_4 , BN ve MgO/MgF_2 ’den oluşan özel toz yatak kompozisyonları ile büyük oranda minimize edilmiştir. Böylece yoğunluk değerleri daha yüksek sıcaklıklara ve süreler kadar korunabilmiştir. Ayrıca bu reaksiyon sonucu serbest halde bulunan Mg metali ve N gazı yapıdan uzaklaşarak hem yoğunluğun düşmesine sebep olacak hem de Mg- α SiAlON yapısını stabilize ettiği için Mg kaybı α yapısının termal kararlılığını tamamen etkileyecektir.

Bu aşamada aşağıdaki reaksiyonlar gereğince forsterite, enstatite geçici ara fazlar oluş reaksiyonlar denklem 7.1 ve 7.2’de verilmiştir Fathi (2008), Tatlı (2002), Zen (1976), Binnewies (1999).



Katkı miktarlarını azaltma üzerine yapılan çalışmalarda ise düşük katkı oranları kullanılarak hazırlanan bu yeni kompozisyonların değişik sinterleme sürelerinde ve 1700–1750°C sıcaklıklarda sinterleme çalışmaları tamamlanmış olup yoğunluk tabloları ve grafikleri deneysel çalışmalar kısmında verilmiştir. Yoğunlaşma açısından en iyi sonucu veren

minimum katkı oranı olarak %3Y₂O₃ + %1MgO katkısıyla belirlenmiştir. Yoğunluk sonuçları taramalı elektron mikroskopuyla yapılan mikro yapısal incelemelerle desteklenmiştir. Düşük katkı kompozisyonlu numunelerin karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Burada 1700–1750°C sıcaklıklarda yoğunlaşma değerleri beklenenin altında gerçekleşmiştir. Çünkü katkı maddelerinin az olmasından dolayı sinterleme için yeterli sıvı faz oluşumu gerçekleşmemiştir.

Yapılan bir diğer çalışma ise sinterlenmiş olan numunelerimizin faz analizleri yapılmış, SEM ile mikro yapısal incelenerek karakterize edilmiş yüksek yoğunluklu veya tam yoğun numunelerin mekanik özellikleri incelenmiştir. Genel olarak tüm numuneler için sıcaklığın artışıyla sertlik ve kırılma tokluğu değerlerinde sistematik bir artış eğilimi görülmüştür. 1700-1750°C aralığında en yüksek sertlik ve kırılma tokluğu değerleri elde edilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla kırılma tokluğundaki artışın sebebi gittikçe yoğunlaşmanın artması ve $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümünün gerçekleşmesidir. MgF₂ ilave edilerek cam sisteminde yapılan değişikliklerle avantajlar sunduğu belirlenen florür katkısı kırılma tokluğunda da artış sağlamıştır. Elde edilen değerler (M1: 6,55 MPa m^{1/2} MF1: 6,9 MPa m^{1/2} M3: 8,2 MPa m^{1/2}, MF3: 8,33 MPa m^{1/2}) literatür çalışmalarıyla uyumlu olup daha da geliştirilmiştir [Jansen, 2001 (4,5 MPa m^{1/2}); Lin, 2003 (6 MPa m^{1/2}), Pettersson, 2006 (4-5 MPa m^{1/2})].

Mg-Y-Si-Al-O-N katkı sistemiyle en yüksek sertlik değerleri M1 için 1750°C'de 21 GPa, M3 için \approx 22 GPa, Mg-Y-Si-Al-O-N-F katkı sistemi için eş değer kompozisyondaki numunelerde ise bir miktar daha düşük sertlik değerleriyle birlikte MF1 için 20 GPa, MF3 numunesi için ise \approx 20,6 GPa olarak elde edilmiştir. Bununla birlikte, literatürle florür katkılı sistemde elde edilen değerler karşılaştırıldığında (Chatfield (1986) (16-17 GPa), Ekstrom (1992) (\approx 18GPa), Pettersson (2006) (15-17GPa), Ziegler (1987) (18-19GPa) β -SiAlON seramikleri için iyi bir değer olup, oksit katkılılar için ise daha da geliştirilmiştir. Katkı miktarına arttıkça yüksek katkılı olan sistem daha yüksek sertlik değeri vermiş düşük katkılı olan ise sıcaklığın artışıyla daha yavaş fakat stabil bir şekilde sertlik artışı göstermiştir.

Oda sıcaklığında yapılan 4 nokta eğme testi sonuçlarında florür katkı sistemiyle sinterlenen numuneler oksit katkı sistemiyle sinterlenen numunelere göre genel olarak sertlik ve kırılma tokluğu değerlerine paralel şekilde daha yüksek eğme mukavemet değerleri vermişlerdir. Elde edilen mukavemet değerler florür katkılı sistemlerde \sim 800 MPa değerlerine

ulaşmıştır. Bu değerler literatürle karşılaştırıldığında sıcak presleme veya sıcak izostatik presleme metodlarıyla üretilen SiAlON seramiklerinden elde edilen bazı değerlere benzer bazı değerlere göre geliştirilmiştir. Burada üretilen numunelerin basınçsız sinterlenmesiyle bu gelişmenin sağlandığı göz önüne alınırsa yüksek yoğunluğun yanı sıra mekanik özellikler açısından da oldukça iyi bir malzeme olduğu ortaya çıkacaktır.

Sebastian ve ark. (2009) yaptığı basınç altında reaktif sinterlemeyle farklı katkı kompozisyonlarıyla MgO katkısıyla 450 MPa, Y₂O₃ katkısıyla 790 MPa eğme mukavemetleri, Sivakumar ve ark. (2006) sıcak presleme ile yaptığı çalışmada farklı dönüşüm oranları için 380–885 MPa aralığında, Mark ve ark. (2004) sıcak preslemeyle yaptığı çalışmada 400–800 MPa aralığında, Das ve ark. Si₃N₄'ün basınçsız sinterlemesiyle yaptığı çalışmada ise 490 MPa, Liu ve ark. yaptığı çalışmada ise 515 MPa eğme mukavemeti elde edilmiştir. Bu sonuçlarda bu çalışma da üretilen florür modifiyeli sıvı fazla sinterlenen SiAlON seramiğinin daha ekonomik üretim imkanı yanı sıra basınçsız sinterleme yöntemiyle üretimi ekstra avantaj sağlamıştır. Ekonomik üretim potansiyeli üstünlüğünün yanı sıra mekanik özellikler açısından da pahalı yöntemlerle üretilen eş değer SiAlON seramikleriyle rekabet edebilecek özellikler sunmaktadır.

Basınçsız sinterleme yöntemiyle, düşük sinterleme sıcaklıklarında gerçekleştirdiğimiz çalışmalarımız sonucu kesici uç formunda üretilen MgO+Y₂O₃ katkılı β-SiAlON ve eş değerliğindeki MgF₂+Y₂O₃ katkılı β-SiAlON takımlar, literatürde belirtilen bir malzemeyi işleyebilmesi için yüzey taşlama işlemlerinden geçirilerek işlemeye hazır hale getirilmiştir. Daha sonra sertleştirilmiş AISI 4140 çeliği üzerinde kesme performansı testleri yapılmıştır. Bu iki farklı β-SiAlON kesici takımlarını işleme performansı bakımından kıyasladığımızda MgF₂+Y₂O₃ katkılı β-SiAlON kesici takımlarının, MgO+Y₂O₃ katkılı β-SiAlON kesici takımlarına göre daha az aşındığı görülmektedir. Bunun temel sebebi, MgF₂+Y₂O₃ katkılı β-SiAlON takımlarının düşük sıcaklıklarda MgO+Y₂O₃ katkılı β-SiAlON takımlarına göre daha iyi yoğunlaşma davranışı sergilemeleridir.

14.2. Öneriler

Bu proje kapsamında yapılan deneylerde daha ekonomik bir üretim yöntemi olan basınçsız sıvı faz sinterlemesi yöntemi kullanılmıştır. Sıvı faz sinterlemesinde oksit katkı sistemi florür

katkısıyla modifiye edilerek ileri teknoloji seramiği olan β -SiAlON seramikleri daha düşük sıcaklıkta ve daha düşük sinterleme süresinde dolayısıyla daha ekonomik olarak yüksek yoğunluklarda üretilmiştir. Üretilen numuneler literatürle karşılaştırıldığında nispeten daha yüksek sertlik ve kırılma tokluğu değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Hem daha ekonomik hemde daha üstün özellikli olarak geliştirilen bu β -SiAlON seramikleri çeşitli alanlarda kullanılması ve bu seramiklerin daha fazla geliştirilmesi adına proje çıktıları göz önüne alınarak aşağıdaki öneriler yapılmıştır.

Öneriler

- Bu çalışmada üretilen β -SiAlON seramikleri ekonomik bir yöntem olan basınçsız sinterlemeyle üretilmesi ve florür katkısıyla daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürelerde yani daha ekonomik olarak üretilebilmiştir. Bu sebepten Al_2O_3 'ya göre üstün özellikleriyle (daha yüksek kırılma tokluğu, sertlik vb) birlikte ekonomik olarak ta alternatif malzeme olarak kullanılabilir.
- Yüksek tokluk ve sertlik gibi önemli üstün teknolojik özelliklere sahip olan florür + oksit katkılarıyla sinterlenmiş β - Si_3N_4 ve β -SiAlON seramikleri düşük birim üretim maliyetleriyle öne çıkmaktadır. İçerdiği tane sınırı amorf fazından dolayı $1100^\circ C$ 'nin altındaki uygulamalar için kullanımı önerilebilir.
- Farklı florür kaynaklarının ayrı ayrı veya birlikte kullanılmasıyla (CaF_2 ve/veya MgF_2) SiAlON kompozit ($\alpha+\beta$) sistemi oluşturma potansiyeli incelenebilir.
- Magnezyum Florür ilavesiyle sinterlenen Silisyum Nitrür ve β -SiAlON numunelerin apatite fazının oluşum imkânı sebebiyle biyoaktivite açısından incelenebilir.
- Si-Al-O-N-F cam sistemi geliştirilip tek faz üretilerek Si-Al-O-N-F camları özellikle implant malzeme olarak potansiyeli araştırılabilir.

- MgF_2-SiO_2 , $MgF_2-Al_2O_3$ ikili, $MgF_2-SiO_2-Al_2O_3$, $MgF_2-SiO_2-Y_2O_3$ üçlü veya dörtlü sistemler kullanılarak Silisyum Nitrür ve SiAlON parçaların birleştirme çalışmaları yapılabilir.
- Metal florür ilave malzemeleri metoksit solüsyonu halinde Si_3N_4 ve SiAlON sistemlerine sol jel kaplaması çalışılabilir.
- Metal oksit tozları sol jel kaplama metodu kullanılarak Si_3N_4 taneleri üzerine uniform biriktirilmesiyle SiC fiber takviyeli sistemler çalışılabilir.
- Florür katkı sisteminde sinterleme sıcaklığına ısıtma ve soğutma hızlarının oluşan tane sınırı amorf fazı ve taneler üzerine etkisi incelenebilir.
- MgF_2 katkısıyla geliştirilen $\beta-Si_3N_4$ ve $\beta-SiAlON$ seramik malzemelerinden termokuple kılıfı, demirdışı metallerin döküm aparatlarında tandış, yolluk vb. refrakter uygulamalarında kullanımı incelenebilir.
- Endüstriyel kullanım için tasarlanmış olduğumuz eş eksenli kalıbın yeniden tasarlanarak sinterleme öncesi ham yoğunluğu yüksek kesici takım elde etmek için elverişli hale getirilmesi gerekmektedir.
- Basınçsız sinterleme yerine Gaz basınçlı Sinterleme kullanarak tam yoğun ve kare/eşeksenli kesici uç üretimi yapılabilir.
- Değişik kesici uç formlarında kalıplar tasarlanarak florür katkılı $\beta-SiAlON$ toz kompozisyonları şekillendirilebilir ve elde edilen kesici takımlarının birbirlerine göre işleme performansları araştırılabilir.
- Daha yüksek kesme ve ilerleme hızları seçilerek florür katkılı $\beta-SiAlON$ kesici takımlarıyla sertleştirilmiş çeliklerin işleme performansı araştırılabilir.

E) KAYNAKÇALAR

Akin, B., “Mn⁺⁴ ve Fe⁺³ katkılı α -SiAlON seramikleri” Fen Bilimleri Enstitüsü, Ağustos 2006 Anon., Interceram, 1984, 33 (3), 46

Akkurt, M., “Talaş kaldırma yöntemleri ve takım tezgahları”, Birsen Yayınevi, İstanbul, 35-375 (1996).

Arık, H., “Sepiyolitten karbo-termal indirgeme ve nitrüleme yoluyla silisyum nitrür (Si₃N₄) seramik tozu üretimi parametrelerinin araştırılması”, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 1996

Avuncan, G., “Talaş kaldırma ekonomisi ve kesici takımlar”, Makine Takım AS, İstanbul, 120-280 (1998).

Baykasoglu, A., “Tornada kesme parametrelerinin bilgisayar destekli seçimi”, Yüksek Lisans Tezi, Gaziantep Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep, 1-20 (1995).

Binnewies, M., Milke, E., Thermochemical data of elements and compounds 1999, published by Wiley-VCH (Weinheim, New York)

Bocanegra-Bernala M.H., and Matovicb, B., Dense and near-net-shape fabrication of Si₃N₄ ceramics, Materials Science and Engineering: A, Vol. 500, Issues 1-2, 25, Pages 130-149, 2009

Bueno L.A., Messaddeq, Y., Dias, F.A., Ribeiro, S.J.L., Study of fluorine losses in oxyfluoride glasses Journal of Non-Crystalline Solids 351 (2005) 3804–3808

Çakır, M. Ç., “Modern talaslı imalatın esasları”, Vipas AS., Bursa, 1-324(1999).

Çakır, M., C., Işık, Y., “Investigating The Machinability of Austempered Ductile Irons Having Different Austempering Temperatures and Times”, Materials and Design, in Pres(2006).

Çiftçi, İ., “Kesici takımlar ve kesme teorisi ders notları”, Z.K.Ü. Karabük Teknik Eğitim Fakültesi Ders Notları, Karabük, 3-15 (2005).

D.R.Messier and W.J. Croft, in Preparation and characterization of Materials (eds J. M. Honig and C.N.R Rao), New York, 1981 (Academic Press)

Das, P.K., Mukerji, J., Sintering and properties of silicon nitride densified with liquids in the system MgO-AlN-SiO₂, Journal of the European Ceramic Society Vol 5, Iss 2 (1989), pp. 105-112

Demir A., and Derek P. Thompson, High-performance SiC-fibre reinforced β -sialon CMCs prepared from heat-treated Nicalon fibres, *Journal of the European Ceramic Society* Volume 21, Issue 5, May 2001, Pages 639-647

Demir, V., Thompson, D. P., "Pressureless Sintering of Si_3N_4 Ceramics with Oxide Additives in Different Packing Powder" *Journal Of Materials Science*, 40, 1763 – 1765p, 2005

Ding, X., Liew, W.Y.H., Liu , X.D., "Evaluation of machining performance of MMC with PCBN and PCD tools", *Wear*, Vol. 259, pp. 1225–1234 (2005)

E. Gugel, in *Nitrogen Ceramics* (ed. F. Lç Riley), Leyden, 1974 (Noordhoff), p.659.

Ekstrom, T. ve Kail, P.O., Dense single-phase p-SiAlON ceramics by glass-encapsulated hot isostatic pressing, *J. Mat. Sci.*, 24, 1853, 1989

Evans, A.G., Charles, E.A., *Fracture Toughness Determinations by Indentation*, *J.Am.Ceram.Soc.* 59, p.371, 1976

Evans, J.R.G., and Moulson, A. J., "On the use of powder beds in the nitridation and subsequent densification of RBSN" *Journal of Materials Science Letters*, 2, 236-238, 1983.

Faber, K.T. ve Evans, A.G.. "The Crack Growth Resistance of Microcracking Brittle Materials ", *J.Am.Ceram.Soc.* 67,255, 1984.

Falk, L.K.L. ve Dunlop, G.L., Crystallisation of the Glassy Phase in α - Si_3N_4 Material by Post-Sintering Heat Treatments, *J. Mater. Sci.*, 22, 4367 (1987)

Fate, W.A., ve Milberg, M.E., "The Grain-Boundary Phase on the High Temperature Strength of Hot-Pressed Silicon Nitride Containing Y_2O_3 ". *J.Am.Ceram.Soc.*, 58. 323, 1975

Fathi, M.H., Kharazıha, M., Mechanically activated crystallization of phase pure nanocrystalline forsterite powders, *Materials Letters* 62 (2008) 4306–4309

Fengying Wu, Tingrong Lai, Hanrui Zhuang, Peiling Wang, Xiren Fu, α/β -Sialon ceramics and its fatigue life, *Materials Letters*, Volume 39, Issue 4, May 1999, Pages 197-199

G. T. Harkins, C.H. Shen and A. R. McMillan, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1982, 3(7-8), 360

Gazza, G.E., Hot pressed Si_3N_4 , *J. Am. Ceram. Soc.*, 56, 662 (1973)

Gazza, G.E., "Progress in Nitrogen Ceramics", Ed. By Riley, F.L. p.273, 1983.

Giachello, A., at al "Sintering of silicon nitride in a powder bed" *Journal of Materials Science* 14, 2825-2830p, 1979

Grene, K., Pomeroy, M.J., Hampshire, S., Hill, R., Effect of composition on the properties of glasses in the K_2O – BaO – MgO – SiO_2 – Al_2O_3 – B_2O_3 – MgF_2 system, *Journal of Non-Crystalline Solids* 325 (2003) 193–205

Groza, J.R., Zavaliangos, A., Sintering activation by external electrical field. *Materials Science and Engineering A*, 2000. 287: p.171-177

Gök Kadir “KGDD malzemelerde östemperleme işleminin kesme parametrelerine ve takım ömrüne etkisinin araştırılması” Afyon kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Y.Lisans Tezi 2006

Grun, R., “The Growth of β -Si₃N₄ single crystals, *ACTA Crystallogr.*”B35, 800, 1979.

Günay. E. ve Günay. V., Mühendislik malzemeleri olarak SiAlON’lar, 5. Denizli Malzeme Sempozyumu, 1993

Hampshire. S.. Park, H.K.. Thompson. D.P. ve Jack, K.H.. α -SiAlON ceramics, *Nature*. 274, 880. 1978.

Hampshire S., and Jack, K.H., Nitrogen glasses : in special ceramics 7, *Proc. Br. Ceram. Soc.* 31, p. 37-49, 1981a

Hampshire. S. ve Jack, K.H., "Progress in Nitrogen Ceramics". Ed. By Riley. F:L.:p.226. 1983

Hampshire, S., Drew, R. A. L., ve Jack, K.H., "Glass Properties and Crystallization" *Physics and Chemistry of Glasses*, 26, 184, 1985

Hampshire, S., "Hampshire, Engineering Properties of Nitrides, Ceramics and Glasses", *Engineered Materials Handbook 4*, ASM International. 812. 1991.

Hampshire, S., Hanifi, A.R., Genson, A., Pomeroy, M.J., Ca-Si-Al-O-N-F glasses : Effect of fluorine on glass formation and properties. *Key Engineering Materials*, 352: p.165–172, 2007

Hampshire, S., Oxynitride Glasses, *Journal of the European Ceramic Society* 28, 1475–1483, 2008

Hanifi, A A. Genson, A.R.. Vande Put, M.J. S. Hampshire, Pomeroy and Effect of fluorine and nitrogen anions on properties and crystallisation of Ca–Si–Al–O glasses, *Mater. Sci. Forum* 554 (2007), pp. 31–35.

Hanifi A. R. et al. “An Introduction to the Glass Formation and Properties of Ca-Si-Al-ONF Glasses”, *Materials Science Forum* Vol. 554, 2007, pp 17-23

Hanifi, A. R. A. Genson, M. J. Pomeroy, S. Hampshire, “Oxyfluoronitride glasses with high elastic modulus and low glass transition temperatures”, *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 92 [5] pp. 1141–1144, 2009.

Hattori, Y.,Tajima, Y., Yabuta, K., Matsuo, Y., Kawamura, M. ve Watanable, T., "in 2nd Int. Symp., Ceramic Materials and Components For Engines", Ed. By Bunk, W. Ve Hausner. H. 172. 1986.

Hayama, S., Takakuni, N., Ozawa, M. ve Suzuki, S., Mechanical properties and microstructure of reaction sintered β -SiAlON ceramics prepared by slip casting method, J. Mater. Sci., 32, 4973, 1997

Hendry, A., Perera, D.S., Thompson, D.P. ve Jack, K.H., Special Ceramics 6, Brit. Ceram. R.A., Stoke-on Trent, 321 (1975).

Hill, R., Wood, D., Thomas, M., Trimethylsilylation analysis of the silicate structure of fluoro-alumino-silicate glasses and the structural role of fluorine. Journal of materials Science, 1999, 34:F p. 1767-1774

Hoffmann, M.J. ve Petzow, G., "Tailored microstructures of silicon nitride" Ceramics Pure & Appl. Chem., Vol. 66, No. 9, pp. 1807-1814, 1994.

Ingelström, N. ve Ekström, T., "in Conference on Hot Isostatic Pressing". 1987.

İlkaz, S., "CNC tornalama işlemlerinde kesme parametrelerinin bulanık mantık ile belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 1-23 (2002).

Jack, K.H., Review SiAlONs and related nitrogen ceramics, J. Mater. Sci.,11, 1135, 1976

Jack, K.H., "SiAlONs and related nitrogen ceramics for industrial Application", Printed in the chemical industry, Published by Ellis Horwood Limited, Chichester, 1982

Jack, K.H., The characterization of α -SiAlONs and the α - β relationships in SiAlONs and silicon nitrides, Progress in Nitrogen Ceramics (Ed: Riley,F.L), Nato ASI Series, Series E, Applied Science - no 65, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, The Netherlands, 45, 1983.

Kandemir, K., "Kesici takım malzemesi olarak kullanılan seramikler" Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 1-3(1998).

Kayacan, M.C., "CNC tornalama işlemleri için kesici takım seçiminin ve kesme parametrelerinin birlikte belirlenmesi" Makine Mühendisleri Konferansı, _istanbul, 298-303 (1997).

Kayalı, S., Ensari, C., Dikeç, F., Mekanik Malzemelerin Mekanik Deneyleri, İTÜ Kimya Met. Fak. Ofset Atölyesi, 1996

Klemm, H., Hennann, M, Reich. T. ve Schubert. C, High temperature properties of mixed α / β - SiAlON ceramics, J. of Am. Cer. Soc, 1141-1148, 1998

Kurama, S, doktora tezi., " α SiAlON faz bölgesinin tespiti ve mikroyapısının karakterizasyonu" Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak 2003

Kuşhan, Ş.R., "Si₃N₄ Başlangıç tozlarının α -SiAlON seramiklerinin mikroyapısına etkisi", Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, 2000

Kuşhan Şeniz Reyhan doktora tezi “SiAlON seramiklerinde ısı iletkenliğinin incelenmesi”
Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eylül 2006

Lange, F. F., Eutectic Studies in the System $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_2\text{N}_2\text{O-Mg}_2\text{SiO}_4$, J. Am. Ceram. Soc., 63 [3- 4] 231 (1980)

Lange, F.F., "Fracture Toughness of Si_3N_4 as a Function of the Initial α -Phase Content", J.Am.Ceram.Soc., 62, 428, 1979

Lange, F.F., Singhal, S.C. ve Kuznicki, R.C., "Phase Relations and Stability Studies in the $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ Pseudoternary System", J.Am.Ceram.Soc, 249. 1973

Lee, W.E. ve Rainforth, W.M., “Ceramic microstructure and processing”, Chapman and Hall, London, 338, 1994

Lee, Byong-Taek, Kim, Hai-Doo, Effect of sintering additives on nitridation behaviour. Materials Science and Engineering A, 2004. 364 p.126-131

Levin, E. M., Robbins, C. R. and McMurdie, Phase Diagram for ceramics, American Ceramic Society, Ohio. (1964)

Lewis, M. H. ve Lumby, R. J., Microstructural engineering of ceramics for high temperature application, Powder Met., 26, 73 (1983)

Liping Yu a,b, Hanning Xiao a,* , Yin Cheng a Influence of magnesia on the structure and properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-F}$ glass-ceramics Ceramics International 34 (2008) 63–68

Maeda, T., Matsuya, Shigeki, Ohta, michio, Effects of CaF_2 addition on the structure of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses. Dental Materials Journal, 1998. 17(2): p. 104-114

Mamedov, V., Spark Plasma Sintering as advanced PM sintering method. Powder Metallurgy, 2002. 45-4: p.322-328

Mandal. H., "Heat Treatment of SiAlON Ceramics", PhD. Thesis. University of Newcastle upon Tyne, Department of Mechanical, Materials and Manufacturing Engineering, 1992

Mangels, J.A., "Effect of Rate-Controlled Nitriding and Nitriding Atmospheres", Am.Ceram.Soc.Bull 60, 613, 1981

Mark I. Jones, Hideki Hyuga, Kiyoshi Hirao, Yukihiro Yamauchi, Wear behaviour of single phase and composite sialon ceramics stabilized with Y_2O_3 and Lu_2O_3 Journal of the European Ceramic Society, Volume 24, Issues 10-11, September 2004, Pages 3271-3277

Matsuda M. ve Masuda, M., Tailoring of Mechanical Properties of Si_3N_4 Ceramics, (Eds: Hoffmann, M. J. and Petzow, G.), Kluwer Academic Press, 403 (1994)

Mitomo, M.. "Pressure sintering of Si_3N_4 ", J.Mater.Sci.. 11, 1107, 1976.

Miyamoto, Y., Tanaka, K., Shimada, M., ve Koizumi, M., "in 2nd Int. Symp., Ceramic Materials and Components for Engines ", Ed. By Bunk. W. Ve Hausner. H., 271. 1986.

Negita, K., "Effective sintering aids for silicon nitride ceramics", J.Mat.Sci.Lett. 4. 755, 1985.

Niihara, K. ve Hirai. T.. "Hot Hardness of CVD-Si₃N₄ to 1500 C. Powder Metall". Int. 16. 223, 1984.

Nouari, M. and Molinari A.,2005, "Experimental verification of a diffusion tool wear model using a 42CrMo4 steel with an uncoated cemented tungsten carbide at various cutting speeds", Wear, Vol. 259 , pp. 1151–1159

Omori, M., Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by spark plasma sintering. Materials Science and Engineering A, 2000. 287: p.183-188

Oyama, Y. ve Kamigaito, D., Solid solubility of some oxides in Si₃N₄, J. Appl. Phys., Japan, 10,1637 (1971)

Oyama, Y. ve Kamigaito, D., Yogyo-Kyokai-Shi, 80, 327, 1972

Petzow, G., and Sersale, R., Characterization of Si₃N₄ Powders, Pure & Appl. Chem., Vol. 59, No. 12, 1673—1680, 1987 pp.

Petzow, G. ve Herrmann, M., "Silicon nitride ceramics, structure and bonding," 102, Springer-Verlag Heidelberg, 2002

R. E. Bisson and W. J. Anderson, Tech. Report No. NASA-SP-38, Office of Scientific and Technical Information, 1964.

Rabinovitch, E.M., On the structural role of fluorine in silicate glasses. Physics and Chemistry of Glasses, 1983, 26(5): p. 157-165

Ramasamy Sivakumar¹, Mark I. Jones, Kiyoshi Hirao, Wataru Kanematsu Scratch behavior of SiAlON ceramics, Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 351–359

Riley, F.L., "Silicon Nitride and Related Materials", J.Am.Ceram.Soc. 83[2]. 245. 2000.

Sandvik Coromant, "Modern metal cutting – A practical handbook", English Edition, Sandvik Coromant, Sweden, I-III (1994).

Sea-Hoon Lee ve ark "Effects of powder bed conditions on the liquid-phase sintering of Si₃N₄" Journal of Materials Research, Volume 17, Issue 2, February 2002, pp.465-472

Sebastian Stacha,, Stanisław Roskoszb, Jerzy Cyboa, Jan Cwajna Properties of sialon ceramics evaluated by means of multifractal, surface stereometry and quantitative fractography techniques Materials characterization 60(2009)1151-1157

Sergejev, F., Antonov, M., Comparative study on indentation fracture toughness measurements of cemented carbides Proc. Estonian Acad. Sci. Eng., 12, 4, p.388–398, 2006

Scratch behavior of SiAlON ceramics, Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 351–359

Shimada S. et al. “Microstructure and properties of various fluorine-containing SiAlON ceramics synthesized by HIPing” Journal of the European Ceramic Society 21 (2001) 2811–2819

Sreekumar Chockalingam,* David A. Earl and Vasantha R. W. Amarakoon Phase Transformation and Densification Behavior of Microwave-Sintered $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZrO}_2$ System Int. J. Appl. Ceram. Technol., 6 [1] 102–110 (2009)

Stanton, K., The Effect of Fluorine on Microstructural Development in Apatite-Mullite Glass-Ceramics, 200, PhD thesis – University of Limerick: Limerick 2000)

Stamboulis A., R.G. Hill and R.V. Law, Characterization of the structure of calcium aluminosilicate and calcium fluoro-alumino-silicate glasses by magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS-NMR), . 101–107. Article View Record in Scopus | Cited By in Scopus (30) J. Non-Cryst. Solids 333 (2004), pp

Stuart et al. “Ca-Si-Al-ON Glasses: Effects of Fluorine on Glass Formation and Properties”, Key Engineering Materials 2007, Vol 352, pages 165-172

Suganuma, M., Kitagawa, Y., Pulsed Electric Current sintering of Silicon Nitride Journal of the American Ceramics Society, 2003. 86: p.387-394

Szutkowska, M., Modified indentation methods for fracture toughness determination of alumina Ceramics, 13th International Scientific Conference on Achievements in Mechanical and Materials Engineering, Gliwice, Polonya, p.651-654, 2005

Şahin, Y., 2003, “Talas Kaldırma Prensleri 1. Cilt”, Gazi Kitabevi, Ankara.

Tanaka, I, Bruley, J., GU, H., Hoffmann, M.J, Kleebe, H.-J., Cannon, R.M., Clarke, D.R. ve Rühle, M., Tailoring of Mechanical Properties of Si_3N_4 Ceramics, (Eds: Hoffmann, M. J. ve Petzovv, G.), Kluwer Academic Press, 275 (1994)

Tatli, Z., “Silicon Nitride and Silicon Carbide Fabrication Using Coated Powders”, Ph.D. Thesis, University of Newcastle, U.K., 2002.

Tatli, Z. and D. P. Thompson " Pressureless Sintering Behaviour of MgO-Coated Silicon Nitride Powders Using Packing Powders ", 3. Uluslararası Toz Metalurjisi Konferansı, pp 148-157 4-8 Eylül 2002, Ankara Turkey.

Tatli, Z., Thompson, D.P., “The use of MgO-coated SiC powders as Low Temperature Densification Materials” Journal of the European Ceramic Society, 27, 1313–1317p, 2007

Tatli, Z., Yüksek Lisans Ders Notları 2008

Tokita, M., Mechanism of Spark Plasma Sintering. Sumitomo Coal Mining Company.

V.A. Izhevskiy a,1, L.A. Genova a, J.C. Bressiani a, F. Aldinger b,* Progress in SiAlON ceramics Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 2275±2295

Wang, P. L., Li, Y. W. and Yan, D. S., Effect of amount and atomic ratio of dual modifiers Ca and Mg on phase formation and mechanical properties of Ca, Mg-a-sialons. J. Mater. Sci., 2000, 35, 1585–1588.

Wang, P. L., Li, Y. W., Sun, W. Y. and Yan, D. S., Effect of dual elements (Ca, Mg) and (Ca, La) on cell dimensions of multication a-sialons. J. Eur. Ceram. Soc., 2000, 20, 1333–1337.

Wang, P. L., Zhang, C., Sun, W. Y. and Yan, D. S., Formation behavior of multi-cation a-sialon containing calcium and magnesium Mater. Lett., 1999, 38, 178–185.

Wild, S, Grieveson ve P.Jack, K.H., Special ceramics 5, (Ed: Popper, P.), Stoke-on Trent, Br. Ceram. Res. Assoc., 271 (1972).

Winn, E. J., and Clegg, W.J., “Densification of Silicon Carbide Sintered with Ytria and Alumina Additives” Journal of American Ceramic Society, 82 [12], 3466–3470p, 1999

Wood, D., Hill, R., Glass ceramic approach to controlling the properties of a glass-ionomer bone cement. Biomaterials, 1991. 12: p. 164-170

Wötting, G., Hausner, in: F.L. Riley (ed.), Progress in Nitrogen Ceramics, p. 211-218, Martinus Nijhoff Publishers, Boston (1983).

Zen, E., A., Joseph, V., Correlated free energy values of anthophyllite, brucite, clinochrysotile, enstatite, forsterite, quartz, and talc, American Mineralogist, Volume 61, pages 1156-1166, 1976

Zhang, D., Fu, Z., Yuan, R., Guo, J., Spark Plasma Sintering: A promising new technique and its mechanism. Multiphased ceramic materials: Processing and Potential, 2004. 66: p.65-75

Zhang, J., Zavaianos, A., Groza, J. R., Field Activated Sintering Techniques : A comparison and contrast. PM Science and Technology Briefs, 2003. 5-4: p.5-8

Ziegler, G. ve Heinrich, G. Wötting, "Relationships Between Processing, Microstructure and Properties of Dense and Reaction -Bonded Silicon Nitride", Journal of Material Science. 22. 3041. 1987

[Wikipedia http://en.wikipedia.org/wiki/Boron_nitride](http://en.wikipedia.org/wiki/Boron_nitride)

<http://dl.getdropbox.com/u/794140/Malzeme%20201/Seramikler.ppt>

<http://www.syalons.com/>

www.hitachimetals.com/product/ceramics May1s 2006

www.ntkcuttingtools.co.uk/NewProducts.html

**TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje No: 108M461
Proje Başlığı: Düşük Sıcaklıklarda Sinterlenebilen β -SiAlON Seramiklerinin Üretimi
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Yrd. Doç. Dr. Zafer TATLI , Doç. Dr. Adem Demir, Yrd. Doç. Dr. Vedat DEMİR
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Sakarya Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal İşleri bölümü Esentepe Kampüsü SAKARYA 54187
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: Tübitak Mühendislik Araştırma grubu
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 15.03.2009 – 15.03.2011
Öz (en çok 70 kelime) Bu projenin amacı düşük sinterleme sıcaklıklarında ve kısa sinterleme sürelerinde daha ekonomik bir metot olan basınçsız sinterleme yöntemiyle yüksek yoğunluklu, yüksek β/α oranlı gelişmiş mekanik özellikli β -SiAlON ileri teknoloji seramik parçaların üretimidir. Bunun için temelde geleneksel oksit katkı sistemindeki silikat bağlarını modifiye eden bir anyon olarak florür katkısıyla sinterleme sisteminin dolayısıyla β -SiAlON üretim prosesinin ve nihai parçanın literatürle karşılaştırıldığında mekanik özelliklerinin geliştirilmesidir.
Anahtar Kelimeler: Si ₃ N ₄ ; β -SiAlON; Sinterleme
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/> x Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.
Projeden Yapılan Yayınlar: A1. Fatih Çalışkan, Zafer Tatlı, Annäik Genson and Stuart Hampshire, Pressureless Sintering of β -SiAlON Ceramic Compositions Using Fluorine and Oxide Additive System, Journal of the European Ceramic Society, Referenece no: JECS-D-10-00600R1, accepted. B1. Çalışkan, F ve Tatlı, Z., β -SiAlON Seramiklerinin Oksit Katkılar Kullanılarak Basınçsız Sinterlenmesi, 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (IATS09), 13-15 Mayıs 2009, Karabük, Türkiye B2. Çalışkan, F., Tatlı, Z., Hampshire, S., Sönmez, H., Demir, V., Fabrication of Silicon Nitride with MgO/MgF ₂ Using Pressureless Sintering, The 11th Conference of The European Ceramic Society, B-O-58, June 21-25, 2009, Krakow, Poland B3. Akbulut, A., Tatlı, Z., Çalışkan, F., Si ₃ N ₄ Seramiklerinin Al ₂ O ₃ , MgO Katkıları Kullanılarak Basınçsız Sinterlenmesi, 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (IATS09), 13-15 Mayıs

2009, Karabük, Türkiye

B4. Çalışkan F., Tatlı Z., Demir A. Sintering of Silicon Nitride Based Ceramics by Using Oxide and Fluoride Additives, The 11th Conference of The European Ceramic Society, B-P-25, June 21-25, 2009, Krakow, Poland

B5. Tatlı, Z., Çalışkan, F., Hampshire, S., Investigation on Sintering of Silicon Nitride Powders with Oxide and Fluoride Sintering Aids, The 11th Conference of the European Ceramic Society, B-P-27, June 21-25, 2009, Krakow, Poland

B6. F.Çalışkan, Z. Tatlı and S. Hampshire, Effect of Fluoride as Sintering Additive for Silicon Nitride Based Ceramics, 6th International Conference on Nitrides and Related Materials (ISNT 2009), march 15-18, 2009 Karlsruhe, GERMANY

B7. Z. Tatlı And F.Çalışkan, Sintering of β -SiAlON Ceramics Using Different Additives, 6th International Conference on Nitrides and Related Materials (Isnt 2009), March 15-18, 2009 Karlsruhe, Germany

B8.Çalışkan, F., Tatlı, Z., and Hampshire, S., Pressureless Sintering of β -SiAlON Ceramic Compositions Using Fluorine and Oxide Additive System, 3th International Symposium on SiAlONs and Non-Oxides, O11, Kapadokya, Türkiye, 1-4 June, 2010

B9. Çalışkan, F., Tatlı, Z. and Hampshire, S., Sintering of Silicon Nitride with Al_2O_3 and MgO/MgF_2 Additives by Pressureless Sintering Technique, 3th International Symposium on SiAlONs and Non-Oxides, P-03, Kapadokya, Türkiye, 1-4 June, 2010

B10. Çalışkan, F., Tatlı, Z., Sönmez, H., and Hampshire, S., Fabrication of β - Si_3N_4 with Y-Mg-Si-O-N-F and Y-Mg-Si-O-N Systems via Pressureless Sintering, 3th International Symposium on SiAlONs and Non-Oxides, P-04, Kapadokya, Türkiye, 1-4 June, 2010