

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MgF₂ İÇEREN Si₃N₄ ESASLI SERAMİK
MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Fatih ÇALIŞKAN

Enstitü Anabilim Dalı : METAL EĞİTİMİ

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Zafer TATLI

Temmuz 2010

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MgF₂ İÇEREN Si₃N₄ ESASLI SERAMİK
MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Fatih ÇALIŞKAN

Enstitü Anabilim Dalı : METAL EĞİTİMİ

Bu tez 15/07/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Hasan MANDAL

Jüri Başkanı



Doç. Dr. Recep ARTIR

Üye



Doç. Dr. Adem DEMİR

Üye



Doç. Dr. Ahmet TÜRK

Üye



Yrd. Doç. Dr. Zafer TATLI

Üye

TEŞEKKÜR

Öncelikle yetiştirilmem sırasında emeklerini esirgemeyen çok değerli anne, babama ve kardeşlerime sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Gerek tez çalışmalarım gerekse tüm çalışmalarım boyunca bana sabırla verdiği her türlü destek için çok değerli eşime gönülden teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tezin hazırlanması aşamasında bana her türlü desteği veren ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Zafer TATLI'ya, çalışmalarım boyunca desteklerini, yardımlarını ve yönlendirmelerinden dolayı Doç. Dr. Adem DEMİR'e, tez çalışmamın yönlenmesi ve değerlendirilmesinde yol gösterici olan tez izleme jürimdeki Doç. Dr. Şenol YILMAZ'a teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalarım sırasında verdiği desteklerden ötürü arkadaşlarım Hakkı SÖNMEZ'e, Fuat KAYIŞ'a tek tek teşekkür ederim.

ERASMUS Projesiyle İrlanda Limerick Üniversitesi'nde bulunduğum süre boyunca doktora çalışmalarımda yardımları, fikirsel desteklerinden ve her türlü laboratuvar imkânlarını sundukları için Prof. Dr. Stuart HAMPSHIRE'a ve başta Dr. Amir Rıza Hanefi ve Dr. Abdussamed Kidari olmak üzere tüm ekibine teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) Mühendislik Araştırma Grubu 1001 Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı tarafından 108M461 nolu proje kapsamında ve Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu 2008-50-02-005 nolu projesi kapsamında desteklenmiştir.

Haziran 2010

Fatih ÇALIŞKAN

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xxvii
ÖZET.....	xxxiii
SUMMARY.....	xxxiv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
SERAMİKLER.....	4
2.1. Mühendislik Seramikleri.....	4
2.1.1. Alüminyum oksit.....	7
2.1.2. İttriya.....	8
2.1.3. Alüminyum nitrür.....	8
2.1.4. Silisyum nitrür.....	8
2.1.5. Silisyum nitrür ve β -SiAlON seramiklerinin özellikleri.....	9
2.2. Silisyum Nitrür ve SiAlON Seramiklerinin Endüstriyel Kullanımı.....	9
2.2.1. Uygulamaları alanları.....	11
2.2.1.1. Gaz türbinleri.....	12
2.2.1.2. Dizel motorlar.....	14
2.2.1.3. Rulmanlar ve contalar.....	16
2.2.1.4. Talaşlı işleme takımları.....	17
2.2.1.5. Refrakterler.....	19

BÖLÜM 3.

SİLİSYUM NİTRÜR SERAMİKLERİ VE ÖZELLİKLERİ	21
3.1. Silisyum Nitrürler.....	21
3.1.1. Kristal yapı.....	23
3.1.2. $\alpha \rightarrow \beta$ Silisyum nitrür faz dönüşümü.....	27
3.1.3. Tane büyümesi.....	28
3.1.4. Reaksiyon mekanizmaları ve mikro yapısal gelişim.....	29
3.2. Silisyum Nitrürün Sıvı Faz Sinterlemesi ve Oksinitrür Camlar.....	30
3.2.1. Yoğunlaşma kavramı.....	30
3.2.2. Bazı önemli çözülme ve yeniden çökme prosesleri.....	31
3.2.3. Hacimsel çekme üzerine kimyasal ve yapısal enerji azalmasının etkisi.....	32
3.2.4. Sıvı faz sinterlemede ıslatma açısı.....	33
3.3. Sinterlenmiş Yoğun Si_3N_4 Seramikler.....	35
3.3.1. Primer yeniden düzenlenmeyle yoğunlaşma.....	35
3.3.2. İkinci yeniden düzenlenmeyle yoğunlaşma ve merkezden merkeze yaklaşma.....	37
3.4. Silisyum Nitrürün Yoğunlaşmasında Katkıların Rolü.....	39
3.4.1. Silisyum nitrür seramiklerinde oksinitrür sıvılarının oluşumu.....	39
3.4.2. Sinterleme kinetikleri	41
3.4.3. Silisyum nitrürün ve SiAlON'un yoğunlaştırılmasında sinterlemeye yardımcı katkıların rolü.....	50
3.4.3.1. MgO Etkisi.....	50
3.4.3.2. Y_2O_3 Etkisi.....	51
3.4.3.3. Si_3N_4 ve β -SiAlON Seramiklerin sinterlenmesinde yeni bir katkı olarak florürün oksit nitrür sıvı oluşumuna etkisi.....	51
3.4.3.4 Oksit nitrür camlar.....	55
3.4.3.5. Mg-Si-Al-O-N-F Camlar.....	56
3.5. Silisyum Nitrür Bazlı Seramiklerin Üretim Yöntemleri.....	59
3.5.1. Yoğun silisyum nitrür üretim yöntemleri.....	60
3.5.1.1. Reaksiyon bağlı silisyum nitrür (RBSN).....	62

3.5.1.2. Sıcak preslenmiş silisyum nitrür (HPSN).....	62
3.5.1.3. Sinterlenmiş silisyum nitrür (SSN).....	63
3.5.1.4. Sinterlenmiş reaksiyon bağlı silisyum nitrür (SRBSN)	64
3.5.1.5. Sıcak izostatik preslenmiş silisyum nitrür (HIPSIN)..	65
3.5.1.6. Gaz basınçlı sinterleme (GPS)	66
3.5.1.7. Spark (Kıvılcım) plazma sinterleme (SPS)	66
3.5.2. Toz yatak kullanımı (Packing Powder)	67

BÖLÜM 4.

SiAlON SERAMİKLERİ VE FAZ SİSTEMLERİ.....	70
4.1. SiAlON Sistemleri ve İlgili Sistemlerde Faz İlişkileri.....	70
4.2. SiAlON'ların Reaksiyon Yoğunlaşması.....	73
4.3. SiAlON Seramiklerinin Özellikleri.....	74
4.4. β - SiAlON.....	75
4.4.1. Sinterlenmiş β - SiAlON.....	81
4.4.2. β - SiAlON seramiklerinin özellikleri.....	82
4.5. α -SiAlON'lar.....	83
4.5.1. α -SiAlON'ların yapısı.....	85
4.5.2. α -SiAlON'ların seramiklerinin oluşumu.....	88
4.5.3. Ca- α - β SiAlON'lar.....	90
4.5.4. Mg- α -SiAlON seramikleri	91
4.5.5. α / β - SiAlON seramikleri	93
4.6. Silisyum Oksi Nitrür.....	94

BÖLÜM 5.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	95
5.1. Hammaddeler ve Sarf Malzemeleri.....	95
5.1.1. Toz spesifikasyonları.....	95
5.1.2. Koruyucu atmosfer olarak nitürleyici-azot (N ₂)	98
5.2. Deneysel Çalışmalar.....	99
5.2.1. Geleneksel toz hazırlama yöntemi.....	100
5.2.1.1. Tozların kalsinasyonu.....	100

5.2.1.2. Bilyalı değirmende karıştırma.....	101
5.2.2. Presleme Aşaması (Kuru presleme ve soğuk izostatik presleme (CIP))	103
5.2.3. Sinterleme Prosesi.....	105
5.3. Karakterizasyon ve Analiz.....	108
5.3.1. Yoğunluk ölçümü.....	108
5.3.2. Mikro sertlik deneyi.....	109
5.3.3. Kırılma tokluğu ölçümü (Indentasyon tekniği).....	110
5.3.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	111
5.3.5. X-Işını kırınımı (XRD)	112
5.3.6. Termal gravimetri - diferansiyel termal analiz (TG-DTA)....	113

BÖLÜM 6.

Si ₃ N ₄ TOZLARININ OKSİT VE FLORÜR KATKILARIYLA YOĞUNLAŞTIRMA ÇALIŞMALARI.....	114
6.1. Silisyum Nitrür Tozlarının Mg-Si-Al-O-N ve Mg-Si-Al-O-N-F katkı sistemleriyle Sinterlenmesi.....	115
6.2. Sinterleme Sonrası Nihai Ürünlerin Karakterizasyonu.....	140
6.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemesi.....	140
6.2.1.1. Genel mikro yapısal incelemesi.....	140
6.2.1.2. Tane morfolojisini incelenmesi.....	156
6.2.2. Sinterlenmiş numunelerin X-Işımları analizleri.....	166
6.2.3. Mekanik özelliklerin belirlenmesi.....	182
6.2.3.1. Mikro sertlik deneyleri ve kırılma tokluğunun belirlenmesi.....	182
6.2.3.2. Katkı miktarlarının mekanik özellikler üzerine etkisi.....	187

BÖLÜM 7.

β-SiAlON KOMPOZİSYONLARINI OKSİT VE FLORÜR KATKILARIYLA YOĞUNLAŞTIRMA ÇALIŞMALARI	191
7.1. β-SiAlON Seramiklerinin Üretimi İçin Kompozisyon Belirlenmesi	191

7.2. β -SiAlON kompozisyonlarının Y-Mg-Si-O-N ve Y-Mg-Si-O-N-F katkı sistemleriyle Sinterlenmesi.....	196
7.3. Sinterleme Sonrası Nihai Ürünlerin Karakterizasyonu.....	212
7.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemesi.....	212
7.3.1.1. Sinterleme sonrası bulk numunelerin SEM-EDS analizleri.....	212
7.3.1.2. Taramalı elektron mikroskobu geri yansımali elektron (SEM-BEI) incelemeleri.....	230
7.3.2. Sinterlenmiş numunelerin X-Işını analizleri.....	236
7.3.3. Mekanik özelliklerin belirlenmesi.....	241
7.3.3.1. Farklı katkı oranlarının sertlik ve kırılma tokluğu üzerine etkisi.....	249
BÖLÜM 8.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	253
8.1. Sonuçlar.....	253
8.2. Öneriler.....	257
KAYNAKLAR.....	259
EKLER.....	273
ÖZGEÇMİŞ.....	274

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ASTM	: Amerikan Test ve Malzemeler Derneği (American Society for Testing and Materials)
CIP	: Soğuk İzostatik Presleme (Cold Isostatic Pressing)
EDS	: Element Tarama Sistemi (Energy Dispersive Spectroscopy)
GPS	: Gaz Basıncılı Sinterleme
HIP	: Sıcak İzostatik Presleme
HIPSN	: Sıcak İzostatik Preslenmiş Silisyum Nitrür
HPSN	: Sıcak Preslenmiş Silisyum Nitrür
KTİN	: Karbotermal İndirgeme ve Nitrürleme
LPS	: Sıvı Faz Sinterleme (Liquid Phase Sintering)
PSRBSN	: Son Sinterlemeli Reaksiyon Bağlı Silisyum Nitrür
RBSN	: Reaksiyon Bağlı Silisyum Nitrür
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
SiAlON	: Silisyum Alüminyum Oksi Nitrür
Sol-Jel	: Çözelti ve Jelleşme
SPS	: Kıvılcım Plazma Sinterleme
SRBSN	: Sinterlenmiş Reaksiyon Bağlı Silisyum Nitrür
SSN	: Basıncısız Sinterlenmiş Silisyum Nitrür
XRD	: X-Işımları Kırınımı (X-Ray Diffraction)
YAG	: İttriyum Alüminyum Garnet

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Seramikler, metaller ve polimerlerin çalışma sıcaklığı sınırları...	6
Şekil 2.2.	Bazı malzemelerin elastik modül-yoğunluk özelliklerine göre karşılaştırılması.....	7
Şekil 2.3.	(a) Otomotiv valfi, (b) turboşarj rotoru c) Piston başı ve ringleri	14
Şekil 2.4.	Si ₃ N ₄ Seramiğinden yapılmış turbo motor pervanesi.....	15
Şekil 2.5.	Mükemmel aşınma direnine sahip SiAlON seramik parçalar.....	16
Şekil 2.6.	Kesici takım malzemelerinin vickers sertlik ve çapraz kırılma mukavemeti.....	18
Şekil 2.7.	Çok sayıda kesici takım malzemesi ve metallerin nispi verimlilikleri.....	18
Şekil 2.8.	(a) Kesici uçlar, b) SX9 Sialon Grade kodlu kesici uçlar.....	19
Şekil 3.1.	Si ₃ N ₄ yapısının bir parçasının şematik görünümü.....	24
Şekil 3.2.	1 numaralı şekil α-Si ₃ N ₄ trigonal kristal yapısı z eksenini boyunca görünümü 2 numaralı şekil β-Si ₃ N ₄ trigonal kristal yapısı. z eksenini boyunca görünümü	25
Şekil 3.3.	Si-N tabakalarının ideal dizilimleri (a) α-Si ₃ N ₄ , (b) β- Si ₃ N ₄	26
Şekil 3.4.	a) Si ₃ N ₄ kristal yapısının yapılandırılmış resmi b) bilgisayar simülasyonu, Si ₃ N ₄ yapının tasarımı resmi c) Si ₃ N ₄ atomlar arası mesafe d) Angstrom altı bölgede kafes resmi.....	27
Şekil 3.5.	Si ₃ N ₄ -SiAlON katkı sistemindeki faz dönüşümü.....	28
Şekil 3.6.	a'dan e'ye birinciden ikinci yeniden çökelmeye sebep olan faktörler.....	31
Şekil 3.7.	Yoğunlaşma mekanizmasının şematik gösterimi.....	32
Şekil 3.8.	Katı sıvı arasındaki ıslatma açısı.....	34
Şekil 3.9.	Katı sıvı arasındaki kontak açısı dengesi.....	34
Şekil 3.10.	Tane ve sıvı faz arasındaki dihedral açı dengesi.....	35

Şekil 3.11.	Tane sınırı penetrasyonunun çözülme-yeniden çökelme modeli	36
Şekil 3.12.	$\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü sırasında tane büyümesi ve hacimsel küçülmenin şematik tanımlanması.....	38
Şekil 3.13.	MgO ve Y_2O_3 ile Si_3N_4 'ün basınçsız sinterlenmesi için zamanın bir fonksiyonu olarak dönüşüm ve hacimsel küçülme grafikleri.	40
Şekil 3.14.	Kingery modelinin gösterimi.....	44
Şekil 3.15.	Sinterleme aşamalarının şematik gösterimi.....	46
Şekil 3.16.	Sıvı fazla sinterlenmiş Si_3N_4 seramiklerinin tipik mikro yapısı ..	46
Şekil 3.17.	Kingery Modelinin şematik gösterimi.....	47
Şekil 3.18.	1650°C'de 30dk sinterleme şartlarında Si_3N_4 'ün yoğunlaşması üzerine %7 Y_2O_3 ilavesiyle birlikte MgO ilavelerinin etkisi.....	49
Şekil 3.19.	Farklı oksit katkılarla ($MgO+Al_2O_3$) sinterlenmiş Si_3N_4 seramiklerinin a) kırık yüzey b) dağlanmış yüzey SEM resmi...	49
Şekil 3.20.	Silikat camlarda şebeke modifiye edici olarak a) Mg'un b) F'nin yapısal rolü.....	54
Şekil 3.21.	Alümina-silikat camında florürün rolü.....	54
Şekil 3.22.	Bir camın cam geçiş sıcaklığı (T_g).....	56
Şekil 3.23.	Silikat camındaki Al'u dengeleyen Na^+ yükünün rolü	57
Şekil 3.24.	Silikat yapısındaki azotun rolü.....	58
Şekil 3.25.	Silikat yapısındaki iki Al atomunu dengeleyen Ca^{2+} yükü.....	61
Şekil 3.26.	Farklı üretim yöntemlerine göre üretilmiş Si_3N_4 seramiklerinde sıcaklığın etkisiyle eğme mukavemetinin değişimi.....	61
Şekil 3.27.	Basınçsız sinterlenmiş (SSN) Si_3N_4 'ün tipik mikro yapısı.....	64
Şekil 4.1.	a) Mg-Si-Al-O-N sisteminin Jänecke prizması gösterimi b) $y/(x+y)$ 'nin eş değer N kompozisyonundaki prizmadaki dikey düzlemde P noktasının gösterilişi.....	72
Şekil 4.2.	(a) katı çözelti kompozisyonu üzerine $\beta-Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ 'nun kafes parametreleri değişimi (b) kompozisyonun bir fonksiyonu olarak Y içeren $\alpha-Si_3N_4$ katı çözeltinin kafes parametreleri.....	73
Şekil 4.3.	Si-Al-O-N sisteminin eşkenar dörtgenle gösterimi.....	77
Şekil 4.4.	1700°C 'de $Si_3N_4-SiO_2-AlN-Al_2O_3$ faz diyagramı.....	77
Şekil 4.5.	1800°C 'de $Si_3N_4-SiO_2-AlN-Al_2O_3$ faz diyagramı.....	78
Şekil 4.6.	$\beta-SiAlON$ kristal yapısının c eksenine dik gösterilişi.....	80

Şekil 4.7.	a) α veya β - Si_3N_4 katı çözeltileri oluştuğunda sabit katyon/anyon oranlı iki düzlemlili Mg-Si-Al-O-N sistemi b) Y-Si-Al-O-N sisteminin Jänecke prizmasında gösterimi.....	84
Şekil 4.8.	α -SiAlON kristal yapılarının c eksenine dik gösterilişi.....	85
Şekil 4.9.	α -SiAlON sisteminde modifiye edici bazı katyonların çözünürlüğü: $\text{Me}_x (\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$	86
Şekil 4.10.	1700°C'de $\text{Si}_{12}\text{-N}_{16}\text{-Y}_4\text{Al}_8\text{N}_{12}$ konsantrasyon düzleminde (1) β -SiAlON (2) α -SiAlON (3) $\alpha+\beta$ SiAlON (4) $\alpha+\beta$ SiAlON + 12H (5) α -SiAlON + 12H (6) α -SiAlON + 21R (7) β -SiAlON + 12H...	86
Şekil 4.11.	(a) Y- α -SiAlON yapısının c eksenini boyunca polihedral gösterimi (b) Y atomlarının etrafını saran atomların uzay dağılımları.....	89
Şekil 4.12.	SiAlON yapısının grup modelleriyle sembolik gösterimi.....	90
Şekil 4.13.	1200-1800°C arasında α - β kompozitlerinin oluşumundaki faz değişimleri (a) CaO b) CaO ve Y_2O_3 c) Y_2O_3 kullanılırsa.....	91
Şekil 4.14.	1800°C'de Mg-Si-Al-O-N sisteminin MgO- Si_3N_4 - Al_2O_3 görüntüsü.....	92
Şekil 4.15.	Mg-Si-Al-O-N sisteminin sisteminin Si_3N_4 köşesini büyütülmüş hali.....	92
Şekil 5.1.	Deneysel çalışmalarda kullanılan silisyum nitrür tozunun TG ve DTA analiz sonucu.....	96
Şekil 5.2.	Hammadde olarak kullanılan Si_3N_4 tozunun XRD analiz grafiği	97
Şekil 5.3.	Hammadde olarak kullanılan Si_3N_4 tozunun SEM resmi.....	97
Şekil 5.4.	Deneysel çalışmalarda kullanılan Si_3N_4 tozunun spesifikasyonları.....	98
Şekil 5.5.	Si_3N_4 ve β - SiAlON üretiminde geleneksel yöntemlerle hazırlanması ve işlem basamakları.....	100
Şekil 5.6.	Tozların kalsinasyon işleminde kullanılan a) etüv fırını b) kamara tipi ısı işlem fırını.....	101
Şekil 5.7.	Toz hazırlamada kullanılan bilyeli değirmen cihazı ve Si_3N_4 bilyeler.....	103
Şekil 5.8.	Toz hazırlamada kullanılan rotary evaporatör.....	103

Şekil 5.9.	Bu çalışmada numunelere kuru preste ön şekil verilmek için kullanılan kalıp.....	104
Şekil 5.10.	Seramik peletlerin yoğunluklarının arttırılmasında kullanılan soğuk izostatik pres (CIP).....	105
Şekil 5.11.	Hazırlanan tozların (a) sıkıştırılmadan önceki (b) sonraki hali...	105
Şekil 5.12.	Sinterlemenin işleminin yapıldığı GERO marka LHTG100-200/20 atmosfer kontrollü ve grafit rezistanslı basınçsız sinterleme fırını	106
Şekil 5.13.	Sinterleme işleminin yapıldığı grafit fırının şematik gösterimi...	106
Şekil 5.14.	Sinterleme deneylerinde kullanılan sıcaklık-zaman çevrimi.....	107
Şekil 5.15.	Sinterlenmiş numunelerin yoğunluklarının ölçüldüğü yoğunluk kitleriyle birlikte 1/10000 gr hassasiyetli terazi.....	108
Şekil 5.16.	Vickers sertlik testinin şematik görüntüleri a) kesit b) üstten.....	110
Şekil 5.17.	İndentasyon testi ile oluşturulan çatlaklar a) palmqvist b) radyal ve yanal çatlaklar.....	111
Şekil 5.18.	Taramalı elektron mikroskopunda elektronun gidiş yolu.....	112
Şekil 6.1.	SiO ₂ -MgO-Al ₂ O ₃ üçlü faz diyagramı.....	116
Şekil 6.2.	MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sisteminin 1400°C'deki diyagramı.....	118
Şekil 6.3.	MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sisteminin 1550°C'deki diyagramı.....	118
Şekil 6.4.	S2, FS2 kompozisyonlarının 1450°C'de farklı sürelerde sinterlenmesiyle sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması.....	122
Şekil 6.5.	S3 ve FS3 kompozisyonlarının 1450°C'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması.....	123
Şekil 6.6.	S4 ve FS4 kompozisyonlarının 1450°C'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması.....	123
Şekil 6.7.	S2 ve FS2 kompozisyonlarının 1500°C'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması.....	124

Şekil 6.8.	S3 ve FS3 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması.....	125
Şekil 6.9.	S4 ve FS4 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması.....	126
Şekil 6.10.	S2 ve FS2 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının grafiksel yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması.....	127
Şekil 6.11.	S3 ve FS3 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının grafiksel yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması.....	127
Şekil 6.12.	S4 ve FS4 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının grafiksel yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması.....	128
Şekil 6.13.	S2, FS2 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması.....	129
Şekil 6.14.	S3, FS3 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması.....	130
Şekil 6.15.	S4, FS4 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması.....	130
Şekil 6.16.	S2, FS2 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması.....	130
Şekil 6.17.	S3, FS3 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması.....	132
Şekil 6.18.	S4, FS4 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması.....	133

Şekil 6.19.	S2, FS2 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması.....	134
Şekil 6.20.	S3, FS3 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması.....	135
Şekil 6.21.	S4, FS4 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması.....	135
Şekil 6.22.	S2, FS2 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması.....	137
Şekil 6.23.	S3, FS3 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması.....	137
Şekil 6.24.	S4, FS4 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması.....	138
Şekil 6.25.	Fırın çıkış ağzında biriken tozların analiz sonuçları.....	138
Şekil 6.26.	S2 kompozisyonunun 1450°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü	139
Şekil 6.27.	FS2 kompozisyonunun 1450°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	140
Şekil 6.28.	S3 kompozisyonunun 1450°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	140
Şekil 6.29.	FS3 kompozisyonunun 1450°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	140
Şekil 6.30.	S4 kompozisyonunun 1450°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	141
Şekil 6.31.	FS4 kompozisyonunun 1450°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	141
Şekil 6.32.	S2 kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	142

Şekil 6.33.	FS2 kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	142
Şekil 6.34.	S3 kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	143
Şekil 6.35.	FS3 kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	143
Şekil 6.36.	S4 kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	143
Şekil 6.37.	FS4 kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü	144
Şekil 6.38.	S2 kompozisyonunun 1550°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	145
Şekil 6.39.	FS2 kompozisyonunun 1550°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	145
Şekil 6.40.	S3 kompozisyonunun 1550°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	145
Şekil 6.41.	FS3 kompozisyonunun 1550°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	146
Şekil 6.42.	S4 kompozisyonunun 1550°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	146
Şekil 6.43.	FS4 kompozisyonunun 1550°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	146
Şekil 6.44.	S2 kompozisyonunun 1600°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	147
Şekil 6.45.	FS2 kompozisyonunun 1600°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	147
Şekil 6.46.	S3 kompozisyonunun 1600°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	147
Şekil 6.47.	FS3 kompozisyonunun 1600°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	148
Şekil 6.48.	S4 kompozisyonunun 1600°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	148

Şekil 6.49.	FS4 kompozisyonunun 1600°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	148
Şekil 6.50.	S2 kompozisyonunun 1650°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	149
Şekil 6.51.	FS2 kompozisyonunun 1650°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	149
Şekil 6.52.	S3 kompozisyonunun 1650C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	150
Şekil 6.53.	FS3 kompozisyonunun 1650C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	150
Şekil 6.54.	S4 kompozisyonunun 1650°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	150
Şekil 6.55.	FS4 kompozisyonunun 1650°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	151
Şekil 6.56.	S2 kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü	151
Şekil 6.57.	FS2 kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	152
Şekil 6.58.	S3 kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	152
Şekil 6.59.	FS3 kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	152
Şekil 6.60.	S4 kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	153
Şekil 6.61.	FS4 kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	153
Şekil 6.62.	S2 kompozisyonunun 1750°C’de 1 saat sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	153
Şekil 6.63.	FS2 kompozisyonunun 1750°C’de 1 saat sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	154
Şekil 6.64.	S3 kompozisyonunun 1750°C’de 1 saat sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	154

Şekil 6.65.	FS3 kompozisyonunun 1750°C’de 1 saat sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	154
Şekil 6.66.	S4 kompozisyonunun 1750°C’de 1 saat sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	155
Şekil 6.67.	FS4 kompozisyonunun 1750°C’de 1 saat sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	155
Şekil 6.68.	S2 kompozisyonunun 1700°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin kırık yüzey SEM görüntüsü.....	157
Şekil 6.69.	FS2 kompozisyonunun 1700°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin kırık yüzey SEM görüntüsü.....	158
Şekil 6.70.	S3 kompozisyonunun 1700°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin kırık yüzey SEM görüntüsü.....	158
Şekil 6.71.	FS3 kompozisyonunun 1700°C 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin kırık yüzey SEM görüntüsü.....	159
Şekil 6.72.	S3 kompozisyonunun 1700°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin kırık yüzey SEM görüntüsü.....	159
Şekil 6.73.	FS3 kompozisyonunun 1700°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin kırık yüzey SEM görüntüsü.....	160
Şekil 6.74.	S4 kompozisyonunun 1700°C 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin kırık yüzey SEM görüntüsü.....	160
Şekil 6.75.	FS4 kompozisyonunun 1700°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin kırık yüzey SEM görüntüsü.....	161
Şekil 6.76.	S2 kompozisyonunun 1750°C’de 90 dk basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen numunenin tane morfolojilerini gösteren SEM resimleri.....	161
Şekil 6.77.	FS2 kompozisyonunun 1750°C’de 90 dk basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen numunenin tane morfolojilerini gösteren SEM resimleri.....	162
Şekil 6.78.	S2 kompozisyonunun 1750°C’de 90 dk basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen numunenin tane morfolojilerini gösteren SEM resimleri.....	162

Şekil 6.79.	FS2 kompozisyonunun 1750°C’de 90 dk basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen numunenin tane morfolojilerini gösteren SEM resimleri.....	163
Şekil 6.80.	S3 kompozisyonunun 1750°C’de 90 dk basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen numunenin tane morfolojilerini gösteren SEM resimleri.....	163
Şekil 6.81.	FS3 kompozisyonunun 1750°C’de 90 dk basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen numunenin tane morfolojilerini gösteren SEM resimleri.....	164
Şekil 6.82.	S4 kompozisyonunun 1750°C’de 90 dk basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen numunenin tane morfolojilerini gösteren SEM resimleri.....	164
Şekil 6.83.	FS4 kompozisyonunun 1750°C’de 90 dk basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen numunenin tane morfolojilerini gösteren SEM resimleri.....	165
Şekil 6.84.	Si ₃ N ₄ -MgO ikili diyagramı.....	168
Şekil 6.85.	S2 numunesinin 1450°C’de 1 saat sinterleme sonunda elde edilen XRD grafiği.....	173
Şekil 6.86.	FS2 numunesinin 1450°C’de 1 saat sinterleme sonunda elde edilen XRD grafiği.....	174
Şekil 6.87.	S2 numunesinin 1550°C’de 60dk sinterleme sonunda elde edilen XRD grafiği.....	174
Şekil 6.88.	FS2 numunesinin 1550°C’de 60dk sinterleme sonunda elde edilen XRD grafiği.....	174
Şekil 6.89.	S2 numunesinin 1750°C’de 60dk sinterleme sonunda elde edilen XRD grafiği.....	175
Şekil 6.90.	FS2 numunesinin 1750°C’de 60dk sinterleme sonunda elde edilen XRD grafiği.....	175
Şekil 6.91.	S2 numunesinin 1750°C’de 120dk sinterleme sonunda elde edilen XRD grafiği.....	175
Şekil 6.92.	FS2 numunesinin 1750°C’de 120dk sinterleme sonunda elde edilen XRD grafiği.....	176

Şekil 6.93.	1650 °C de değişik sürelerde sinterlenen S2 ve FS2 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği.....	176
Şekil 6.94.	1650 °C de değişik sürelerde sinterlenen S3 ve FS3 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği.....	177
Şekil 6.95.	1650°C de değişik sürelerde sinterlenen S4 ve FS4 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği.....	177
Şekil 6.96.	1750°C de değişik sürelerde sinterlenen S2 ve FS2 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği.....	178
Şekil 6.97.	1750°C de değişik sürelerde sinterlenen S3 ve FS3 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği.....	178
Şekil 6.98.	1750°C de değişik sürelerde sinterlenen S4 ve FS4 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği.....	179
Şekil 6.97.	S2 ve FS2 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk sinterleme sonunda β dönüşüm oranları.....	180
Şekil 6.98.	S3 ve FS3 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk sinterleme sonunda β dönüşüm oranları.....	180
Şekil 6.99.	S4 ve FS4 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk sinterleme sonunda β dönüşüm oranları.....	180
Şekil 6.100.	S2 ve FS2 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesi sonucu elde edilen kırılma tokluğu değerlerinin grafiksel gösterimi.....	183
Şekil 6.101.	S2 ve FS2 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesi sonucu elde edilen Vickers sertlik değerlerinin grafiksel gösterimi.....	184
Şekil 6.102.	S3 ve FS3 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesi sonucu elde edilen kırılma tokluğu değerlerinin grafiksel gösterimi.....	184
Şekil 6.103.	S3 ve FS3 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesi sonucu elde edilen Vickers sertlik değerlerinin grafiksel gösterimi.....	185
Şekil 6.104.	S4 ve FS4 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesi sonucu elde edilen kırılma tokluğu değerlerinin grafiksel gösterimi.....	185

Şekil 6.105.	S4 ve FS4 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesi sonucu elde edilen Vickers sertlik değerlerinin grafiksel gösterimi.....	186
Şekil 6.106.	Farklı oksit katkı oranlarına sahip numunelerin 90dk süreyle sinterleme sonucu sıcaklığın fonksiyonu olarak sertlik değerlerinin değişimi.....	187
Şekil 6.107.	Farklı oksit + florür katkı oranlarına sahip numunelerin 90dk süreyle sinterleme sonucu sıcaklığın fonksiyonu olarak sertlik değerlerinin değişimi.....	187
Şekil 6.108.	Farklı oksit katkı oranlarına sahip numunelerin 90dk süreyle sinterleme sonucu sıcaklığın fonksiyonu olarak kırılma tokluğu değerlerinin değişimi.....	188
Şekil 6.109.	Farklı oksit + florür katkı oranlarına sahip numunelerin 90dk süreyle sinterleme sonucu sıcaklığın fonksiyonu olarak kırılma tokluğu değerlerinin değişim.....	188
Şekil 7.1.	1700°C'de Si ₃ N ₄ -SiO ₂ -AlN-Al ₂ O ₃ faz diyagramı.....	193
Şekil 7.2.	M1, MF1 kompozisyonlarının 1450°C'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk-zaman grafiği.....	197
Şekil 7.3.	M3, MF3 kompozisyonlarının 1450°C'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk-zaman grafiği.....	198
Şekil 7.4.	M1, MF1 kompozisyonlarının 1500°C'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk-zaman grafiği.....	199
Şekil 7.5.	M3, MF3 kompozisyonlarının 1500°C'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk-zaman grafiği.....	200
Şekil 7.6.	M1, MF1 kompozisyonlarının 1550°C'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk-zaman grafiği.....	201
Şekil 7.7.	M3, MF3 kompozisyonlarının 1550°C'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk-zaman grafiği.....	201
Şekil 7.8.	M1, MF1 kompozisyonlarının 1600°C'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk-zaman grafiği.....	202
Şekil 7.9.	M3, MF3 kompozisyonlarının 1600°C'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk-zaman grafiği.....	203

Şekil 7.10.	M1, MF1 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk-zaman grafiği.....	204
Şekil 7.11.	M3, MF3 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk-zaman grafiği.....	205
Şekil 7.12.	M1, MF1 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk-zaman grafiği.....	206
Şekil 7.13.	M3, MF3 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk-zaman grafiği.....	206
Şekil 7.14.	M1, MF1 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk-zaman grafiği.....	208
Şekil 7.15.	M3, MF3 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk-zaman grafiği.....	209
Şekil 7.16.	M1 [% 91,5 SiAlON (z=1) + %7Y ₂ O ₃ + %1,5MgO] kompozisyonunun 1450°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	214
Şekil 7.17.	MF1 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1) + %7Y ₂ O ₃ + %2,32 ağ. MgF ₂] kompozisyonunun 1450°C’de 1 saat sinterlenmesiyle elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	214
Şekil 7.18.	M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1) + %7Y ₂ O ₃ + %3MgO] kompozisyonunun 1450°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	214
Şekil 7.19.	MF3 kodlu [% 90SiAlON (z=1) + %7 Y ₂ O ₃ + %4,65 ağ. MgF ₂] kompozisyonunun 1450°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	215
Şekil 7.20.	M1 kodlu [% 91,5SiAlON (z=1) + %7 Y ₂ O ₃ + %1,5MgO] kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	215
Şekil 7.21.	MF1 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1) + %7 Y ₂ O ₃ + %2,32 ağ. MgF ₂] kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü....	215
Şekil 7.22.	M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1) + %7 Y ₂ O ₃ + %3MgO] kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	216

Şekil 7.23.	MF3 kodlu [% 90SiAlON (z=1) + %7 Y ₂ O ₃ + %4,65 ağ. MgF ₂] kompozisyonunun 1500°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	216
Şekil 7.24.	M1 kodlu [% 91,5SiAlON (z=1) + %7 Y ₂ O ₃ + %1,5MgO] kompozisyonunun 1550°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	216
Şekil 7.25.	MF1 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1) + %7Y ₂ O ₃ +%2,32 ağ. MgF ₂] kompozisyonunun 1550°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü....	217
Şekil 7.26.	M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1) + %7 Y ₂ O ₃ + %3MgO] kompozisyonunun 1550°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	217
Şekil 7.27.	MF3 kodlu [% 90SiAlON (z=1) + %7 Y ₂ O ₃ + %4,65 ağ. MgF ₂] kompozisyonunun 1550°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	217
Şekil 7.28.	M1 kodlu [% 91,5SiAlON (z=1) + %7 Y ₂ O ₃ + %1,5MgO] kompozisyonunun 1600°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	218
Şekil 7.29.	MF1 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1) + %7 Y ₂ O ₃ +%4,65 ağ. MgF ₂] kompozisyonunun 1600°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü....	218
Şekil 7.30.	M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1 kompozisyon) + %7 Y ₂ O ₃ + %3MgO] kompozisyonunun 1600°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü....	218
Şekil 7.31.	MF3 kodlu [% 90SiAlON (z=1) + %7 Y ₂ O ₃ + %4,65 ağ. MgF ₂] kompozisyonunun 1600°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	219
Şekil 7.32.	M1 kodlu [% 91,5SiAlON (z=1) + %7 Y ₂ O ₃ + %1,5MgO] kompozisyonunun 1650°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	220
Şekil 7.33.	MF1 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1) + %7 Y ₂ O ₃ +%2,32 ağ.% MgF ₂] kompozisyonunun 1650°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü....	220

Şekil 7.34.	M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1) + %7 Y ₂ O ₃ + %3MgO] kompozisyonunun 1650°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	220
Şekil 7.35.	MF3 kodlu [% 90SiAlON (z=1) + %7 Y ₂ O ₃ + %4,65 ağ. MgF ₂] kompozisyonunun 1650°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	221
Şekil 7.36.	M1 kodlu [% 91,5SiAlON (z=1) + %7 Y ₂ O ₃ + %1,5MgO] kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	222
Şekil 7.37.	Şekil 8.36’daki SEM resmi üzerindeki çizginin EDS analizleri..	222
Şekil 7.38.	Şekil 8.36’daki SEM resmi üzerindeki noktaların EDS analizler	223
Şekil 7.39.	MF1 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1) + %7 Y ₂ O ₃ +%2,32 ağ.MgF ₂ kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü....	223
Şekil 7.40.	Şekil 8.39’daki SEM resminden alınan çizgisel EDS analizi.....	224
Şekil 7.41.	Şekil 8.39’daki SEM resminden alınan noktaların EDS analizi..	224
Şekil 7.42.	M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1) + %7 Y ₂ O ₃ + %3MgO] kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	225
Şekil 7.43.	Şekil 8.42’deki SEM resminden alınan çizgisel EDS analizi.....	226
Şekil 7.44.	Şekil 8.42’deki SEM resminden alınan noktasal EDS analizleri.	226
Şekil 7.45.	MF3 kodlu [% 90SiAlON (z=1) +%7 Y ₂ O ₃ + %4,65 ağ. MgF ₂] kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	226
Şekil 7.46.	Şekil 8.45’de görülen SEM resminden alınan çizgisel EDS analizi.....	227
Şekil 7.47.	Şekil 8.45’de görülen SEM resminden alınan noktasal EDS analizleri.....	228
Şekil 7.48.	M1 kodlu [% 91,5SiAlON (z=1) + %7 Y ₂ O ₃ + %1,5MgO] kompozisyonunun 1750°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	229

Şekil 7.49.	MF1 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1) + %7 Y ₂ O ₃ +%2,32 ağ. MgF ₂] kompozisyonunun 1750°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü....	229
Şekil 7.50.	M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1) + %7 Y ₂ O ₃ + %3MgO)] kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	229
Şekil 7.51.	MF3 kodlu [% 90SiAlON (z=1) + %7 Y ₂ O ₃ + %4,65 ağ. MgF ₂] kompozisyonunun 1750°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	230
Şekil 7.52.	M1 kompozisyonun 1500°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü.....	231
Şekil 7.53.	MF1 kompozisyonun 1500°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü	231
Şekil 7.54.	M1 kompozisyonun 1600°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü.....	231
Şekil 7.55.	MF1 kompozisyonun 1600°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü	232
Şekil 7.56.	M1 kompozisyonun 1650°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü.....	232
Şekil 7.57.	MF1 kompozisyonun 1650°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü	232
Şekil 7.58.	M1 kompozisyonun 1700°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü.....	233
Şekil 7.59.	MF1 kompozisyonun 1700°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü	233
Şekil 7.60.	M3 kompozisyonun 1550°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü.....	234
Şekil 7.61.	MF3 kompozisyonun 1550°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü	234
Şekil 7.62.	M3 kompozisyonun 1600°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü.....	234
Şekil 7.63.	MF3 kompozisyonun 1550°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü	235

Şekil 7.64.	M3 kompozisyonunun 1650°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü.....	235
Şekil 7.65.	MF3 kompozisyonunun 1650°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü	235
Şekil 7.66.	M3 kompozisyonunun 1700°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü.....	236
Şekil 7.67.	MF3 kompozisyonunun 1700°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü	236
Şekil 7.68.	1650 °C de değişik sürelerde sinterlenen M1 ve MF1 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği.....	240
Şekil 7.69.	1650 °C de değişik sürelerde sinterlenen M3 ve MF3 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği.....	240
Şekil 7.70.	1700 °C de değişik sürelerde sinterlenen M1 ve MF1 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği.....	241
Şekil 7.71.	1700 °C de değişik sürelerde sinterlenen M3 ve MF3 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği.....	242
Şekil 7.72.	1750 °C de değişik sürelerde sinterlenen M1 ve MF1 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği.....	242
Şekil 7.73.	1750 °C de değişik sürelerde sinterlenen M3 ve MF3 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği.....	243
Şekil 7.74.	Farklı sıcaklıklarda M1 ve MF1 kompozisyonlarının 90dk sinterlenmesi sonucu gerçekleşen β dönüşüm oranları.....	243
Şekil 7.75.	Farklı sıcaklıklarda M3 ve MF3 kompozisyonlarının 90dk sinterlemesi sonucu gerçekleşen β dönüşüm oranları.....	244
Şekil 7.76.	M3 kompozisyonunun farklı sıcaklıklarda 120dk süreyle sinterleme sonunda elde edilen XRD grafiği.....	244
Şekil 7.77.	M1 ve MF1 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesi sonucu elde edilen sertlik değerlerinin grafiksel gösterimi.....	247
Şekil 7.78.	M1 ve MF1 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesi sonucu elde edilen kırılma tokluğu değerlerinin grafiksel gösterimi.....	247

Şekil 7.79.	M3 ve MF3 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesi sonucu elde edilen sertlik değerlerinin grafiksel gösterim.....	248
Şekil 7.80.	M3 ve MF3 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesi sonucu elde edilen kırılma tokluğu değerlerinin grafiksel gösterimi.....	248
Şekil 7.81.	Farklı oksit katkı oranlarına sahip M1 ve M3 numunelerinin 90dk süreyle sinterleme sonucu sıcaklığın fonksiyonu olarak sertlik değerlerinin değişimi.....	249
Şekil 7.82.	Farklı oksit + florür katkı oranlarına sahip MF1 ve MF3 numunelerinin 90dk süreyle sinterleme sonucu sıcaklığın fonksiyonu olarak sertlik değerlerinin değişimi.....	250
Şekil 7.83.	Farklı oksit katkı oranlarına sahip M1 ve M3 numunelerinin 90dk süreyle sinterleme sonucu sıcaklığın fonksiyonu olarak kırılma tokluğu değerlerinin değişimi.....	250
Şekil 7.84.	Farklı oksit + florür katkı oranlarına sahip MF1 ve MF3 numunelerinin 90dk süreyle sinterleme sonucu sıcaklığın fonksiyonu olarak kırılma tokluğu değerlerinin değişimi.....	250

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Bazı İleri Teknoloji Seramikleri Özellikleri	5
Tablo 2.2.	Otomotiv gaz türbin motorlarının karşılaştırılması.....	13
Tablo 2.3.	Gaz türbin motorlarından potansiyel kazançlar	13
Tablo 2.4.	Sıcak preslenmiş Si_3N_4 bilye/rulmanların yağlayıcısız test sonuçları.....	16
Tablo 2.5.	Si_3N_4 ve SiAlON'un eriyik metallerle reaktivitesi.....	20
Tablo 3.1.	α ve β Si_3N_4 birim hücre parametrelerinin karşılaştırılması.....	24
Tablo 3.2.	Silisyum nitrür bazlı seramikler ve çeşitli metallerde sıvı ve katı halde difüzyon oranlarının karşılaştırılması.....	36
Tablo 3.3.	Si_3N_4 bazlı seramiklerin yoğunlaşması için kullanılan iki ve üçlü katkılı sistemler.....	42
Tablo 3.4.	Si_3N_4 bazlı seramiklerin yoğunlaşması için kullanılan bazı oksit ilavelerin ergime sıcaklığı.....	42
Tablo 3.5.	Magnezya ve itriya ve bunların bileşikleriyle Si_3N_4 tozlarının basınçsız sinterlemesiyle elde edilen sinterlenme sonuçları.....	43
Tablo 3.6.	Silisyum nitrür seramiklerinin mekanik özellikleri	61
Tablo 4.1.	Farklı z değerlerindeki β -SiAlON'ların formülleri ve olası diğer fazlar.....	78
Tablo 4.2.	Farklı z değerlerindeki farklı sıcaklıklardaki sinterlenmiş β -SiAlON'ların kafes parametreleri.....	79
Tablo 4.3.	β -SiAlON' un özellikleri.....	83
Tablo 4.4.	Y- α -SiAlON numunelerine giren elementleri oranlarıyla n ve m değerlerinin değişimi.....	88
Tablo 4.5.	Mg α SiAlON'un (102) ve (210) difraksiyon spacing mesafeleri.	92
Tablo 5.1.	Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler ve özellikleri.....	95
Tablo 5.2.	Sinterleme işleminde kullanılan azot gazının analiz sonuçları.....	99

Tablo 5.3.	β -Si ₃ N ₄ ve β -SiAlON elde etmek için kullanılan toz kompozisyonları (% ağı.).....	107
Tablo 6.1.	Kullanılan Si ₃ N ₄ kompozisyonları	120
Tablo 6.2.	S2, FS2, kompozisyonlarının 1450°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları.....	122
Tablo 6.3.	S3, FS3, kompozisyonlarının 1450°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları.....	122
Tablo 6.4.	S4, FS4, kompozisyonlarının 1450°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları.....	123
Tablo 6.5.	S2, FS2 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları.....	124
Tablo 6.6.	S3, FS3 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları.....	125
Tablo 6.7.	S4, FS4 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları.....	125
Tablo 6.8.	S2, FS2 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları.....	126
Tablo 6.9.	S3, FS3 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları.....	127
Tablo 6.10.	S4, FS4 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları.....	128
Tablo 6.11.	S2, FS2 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları.....	129
Tablo 6.12.	S3, FS3 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları.....	129
Tablo 6.13.	S4, FS4 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları.....	130
Tablo 6.14.	S2, FS2 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları.....	131
Tablo 6.15.	S3, FS3 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları.....	132
Tablo 6.16.	S4, FS4 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları.....	132

Tablo 6.17.	S2, FS2 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları.....	134
Tablo 6.18.	S3, FS3 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları.....	134
Tablo 6.19.	S4, FS4 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları.....	135
Tablo 6.20.	S2, FS2 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları.....	136
Tablo 6.21.	S3, FS3 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları.....	137
Tablo 6.22.	S4, FS4 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları.....	138
Tablo 6.23.	Farklı kompozisyonların 1750°C’de sinterlenmesiyle elde edilen mikro yapıdaki tanelerin ortalama ϕ ve aspekt oranları.....	157
Tablo 6.24.	Mg- α -SiAlON’un (102) ve (210) yansımaları için d spacing mesafeleri.....	169
Tablo 6.25.	1450°C de değişik sürelerde basınçsız sinterlenen toz kompozisyonlarının % β dönüşüm oranları ve içerdiği fazlar.....	171
Tablo 6.26.	1500°C de değişik sürelerde basınçsız sinterlenen toz kompozisyonlarının % β dönüşüm oranları ve içerdiği fazlar.....	172
Tablo 6.27.	1550°C de değişik sürelerde basınçsız sinterlenen toz kompozisyonlarının % β dönüşüm oranları ve içerdiği fazlar.....	172
Tablo 6.28.	1600°C de değişik sürelerde basınçsız sinterlenen toz kompozisyonlarının % β dönüşüm oranları ve içerdiği fazlar.....	172
Tablo 6.29.	1650°C de değişik sürelerde basınçsız sinterlenen toz kompozisyonlarının % β dönüşüm oranları ve içerdiği fazlar.....	172
Tablo 6.30.	1700°C de değişik sürelerde basınçsız sinterlenen toz kompozisyonlarının % β dönüşüm oranları ve içerdiği fazlar.....	173
Tablo 6.31.	1750 °C de değişik sürelerde basınçsız sinterlenen toz kompozisyonlarının % β dönüşüm oranları ve içerdiği fazlar.....	173
Tablo 6.32.	S2 ve FS2 numunelerinin farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen mikro sertlik ve kırılma tokluğu sonuçları.....	183

Tablo 6.33.	S3 ve FS3 numunelerinin farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen mikro sertlik ve kırılma tokluğu sonuçları.....	184
Tablo 6.34.	S4 ve FS4 numunelerinin farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen mikro sertlik ve kırılma tokluğu sonuçları.....	185
Tablo 7.1.	$z=1$ değerlikli hesaplanan SiAlON kompozisyonlarının yoğunlaştırılabilmesi için seçilen kompozisyonlar (% ağı.).....	194
Tablo 7.2.	β - SiAlON $z=1$ başlangıç tozunun MgO ve/veya Y_2O_3 katkısıyla yoğunlaştırmak için farklı toz kompozisyonları (% ağırlık)	194
Tablo 7.3.	β - SiAlON $z=1$ başlangıç tozunun MgF_2 katkısıyla yoğunlaştırmak için farklı toz kompozisyonları (% ağırlık)	195
Tablo 7.4.	M1, MF1, M3, MF3 kompozisyonlarının $1450^\circ C$ 'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri...	197
Tablo 7.5.	M3, MF3 kompozisyonlarının $1450^\circ C$ 'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.....	198
Tablo 7.6.	M1, MF1 kompozisyonlarının $1500^\circ C$ 'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.....	199
Tablo 7.7.	M3, MF3 kompozisyonlarının $1500^\circ C$ 'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.....	199
Tablo 7.8.	M1, MF1, M3, MF3 kompozisyonlarının $1550^\circ C$ 'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri...	200
Tablo 7.9.	M3, MF3 kompozisyonlarının $1550^\circ C$ 'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.....	201
Tablo 7.10.	M1, MF1, M3, MF3 kompozisyonlarının $1600^\circ C$ 'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri...	202
Tablo 7.11.	M3, MF3 kompozisyonlarının $1600^\circ C$ 'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.....	203
Tablo 7.12.	M1, MF1 kompozisyonlarının $1650^\circ C$ 'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.....	204
Tablo 7.13.	M3, MF3 kompozisyonlarının $1650^\circ C$ 'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.....	204

Tablo 7.14.	M1, MF1 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.....	205
Tablo 7.15.	M3, MF3 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.....	206
Tablo 7.16.	M1, MF1 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.....	208
Tablo 7.17.	M3, MF3 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.....	208
Tablo 7.18.	M1 ve MF1 kompozisyonlarının 1450°C’de farklı sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları..	238
Tablo 7.19.	M3 ve MF3 kompozisyonlarının 1450°C’de farklı sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları..	238
Tablo 7.20.	M1 ve MF1 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları..	238
Tablo 7.21.	M3 ve MF3 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları..	238
Tablo 7.22.	M1 ve MF1 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları..	238
Tablo 7.23.	M3 ve MF3 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları..	239
Tablo 7.24.	M1 ve MF1 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları..	239
Tablo 7.25.	M3 ve MF3 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları..	239
Tablo 7.26.	M1 ve MF1 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları..	239
Tablo 7.27.	M3 ve MF3 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları..	240
Tablo 7.28.	M1 ve MF1 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları..	241
Tablo 7.29.	M3 ve MF3 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları..	241

Tablo 7.30.	M1 ve MF1 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları..	242
Tablo 7.31.	M3 ve MF3 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları..	243
Tablo 7.32.	M1 ve MF1 numunelerinin farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen mikro sertlik ve kırılma tokluğu sonuçları.....	247
Tablo 7.33.	M3 ve MF3 numunelerinin farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen mikro sertlik ve kırılma tokluğu sonuçları.....	248

ÖZET

Anahtar kelimeler: Si_3N_4 , SiAlON , Sıvı Faz Sinterleme, Basınçsız Sinterleme, Florür

Seramik malzemeler, sert, basma dayanımı yüksek, kayma ve kesme dayanımları zayıf, inert malzemelerdir. Yüksek sıcaklıklara, aşındırıcı veya kimyasallara, erozyon şartlarına dayanıklıdırlar. Silisyum nitrür esaslı seramikler ise mükemmel özellikleri; korozyon direnci, düşük sürtünme katsayısı, yüksek termal şok direnci, oksidasyon direnci, yüksek ayrışma sıcaklığı, yüksek aşınma direnci, yüksek sıcaklık dayanımları sebebiyle mühendislik uygulamaları için öne çıkan ileri teknoloji seramikleridir. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ve $\beta\text{-SiAlON}$ 'ların en önemli avantajlardan biri çubuksu taneli mikro yapıları sebebiyle üstün kırılma tokluğuna sahip olmalarıdır. Bu seramikler çok düşük difüzyon hızına sahip olmaları sebebiyle toz metalürjisindeki gibi katı hal sinterleme yöntemiyle üretimleri mümkün değildir. Bunun yerine yoğunlaşma ancak sıvı faz sinterlemesiyle mümkündür.

Bu çalışmanın temel amacı, MgF_2 içeren Si_3N_4 esaslı seramik malzemelerin geliştirilmesidir.

Si_3N_4 esaslı seramiklerin üretiminde geleneksel oksit katkılarla sıvı faz sinterlemesi ve cam sistemine florür ilavesi ile sıvı faz sinterlemesinin yoğunlaşma davranışlarına etkisi karşılaştırılmıştır. Geleneksel oksit ve florür katkı sistemleri sıvı faz sinterlemeyle karşılaştırıldığında, florür sistemlerinde yaklaşık 50-150°C daha düşük ötektik sıcaklığı elde edilmiştir. Buna ek olarak, cam oluşum bölgesi genişlemiş böylece daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek bağıl yoğunluk değerleri elde edilmiştir. Sinterleme çalışmaları basınçsız sinterleme yöntemiyle sistematik olarak 1450-1750°C aralığında, 0.5-4 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.

Üretilen numunelerin karakterizasyon çalışmaları kapsamında nihai malzemelerin yoğunlukları Arşimet yöntemiyle suda ölçülmüş, fazların çözülmesi için X-Işınları kırınım analizi yapılmış, mikro yapının karakterize edilmesi için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Elementel analiz için EDS analizleri kullanılmıştır. Sinterlenmiş numunelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi için mikro sertlik değerleri ve indentasyon tekniğiyle kırılma tokluğu ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Farklı kompozisyonların $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ve $\beta\text{-SiAlON}$ seramiklerinin yoğunlaşmasına, $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü, sertlik, kırılma tokluğu üzerine etkileri detaylı olarak incelenmiştir. Florür ilavesi, daha düşük ötektik sıcaklığı, daha hızlı $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü ve daha yüksek $\beta:\alpha$ oranı vermiştir.

DEVELOPMENT OF Si_3N_4 BASED CERAMIC MATERIALS CONTAINING MgF_2

SUMMARY

Key Words: Si_3N_4 , SiAlON, Liquid Phase Sintering, Pressureless Sintering, Fluoride

Ceramic materials have hardness, inertness, high compressive strength, weak sliding and shears strengths and relatively good wear and chemical resistance. Silicon nitride and oxynitride ceramics have attracted interest for high-temperature engineering applications because of their excellent properties, high strength, wear resistance, high decomposition temperature, oxidation resistance, thermal shock resistance, low coefficient of friction, resistance to corrosive environments. One of the most important advantages of β - Si_3N_4 and β -SiAlON ceramics are that they have β grains with high aspect ratio like fiber which lead to excellent fracture toughness. Due to very low diffusivity of β grains they can not be densified by using conventional solid-state sintering methods. Instead, densification has been achieved by means of liquid-phase sintering.

The main objective of the present study was to improve Si_3N_4 based ceramic materials containing MgF_2 .

Effect of conventional oxide additives and fluoride addition to glass system on densification behaviour in the production of Si_3N_4 based ceramics via liquid phase sintering was compared. In comparison of conventional oxide and fluoride additive system with liquid phase sintering, about 50-150°C less eutectic temperature was achieved for fluoride system. In addition to this, glass forming region was enhanced and so, high relative density values was obtained at lower temperatures. Sintering studies were systematically carried out in the range of 1450-1750°C for 0.5-4 hour by pressureless sintering techniques.

Characterization of resulting products were carried out by using Archimedes principle to determine densities of sintered samples, X-Ray Diffraction Analysis for phase definition ($\alpha \rightarrow \beta$ transformation), Scanning Electron Microscope (SEM) for microstructure analysis and Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDS or EDX) for elemental analysis and elemental composition maps. Mechanical properties of resulting ceramics were determined by using micro hardness testing and indentation technique.

The effect of fluoride and oxide additives on density, hardness, fracture toughness and $\alpha \rightarrow \beta$ transformation of resulting β - Si_3N_4 and β - SiAlON ceramics were investigated. Fluoride addition to liquid phase gave lower eutectic temperature, faster densification and higher $\beta:\alpha$ ratio.

BÖLÜM 1. 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. Si_3N_4 formülüyle gösterilen silisyum nitrür ilk nitrürlerden biri olup ilk defa 1844'de üretilip karakterize edilmesine rağmen üstün termal, mekanik ve kimyasal özellikleri ancak 1955'te anlaşılmış bununla birlikte ticari yönü de ilgi çekmiştir. 1970'lerden sonra Avrupa devletlerinin birçoğu ve büyük şirketler büyük bütçeler ayırmışlardır. 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 Wilson tarafından keşfedilen Si_3N_4 kafes yapısı temelli 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 $\alpha + \beta$ SiAlON 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 sinterlemeyle yüksek yoğunluklara daha kolay sinterlenmesiyle birlikte, silisyum nitrüre göre daha üstün özelliklere sahiptir. Silisyum nitrür bazlı seramikler alanında, oksitler nispeten daha düşük sıcaklıklarda sinterleme şartlarını sağlamak amacıyla ($>1800^\circ\text{C}$) sıklıkla kullanılır. Bu oksitler, Si_3N_4 başlangıç tozunun yüzey silikası ve oksit katkıların reaksiyonuyla bir sıvı faz oluşmasına sebep olur. Bu sıvı α - Si_3N_4

tozlarının çözünmesini sağlayacak bir ortam sağlar. Bu α -fazı silisyum nitrürün yoğunlaşma prosesi boyunca β fazı olarak yeniden çökelecektir. Burada kullanılan sıvı fazın türü, viskozitesi, hacmi, oluşacak cam sisteminin ötektik sıcaklığı gibi özellikler malzemenin nihai özelliklerini ve üretim prosesini önemli ölçüde etkileyecektir. Bu yüzden katkı kimyası, oksit-nitrür fazın yapısını değiştirerek silisyum nitrür bazlı seramiklerin nihai özelliklerini, daha düşük sıcaklıkta sinterlenmesini sağlar ve daha ekonomik üretim şartlarının geliştirilmesini önemli şekilde etkileyecektir Falk (2004), Negita (1984), Popper (1983).

Si_3N_4 seramiklerinin ilk sinterleme çalışmalarından beri sinterlemeye yardımcı olarak kullanılan çeşitli oksit katkıları olmuştur. Bununla birlikte MgO , Y_2O_3 gibi bazı oksitler çeşitli avantajları sebebiyle daha popüler hale gelmiştir. Ancak yüksek yoğunluklara ulaşmak sıcak presleme gibi pahalı bir yöntem dışında her zaman problem olmuştur. Bu yüzden sıcak presleme dışında basınçsız sinterleme gibi avantajlı (ekonomiklik, geometri sınırı olmaması vs) bir metot ile yoğunlaştırma denenmiştir. Ancak yüksek sıcaklıklarda yüksek yoğunluklar elde edilebilmesine rağmen tam yoğunluğa ulaşmak oldukça zor olmuş aynı zamanda yüksek sıcaklığın dezavantajları da görülmüştür. Bu yüzden sinterleme sıcaklığını düşürme çalışmaları son zamanlarda ilgi çekmiştir. Son zamanlarda yapılan bazı çalışmalar florürün, M-Si-Al-O-N-F (M = Mg, Ca) camlara eklenebileceğini göstermiştir. Rapor edildiğine göre M-Si-Al-O-N sistemine florür ilavesi düşük ergime sıcaklığı ve cam sisteminin ötektik sıcaklığının aşağı düşmesine sebep olurken belirli bir seviyeye kadar mekanik özelliklerde de önemli bir düşüşe sebep olmamıştır Çalışkan (2009a), Çalışkan (2009b).

Bu tez kapsamında yapılan çalışmaların amacını β - Si_3N_4 seramiklerinin ve β -SiAlON seramiklerinin üretim şartlarının ve özelliklerinin geliştirilmesidir. Si_3N_4 ve β -SiAlON toz kompozisyonları oksit, florür katkı kombinasyonları ile geleneksel yöntemler kullanılarak (bilyalı değirmende) hazırlanıp basınçsız sinterleme tekniğiyle sıvı faz sinterleme çalışmaları yapılacaktır. Oksit katkıları ile yüksek yoğunluklu ticari üretilen Si_3N_4 ve SiAlON seramikleriyle rekabet edebilecek özellikte yüksek yoğunlukta sinterlenmiş Si_3N_4 ve SiAlON seramikleri elde etmektir. Oksit katkılarıyla sinterlenmiş toz kompozisyonlarına eş değerlikte florür katkılı

kompozisyonlar hazırlanarak sinterlenecek, çeşitli oksit ve florür katkılarının silisyum nitrür ve β -SiAlON'un yoğunlaşma davranışı, mikro yapısı, sertlik ve kırılma tokluğu gibi özellikleri üzerine etkisi incelenecektir. Böylece florür katkısıyla Si_3N_4 ve β - SiAlON seramiklerinin sinterleme sıcaklığını 100-150°C aşağı çekerek üretim şartları geliştirilmesi beklenmektedir.

BÖLÜM 2. SERAMİKLER

Seramik kelimesi, Yunanca pişirilmiş eşya manasına gelen “keramos” kelimesinden gelmektedir. Seramik üretimi eski çağlardan beri gerçekleştirilmekte olup arkeolojik buluntular seramik üretimini M.Ö 6500 yıllarına kadar dayanabileceğini ortaya koymuştur Geçkinli (1992).

Yüzyıllar önce çömlekçilik olarak başlayan seramik çalışmaları, günümüzde birçok sanayi dalının üretim teknolojisine önemli katkısı olan bir bilim dalıdır. Seramik, doğada bileşikleri halinde bulunan elementlerin, uygun karışımlarının, ısı enerjisinden yararlanarak ürün elde etmek, şeklinde tanımlanabilir. Bu tanım çömlek, yapı malzemeleri, porselen refrakter ürünler, yalıtkan malzemeler, cam, çimento, emaye, abrasif (aşındırıcı), kesici, kapasitör ve piezo-elektrik (kuvars kristalleri ile ultra ses eldesi) malzemeleri kapsar Doğan (2000).

2.1. Mühendislik Seramikleri

Geleneksel seramik üretim ve satış açısından önemli bir yer tutmakta beraber son çeyrek asırda bir takım süper özelliklere sahip yeni seramikler geliştirilmiştir. İşte bu seramikler günümüzde “ileri teknoloji seramikleri, teknolojik seramik, mühendislik seramiği, yeni seramikler veya ince seramik” gibi isimlerle bilinmektedir. Mükemmel özelliklerde malzeme arayışları son dönemlerde ilgiyi tamamen ileri teknoloji seramikleri üzerine toplamıştır. İleri teknoloji seramikleri, alışılmış seramiklerin aksine oldukça basit yapıdadır. Saf halde metal oksit, karbür ya da nitrürden oluşurlar. İleri teknoloji seramik taksitler, karbürler, nitrürler ve borürler olarak sınıflandırılmaktadır. Tablo 2.1’de bazı ileri teknoloji seramiklerin özellikleri verilmektedir Geçkinli (1992).

Tablo 2.1. Bazı İleri Teknoloji Seramikleri Özellikleri Geçkinli (1992)

Malzeme	Ergime sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Mukavemet (MPa)	Elastik Modül (GPa)	Sertlik (Kg/mm ²)	Tokluk (K _{IC})
Al ₂ O ₃	2050	3,96	250-300	36-40	1000-1600	4,5
ZrO ₂	2700	5,6	113-130	17-25	1200	6-9
SiC	3000	3,2	310	40-44	2800	3,4
Si ₃ N ₄	1900	3,24	410	30,7	1300	5,0
WC	2700	15,7	350-550	54-70	2000	5-8

Günümüzde seramik malzemelere ilginin artmasının sebepleri aşağıda belirtilmiştir. Teknolojik seramikleri önemli kılan üstün özelliklerden bazıları;

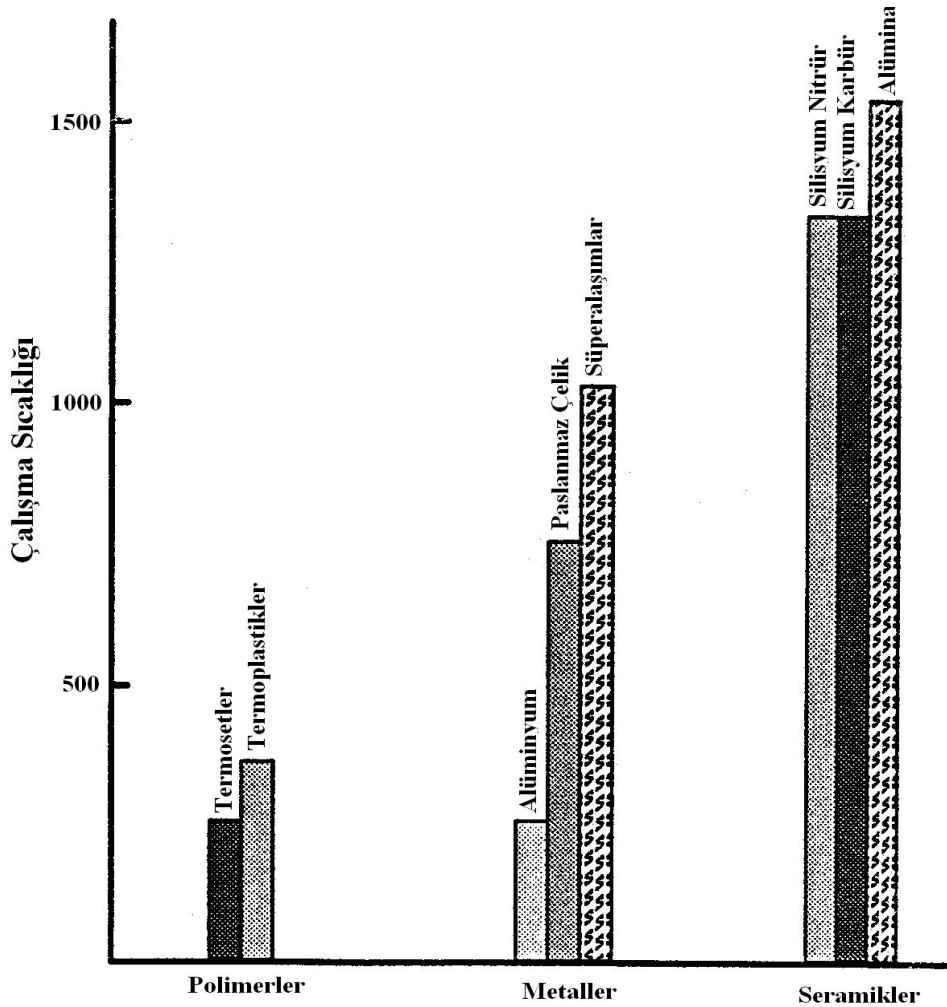
- Yüksek sıcaklıkta dayanımları,
- Kimyasal kararlılığın yüksek oluşu,
- Sertliklerin yüksek oluşu,
- Metallerle göre daha hafiflik,
- Hammadde kaynaklarının tabiatta bol miktarda bulunması,
- Aşınmaya karşı dayanıklı olmaları,
- Sürtünme katsayılarının düşük olması,
- Isıl genleşme katsayılarının düşük olması olarak sıralanabilir.

Bu üstün özelliklerin yanı sıra seramik malzemelerde birtakım dezavantajları mevcuttur. Bunların en önemlisi gevrek karakterde olmaları yani kırılganlıklarıdır. Kırılğan olmalarının nedeni ise yapılarında meydana gelen gözenek ve katmanlarından dolayıdır Geçkinli (1992).

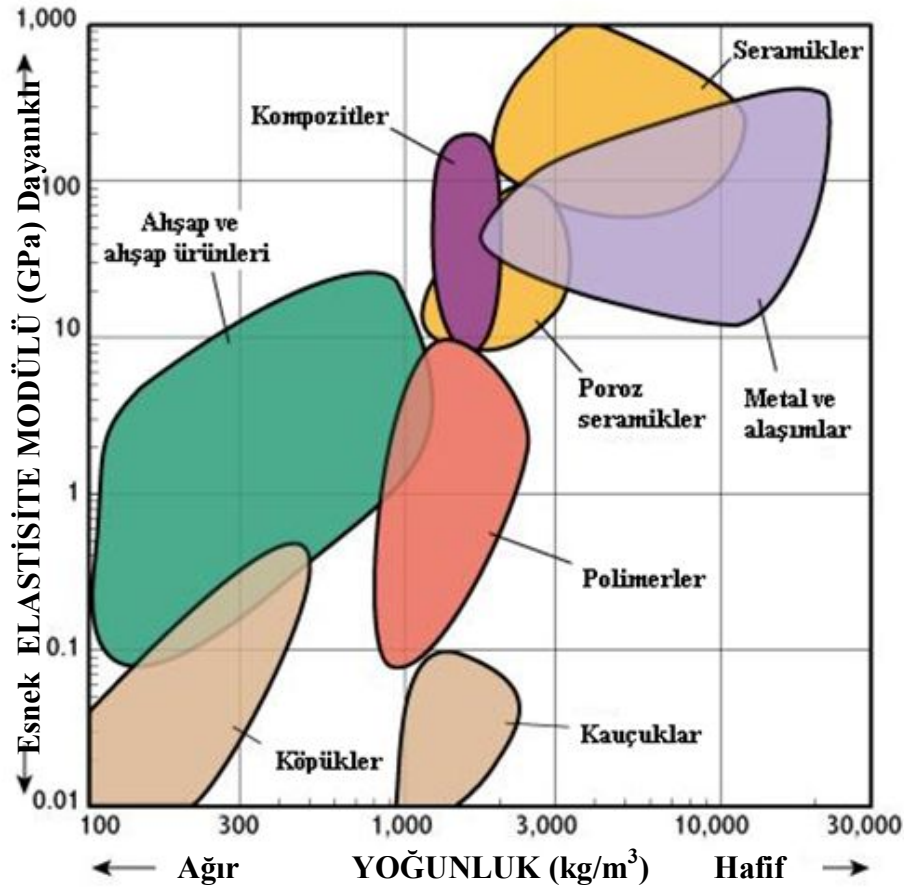
Farklı tür malzemelerin servis veya kullanım sıcaklığının karşılaştırılması oldukça bilgilendiricidir. Şekil 2.1'de bazı önemli seramik, polimer, metallerin yaklaşık servis sıcaklık aralıklarının karşılaştırılması verilmiştir. Şekilde de görüleceği gibi açık bir şekilde seramikler çok yüksek sıcaklıklarda (>1000°C) uygulanabilir tek malzeme sınıfıdır. Seramikler, metallerden ve polimerlerden daha yüksek sertlik, elastisite modülüne sahiptir. Aynı zamanda, daha düşük yoğunluk, termal genleşme katsayısı, termal ve elektrik iletkenliğine sahiptir. Özellikle, seramiklerin düşük yoğunluk ve termal genleşme özelliği çoğu uygulamalarda büyük öneme sahiptir.

Şekil 2.2’de ise bazı malzemelerin elastisite modül-yoğunluk özelliklerine göre karşılaştırılması verilmiştir. Şekil 2.2’de de görüleceği gibi seramikler elastik modül açısından en yüksek değerleri vermekteyken, elastisite modülü açısından nispeten yakın olan metal ve alaşımlarıyla karşılaştırıldığında genel olarak daha hafif malzemelerdir.

Seramiklerin kırılma tokluğu, metallerle karşılaştırıldığında son derece düşük olması en büyük dezavantajdır. Seramiklerde yapısal hataların sayısını minimize etmek önemlidir ve aynı zamanda ham maddenin ve prosesin dikkatli kontrolüyle belirli kritik hata büyüklüğünden daha küçük hata seviyelerine düşebilir. Bununla birlikte, çevrenin etkisi, termal yük, mekanik yük vb. sonucunda kırılma hasarlar oluşabilir. Bu yüzden çatlak büyüklüğü ve çatlak dağılımı ile başa çıkılmalıdır Chawla (1993).



Şekil 2.1. Seramikler, metaller ve polimerlerin çalışma sıcaklığı sınırları Chawla (1993)



Şekil 2.2. Bazı malzemelerin elastik modül-yoğunluk özelliklerine göre karşılaştırılması (<http://mechanicaldesign101.com/page/3/>)

2.1.1. Alüminyum oksit

Alümina, mühendislik seramikleri ailesinde geniş bir alanda kullanılan ve ekonomiklik anlamında verimli sayılabilen bir seramiktir. Yüksek dereceli ham maddelerden elde edilen yüksek performanslı seramikler kolaylıkla ve makul fiyatlara elde edilebilir. Fiyatının yanı sıra genel mekanik özelliklerinin de (kırılma tokluğu vb. hariç) metallere göre daha yüksek olması da alüminayı endüstriyel anlamda ilk kullanılan seramiklerden biri haline getirmiştir. İnce taneli veya rekristalize alümina çok geniş alanda kullanılabilir. Seramik bünyenin kompozisyonu özel istenen malzeme özelliklerini değiştirerek geliştirebilir. Yüksek safiyetli alümina hem oksitleyici hem de indirgeyici atmosferlerde 1925°C'ye kadar kullanılabilir (<http://www accuratus.com/alumox.html>).

2.1.2. İttriya

İttriyanın ergime noktası 2410°C olup havada oldukça kararludur ve kolayca redüklenmez. Karbon dioksiti absorbe eder ve asitlerde çözünür. İttriya, Nerst lambalarında flaman olarak, torya ve zirkonya ile alaşım halinde az miktarda kullanılmaktadır. Zirkonyaya ilave edildiğinde yapısını kübik yapıda kararlı kılar. Başlıca itriya mineralleri, gadolinit, xenotim ve fergusonit'tir. Bunlardan gadolinit ($\text{FeO} \cdot 2\text{BeO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), en önemli mineral olup Teksas civarında bolca bulunmaktadır. İttriya, florür yapısına benzer olarak kübik yapıdadır. İttriyanın fevkalade refrakter olması ve birçok atmosferde kimyasal olarak kararlı olması sebebiyle, tüp, kayıkçık ve pota olarak özel amaçlar için kullanılmaktadır Geçkinli (1992).

2.1.3. Alüminyum nitrür

Elektronik ve yapısal seramik olarak iyi elektrik izolasyonu aranan, aşınma ve korozyon direncinin yüksek olması ve ergimiş metale dayanım göstermesi istenen yerlerde kullanılmaktadır. Alüminyum nitrür aynı zamanda elektronik paketlerde taban olarak berilyaya alternatif olarak kullanılmaktadır. AlN berilyanın aksine toksik olmayıp saydam ve yarı saydam olarakta üretilebilmektedir. AlN, çeşitli şekillerde sentezlenebilir. Bunların içerisinde en çok uygulananı, alüminyumun doğrudan nitrülenmesidir. AlN termodinamik olarak Si_3N_4 'den daha kararludur. Fakat rutubetle reaksiyona girme eğilimi fazla olduğundan geniş bir uygulama alanı bulamamıştır Geçkinli (1992).

2.1.4. Silisyum nitrür

Silisyum nitrür, yüzyıldan beri bilinmesine rağmen seramik malzeme olarak geliştirilmesi 1960'lerden sonradır. Silisyum nitrürün mukavemeti, sürünme direnci ve termal şok dayanımının iyi olması nedeniyle yüksek sıcaklıkta çalışan gaz türbin motorlarında, turbo şarj rotorlarda, kesici takımlarda, kaynak torç nozulunda ve aşınan parçalarda metallerin yerini almıştır. Yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemet (1000°C'de 900 MPa), düşük termal gerilmesi sebebiyle iyi termal şok direnci BN

gibi diğer yüksek sıcaklık yapısal malzemeleri ile kıyaslanırsa iyi bir oksidasyon direncine ve çok iyi aşınma direncine sahiptir Geçkinli (1992).

2.1.5. Silisyum nitrür ve β -SiAlON seramiklerinin özellikleri

Silisyum nitrür bazlı seramikler, seramikçilerin ve aynı zamanda metalurjistlerin büyük ilgisini çeken bir malzemedir. Çünkü birçok önemli kimyasal, mekanik ve termal özelliklere sahiptir.

Bu özellikler aşağıda sıralanmaktadır;

- Oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemet ve sertlik
- Yüksek darbe mukavemeti
- Yüksek spesifik modül (E/ρ)
- İyi mekanik şok direnci
- İyi aşınma direnci
- Yüksek mukavemet / ağırlık oranı(τ/g)
- Metallerle düşük sürtünme katsayısı
- İyi sürünme, oksidasyon direnci
- Mükemmel termal şok direnci
- Düşük termal yayınım
- Yüksek termal kararlılık (ayrışma noktası 1900°C)
- İyi yüksek sıcaklık erozyon ve korozyon direnci
- Çoğu metaller tarafından ıslatılmama
- İyi kimyasal kararlılık
- Yüksek dielektrik mukavemeti
- Düşük elektrik aktivitesi ve iletkenliği Sorrell (1986)

2.2. Silisyum Nitrür ve SiAlON Seramiklerinin Endüstriyel Kullanımı

Silisyum nitrür mühendislik uygulamalarında kullanılan ilk nitrürlerden biri olup ilk defa 1844'de üretilip karakterize edilmiştir. Fakat 1955'e kadar sıra dışı termal, mekanik ve kimyasal özellikleri anlaşılıp ve ortaya konulamadığından yeniden ilgi çekmedi. İngiltere'de silisyum nitrürün ilk karşılaştırmalı tanımlaması 1960'da

büyük bir araştırmanın sonunda yayınlanmıştır. Bununla birlikte, 1971’de Amerika Ordu Malzemeleri ve Mekanik Araştırmaları Merkezi’ni finanse eden Amerika birleşik devletleri İleri Araştırma Projeleri Ajansı (ARPA) tarafından Ford Motor Şirketi, Westinghouse Elektrik Şirketi, gaz türbin seramik bir motoru kullanarak kırılğan malzemelerle tasarımı araştırmak üzere büyük bir çalışma yaptılar. Bu projenin ilk sonuçlarının silisyum nitrür seramiklerin kullanımı için çok cesaret verici olması sebebiyle, şimdiye kadar 250 milyon dolardan daha fazla para yatırılmış olup bunun ışığında 1974’te eski Batı Almanya hükümeti ve 1978’te Japonya hükümetleri önemli miktarlar yatırmışlardır. Aynı zamanda silisyum nitrür seramik motorlar için Fransa ve İsveç gaz türbin motor geliştirme çalışmaları yapmışlardır. Hollanda, İsveç ve ABD ayrıca Stirling motor üzerine araştırmalar yapmışlardır Sorrell (1986).

Silisyum nitrür - alümina sistemindeki katı çözelti üzerine yapılan çalışmalar sonucunda Japonya’da (1971) ve İngiltere’de (1972) eş zamanlı olarak SiAlON seramiği bulunmuştur. Yapılan bu ilk çalışmalar genişlemiş bir silisyum nitrür kafes yapısını ortaya çıkarmıştır. Bu genişleyen silisyum nitrür kafes yapısına alüminyum ve oksijen iyonları yerleşmekle birlikte hala silisyum nitrürden istenen özelliklerin kombinasyonunu vermektedir. Bu tek fazlı katı çözelti β - SiAlON olarak adlandırılmıştır. Silisyum-Alüminyum-Oksijen ve Azotun ilk harflerinden oluşmaktadır. β -Silisyum nitrürün kafes yapısının modifiye olmasıyla β -SiAlON silisyum nitrüre benzer ve bazı yönlerden daha iyi fiziksel ve mekaniksel özelliklere sahiptir. Ayrıca kimyasal kompozisyonu sonucunda alüminanın özelliklerine benzer kimyasal özelliklere de sahip olmaktadır Robert (1999).

β -SiAlON’ların kullanım alanları β -silisyum nitrürünkine benzer olmakla birlikte basitleştirilmiş üretim prosesi yakın zamanda farkına varılmış olan yaygın ticari kullanımına imkan sağlar. Lucas Cookson Syalon, gaz koruyucusu ve lokasyon parçaları olarak üretilen itriya içeren bir SiAlON’u başarıyla pazarlamaktadır. Geliştirilen β - SiAlON seramikler kaynak torçlarındaki nozul olarak ve direnç kaynağı için sabitleme parçaları olarak ve direnç kaynağında kaynak somun pinleri olarak kullanımında ise sertleştirilmiş çelik pinlere göre 700 kez daha uzun kullanım ömrüne sahiptir. Gaz türbin parçaları, dizel motor parçaları, ekstrüzyon kalıpları,

sızdırmazlık elemanı, hadde yönlendirme pleytleri, yüksek sıcaklık ve korozyon özellikleri özellikle demirdışı metallere karşı direnci sebebiyle refrakter olarak önemli kullanım potansiyelinin yanı sıra β -SiAlON'lar yüksek sertlik, aşınma dirençleri sebebiyle aşınma parçalarında kullanım potansiyeline sahiptir. Bununla birlikte β -SiAlON seramiğinin yine sertlik aşınma direnci ve tokluk özellikleri sebebiyle kesici takım olarak kullanımı en başarılı olduğu alanlardan biridir. Daha yüksek hızlarda, daha fazla talaş kaldırması ve kesici ucun daha uzun kullanım ömrü gibi çok dikkat çeken özelliklere sahiptir. Termal şok dayanımı sebebiyle de dökme demir, düşük karbonlu, yüksek karbonlu ve sertleştirilmiş takım çeliklerinin tornalanması ve frezelenmesi sırasında soğutulma imkan verir. Aynı zamanda, β -SiAlON kesici takımlar ile sertleştirilmiş yüksek karbonlu alaşım çelikler, tungsten karbür kaplı malzemeler ve nikel bazlı süper alaşımlar ve dökme demirler işlenebilmektedir. Ayrıca, kimyasal kararlılığı sebebiyle bio malzeme gibi farklı uygulamalarda da kullanım imkânı vardır. Silisyum nitrür ve SiAlON seramikleri, eğer istenen uygulama için mikro yapısal dizayn ayarlanırsa oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda yüksek güvenilirliğe, termal şok direncine, aşınma direncine, mukavemet ve sertliğin yanı sıra iyi korozyon direnci ve oksidasyon direncine sahiptir. Mükemmel termomekanik özellikler, düşük yoğunluk özelliği Si_3N_4 ve SiAlON seramiklerinin çeşitli alanlar için avantajlı bir malzeme olarak sunmaktadır Sorrell (1986), (www.hitachimetals.com).

2.2.1. Uygulama alanları

Silisyum nitrürün çok sayıda önerilen ve gerçekleşen uygulamaları vardır. Bunların en önemlilerini 5 ele alırsak:

- Otomotiv, havacılık, statör, rotorlar, pervane kanadı, silah başlıkları, sıcaklık ve aşınmaya karşı koruyucu parçalar, gaz türbin parçaları
- Piston başları, silindir hatları silindir başları, sıcak bujiler, parça astarları gibi adiabatic dizel motor parçaları
- Rulmanlar ve contalar
- İşleme takımları

- Kayıkçık, nozüller, karıştırıcılar, pompalar, tandişler, pulverizerler gibi aşınma ve ısının bulunduğu zor şartlarda refrakter ve mekanik uygulamalar, yağlayıcının yeterli olmadığı yerlerde kullanım alanı bulabilmektedir Sorrell (1986).

2.2.1.1. Gaz türbinleri

Son zamanlarda, seramikler, metallerin verimli şekilde kullanılmadığı yüksek sürtünme, korozyon artanlar, yüksek sıcaklıklar, elektrik izolasyonu gibi özel alanları içeren uygulamalar da sınırlı olarak kullanılmaktaydı. Bununla birlikte son zamanlarda yapılan gelişmeler ham malzemelerin safiyetindeki ve toz preslerindeki daha önce uygun olmayan alanlarda silisyum nitrür gibi seramiklerin kullanımına imkân olmuştur Riley (2000), Sorrell (1986). Gaz türbinlerindeki araştırmanın temel vurguları silisyum nitrürün otomobillerde kullanımına yönlendirilmiştir. Bunun birkaç sebebi vardır:

- Daha yüksek verimlilik, gelişmiş yakıt tasarrufu ve daha düşük emisyonlar daha yüksek çalışma sıcaklıklarında çalışma, soğutma sistemlerinin kaldırılması ve daha az yakıt kullanımıyla başarılabilir.
- Daha düşük termal genişleme katsayısı daha düşük toleranslara ve daha yüksek verimliliklere imkân verir.
- Düşük sürtünme katsayısı ve yüksek sertlik aşınma direncini ve ömrünü arttırır.
- Kobalt, krom, nikel ve tungsten gibi stratejik malzemelerin kullanımı, bol bulunan seramik ham maddelerinin kullanılmasıyla çözülür
- Yüksek korozyon direnci koruyucu kaplama ihtiyacını ortadan kaldırır.

Bu avantajlar, düşük elastisite, düşük kırılma tokluğu, kalite kontrol ve yükleme şokuna duyarlı hassas problemlerle dengelenir. Üstelik seramiklerin mevcut prosesler, üretim ve işleme maliyetleri yüksektir. Kompleks şekil üretimi ve ürünün yeniden üretimi zordur. Bu dezavantajlara rağmen, 1970'lerde değişen çevresel ve ekonomik şartlara rağmen seramik gaz türbin motorunun uygunluk çalışmalarının hala haklı olduğunu düşündürmektedir Sorrell, (1986). Hali hazırda yaygın olarak kullanılan, gelişmiş metalik ve ileri teknoloji seramik gaz türbin motorları arasına yapılan bir öngörü karşılaştırması Tablo 2.2'de gösterilmiştir. Gaz türbinleri için, ısı

motorlarında seramik kullanımında beklenen potansiyel kazanımları Tablo 2.3'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Otomotiv gaz türbin motorlarının karşılaştırılması Sorrell (1986)

Motor	Max. Türbin Girişi (°C)	Max. Rejenaratör Girişi (°C)	Fren Verimliliği (%)	Motor Ağırlığı (Kg)
Mevcut Kullanılan	1010	700	26	270
Gelişmiş Metalikler	1040	980	33	165
İleri Teknoloji Seramikleri	1350	1100	46	130

Tablo 2.3. Gaz türbin motorlarından potansiyel kazançlar Sorrell (1986)

Gaz türbin motoru	Güç(hp)	Konfigürasyon	Spesifik yakıt Harcamasındaki Değişim(%)	Güçteki Değişim (%)
Otomotiv	~200	Tek şaft 1370°C türbin giriş sıcaklığı	-27	0
Kamyon	~350	Çift şaft 1240°C türbin giriş sıcaklığı	-17	+30
Hafif gemi	~1000	Tek çevrim, 3 aşama 1370°C türbin giriş sıcaklığı	-10	+40

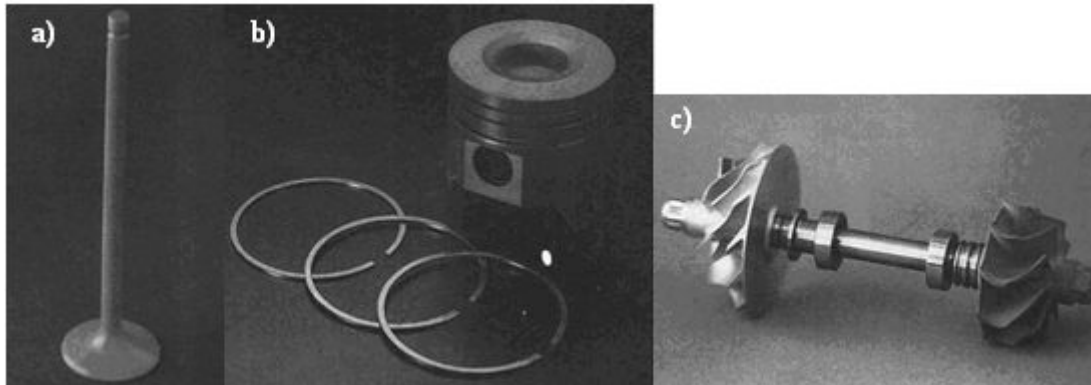
Silisyum nitrür, gaz türbinlerindeki termal ve mekanik gereksinimlerin çoğuyla başa çıkabilmektedir. Gaz türbin motor parçaları olarak kullanılmasında yapılan performans testleri önemli sonuçlar vermektedir. Bununla birlikte, silisyum nitrürün gerçek türbin motorlarında kullanımı biraz sınırlıdır. 1980'de Garrett Corporation, %7 yakıt harcamasında düşüş sağlayan aynı zamanda %30 güç artışı sergileyen 100 seramik parçayı içeren iyileştirilmiş Garrett T76 motoru üretmişlerdir. 1982'de United Türbin, sıcak preslenmiş silisyum nitrür seramik türbin çarkı başarıyla çalıştırmıştır. Benzer testleri Daimler Benz şirketi de rapor etmiştir Sorrell (1986).

Bir malzemenin gaz türbin motorlarında ticari anlamda kullanıma başlamadan önce yüksek güvenilirlik sağlaması ve yenisinin üretilebilirliği gibi özellikleri sağlaması gerekir. Bu da mekanik ve termal gerilimler altında minimum hasar riskiyle parçaların üretimine imkan tanıyan bir proses ve gelişmiş malzemeleri gerektirir Hattori (1986).

2.2.1.2. Dizel motorlar

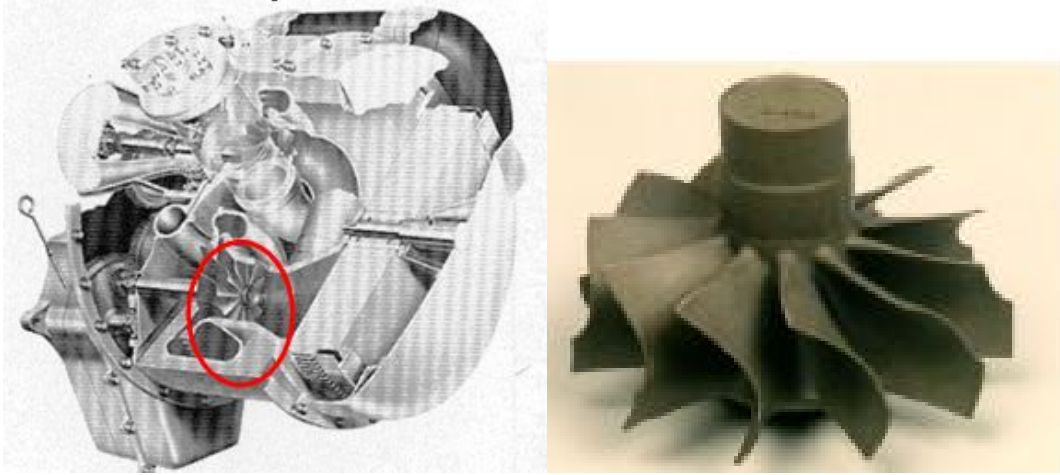
Piston motorlarında silisyum nitrürün kullanımı uzun zamandır düşünülmesine rağmen nispeten son zamanlara doğru geliştirilmiştir. 1977'den sonra Cummins/TACOM adiabetic Motor Programı çalışmaları sonucunda yapılan yayınlar dizel motorlarda seramiklerin kullanımlarının uygunluğunu açıkça göstermiştir. 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. Silisyum nitrür ve SiAlON seramiklerinin değişik alanlarda kullanımı üzerine araştırma ve geliştirmeler hızlı bir şekilde devam etmektedir Riley (2000), Sorrell (1986).

Silisyum nitrürün düşük yoğunluğu, özellikle çelikler olmak üzere metallerle karşılaştırıldığında valfler, turbo şarj rotorlar, piston başları ve ringleri veya gaz türbin rotorları gibi hareketli otomobil motor parçalarında kullanılmaktadır (Şekil 2.3). Si_3N_4 valflerin metal valflerle yer değiştirmesi durumunda, daha düşük yoğunluk sebebiyle kayda değer bir şekilde gürültüde azalma, egzoz kirlenmesinde azalma ve daha az yakıt tüketimiyle sonuçlanır. Sinterlenmiş silisyum nitrür turbo şarj rotorlar Hattori (1986), Kitayama (1987) dizel ön yanma odaları ve aynı zamanda ateşleme bujileri, $2^{\circ}3$ türbülans odaları standart otomobil motor ürünü olarak otomotiv endüstrisinde pazarlanmaktadır Matsuoka (1984), Tsukawaki (1986).



Şekil 2.3. (a) Otomotiv valfi (NGK Insulators, Ltd, Nagoya, Japonya), (b) turbocharger rotor (NGK Insulators, Ltd, Nagoya, Japonya) c) Piston başı ve piston ringleri (Kyocera Corporation, Kyoto, Japonya) Kitayama (1987)

Yaygın kullanılan dizeller, %30-35 arasında termal verimliliğe sahiptir. Fakat aslında adiabatik dizellerin teorik verimliliği %48 olarak tahmin edilmiştir. Yanma sırasındaki enerjinin yarısından fazlasının soğuma sırasında ve egzoz gazlarının 600-700°C çıkması sebebiyle enerji kayıpları oluşmaktadır. Şekil 2.4'te Si_3N_4 turbo motor pervanesi görülmektedir.



Şekil 2.4. Si_3N_4 Seramiğinden yapılmış turbo motor pervanesi
(<http://dl.getdropbox.com/u/794140/Malzeme%20201/Seramikler.ppt>)

Silisyum nitrür izolasyon yanma odasından oluşan adiabatik ısı motorlarının konsepti, su ve hava soğutma sistemleri ortadan kaldırmak ve egzoz borularını izole ederek ısı kayıplarını minimize etmektir. Silisyum nitrürün çok düşük termal genişleme katsayısına sahip olması sebebiyle piston ve silindir arasındaki açıklık piston ringlerinin kullanımını ortadan kaldıracak kadar yeterince küçük olabilir. Mevcut kullanılan yağlar ve yağlayıcılar bu motorların daha yüksek çalışma sıcaklıklarında yetersiz olacağı için bu özellik önemli bir avantajdır Sorrell (1986).

- Su/hava soğutma sistemlerinin ve ilave yağ soğutma sistemlerinin ortadan kaldırılması sebebiyle termal verimlilik gelişir.
- Turbo bileşikler ve gelişmiş termal verimlilik sayesinde yakıt harcaması azalır
- Motor ağırlığı ve ebadı azalır
- Daha düşük sıkıştırma oranı kullanılabilir
- Daha küçük parçalar, tamir ve bakım ihtiyacını azaltır
- Farklı türde yakıt kullanılabilir
- Beyaz duman, koku ve partikül emisyonu azalır.

2.2.1.3. Rulmanlar ve contalar

Metal rulmanların kontrol edilmesi zor problemlerinden biri sıcaklığın artışıyla sertlik düşüşüdür. Rulmanların kabul edilebilir sertlik alt sınırı 55 HRC (595HV). Geleneksel rulman çelikler 240°C'deki bu gereksinimi karşılamakta başarısızdır. Takım çelikleri ve Ni/ Co/ Cr süper alaşımlar 540°C'ye kadar kullanılabilir. Diğer önemli problem ise ani bölgesel ergime, oksidasyon, uygun yağlayıcı eksikliğidir. Önceden seramik malzemeler, kırılabilirlikleri sebebiyle rulman alanında küçük uygulama alanına sahipti. Bununla birlikte, sıcak preslenmiş silisyum nitrür oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklık mukavemeti, sertliği, yüksek aşınma direnci, kendisiyle ve çeliklerle düşük sürtünme katsayısı ($\mu=0.10-0.15$ yağlayıcı, $\mu<0.20$ yağlayıcısız) yüksek oksidasyon direnci, yüksek termal direnç sebebiyle bilyalar, merdanalar, rulman iç bileziği gibi alanlarda kullanılabilir. Ayrıca çelik rulmanların %40'ı kadar yoğunluğa sahip olması Si_3N_4 , düşük yoğunluğu (rulmanların %40'ı kadar yoğunluğa sahip olması) yüksek hız rulmanları için önemli hale getirir. Sonuç olarak, kesici takımlarda kabul edilebilir bir güvenilirlik sağlanması için dikkatli malzeme prosesi ve yüzeyin parlatılması gereklidir. Tablo 2.4'te yağlayıcı test şartlarında silisyum nitrür bilya ve rulmanların sonuçları verilmiştir. Şekil 2.5'de ise SiAlON'un farklı kullanım yeri örnekleri görülmektedir Bisson (1964).

Tablo 2.4. Sıcak preslenmiş Si_3N_4 bilye/rulmanların yağlayıcı test sonuçları Bisson (1964)

Si_3N_4 taşıyıcı	Karşı Malzeme	Hertz gerilimi ($GN.m^{-2}$)	rpm	$(DN) \times 10^6$ (mm/dk)	Kullanım süresi(saat)	Çevirim sayısı 10^6
Rulman	Çelik	2.1	10000	0.55	640	380
Rulman	Si_3N_4	2.5	10000	0.55	330	200
Bilye	Çelik	1.5	71500	2.5	32	100

(*boru çapı x hız)



Şekil 2.5. Mükemmel aşınma direncine sahip SiAlON seramik parçalar (ani ateşleme nozülleri, çeşitli contalar ve bilyalar) (<http://www.syalons.com/>; www.shinagawa.co.jp/English/Products/index5.html)

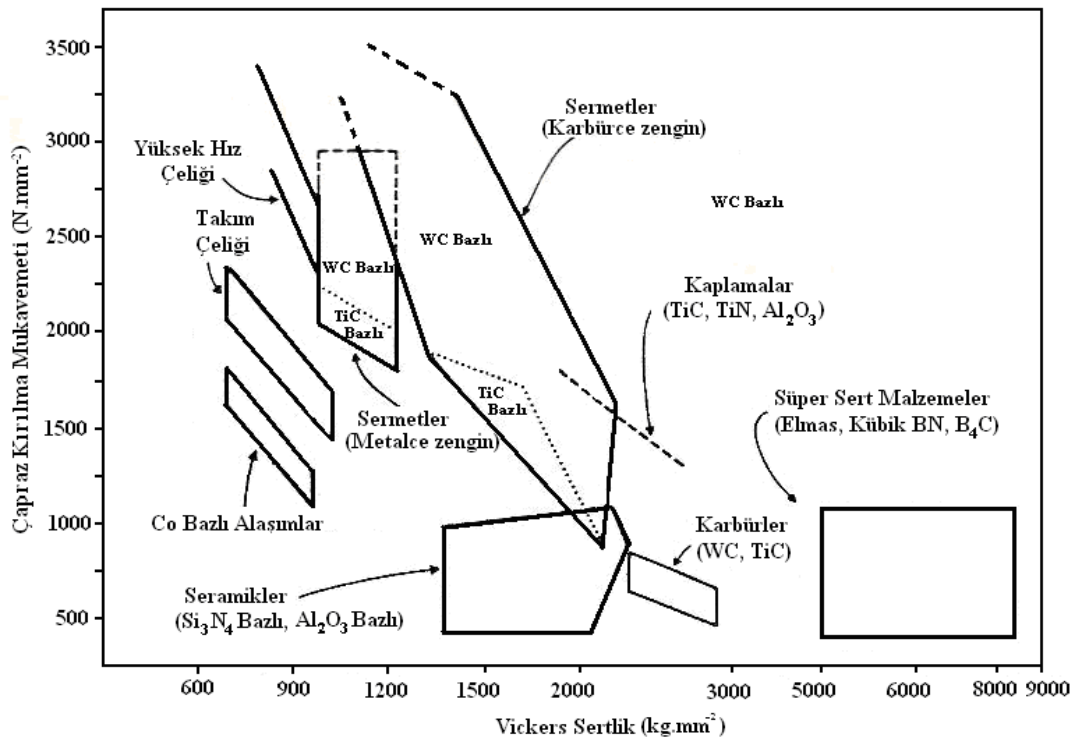
2.2.1.4. Talaşlı işleme takımları

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

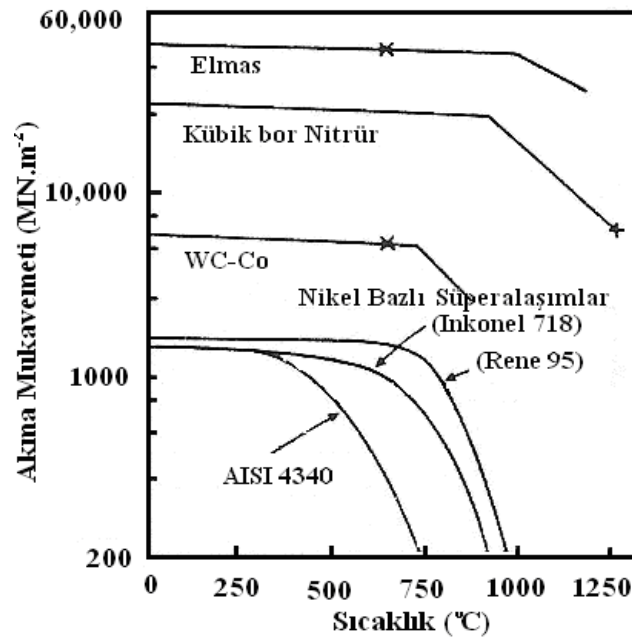
Silisyum nitür işleme takımlarını kullanmanın avantajları;

- 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

Yüksek sıcaklıklarda ve sıcaklık artış/azalışları, yüksek stresler, erozyon ve korozyon şartlarında bir kesici takımın görevini yerine getirebilmesi için bir malzemenin sert ve kimyasal olarak inert ve güçlü bir malzeme olması gerekir. Bir takım kırılma, aşınma ve deformasyon direncine sahip olmalıdır. Şekil 2.6 çapraz kırılma mukavemeti, sertliğin bir fonksiyonu olarak tipik işleme malzemelerinin dağılımını göstermektedir. Si_3N_4 bazlı seramikler teknik özelliklerinden ötürü Si_3N_4 ve β -SiAlON kesici takımlar olarak başarıyla pazarlanmaktadır. Şekil 2.6'da görüldüğü gibi sıcak preslenmiş Si_3N_4 , yaklaşık 1200°C 'ye kadar mukavemetini büyük oranda korur. Messier (1981). Şekil 2.7'de 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. Kübik bor nitür ise 1000°C 'ye kadar verimlidir. Alümina bazlı takımlar reaktif metallerin işlenmesinde tavsiye edilmezler Burden (1982).



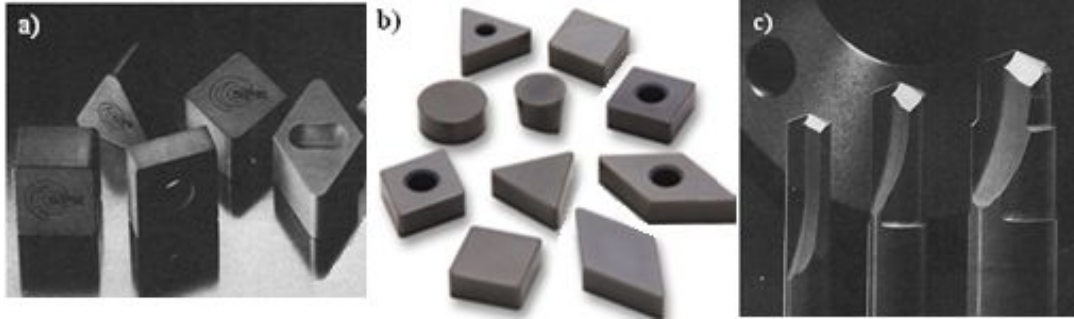
Şekil 2.6. Kesici takım malzemelerinin Vickers sertlik ve Çapraz kırılma mukavemeti Sorrell (1986)



Şekil 2.7. Çok sayıda kesici takım malzemesi ve metallerin nispi verimlilikleri Sorrell (1986)

Mükemmel aşınma direnci, silisyum nitrür ve SiAlON'un metal kesici takımı olarak öncelikle dökme demir ve nikel parçaların üretim maliyetlerinin azalmasını sağlayan artan kesme hızlarında (~20) başarıyla kullanılmasına imkan sağlamaktadır. Şekil 2.8

(a-c) silisyum nitrürün son uygulama alanlarından bir tanesi abrazif uygulaması olarak solid silisyum nitrür delici uçlar pazarlanmaktadır Dressier (1997).



Şekil 2.8. (a) Kesici uçlar (Cerasiv GmbH, Plochingen, Germany), b) SX9 Sialon Grade kodlu kesici uçlar Dressier (1997, (www.ntkcuttingtools.co.uk/NewProducts.html) (c) Solid delici uçlar Dressier (1997)

2.2.1.5. Refrakterler

β -SiAlON'ların en başarılı uygulaması, yüksek sertlik, mukavemet, aşınma direnci, termal şok direnci ve termal stabilitesi nedeniyle metallerin işlenmesinde kullanılan kesici uçlardır. Refrakter endüstrisinde yüksek sıcaklıkta çeşitli korozif ortamlara dayanıklı ve termal kararlılıkları yüksek malzemelere olan ihtiyacın artması, ergimiş demir ve demir dışı esaslı metallere dirençli ve termal şok direnci oksit seramiklere nazaran çok daha yüksek olan β -SiAlON'ların refrakter malzeme olarak geliştirilmesine ve kullanımına neden olmuştur. SiAlON'lar çelik dahil birçok ergimiş metale karşı dirençlidirler. Fakat cürüflardan etkilenirler. SiAlON'lar döküm ve metal püskürtme işlemlerinde kullanılan döküm kalıbı ve vakum kalıbı altında yapılan hassas dökümlerde kullanılan potaların üretiminde kullanılırlar (www.hitachimetals.com/product/ceramics). Si_3N_4 , birkaç özelliğinden dolayı önemli bir potansiyel refrakter malzemeler olup dikkat çeken refrakter uygulamaları sıcaklık ve abrazif şartlarda sürekli döküm yapılan parçalardır. Tablo 2.5 silisyum nitrür ve SiAlON'un ergiyik metallerle reaktivitesini göstermektedir.

- Yüksek çözünürlük sıcaklığı
- İyi oksidasyon direnci(yüzeyde silikanın oluşturduğu pasif tabaka sebebiyle)
- Mükemmel termal şok direnci ($\Delta T_c=1000^\circ\text{C}$; $\alpha= 3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) Sorrell (1986), Dressier (1997)

Tablo 2.5. Silisyum nitür ve SiAlON'un eriyik metallerle reaktivitesi Sorrell (1986)

Ergiyik Metal	Sıcaklık (°C)	Zaman	Reaksiyon Derecesi
Li	400	300 saat	Tane sınırları boyunca
Na	550	300 saat	Tane sınırları boyunca
Mg	750	20 saat	Hafif
Al	1000	300 saat	Hiç
Si	1450	5dk	Orta
Ti	1730	5dk	Şiddetli
Zr	1970	5dk	Şiddetli
Cr	1830	5dk	Şiddetli
Fe	1560	1 saat	Orta
Ni	1460	5dk	Şiddetli
Cu	1200	300 saat	Hiç
Zn	940	168 saat	Hiç
Cd	550	10dk	Hiç
Sn	300	144 saat	Hiç

BÖLÜM 3. SİLİSYUM NİTRÜR SERAMİKLERİ VE ÖZELLİKLERİ

Metallere göre seramiklerin temel avantajlarından birisi, seramiklerin 1100°C'nin üzerinde daha yüksek mukavemetler sergilemesi, daha iyi oksidasyon ve korozyon direncine sahip olması sebebiyle daha yüksek servis sıcaklıklarına sahip olmasıdır. Bu avantajlarına ek olarak bir tür seramik malzeme olan nitrürlerin yüksek termal ve mekanik özellikleriyle birlikte üstün sertlik özelliklerini kombine etmesi sebebiyle kesici takım, aşınmaya dirençli parçalar ve yapısal bileşenlerin özellikle yüksek sıcaklıklardaki kullanımlarını mümkün kılmaktadır.

Geçiş metal nitrürler (NbN, Si₃N₄ vb), son derece yüksek sertlik ve sağlamlığa (stiffness) sahip olması sebebiyle aşınma direnci istenen uygulamalarda kullanılmak için geliştirilmiştir. Aynı zamanda termal ve elektrik iletkenliği sebebiyle hatırı sayılır bir ilgi de çekmiştir. Bununla birlikte, nitrür seramiklerinin gelişimi ve araştırılmasındaki itici güç, silisyum nitrür gaz türbin motoru üretme çalışmaları olmuştur. SiAlON (Si-Al-O-N) seramikleri Si₃N₄'ün yapısını koruyarak katı çözeltiliye Al ve O'nin girmesiyle oluşur. Si-Al-O-N sistemindeki diğer nitrürler silisyum oksinitrür ve AlN'dir Robert (1999).

Literatür çalışmasının bu kısmında silisyum nitrür ve SiAlON seramikleri derinlemesine irdelenecek, sistemleri, mikroyapıları, özellikleri ve üretim prosesleri hakkında bilgi verilecektir.

3.1. Silisyum Nitrürler

Silisyum nitrür ilk olarak 1857'de Devilleve Wohler tarafından bahsedilen sonrada 1910'da Werss ve Engelhardt tarafından silisyumun azot atmosferinde 1320°C'nin

üzerine ısıtıldığında üzerinde mavimsi beyaz renkle bir kaplama oluşumu gözlenmiştir. Kimyasal formülü Si_3N_4 'tür. 1950'lere kadar araştırmacılar için Si_3N_4 kimyasal açıdan bir merak konusu olmaya devam etmiş 1950'lerde refrakterlik özelliği ortaya çıkmıştır. Aynı zamanda, iyi termal kararlılığa sahip olan silisyum nitür, termokuple tüpler, eriyik metaller için potalar ve aynı zamanda roket nozülleri için geliştirilmiştir Robert (1999).

Collins ve Gerby 1955'te Si_3N_4 seramiklerini, silisyum toz kompaktlarının nitrülenmesiyle elde etmişler ve sonra reaksiyona bağlı silisyum nitür olarak isimlendirilmiştir (RBSN). Bu yeni seramiklere özellikle İngiltere de gaz türbinlerindeki potansiyel kullanımı sebebiyle ilgi artmaya başlamıştır. Fiziksel, kimyasal ve yapısal karakteristikler incelenerek silisyum nitürün iki kristal modifikasyonunun (α ve β) olduğu açıkça ortaya konmuştur. Porr, Martin ve May RBSN silisyum nitürün yapısı, özellikleri ve Si_3N_4 için geliştirilen temel üretim prosesleri hakkında birçok yayın yapmışlardır. RBSN'lerin mühendislik uygulamaların da kullanımının önündeki temel engel, nihai ürünün içerdiği %20-30 mikroporozite sebebiyle mekanik mukavemetinin (250-450 MPa) sınırlanmasıdır. Bununla birlikte, nihai malzemenin minimum amorf faz içermesi sebebiyle yüksek sıcaklık kararlılığı diğer yöntemlerle üretilen Si_3N_4 'lere göre daha yüksektir Collins (1955).

1961'de Deeley ve Ark. çeşitli sinterleme katkılarıyla silisyum nitür tozunun sıcak preslemeyle sinterlenmesi sonucu yoğunlukta artış sağlanmıştır. 1850°C katkı olarak MgO kullanılarak teorik yoğunlukta malzeme üretilmiştir. Malzeme mukavemetinde 23 MPa basınç altında RBSN'ninkine göre önemli ölçüde artış sağlanmıştır. Magnezya HPSN'nin ilk ticari gelişiminde yoğunlaştırma katkısı olarak kullanılmıştır. Fakat o zamanlarda MgO'nun katkı olarak yoğunlaşma sırasında nasıl bir etki yaptığı bilinmemiştir. Bununla birlikte ilk baştaki baskın olan α yapısının sıcak presleme işlemi boyunca β formuna dönüştüğü gözlenmiştir Lumby (1970), Deeley (1961).

1971'lerde ABD'de seramik gaz türbini üretmek yoğun bir çaba sarf edilmiştir. Programın ilk aşamalarında, sıcak preslemenin sabit şekillerle sınırlı olması

sebebiyle amaca ulaşmak mümkün olmamıştır. Bu yüzden daha geleneksel metotlarla şekillendirmenin yapıldığı basıncın olmadığı bir sinterlemeyi düşünmek gerekmektedir. Bu konuya yeni bir açılım, bir çıkış yolu olarak “SiAlON” Japonya ve İngiltere’de sırasıyla Oyama ve Kamigato, 1971 Jack ve Wilson, 1972’de tarafından keşfedilmesidir. Bunlar β -Si₃N₄ yapısında oksijenin azotla Al’un Si ile yer değiştirmesiyle oluşan silisyum nitrür seramikleridir. Basıncsız sinterleme ile SiAlON’ların sinterleme katkılarıyla birlikte (MgO ve Y₂O₃) teorik yoğunluğa ulaşılabildiği kanıtlanmıştır. 1970’lerden sonra silisyum nitrür bazlı seramiklerin nihai özelliklerinin, mikro yapısal gelişimi ve yoğunlaşmadaki rolü daha iyi anlaşılabilir şekilde nihai malzeme geliştirilmiştir. Alternatif sinterleme proseslerinin gelişimi, şekillendirme teknikleri ve toz üretimindeki gelişmeler RBSN, HPSN, farklı türlerde sinterlenmiş SiAlON’lar, sinterlenmiş silisyum nitrürler (SSN) sinterlenmiş reaksiyon bağlı silisyum nitrür (SRBSN) ve sıcak izostatik preslenmiş silisyum nitrür (HPSN) ürünlerinin ortaya çıkmasına sebep olmuştur Oyama (1971), Jack (1972).

3.1.1. Kristal yapı

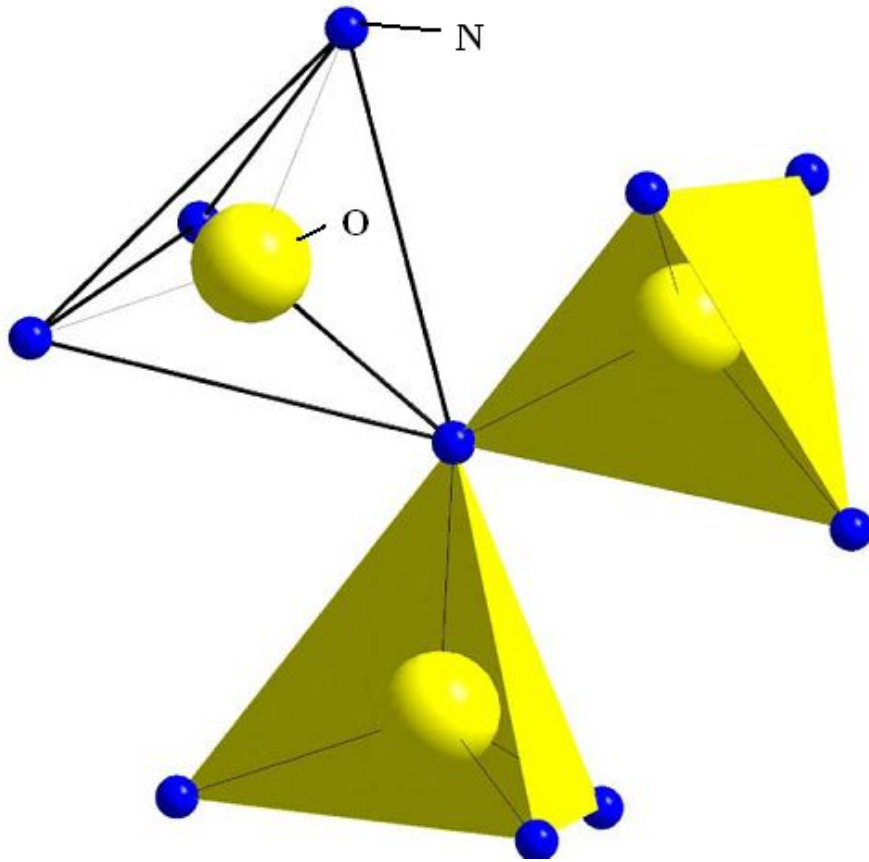
Leslie ve Ark. (1952) tarafından silisyum çeliklerinden çıkarılan ortorombik silisyum nitrüründen farklı olarak elde edilen X- ray difraksiyon grafikleri farklı hegzagonal tipi olarak rapor edilen iki silisyum nitrür formunun varlığı ilk kez Vassiliou ve Wilde tarafından (1957) kanıtlanmıştır Vassiliou (1957), Turkdogan (1958).

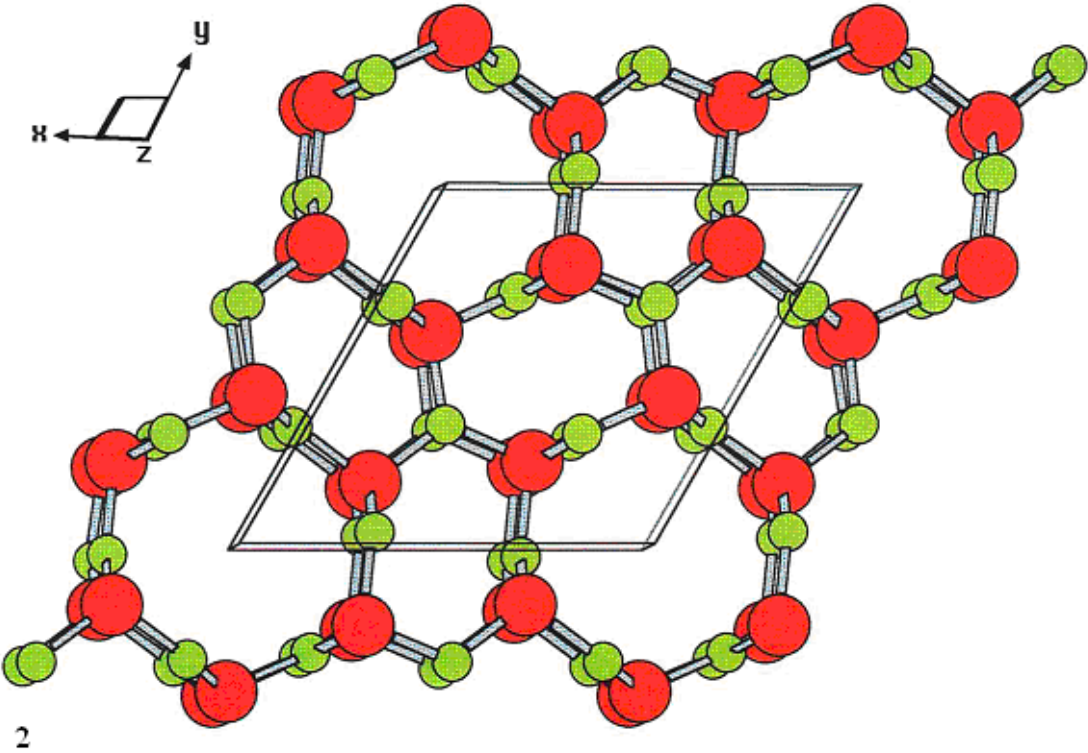
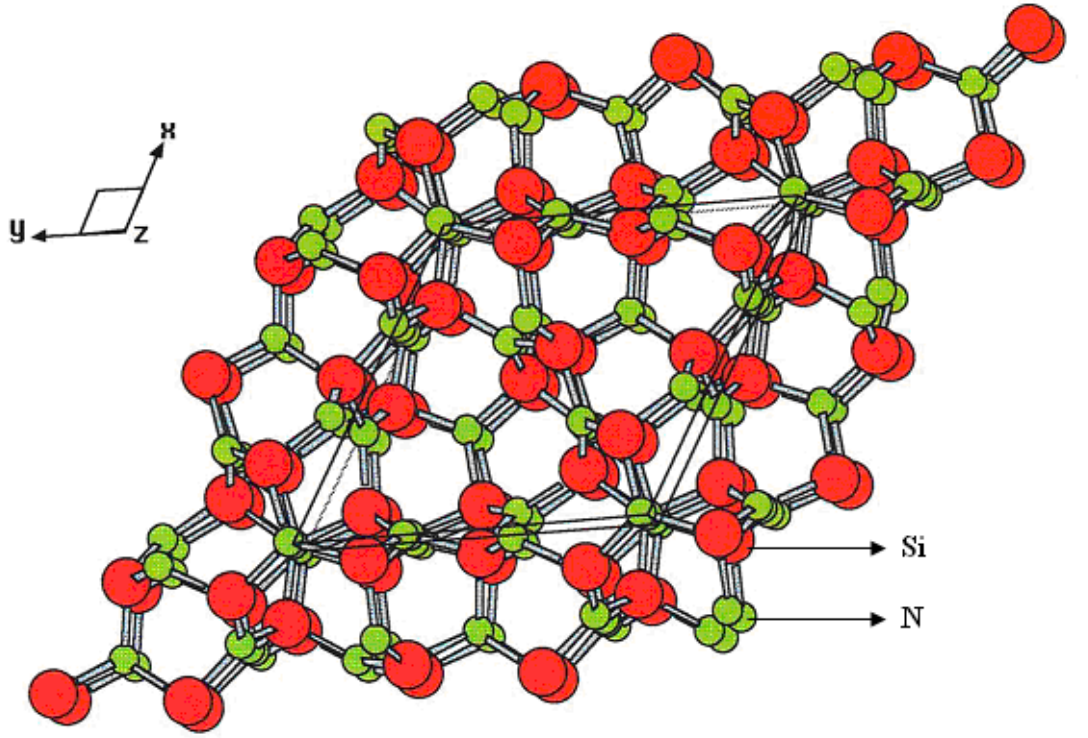
Turkdogan ve Ark. (1958) silisyumun nitrürlenmesinin sıcaklık ve zamana bağlı XRD grafiklerinin nasıl değiştiğini, 1600°C’nin üzerinde uzun süre sonunda bazı piklerin nasıl tamamen kaybolduğunu tanımlamışlardır. Kalan silisyum nitrür β olarak tanımlanmış ve açık bir şekilde tamamen kaybolan ve düşük sıcaklık formu olan ise α formudur. Her ikisi de aynı kimyasal kompozisyona sahip olup aynı yoğunluklar ölçülmüştür ($3.19 \pm 0.01 \text{ g cm}^{-3}$). Hardie ve Jack, Turkdogan ve arkadaşlarının numunelerini kullanarak XRD grafiklerini incelemiş her iki yapının da hegzagonal olduğunu belirlemiştir. Asıl fark α formunun c parametresi yaklaşık olarak β ’nin iki katı olmasıdır (Tablo 3.1) Hardie (1957).

Tablo 3.1. α ve β silisyum nitrürlerin birim hücre parametrelerinin karşılaştırılması Hardie (1957)

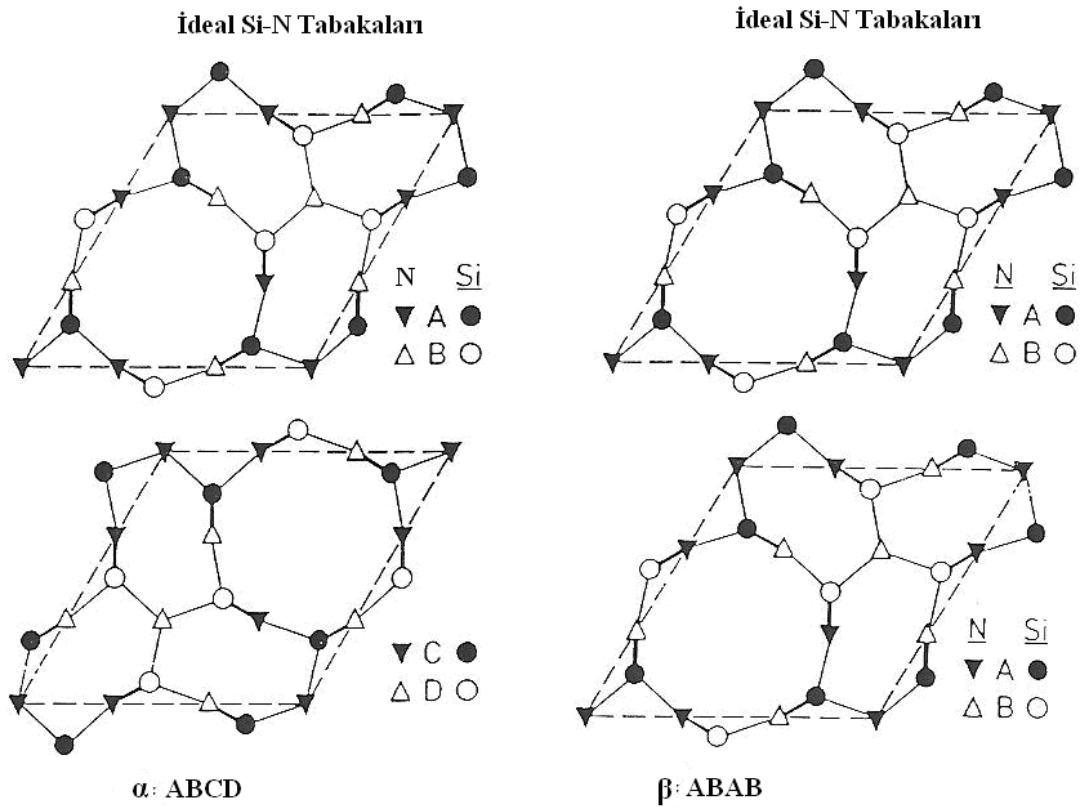
Silisyum Nitrür	Birim Hücre İçeriği	a(Å)	c(Å)	c/a	V(Å ³)	Hesaplanan Yoğunluk (g cm ⁻³)
α (P31c)	Si ₁₂ N ₁₆	7.748	5.617	0.7250	292.0	3.184
β (P6 ₃ / P6 ₃ /m)	Si ₆ N ₈	7.608	2.9107	0.3826	145.9	3.187

Tam yapı ise β - Si₃N₄ için P6₃/m'dir. Bu yapı fenasit tipi temelli olup, Be₂SiO₄, burada O atomları N atomlarıyla ve Be atomları Si atomlarıyla yer değiştirir. Atomların birleşmesi her bir azotun tetra hedra ile ortak olduğu köşeler azot atomları tarafından paylaşılarak birleşmiş (hafifçe distorsiyona uğramış) SiN₄ tetra hedrasının çatısının oluşumuna sebep olur. β yapısı Şekil 3.1'de değişen Si ve N atomlarının tabakalı halkalarından oluştuğu ve atomsal dizimleri farklı şekillerde gösterilmiştir (Hampshire, 1978). Şekil 3.1'de Si₃N₄ yapısının bir parçasının şematik görünümü verilmiştir. Şekil 3.2'de ise α -Si₃N₄ (P31c) trigonal kristal yapısı, z ekseni boyunca görünümü ve β -Si₃N₄ (P6₃) trigonal kristal yapısı, z ekseni boyunca görünümü verilmiştir.

Şekil 3.1. Si₃N₄ yapısının bir parçasının şematik görünümü (merkezdeki büyük atomlar Si, kenarlardaki küçük atomlar N) Smrcok (2006)

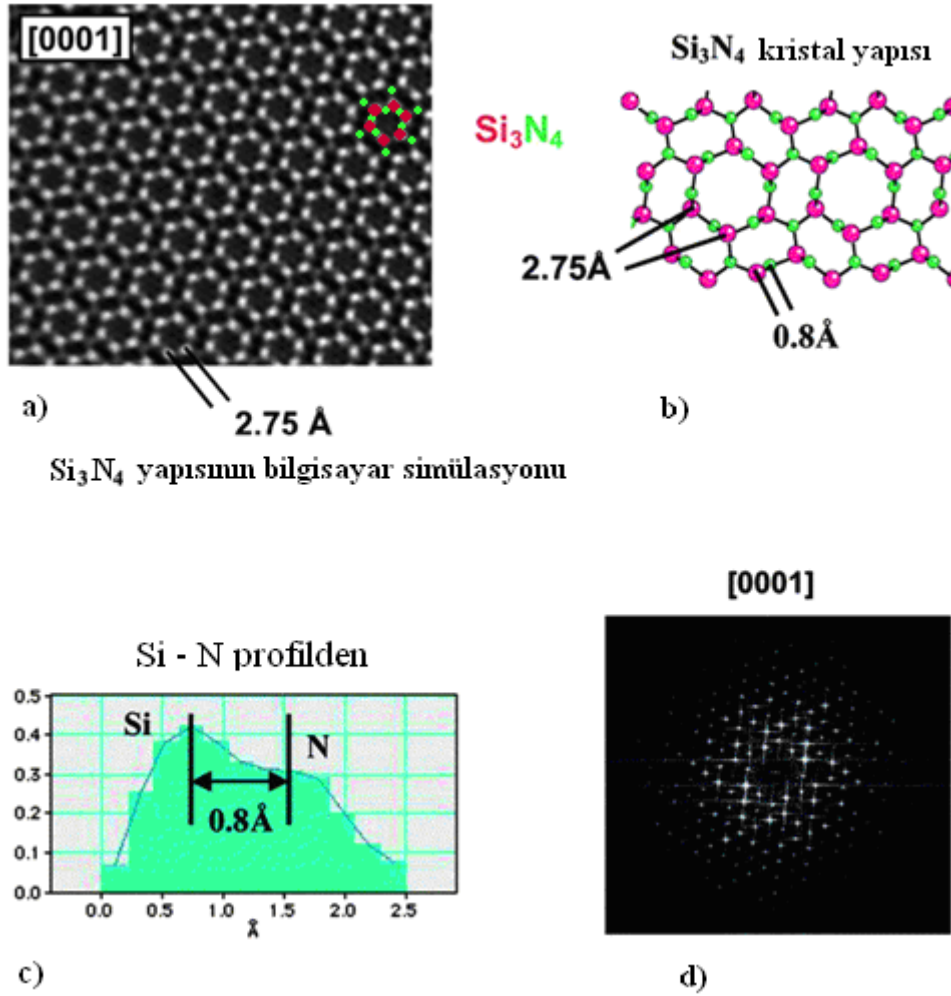


Şekil 3.2. 1 numaralı şekil α - Si_3N_4 (P31c) trigonal kristal yapısı. z eksenini boyunca görünümü (Si atomları kırmızı, N atomları yeşil) 2 numaralı şekil β - Si_3N_4 (P6₃) trigonal kristal yapısı. z eksenini boyunca görünümü (Si atomları kırmızı, N atomları yeşil) Dressler (1997)



Şekil 3.3. Si-N tabakalarının ideal dizimleri (a) α - Si_3N_4 , (b) β - Si_3N_4 Robert (1999), Yan (1998)

Çünkü oransal yükseklikleri $z=0.25$ ve 0.75 olup, bu birleşmiş halkalar ABAB istif sırasıyla tabakalı ve Şekil 3.2'de görüldüğü gibi c yönünde uzun süreklilikten oluştuğu düşünülebilir Redington (1989), Dressler (1997). Alfa silisyum nitrid yapısı daha zıt bir durumdur. Hardie, (1957) α - Si_3N_4 yapısını P31c yapısı olarak belirlemiştir. β yapısındaki atom tabakaları ABAB sırasıyla $[001]$ yönünde bağlandığı yerde α yapısı ABCDABCD sırasına sahiptir. Şekil 3.3'de görüldüğü gibi CD tabakası AB tabakasına benzer olmakla birlikte sadece AB tabakasının c ekseninde 180° döndürülmüş halidir. Uzun süreklilik kanalları (β (ABAB) formunda görüldüğü gibi) bu yüzden iki büyük boşlukta kapanır. Atomlar ise $1/3$, $2/3$, $3/8$ ve $2/3$, $1/3$, $7/8$ 'de koordinatlarına merkezlenir Wild (1972 a), Hardie (1957), Redington (1989). Şekil 3.4'te Silisyum nitridin kristal yapısının yeniden yapılandırılmış resmi, yeniden yapılandırılmış resmin daha iyi görülebilmesi için kristal yapının bilgisayar simülasyonu, Si_3N_4 kristal yapısının tasarımı resmi, Si_3N_4 atomlar arası mesafe ve Angstrom altı bölgede kafes resmi görülmektedir Ziegler (2002).

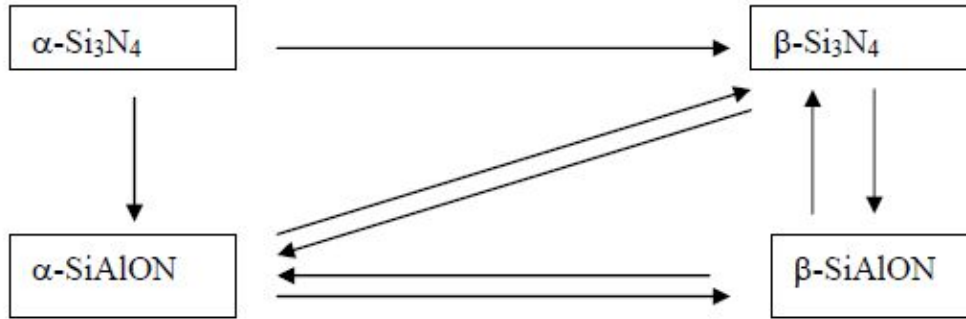


Şekil 3.4. a) Si₃N₄ kristal yapısının yeniden yapılandırılmış resmi b) yeniden yapılandırılmış resmin daha iyi görülebilmesi için kristal yapının bilgisayar simülasyonu, Si₃N₄ kristal yapısının tasarımı resmi c) Si₃N₄ atomlar arası mesafe d) Angstrom altı bölgede kafes resmi Ziegler (2002)

3.1.2. $\alpha \rightarrow \beta$ Silisyum nitrür faz dönüşümü

Silisyum nitrürdeki $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümü kafes yapısının yeniden inşasını gerektirir. Bu tür dönüşüm prosesi genellikle dönüşen malzeme bir çözücü ile temas halinde olduğunda oluşur. Daha kararsız formun daha büyük çözünürlüğü, onu solüsyonun içine doğru çözünmeye iter ve sonra daha kararlı ve daha az çözünürlüklü başka bir faz çöker. Bu proses buhar fazında farklıdır. Silisyum nitrürün sıvı faz sinterlemesi sırasında 1400°C ve üzerindeki sıcaklıklarda orijinal α fazının bir metal-silisyum-oksinitrür cam sıvı ile temas halinde olduğu yerlerde dönüşüm gerçekleşecektir Robert (1999).

α - Si_3N_4 fazı, termodinamik olarak 0.1 - 100 MPa N_2 basıncı altında 1400-2000°C’de sinterleme sırasında kararsız olup daha kararlı olan β - Si_3N_4 ’e dönüşüm eğilimindedir Petzow (2002). Bu dönüşüm bir tür yeniden yapılanmadır Messier (1978). Bu proses Si-N bağlarını kırmayı ve yeniden oluşturmayı içerir Drew (1974). α - ve β - Si_3N_4 ile α - ve β -SiAlON arasındaki ilişki Şekil 3.5’de görülmektedir. $\beta \rightarrow \alpha$ - Si_3N_4 arasında dönüşüm gözlenmemişken α - ve β -SiAlON arasındaki dönüşüm geri dönüşebilirdir Mandal (1993). Faz dönüşümleri mikro yapısal gelişimde önemli rol oynarlar. Çözülme ve çökelmenin gerçekleştiği bölgeye bağlı olarak farklı mikro yapılar mümkündür Lehner (2006).



Şekil 3.5. Si_3N_4 -SiAlON katkı sistemindeki faz dönüşümü

Ham malzeme düşük oranda β tanelerini içerirse, yüksek süper doygunluktaki sıvı faz lokal olarak idiomorfik (kendinden şekilli) çubuksu β tanelerinin kendiliğinden kristallenmesi ve çekirdeklenmesiyle oluşur. Eğer ilk başta olan β taneleri üzerine çökme olursa, bu daha kaba ve daha eş eksenli yapı oluşmasına sebep olur Okamoto (1977).

3.1.3. Tane büyümesi

Si_3N_4 tanelerinin büyümesi, genel olarak sinterleme sırasında gerçekleşmektedir. İtici güç taneler arasındaki kavislilik farklılığından kaynaklanmaktadır Shaw (1989). Si_3N_4 ’ün prizma düzlemi bazal düzleminden daha kararlıdır. Halbuki bazal düzlem çubuksu tane morfolojisiyle sonuçlanan prizma düzleminde daha hızlı büyümektedir. Büyüme oranlarındaki farklılık, enerji olarak bazal düzleme çekirdeklerin yapışması

daha fazla desteklenmesiyle alakalıdır Petzow (2002). Büyüme kinetikleri formüldeki gibi tanımlanabilir.

$$G_n - G_n^0 = kt \quad (3.1)$$

G, ortalama tane büyüklüğü, G_0 ilk tane büyüklüğü, k, kinetik sabit ve t gözlem zamanıdır. Tane büyümesi kararlı hale ulaşmak amacıyla oluşur (Shaw, 1989).

3.1.4. Reaksiyon mekanizmaları ve mikro yapısal gelişim

Termodinamik hesaplar silisyumun tüm fiziksel durumlarda azot ile reaksiyona girdiğini göstermiştir Ziegler (1987).



(3.2) ve (3.3) reaksiyonları, silisyum'daki demir gibi empüritelere kataliz edilir. Genellikle β modifikasyonunun oluşumuyla sonuçlanır. Fakat (Denklemler 3.2-3.4) gaz fazı reaksiyonun da temel olarak α - Si_3N_4 oluşur Jennings (1976), Moulson (1979). Çok az miktarda nitrürleme gazının içerisindeki su buharı ve oksijen empüriteleri sebebiyle, silisyum monoksit aşağıdaki 3.5 ve 3.6 denklemlerindeki gibi oluşabilir Jennings (1976).



Kompaktın içindeki muhtemel maksimum kısmi silisyum monoksit basıncı $2\text{SiO}_{(g)} \rightarrow \text{Si}_{(k)} + \text{SiO}_{2(k)}$ dengesiyle kontrol edilir. 1350°C de yaklaşık olarak 0.5 kPa silikanın (Psi) basıncı olabilir. Bu basınç silisyumunkinden (Psi) daha yüksektir. Bu iç basınç dengeleri α - silisyum nitrür oluşumu için alternatif bir rota, silisyum monoksit ve azot'un reaksiyonu 3.7 denklemindeki gibi olabilir.



Bu proses hem nitrürlemeyle silisyum nitrür tozunun üretimi hem de RBSN üretiminde oluşabilir. Seramik bünyelerde tüm mikro yapısal gelişim porozite, ham yoğunluk ve partikül paketlenmesini belirleyen üretim metodu ve partikül büyüklüğü, dağılımı, empürite konsantrasyonu gibi Si_3N_4 toz karakteristikleri gibi bir çok parametreye dayanır. Aslında ticari olarak kullanılan nitrür tozları, partikül boyutu ve empürite seviyeleri ile çeşitlenebilir. Si tozunun büyüklüğü reaksiyon oranını önemli ölçüde etkiler. Spesifik yüzey alanı artarsa düşük sıcaklıklardaki reaksiyon oranı önemli ölçüde artar. Silisyum tozunda bulunan Al, Ca, C ve O gibi çoğu empürite nitrürleme prosesinin kinetiğini etkiler ve böylece mikro yapısal kinetiğini etkiler Robert (1999).

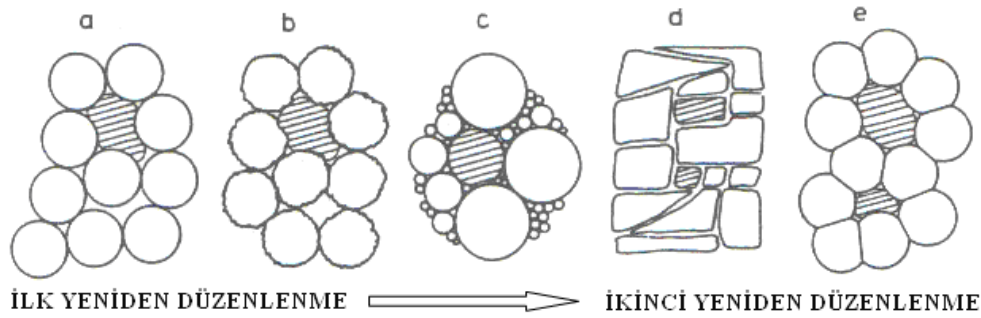
3.2. Silisyum Nitrürün Sıvı Faz Sinterlemesi ve Oksinitrür Camlar

Sıvı faz sinterleme, genel olarak metal ve seramik parçaların üretiminde kullanılan bir prosestir. Etkili yoğunlaşma kavramı, yeniden düzenlenme aşaması ve merkezden merkeze partiküllerin yaklaşması üzerine ifadeler detaylı bir şekilde açıklanmaya çalışılacaktır. Silisyum nitrür seramiklerinin yoğunlaşma olgusu üzerine bu mekanizmaların katkısı irdelenecektir. Si_3N_4 ve SiAlON seramik sistemleri için sıvı faz sinterlemesi detaylı olarak anlatılmaya çalışılacaktır.

3.2.1. Yoğunlaşma kavramı

Bazı sistemlerin sıvı faz sinterlemesi sırasında bileşenlerden bir tanesinin ergimesinden sonra, ilk pozisyonlarından son haldeki yüksek boşluk doldurma derecesindeki seviyeye düzenlenmek için katı partiküllerin hareketlenmesiyle hızlı bir yoğunlaşma meydana gelir. Lenel ve Ark. klasik sistematik deneylerinden bu yeniden düzenlenmenin küçülmenin eşlik ettiği üç farklı alandan (yeniden düzenlenme, çözülme-yeniden çökelme, temel sinterleme) oluştuğu ortaya çıkarılmıştır. Aslında, tüm küçülme periyodu boyunca yeniden düzenlenme aşaması etkili bir yoğunlaşma olayıdır. Yeniden düzenlenme sebebiyle yoğunlaşma oranı katı partiküllerin hareketine bağlıdır. “Yeniden düzenlenme aşaması” bu deneysel

durumlarda sıvı faz oluştuğunda yüksek hareketliliğe sahip partiküllerin olduğu yerde ortaya çıkar. Bu ilk yeniden düzenlenme, ilk partikül hareketliliği düşük olduğu zaman ya daha az olur yada görülmez olur. Yüzey pürüzlülüğü (b), partikül büyüklüğü (c) ve şekli (d), dağılımı aynı zamanda ısıtma sırasında boyun oluşumuyla veya kompaktlama sırasında soğuk kaynaklarla oluşan katı kontaklar (e) gibi ilk partikül hareketliliğini düşürebilen bazı etkiler Şekil 3.6'da görülmektedir. Eğer ilk çözülme – çökeltme prosesleri (yüzey düzgünlüğü veya büyük partiküllerin arasında küçük partiküllerin çözünmesi gibi) partikül hareketliliğini artırırsa, ikinci yeniden düzenlenme daha fazla yoğunlaşmaya sebep olabilir. İkinci yeniden düzenlenme durumunda, yeniden düzenlenme kinetikleri genellikle yukarıda sözü edilen çözülme - yeniden çökeltme proseslerine dayanmaktadır Weiss (1983).



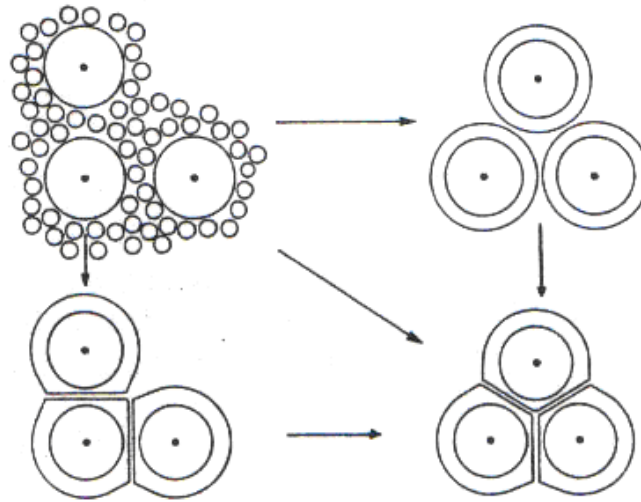
Şekil 3.6. a'dan e' ye birinciden ikinci yeniden çökelmeye sebep olan faktörler Weiss (1983)

3.2.2. Bazı önemli çözülme ve yeniden çökeltme prosesleri

Çözülme ve yeniden çökeltme prosesine dayanan çeşitli mekanizmalar, ikinci partikül yeniden düzenlenmesi ve merkezden merkeze yaklaşmayla hacimsel küçülme sağlayabilir. Son on yıl boyunca, kontak düzleşmesi mekanizmasının tek mekanizma olduğu farz edildi fakat yeni yapılan bazı çalışmalar Popper (1983), Weiss (1983) gösterdi ki bir çok durumda diğer mekanizmalar küçülmeye daha yüksek katkıda bulunabilir. Kingery, kontak düzleşmesi için yoğunlaşma oranı denklemlerden çıkarılan teorik bir model önerdi. Kingery, temas bölgelerindeki bitişik partikülleri birbirinden ayıran sıvı filmlerde gözeneklerin basıncı yüksek gerilim üretir. Lokal yüksek gerilimler sebebiyle temas bölgelerindeki çözünürlük daha yüksektir ve malzeme çözünür uzağa taşınır ve daha düşük gerilimli ve çözünürlüklü diğer bölgede yeniden çöker. Bu mekanizmayla yoğunlaşma için zaman kuralları sıklıkla

deneysel olarak gözlenir. Fakat, mekanizma asla mikroyapısal kanıt ile doğrulanamaz Weiss (1983).

Son sıvı faz sinterleme deneylerinden birbirine şekil uyumlu “Ostwald damlacık büyümesi” yoğunlaşma için gerekli partikül şekli ve büyüklüğü değişikliğini sağlar ve kontak düzleşmesi önemsiz bir rol oynadığı ortaya çıkmıştır. Şekil 3.7 şematik olarak büyük ve küçük partiküllerin bir karışımını, kavisli yüzeylerin (Ostwald ripening) spesifik yüzey enerjisindeki farklılıklar sebebiyle büyük küreler üzerine çökmeyi ve küçük partiküllerin çözünmesini gösterir. Eğer kürelerin büyümesi tarafından eşlik edilirse büyük partiküllerin kavislenmesi devam ederken çökme yalnızca yoğunlaşmaya sebep olabilir. Sürekli partikül büyüklük dağılımlı sistemler için, küçülmeye majör katkı sağlayan şekil yerleşimli “Ostwald damlacık büyümesi” veya temas düzleşmesi olup olmadığı hala açık değildir Weiss (1983).



Şekil 3.7. Yoğunlaşma mekanizmasının şematik gösterimi Weiss (1983)

3.2.3. Hacimsel küçülme üzerine kimyasal ve yapısal enerji azalmasının etkisi

Şu ana kadar olan kısımda malzeme çözüldüğünde, taşındığında ve yeniden çökeldiğinde oluşan geometri değişimlerinin temelleri üzerine bazı gerekli mekanizmalar bahsedildi. Bu mekanizmalar için bu yüzden gereken itici güç ara yüzey alanının değişimi sebebiyle ara yüzeylerin serbest enerjisinin de azalması vardır. Eğer 10 µm çaplı partiküllerden üretilen sinterlenmiş bünyenin ilk hali ve yoğun hali

karşılaştırılırsa, serbest enerjideki düşüş, 1-10 J mol⁻¹ arasındadır. Çoğu sistemde sıvı faz sinterleme sırasında oluşan kimyasal reaksiyonlar tipik olarak 100-1000 Jmol⁻¹ arasında sistemin serbest enerjisinde bir azalma sağlar. Bu oldukça büyük itici güç, çözülmüş ve yeniden çökelmiş malzeme arasındaki kimyasal kompozisyon veya faz kompozisyon farklılık var olduğunda çözülme ve yeniden çökme prosesini başlatmak ve hızlandırmak için verimli olabilir. Sıvı faz sayesinde malzeme taşınımı bir malzemenin kimyasal dengesini diğer malzeme taşınım proseslerinden (bulk difüzyonu gibi) çok daha hızlı götürdüğünde bu etkiden bahsedilebilir. Sıvı faz sinterlemesi boyunca kimyasal itici güçlerin etkisi, özellikle ara yüzey enerjisinin azaldığı yerde yönlenmiş tane büyümesi için açıktır. Bu yüzden katı çözelti veya bileşik oluşumu mekanizmasının oluşması için önceden gerekli olan bir şeydir Popper (1983).

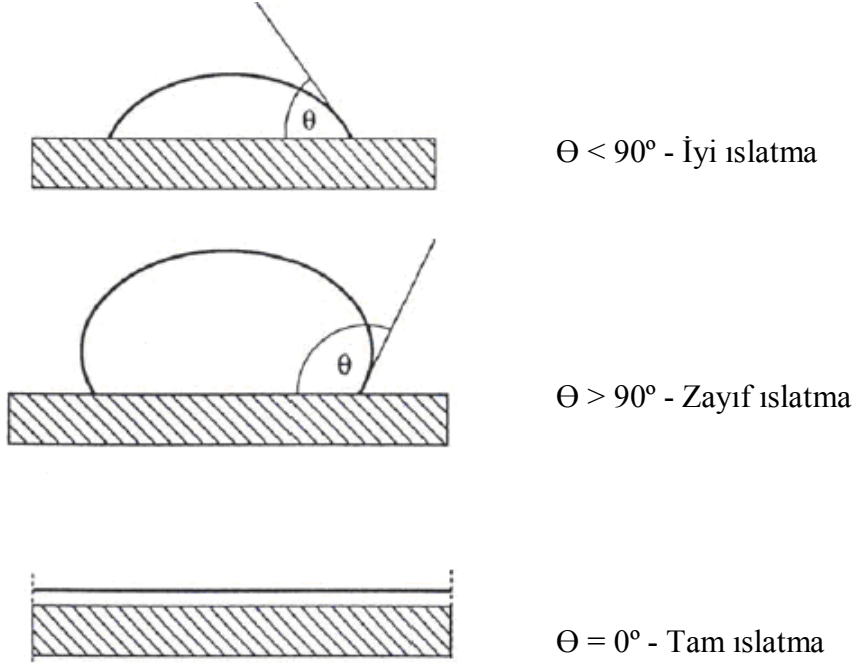
3.2.4. Sıvı faz sinterlemede ıslatma açısı

Düşük yüzey gerilimli sıvılar katıları kolayca ıslatabilirler. Yüksek yüzey gerilimli sıvılar yüksek kontak açıları ve zayıf ıslatma verirken düşük yüzey gerilimli sıvılar küçük kontak açıları verirler (Şekil 3.8). Moleküler seviyede, sıvı molekülleri arasındaki kohezyon sıvı katı arasındaki adhezyondan daha küçükse, sıvı katıyı ıslatma eğilimine sahiptir. Sıvı/buhar, katı/buhar ve sıvı/katı ara yüzeylerinin enerjileri γ_{lv} , γ_{sv} and γ_s olursa güçlerin dengesi aşağıda verilen Denklem 3.8'deki gibi olur;

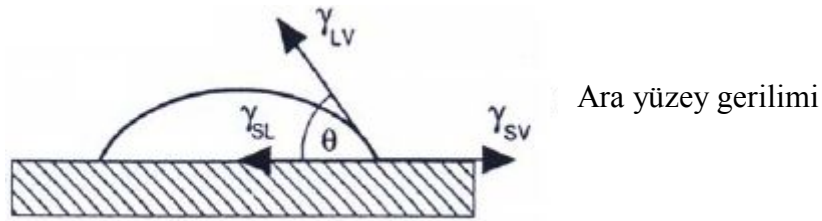
$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos\theta \quad (3.8)$$

Bu yüzden, daha yüksek değerdeki γ_{sv} ve daha düşük değerdeki γ_{sl} ve/veya γ_{lv} ıslatmayı destekler. Şekil 3.9'da Katı sıvı arasındaki kontak açısı dengesi şematik olarak görülmektedir. Young ve Dupre tarafından çıkarılan bu denklem, sıvı faz sinterlemeyi oluşturmak için kontak açısının 0-90 arasında olması gerektiğini göstermektedir Adamson (1997). Daha büyük açılarda sıvı faz gözeneklerde boncuk tanesi gibi kalacak sinterleme sadece katı faz mekanizmasıyla gerçekleşecektir.

Kontak açısı katı taneler üzerinde sıvı tarafından kullanılan kapiler güçlerin doğası ve büyüklüğünü önemli ölçüde etkiler Kingery (1960).

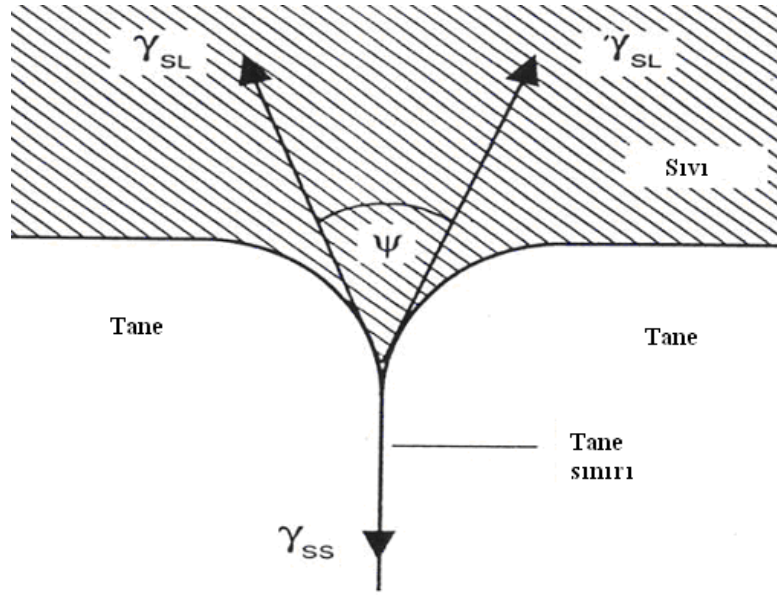


Şekil 3.8. Katı sıvı arasındaki ıslatma açısı



Şekil 3.9. Katı sıvı arasındaki kontak açısı dengesi

Sıvı fazla tane sınırlarının tam penetrasyon ve ayrışması diedral açığa bağlıdır. Dihedral açı sıvı katı ara yüzeyleri arasındaki açı olarak tanımlanır (Şekil 3.10). Tane sınırı enerjisi (γ_{gb}) katı/sıvı yüzey enerjisinden (γ_{sl}) iki kat daha fazla olmalıdır. Bu yüzden daha yüksek γ_{gb} değerleri daha düşük γ_{sl} değerleri istenir. Eğer $\psi = 0$ olursa, sıvı tane sınırlarına tamamen penetre olur ve katı katı teması olmaz. $\gamma_{gb} = 2 \gamma_{sl} \cos (\psi/2)$



Şekil 3.10. Tane ve sıvı faz arasındaki dihedral açı dengesi

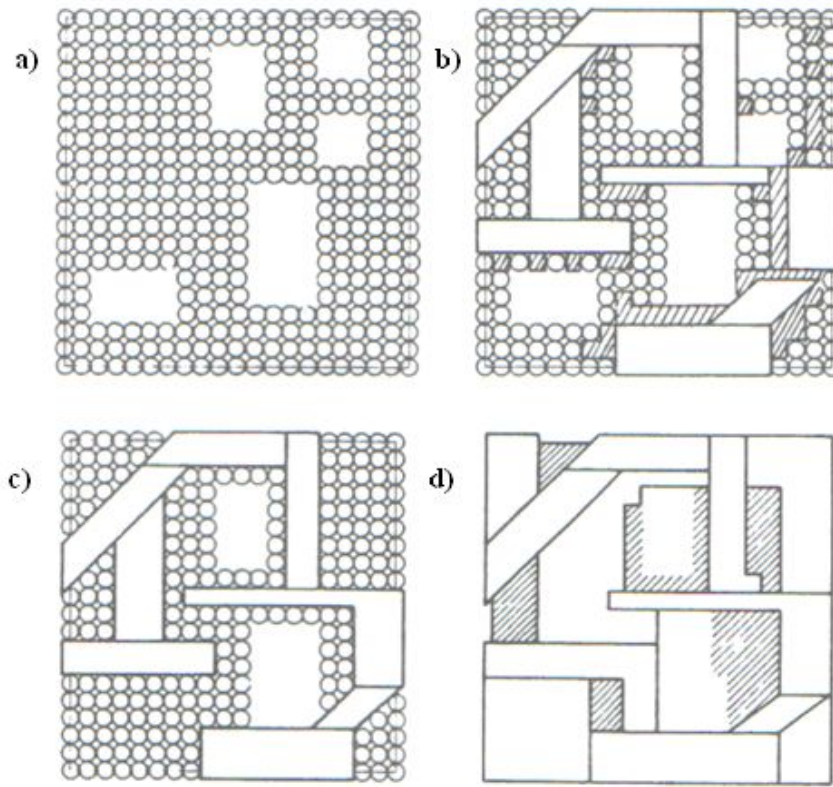
3.3. Sinterlenmiş Yoğun Si_3N_4 Seramikler

3.3.1. Primer yeniden düzenlenmeyle yoğunlaşma

Isıtma sırasında çeşitli katkıları sebebiyle sıvı faz oluşur ve ilk yeniden düzenlenme başlar. Ergime sıcaklığı ve sıvı fazın miktarı katkının türüne ve kompozisyonuna bağlıdır. İlk dakikalar sırasında oluşan sıvının miktarı ve kompozisyonu hala kalan katkı ve bazı silisyum nitrürler tarafından sürekli bir değişime maruz kalır. Kompozisyondaki değişim, bu zaman aralığı boyunca sıvının akışkanlığı, ıslatması ve yayılmasının değişmesiyle eşlik edilir. Eriyik silikanın eriyiğinin yüksek viskozitesi partikül üzerine sıvının yayılma oranını ve partikül temas alanlarındaki eriyiğin penetrasyonu metal sıvılarla karşılaştırıldığında oldukça yavaştır (Tablo 3.2). Partikül hareketi sonucunda ve yeniden düzenlenmeyle yoğunlaşma oranı için görüldüğü çeşitli ilaveler içeren silikat eriyiklerle Si_3N_4 'ün sinterlemesi doğrudan eriyiğin viskozitesine dayanacaktır. İzotermal ısıtma sırasında ilk küçülme oranı, viskozitenin daha düşük olduğu daha yüksek ısıtma sıcaklıkları için hızlı bir şekilde artar. Eriyiğin silisyum nitrür partiküller üzerine son ıslatma açısı çeşitli katkıları için farklı olduğu bilinmektedir. Örneğin silisyum nitrür partikül üzerinde bu yayılma açısı MgO katkı için 9° , CaO katkısı için ise 43° 'dir. Bu alandaki ıslatma açılarındaki değişimler bununla birlikte genelde ilk partikül yeniden düzenlenmesiyle

3.3.2. İkinci yeniden düzenlenmeyle yoğunlaşma ve merkezden merkeze yaklaşma

İlk yeniden düzenlenmesinin büyük parçası tamamlandığında, ikinci yeniden düzenlenme ve daha düşük çözülme ve yeniden çökme kinetiklerine dayanan merkezden merkeze yaklaşma daha fazla yoğunlaşma oranını kontrol eder. Düşük yayılım manasına gelen eriyiğin yüksek viskozitesi sonucunda, bu mekanizmalar ara yüzey alanının azalmasıyla düşük itici güce göre son derece yavaş olmalıdır. Oluşan hızlı tane büyümesi itici güçler tarafından sebep olmak zorundadır. Bu itici güçler α - Si_3N_4 'den oluşan partiküllerin çözünmesi ve β - Si_3N_4 olarak malzemenin yeniden çökmesiyle sağlanabilir. α partiküllerinin harcanmasında β tanelerinin büyümesi iki mekanizmayı içermelidir. Bunlar yönlendirilmiş tane büyümesidir. Küçülme doğrudan β - Si_3N_4 'e dönüşen α - Si_3N_4 'ün miktarıyla ilgilidir. Küçük α - Si_3N_4 taneleri β partiküllerinin etrafında çözüldüğünde hem β taneleri hem kalıntı α partikülleri artan hareketlilik sebebiyle ikinci yeniden düzenlenmeye uğrar. Küçük α - Si_3N_4 tanelerinin çözünmesi sebebiyle artan partikül hareketliliğinin daha iyi kullanımı sıcak preslemeyle dönüşüm periyodu sırasında küçülme, basıncın arttığı yerde sağlanabilir. Yeterli miktarda sıvı fazın varlığı $\langle 0001 \rangle$ yönündeki hegzagonal tabaka yapısının tercihli büyümesinin sebep olduğu β - Si_3N_4 tanelerinin prizmatik büyüme alışkanlığını destekler. Şekil 3.12 $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü sırasında Si_3N_4 'ün yoğunlaşma olasılığının şematik tanımlanmasını gösterir. Şekil 3.12 a'daki model tek tabakalı eş eksenli silindirik küçük α partikülleri gösteren ilk yeniden düzenlenmeden sonraki hali göstermektedir. Partiküller arasındaki küçük gözenekler tamamen eriyikle (%21.5 hacim) dolar. Birkaç tekli daha büyük gözenekler %18'lik gözenekler için hesaba katılır. Şekil 3.12b'de prizmatik β taneleri tükenen α taneleri üzerinde büyür. İlk olarak bu α taneleri arasında dağılmış eriyik yeniden dağılım için mümkün olabilir. Şekil 3.12c bu sıvının gözenekleri kısmi olarak doldurduğu hali gösterir. Boyutsal küçülme manasına gelen gözeneklerin dolması, küçük α ve büyük β partiküllerinin eş zamanlı yeniden düzenlenmesi zorunlu kılar. Yeniden düzenlenmeden sonra tüm β taneleri bir birini etkiler (Şekil 3.12c). Bu yüzden, daha fazla yeniden düzenlenme için imkan kaybolur. Kalıntı α tanelerinin β partiküllerine dönüşümü daha fazla küçülme sağlamaz (Şekil 3.12d).



Şekil 3.12. $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü sırasında tane büyümesi ve hacimsel küçülmenin şematik tanımlanması a) İlk aşama (%21.5 hac. eriyik, %17.2 hac. porozite, $\beta/\alpha+\beta=0$) b) Tane büyümesi (%21.5 hac. eriyik, %17.2 hac. porozite, $\beta/\alpha+\beta=0.43$) c) Yeniden düzenlenme (%21.5 hac. eriyik, %9.8 hac. porozite, $\beta/\alpha+\beta=0.43$) d) Final aşaması (%21.5 hac. eriyik, %9.8 hac. porozite, $\beta/\alpha+\beta=1$) (daireSEL şekiller: alfa, dikdörgesel şekiller: beta taneleri) Weiss (1983)

Silisyum nitrür'ün sıvı faz sinterlemesi boyunca kompleks şartlar için seramik veya metal basit ikili sistemler üzerine deneyler sonuçlardan kaynaklanan bazı etmenlere ek olarak en az iki tane daha faktör göz önünde bulundurulmalıdır.

1) Sinterlenme boyunca oluşan kimyasal reaksiyon kinetikleri: silisyum nitrürün sinterlenmesi tüm kompozisyonların sürdürülmesi için farklı başlangıç malzemelerin kullanımına imkân tanır. Reaksiyon ısısının farklılaşan değeri sinterleme davranışı üzerine farklı etki meydana getirir. Önemli parametreler sıvı kompozisyonu, sıvı miktarı ve daha fazla ergime sıcaklığıdır.

2) Sinterleme atmosferinin kısmı basınç oranı: yoğunlaşan fazların buharlaşmasından kaçınmak için uygun bir sinterleme atmosferi, sinterleme sırasında sağlanmak zorundadır. En önemli buhar türleri azot ve SiO'dur. En genel olarak kısmı basınçlar

ham numunelerin toz yatak metoduyla benzer kompozisyondaki tozlar içerisinde gömülmesiyle sağlanır Weiss (1983).

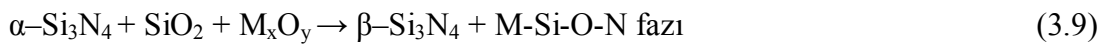
3.4. Silisyum Nitrürün Yoğunlaşmasında Katkıların Rolü

3.4.1. Silisyum nitrür seramiklerinde oksinitrür sıvılarının oluşumu

Silisyum gibi silisyum nitrürün aynı zamanda silika tabakasıyla kaplı olduğu bilinir. Bu yüzden, bir tozun ne kadar büyük yüzey alanı olursa yani ne kadar ince olursa, oksijen içeriği o kadar çoktur. Bu silika tabakanın varlığı sıcak presleme ve sinterleme yardımları olarak ilavelerin davranışının açıklanmasında önemli bir rol oynadı. Bu oksit tabakanın oluşum kinetikleri hakkında az şey bilinmektedir. Kimyasal analizlerle belirli olan tüm oksijenin, yüzey üzerinde amorf silikanın oluşumunda olduğu farz edilir. Oksijen silisyum nitrürde çözülebilir ve silisyum oksinitrür oluşabilir.

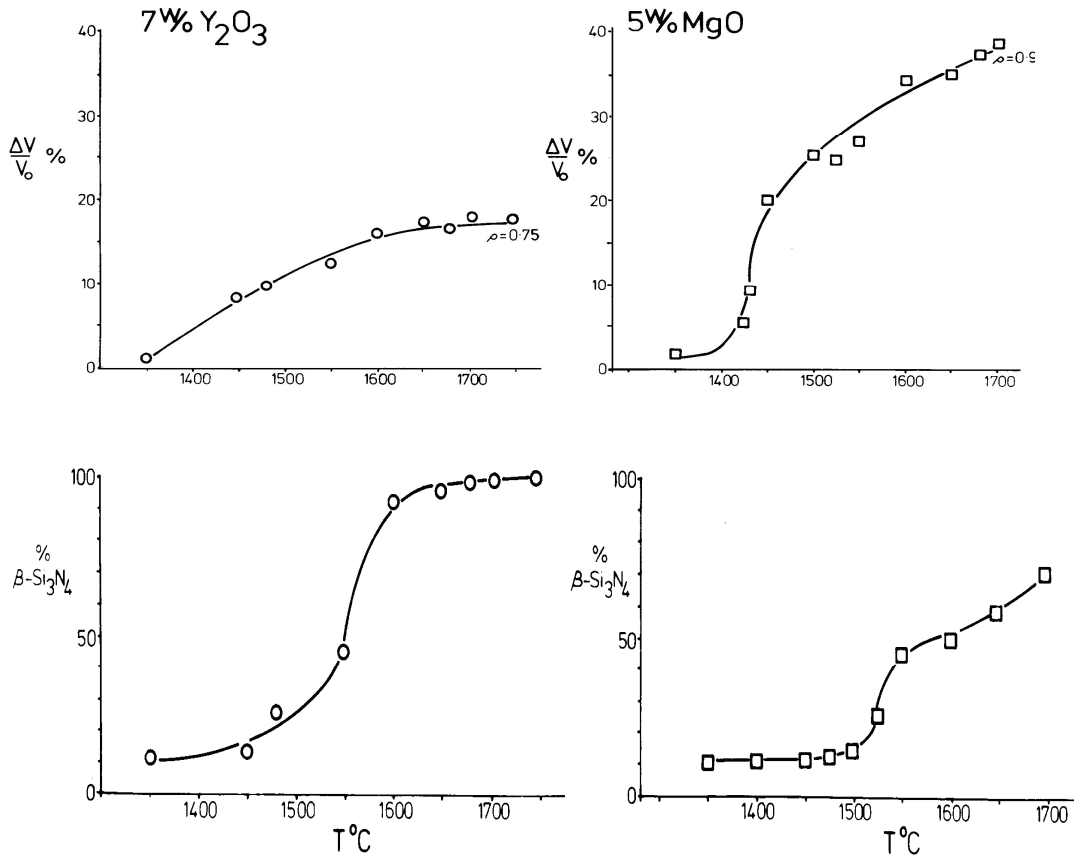
Sıcak preslenmiş silisyum nitrürün ilk başlardaki gelişiminde, her silisyum nitrür partikülünün yüzey silika tabakasıyla çevrili olduğu bilinmiyordu. Oksit katkıları, bu silika ile reaksiyona girer ve taneler arası faz olarak soğuyan yüksek sıcaklıkta bir oksinitrür sıvısı oluşturmak için bazı nitrürlerle reaksiyona girer. Tane sınırlarındaki cam Drew ve Lewis (1974) tarafından elektron mikroskopuyla doğrudan gözlenmiştir. Drew ve Lewis, sinterleme mekanizmasının çözünme ve silisyum nitrür kristallerinin çökmesini içerir. Bu cam kompozisyonunu belirlemek için Powell ve Drew (1974) tarafından çalışmalar yapılmış ve Ca gibi empürite iyonların cam yapısına girebildiği bulunmuştur.

Farklı yoğunlaştırma katkıları kullanılarak oluşan oksinitrür sıvısının karakteristikleri, geniş bir alanda değişir. Soğuma sırasında oluşan ikincil faz amorf veya kristalin olabilir. Katkıların rolü Denklem 3.9'daki gibi özetlenebilir.



Hampshire ve Jack (1981a) %4 (ağ.) yüzey silikası içeren silisyum nitrüre metal oksit ilaveleriyle ilk sıvının oluşum sıcaklığı ilgili metal oksit-silika sisteminde en düşük solidüs sıcaklığından daha düşük kabul edilir. N ise ilave bir komponent olarak ötektik sıcaklığını düşürür. Sinterleme sırasında, küçülme genellikle, sıvı oluşum sıcaklığındaki başları ve $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümüyle eşlik edilir.

Weston ve Carruther Si_3N_4 , MgO ile yüksek sıcaklıklara preslenirse herhangi $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümünden önce sıvı silikat oluşumuyla tam yoğunlaşmayı başarmışlardır. Terwilliger ve Lange, oluşan sıvı Si ve N atomlarının taşınımına imkân sağladığını önerdiler, fakat $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümünün yoğunlaşma için gerekli olmadığı düşünmüşlerdir. Şekil 3.13'de Si_3N_4 'ün basınçsız sinterleme sırasında (sbt 30 dk sürede) farklı sıcaklıklarda dönüşüm ve küçülmeyi gösterir. İtriya ve MgO katkıları arasındaki farklılıkları vurgular Hampshire (1981b).



Şekil 3.13. MgO ve Y_2O_3 ile silisyum nitrürün basınçsız sinterlenmesi için zamanın bir fonksiyonu olarak dönüşüm ve hacimsel küçülme grafikleri (ρ : relative yoğunluk) Hampshire (1981b)

MgO katkısıyla, neredeyse tam yoğunlaşma, sıcak presleme sırasında kısmi β dönüşümüyle başarılabilmiş Bowen ve Ark.(1978) tarafından bulunmuştur. Y_2O_3 ise tam dönüşüm oluşurken yoğunlaşma sınırlı kalmıştır. Açıkçası, farklı ilavelerin davranışı yoğunlaşma çalışmaları ve yorumlamayı gerektirir.

Sinterlemeyle silisyum nitrürün kompleks şekillerde üretmek için büyük miktarda çaba sarfedilmesine rağmen 1975'e kadar silisyum nitrürün yüksek yoğunlukta sinterlenmesi başarılammıştır. Si_3N_4 seramiklerinin sinterleme çalışmaları yüksek sıcaklıklara çıkılınca hızlı termal ayrışması sebebiyle yüksek yoğunluklara sinterlenememiştir. Lange (1978) yaptığı çalışmalarda önemli miktarda yüksek yoğunlukları başarabilmiştir. Deneylerinde sıcak preslemede katkı olarak MgO kullanmışlardır Popper (1983).

3.4.2. Sinterleme kinetikleri

Hampshire ve Jack (1981b) MgO ve Y_2O_3 gibi sinterleme katkıları kullanılarak sinterleme kinetiklerini çalışmışlardır. Lange (1978) %5 (ağ) MgO ilavesiyle silisyum nitrürün sıcak preslemesiyle yoğunlaşma kinetiklerini ilk olarak çalışmışlardır. Kingery (1959) tarafından ortaya konulan sıvı faz sinterleme modeli kullanılarak sonuçlarını yorumlamışlar.

Metal oksit sinterleme yardımlarının mekanizması üzerine genel düşünce, yüzey silikasıyla reaksiyon gerçekleşerek bir sıvı faz oluşması ve ergiyik silikat sonucunda silisyum nitrürü çözmesidir. Kingery'nin davranış teorisinde sıvı faz sinterlemesinin üç aşaması görülmektedir. % 4 ağırlıkça yüzey silikası içeren silisyum nitrüre faz oluşturmak için daha genel kullanılan oksit sistemlerinin ilave edilerek ilk sıvının oluşumunun gözlemlendiği ötektik sıcaklıkları Tablo 3.3'de listelenmiş ve ilgili oksit-silika sisteminde genellikle en düşük solidüs sıcaklığından daha düşük kabul edilebilir.

Si_3N_4 üretiminde kullanılan diğer oksit ilaveleri ve onların ergime sıcaklıkları Tablo 3.4'de verilmiştir. Alkali ve alkali nadir toprak oksitleri, düşük ergime noktalarına ve oluşan sıvı fazın düşük viskozitesine sahiptir. Sinterleme katkılarının farklı

davranışına iyi bir örnek Magnezya ve İtiryadır. MgO–SiO₂–Si₃N₄ sistemi için sıvı oluşum sıcaklığı Y₂O₃–SiO₂–Si₃N₄ sistemine göre neredeyse 100°C kadar daha düşüktür (Bocanegra-Bernala, 2009). Tablo 3.5’te ise magnezya ve itriya ve bunların bileşikleriyle Si₃N₄ tozlarının basınçsız sinterlemesiyle elde edilen sinterlenme sonuçları verilmiştir.

Tablo 3.3. Si₃N₄ bazlı seramiklerin yoğunlaşması için kullanılan iki ve üçlü katkı sistemler Bocanegra-Bernala (2009), Hampshire (1981b)

Katkılar (M _x O _y)	Sıvı Oluşum Sıcaklığı (°C)	
	Silikat (M _x O _y -SiO ₂)	Oksinitriür (M _x O _y -SiO ₂ -Si ₃ N ₄)
Li ₂ O	1030	1030
MgO	1543	1390
Y ₂ O ₃	1650	1480
CeO ₂	1560	1460
ZrO ₂	1640	1590
CaO	1435	1435
Al ₂ O ₃	1595	1470

Tablo 3.4. Si₃N₄ bazlı seramiklerin yoğunlaşması için kullanılan bazı oksit ilavelerin ergime sıcaklığı Bocanegra-Bernala (2009)

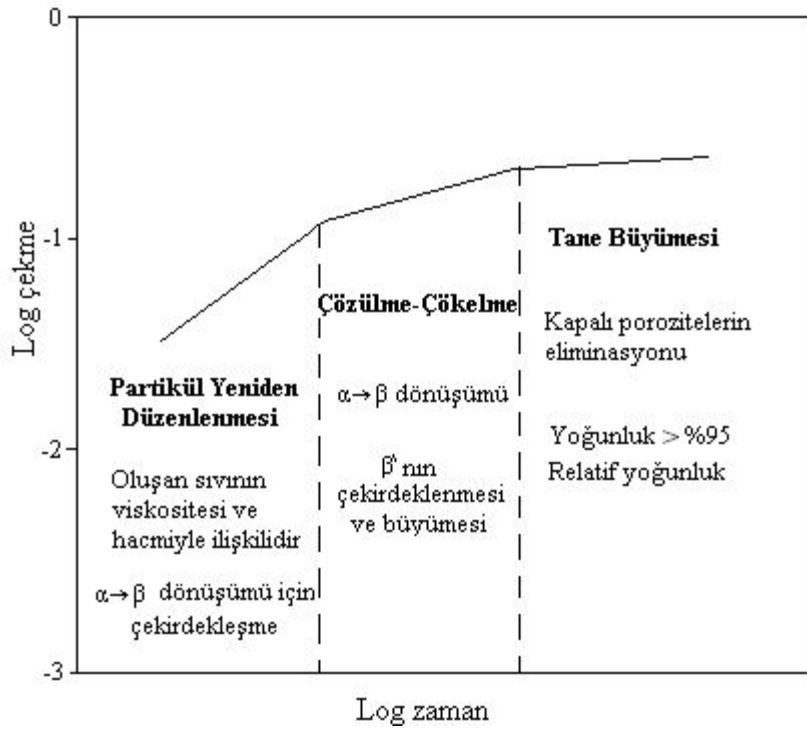
Katkı (M _x O _y)	Ergime Sıcaklığı (°C)
Sc ₂ O ₃	2300
Ce ₂ O ₃	2776
La ₂ O ₃	2315
BeO	2530
HfO ₂	2758
SrO	2430
Nd ₂ O ₃	2272
Pr ₂ O ₃	2200
Sm ₂ O ₃	2300
Ac ₂ O ₃	1596

Tablo 3.5. Magnezya ve itriya ve bunların bileşikleriyle Si_3N_4 tozlarının basınçsız sinterlemesiyle elde edilen sinterlenme sonuçları Bocanegra-Bernala (2009)

Katkı	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterlenmiş Yoğunluk (%T.Y.)
5 mol% MgO	1500–1700	86
10 mol% spinel ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	1650–1900	96
5 ağırlık% MgO + 0.15 ağırlık% CaO + 0.8 ağırlık% FeO + 4 ağırlık% Y_2O_3 + 2 ağırlık% Al_2O_3	1750	95
10 ağırlık% $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1600–1750	97
5 ağırlık% MgO + BeO + CeO_2	1800	97
10 ağırlık% Y_2O_3 + 3 ağırlık% Al_2O_3	1600–1750	98
3.5–20 ağırlık% Y_2O_3 + 20 ağırlık% Al_2O_3	1750–1825	100
10 mol% Y_2O_3 + 20 mol% SiO_2	1750	90
4–17 ağırlık% Y_2O_3 + 2–4 ağırlık% Al_2O_3	1500–1750	95

İlave bir bileşen olarak nitrojen ötektik sıcaklığını düşürür. Yoğunlaşma sırasında sıvı oluşmaya başladığında tabloda görülen sıcaklıkta genellikle küçülme başlar. Sıvıların özellikleri kompozisyona göre değişir. Sabit metal atom oranı için, herhangi bir sıcaklıktaki viskozite nitrojen konsantrasyonunun artışıyla artar. Genelde, itriyum içeren camların viskozitesi magnezyum camlarınınkinden daha yüksektir. Açıkçası, farklı yoğunlaşma ilaveleriyle oksinitrür sıvıların karakteristikleri geniş bir şekilde değişir Hampshire (1981b).

Basınçsız sinterleme kinetiklerinin tek şematik çalışması Hampshire ve Jack (1981) tarafından Kingery sıvı faz sinterleme modeli kullanılarak Şekil 3.14'de 3 aşamada özetlenmiştir.



Şekil 3.14. Kingery Modelinin gösterimi Kingery (1959)

I. İlk oluşan sıvı içerisindeki partikül yeniden düzenlenmiş aşamasıdır. Kapiler kuvvetin etkisiyle kalan partiküller birbiri üzerinden kayar. Oluşacak küçülmenin boyutları ve oranı, sıvının hacmi ve viskozitesine bağlıdır. Bu aşama aynı zamanda $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşüm için çekirdeklenme periyodudur.

II. Çözülme- difüzyon- yeniden çökelme aşamasıdır: Çözülme-çökelme prosesi eğer katı partiküller sıvıda bir miktar çözünebilme yeteneğine sahipse etkili olacaktır. Bu aşamadaki hacim değişikliği (küçülme) Kingery modeli ile $\Delta V/V_0 \propto t^{1/n}$ denklemi sayesinde açıklanabilir (Kingery, 1959). t, zamandır, $n=3$; sıvı oran kontrollüden çökeliyorsa, $n=5$; oranı kontrollü sıvı sayesinde difüzyonsuz, partiküllerin küresel olmadığı faz edilir. $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü bu aşamada başlar.

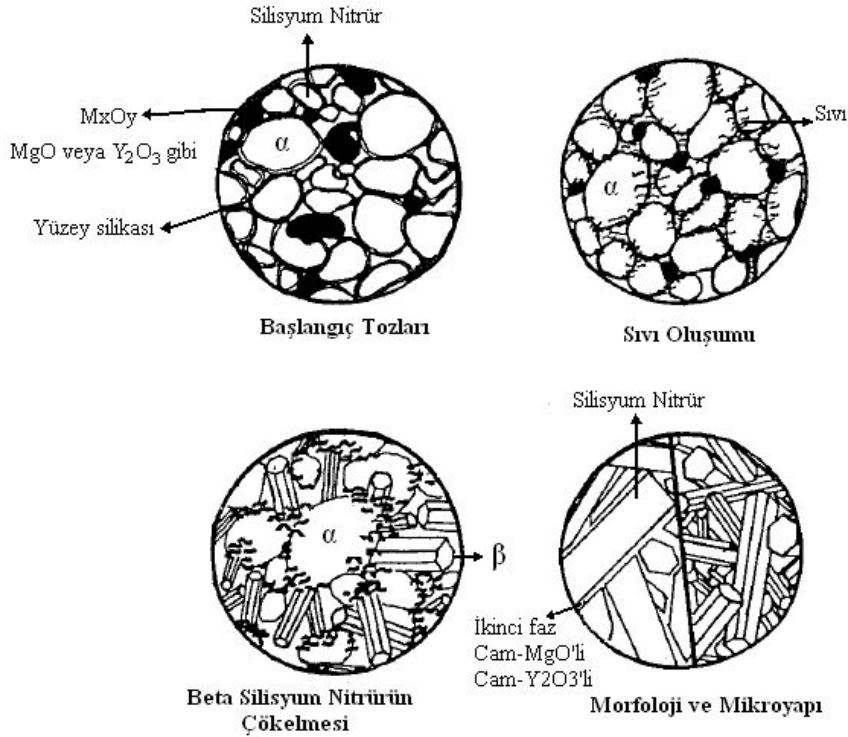
Katı partiküllerinin temas noktalarında çözünebilirliği diğer katı yüzeylerin çözünürlüğünden daha büyük olması sebebiyle temas noktalarından uzağa malzeme taşınması partiküller arası merkezden merkeze mesafe azalmasına izin verir.

III. Kapalı Porozitelerin Nihai Eliminasyonu: Bu aşama kaynaştırma veya kapalı gözenek kaybolması olarak tanımlanır. Ayrıca nihai yoğunluk artık teorik yoğunluğun % 95'inden daha büyüktür Hampshire (1981b).

Silisyum nitrürün % 5 MgO'e ve %7 Y_2O_3 'de basınçsız sinterlenmesi sırasında MgO'lu olanın yeniden düzenlenme aşamasında ful yoğunlaşma için gerekli olan toplam küçülmenin yarısı burada olur. Y_2O_3 'de ise gerekli küçülmenin çeyreğinden daha azı gerçekleşir. Bu farkın sebebi, magnezyum silisyum oksit nitrür sıvının (itriyum içeren sıvıyla karşılaştırıldığında) daha düşük vizkozite ve daha büyük hacme sahip olması sebebiyledir.

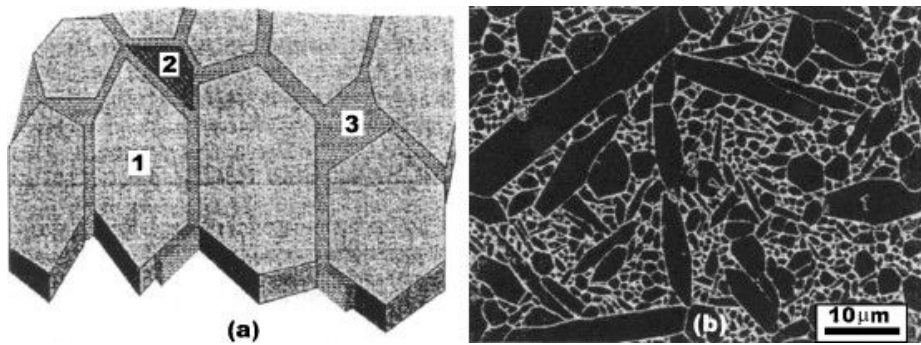
II . çözülme – çökme aşaması boyunca, MgO içeren $n=3$ reaksiyon kontrollü prosesi gösterir, Y_2O_3 için $n=5$, daha fazla vizkoziteli sıvı sayesinde difüzyon oran kontrollüdür. Y_2O_3 katkısı için dönüşüm I. aşamadan sonra başlar. Çözünme-çökme difüzyonda çok daha hızlıdır. α - β çok az malzeme taşınımıyla oluşur ve böylece çok az yoğunlaşma olur. Diğer yandan MgO ile yeniden düzenlenme aşamasında (α - β dönüşüm çekirdekleşme periyoduna karşılık) kayda değer bir seviyede yoğunluğa ulaşır. II aşamasında düşük vizkoziteli sıvı sayesinde nispeten daha hızlı malzeme taşınımı küçülmeye eşlik eden dönüşüm sağlar.

Yoğunlaşma prosesinin önemli bir özelliği oksit nitrür sıvısının oluşumudur. Küçük miktarda nitrür, başlangıç α silisyum nitrür tozu üzerindeki mevcut silikayla katkı malzemesinin reaksiyonu sebebiyle oluşan oksit nitrür sıvısını yoğunlama prosesinin önemli bir özelliğidir. Partiküllerin yeniden düzenlenmesine imkân sağlayan oksit nitrür sıvı oluşuktan sonra α β faz dönüşümü için bir taşıma aracıdır. Sinterleme sırasındaki mikro yapının şematik gösterimi Şekil 3.15'de verilmiştir.



Şekil 3.15. Sinterleme aşamalarının şematik gösterimi Pomeroy (1989)

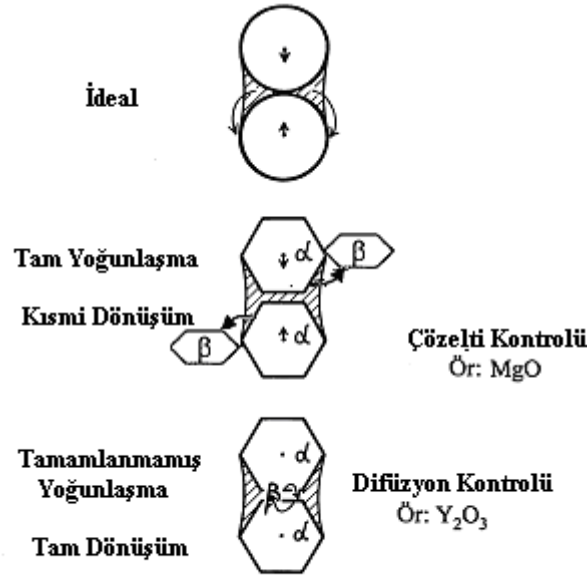
Sıvı faz sinterlemeden veya soğumadan sonra yoğun Si₃N₄ mikro yapısı temelde β-Si₃N₄'den oluşur ve sıvı amorf veya kristal ikincil fazlar olarak katılaşır. Ya üçlü birleşim noktalarında veya ya da ince tabaka formunda tane sınırlarında Şekil 3.16'da görüldüğü gibi yerleşir.



Şekil 3.16. Sıvı fazla sinterlenmiş Si₃N₄ seramiklerinin tipik mikro yapısı [a] şematik, b) SEM mikrofotografı] 1) Si₃N₄ matris taneleri; 2) kristal ikinci faz 3) üçlü birleşim noktalarında ve tane sınırlarında kalıntı amorf faz Bocanegra-Bernala (2009)

Şekil 3.17'de sıvı faz sinterleme prosesini şematik olarak göstermektedir. Her iki katkı için α fazının oksinitrür sıvı içerisinde çözünmesi tercihli olarak partiküller arasındaki temas alanında oluşur. MgO ile hızlı malzeme taşınımı serbest yüzeylerde

β 'nın çökmesine imkan sağlar. Hacimsel küçülme ile birlikte partiküllerin merkezleri arasındaki mesafe azalır. Y_2O_3 ile, difüzyon yavaştır ve önemli malzeme taşınımı olmadan temas alanlarında kayda değer β çökmesi oluşur. Bu yüzden, çok yoğunlaşma olmadan dönüşüm gerçekleşir.



Kingery Modeli

Şekil 3.17. Kingery Modelinin şematik gösterimi Kingery (1959)

Brook ve Ark. (1977) MgO'le silisyum nitrürün sıcak preslenmesinde, yeniden düzenlenme çökme- difüzyon- yeniden çökme aşamaları gözlenmiştir. Sıcak presleme de basınç altında, yoğunlaşmanın temel parçası olan yeniden düzenlenme prosesi hızlı bir şekilde, α - Si_3N_4 'ün çözünmesiyle oluşur. Tane sınırı fazının sayesinde malzeme difüzyonu gerilim gradyantını azaltır. Daha sonra oran kontrollü bir adım olan difüzyonla, gerilimsiz noktalarla β - Si_3N_4 'ün çökmesi gerçekleşir.

$$\frac{dp}{dt} = \frac{47\Omega WDP_A}{k T G^3} \quad (3.10)$$

Ω = yavaş difüze boşlukların her bir atomla taşınan hacim

W = sınır kalınlığı

D = difüzyon katsayısı

P_A = uygulanan basınç

G = tane büyüklüğü

“W” ikinci faz miktarıyla alakalıdır.

Dönüşümün yoğunlaşmayla birlikte olmasına rağmen, Broak ve Ark. hem yoğunlaşmanın hem de dönüşümün aktivasyon enerjisi benzer olmasına $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümünü yoğunlaşma ile sağlayan bir faktör olarak görmemişlerdir. MgSiO_3 - SiO_2 sisteminde aktivasyon entalpileri aşağıdaki gibi bulunmuştur.

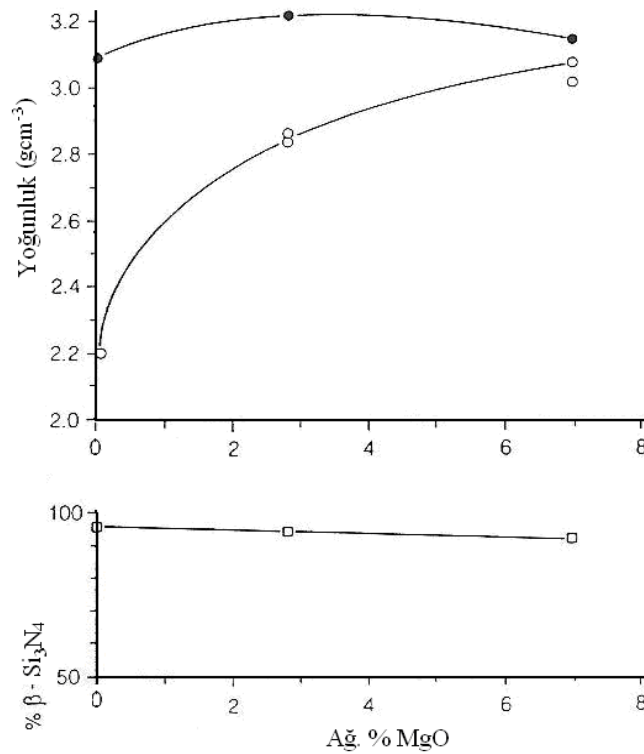
Yoğunlaşma	$\Delta H = -450 \text{ kJ mol}^{-1}$	1550°C altı
Dönüşüm	$\Delta H = -500 \text{ kJ mol}^{-1}$	1550°C altı
Yoğunlaşma	$\Delta H = -695 \text{ kJ mol}^{-1}$	1550°C üzeri
Dönüşüm	$\Delta H = -690 \text{ kJ mol}^{-1}$	1550°C üzeri

Hampshire ve Jack (1981b) tarafından yapılan basınçsız sinterleme çalışmasında $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü için aktivasyon enerjileri MgO ve Y_2O_3 ilaveleri için aynı bulundu ve Si-N bağ ayrışma enerjisi $43\text{S} \pm 38 \text{ kJ mol}^{-1}$ benzerdir. Magnezyum silisyum oksit nitrür sıvısının düşük sıcaklıklarda oluşumuyla (1515°C Lange (1978), 1390°C Hampshire (1981b) ilgili genel bir konsensüs olması sebebiyle daha basitleştirilmiş sıvı silikat oluşum konsepti vardır.

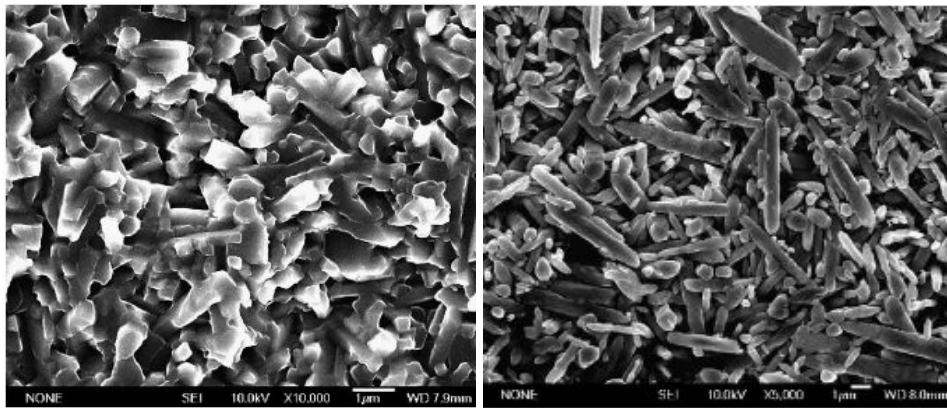
Soğuttuktan sonra sıvı faz genellikle bir cam gibi katılaşır ve bu X-Işını kırınımında bir daire olarak görülür. Her hangi bir amorf fazın mevcudiyeti yüksek sıcaklıklarda yumuşayacağından bu vizkoz tane sınırı fazı yüksek sıcaklıklarda mekanik özelliklerin kötüleşmesine sebep olabilmektedir. Sürünme direncinin azalması olarak çok kolay görülebilir ve bu aynı zamanda oksidasyon direnci üzerine kötü bir etkiye sahiptir.

Giachello ve arkadaşları (1980) sinterleme katkısı olarak itriya ve magnezyum oksit kombinasyonu kullanarak malzeme geliştirmişlerdir. Tane sınırları amorf fazı $\text{Mg}_5\text{Y}_6\text{Si}_5\text{O}_{24}$, oluşturarak kristallendirilebilir ve nihai malzemenin yüksek sıcaklık mukavemeti (1000°C'deki) gelişir. Şekil 3.18'de 1650°C'de 30dk sinterleme şartlarında silisyum nitrürün yoğunlaşması üzerine %7 Y_2O_3 ilavesiyle birlikte MgO ilavelerinin etkisini göstermektedir. MgO 'le birlikte $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümünde neredeyse bir artış olmazken yoğunlaşmada önemli bir artış olmuştur. Kristallendirilebilir ikincil faz gerekliliğine ek olarak, β - Si_3N_4 tanelerinin morfolojileri yüksek sıcaklık mukavemetinin belirlenmesinde önemlidir. Fiberimsi tane morfolojisine sahip β

partikülleri daha iyi mukavemetler ve gelişmiş kırılma tokluğu değerleri verir. Lange (1978) tanelerin aspekt oranını (boy/çap) $R=1+\alpha/\beta$ ilişkisine göre başlangıç α/β oranıyla ilgili olduğunu ortaya koymuştur. Hampshire ve Pomeroy (1985) yapmış olduğu çalışmalar, silisyum nitrürün MgO-Y₂O₃ karışımıyla sinterlenmesinde tanelerin aspekt oranlarının sinterleme süresine ve kompozisyona bağlı olduğunu göstermiştir. Boylamsal yöndeki prizmatik büyüme, Şekil 3.19'da görüldüğü gibi >6 civarında aspekt oranı verir.



Şekil 3.18. 1650°C 30dk süre sinterlemeyle Si₃N₄ yoğunlaşmasına %7 Y₂O₃ + MgO ilavesinin etkisi



Şekil 3.19. Farklı oksit katkılarıyla (MgO+Al₂O₃) sinterlenmiş Si₃N₄ seramiklerinin a) kırık yüzey b) dağlanmış yüzey SEM resmi Liu (2005)

Oda sıcaklığında sıcak preslenmiş silisyum nitrür için tipik ortalama kırılma mukavemeti değerleri MgO ilavesiyle 600 MPa, Y₂O₃ ilavesiyle 800MPa'dır. Buradaki temel fark, mikro yapıdaki β tanelerinin morfolojisidir. MgO'li katkı sisteminde sıcak presleme sırasındaki oluşan sıvı faz kolay yoğunlaşmaya imkân sağlar. Fakat eş eksenli tane morfolojisi elde edilir. Bununla birlikte, Y₂O₃ katkısıyla oluşan sıvı β tanelerinin c ekseninde büyümesiyle sonuçlanan daha yüksek viskoziteye sahiptir. Bu yüzden, daha yüksek kırılma tokluğu ve daha yüksek mukavemet veren daha yüksek aspekt oranına sahiptir.

Her hangi partikül malzemesi için oda sıcaklığı mekanik mukavemeti ve kırılma tokluğu ilk olarak β silisyum nitrür tanelerinin aspekt oranına ve ikinci olarak genel tane büyüklüğüne bağlıdır. Sinterlenmiş silisyum nitrürler için sinterleme katkı maddelerinin tipi miktarını değiştirerek tane sınırı fazının tipi ve kompozisyonu değişimini içeren prosesin optimizasyonu sonucunda daha yüksek mukavemet değerleri elde edilebilir. Karışık oksit katkıları, c ekseni yönünde tercihli β tanelerinin büyümesini ve aynı zamanda tane çapını belirleyen sıvı fazın viskozitesi ve hacmi gibi sinterleme sıvısının özelliklerini kontrol etmeye imkân sağlar Hampshire (1981b).

3.4.3. Silisyum nitrürün ve SiAlON'un yoğunlaştırılmasında sinterlemeye yardımcı katkılarının rolü

3.4.3.1. MgO Etkisi

Magnezyum oksit ile sıvı faz 1390°C'de oluşmaktadır. Bu metal oksit ilaveleriyle silisyum nitrür yüzeyindeki %4'lük silikanın ilk sıvı oluşum sıcaklığı, fark edilebilir şekilde ilgili benzer metal oksit - silika sistemindeki en düşük solidüs sıcaklığından daha düşüktür. Nitrojen bir ilave bileşen gibi ötektik sıcaklığını düşürür. Sinterleme sırasındaki küçülme ise genellikle sıvı oluşum sıcaklığında başlar ve peşi sıra $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü eşlik eder. MgO ile sıcak presleme sırasında tam yoğunlaşma $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü olmadan önce sıvı silikat oluşumu sayesinde başlar. Terwilliger ve Lange (1975) sıvının Si ve N taşınımına imkan sağladığını ileri sürdüler. Fakat $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü olmaksızın yoğunlaşma için gerekli olduğu göz önüne almadılar.

Hampshire ve Jack (1981b) katkı olarak itriya ve magnezya arasındaki farklılıkları vurgulamışlardır. Magnezya ile sıcak presleme sırasında kısmi β dönüşümüyle neredeyse tamamen yoğunlaşma sağlanır. Hâlbuki itriya ile yoğunlaşmada sınırlı yoğunlaşma oluşur. Farklı katkıların davranışı yorum gerektirir. Dönüşüm kinetikleri bu yüzden önemlidir Leng (1984).

3.4.3.2. Y_2O_3 Etkisi

İtriya ile yoğunlaştırılan β -SiAlON'lar yüksek sıcaklık mühendislik uygulamaları için ümit veren nitrojen seramikleridir. β -SiAlONun itriyum ile yoğunlaştırılması halinde iyi yüksek sıcaklık mukavemeti için itriyum kristalin tane sınırı fazı olarak Y-Si-Al-O-N sisteminde bileşikler arasında en uygun faz olarak yerleşir. Bu sistemde de en uygun faz olarak YAG (İtriyum-Alüminyum-Garnet) fazı bulunur. İki fazlı β -SiAlON –YAG malzemesini hazırlanması başlangıç tozunun ve proses şartlarının dikkatlice kontrolünü gerektirir. Bununla birlikte, yinede nihai az miktarda cam veya başka kristalin fazlar kalabilir. Bu işlemi takip eden bir ısıl işlem veya kullanım sırasında cam daha fazla kristalin faz oluşacak şekilde uzaklaşabilir. Fakat bu yüksek sıcaklık özelliklerini kötü etkiler. Cam içeriği başlangıç tozunda daha az silika kullanılarak minimize edilebilir. Fakat o zaman da yoğunlaştırma daha zor olacaktır. β -SiAlON ve YAG arasındaki faz ilişkilerini tamamen gösterebilmek için Janeck Prizması Y-Si-Al-O-N davranış diyagramını kullanmak gereklidir. Bu diyagram bu sistemdeki tüm sıvı alanlarını göstermektedir Spacie (1973), Popper (1983), Hampshire (1981b), Ling (2005).

3.4.3.3. Si_3N_4 ve β -SiAlON Seramiklerin sinterlenmesinde yeni bir katkı olarak florürün oksit nitrür sıvı oluşumuna etkisi

Oksit nitrür camlar silikat sistemlerinde oluşmakta olup 1600°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 arttırırken termal genleşme katsayısını azaltır. Aynı zamanda nitrojen ergime sıcaklığını aşağı çekerken eriyiğin viskozitesini arttırır.

Bu camlarda alüminyumun rolü cam oluşum kompozisyon aralığını genişletici, ergime sıcaklığını düşürücü, nitrojen çözünürlüğünü arttırıcı 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 (2007), Hill (1999).

Silisyum nitrürün sinterlenmesin de 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 β 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), Rabinovitch (1983), Maeda (1998).

Köprülleme yapmayan bir anyon olarak florür, cam şebekesinde köprülleme yapan oksijen anyonuyla yer değiştirerek güçlü bir şebeke bozucu olarak davranır. Florür cam geçiş sıcaklığını viskositesini azaltır, kristalizasyona yardım eder ve faz ayrışma potansiyelini arttırır. Silikat veya alumina silikat camların yapıları üzerine florür ilavesinin etkisi araştırıldığında florürün silisyuma Si-F olarak bağlanabildiğini, alüminyuma Al-F olarak bağlanabildiğini, kalsiyuma Ca-F olarak bağlanabildiğini ve sistem de Mg olduğunda ise Mg-F olarak bağlanabildiğini göstermiştir Hampshire (2008), Stanton (2000).

Florür kayıp olmasından korunmak için alüminyumun florürle bağlanması gerekir. Si-F bağı oluşumunun desteklendiği şartlar altında florür kaybı oluşur. Florürün alüminyuma bağlanması cam eriyiğinden SiF_4 olarak florür kaybını engeller. Si-F yerine Al-F bağına desteklemelidir. Mg:Al oranı 1:2'den daha büyük ve Al:Si oranı 1:1'den daha büyüktür ve Al'un dört bağı koordinasyonda olduğu söylenir. MgF_2 bir oksit olmayıp ve bir silikat şebekeye eklendiğinde, MgF_2 bir şebeke yerleşecek

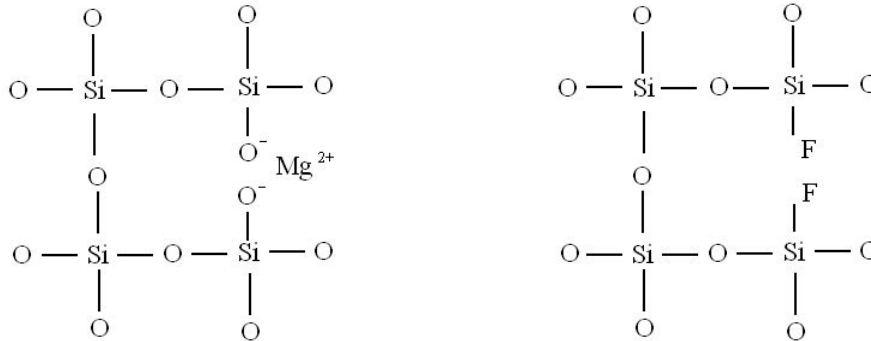
katyon ve iki köprüleme yapmayan florür verir. Bu köprü yapmayan florür, camın ara bağlantı yoğunluğuna düşürür. Böylece F şebeke modifiye edici gibi olarak davranır.

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), Hanefi (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 ($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$)'ın kullanılarak SiAlON'un 1500–1800°C'de sıcak izostatik preste sinterlemesi çalışılmıştır. HIP (sıcak izostatik presleme) 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 amorf 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 viskositesinin azalması şeklinde olacaktır. Ayrıca, çözünürlük, hacim, termal genleşme katsayısı artacaktır. Mg-Si-Al-O-F sistemlerinde MgO katkının silikat yapıdaki rolü Şekil 3.20'de görülmektedir Stanton (2000), Hill (1999). Silikat camlarda florürün yapısal rolü ise Şekil 3.21'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 katyonlara benzer etkilere sahiptir Rabinovitch (1983), Maeda (1998).

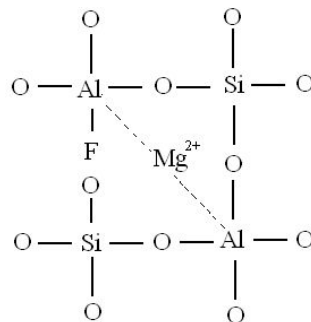


Şekil 3.20. Silikat camlarda şebeke modifiye edici olarak a) Mg'un b) F'nin yapısal rolü

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, F iyonları Si atomlarıyla kombine olur. Bununla birlikte, yüksek oksit içeriğinde ise F daha çok serbest halde bulunma eğilimindedir. Bu yüzden, bu camlarda Si-F bağı bulunmaz. F 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 3.21'de Alümino-silikat camında florürün rolü görülmektedir Wood (1991).



Şekil 3.21. Alümina-silikat camında florürün rolü

3.4.3.4. Oksi nitrür camlar

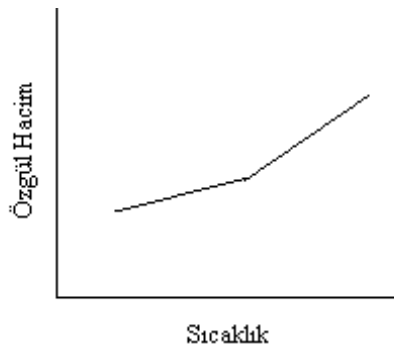
Modern iletişim ekipmanlarında daha hafif, daha sağlam malzeme kullanmak için ve enerji kullanımını azaltmak yapılan mevcut araştırmalarda potansiyel aday olarak daha yüksek elastik modül, daha yüksek sertlik ve kırılma tokluğu gibi mekanik özellikler sebebiyle camlar araştırılmıştır. Oksi nitrür camlar, aslında azot atomlarıyla oksijen atomlarının yer değiştirdiği şebeke sistemleri olan alümina silikat camlar gerekleri yerine getirebilmektedir. Bu camlar, alümina silikat camların şebekesinde azotla 5 oksijen atomunda yaklaşık bir tanesinin yer değiştirmesi olarak bilinir. Elastik modülü, denk olan oksit camlardan %25 daha yüksektir. Sertlik, viskozite, cam geçiş sıcaklığı gibi diğer özellikler azot içeriği arttıkça artar. Oksi nitrür camlar, ilk olarak silisyum nitrür bazlı seramiklerde tane sınırı fazı olarak keşfedilmiştir. Silisyum nitrür seramiklerini yoğunlaştırmak amacıyla itriya, magnezya, veya nadir toprak elementlerinden biri ve alümina gibi katkıları, sıvı faz sinterleme için gereken şartları sağlamak için kullanılır. Seramiklerin yoğunlaşmasını sağlayan Y-Si-Al-O-N sıvı fazı oluşturmak için Y_2O_3 ve Al_2O_3 , silisyum nitrür ve nitrür partiküllerinin yüzeyinde bulunan silikayla reaksiyona girer. Sıvı fazlar taneler arası oksi nitrür cam filmler ve üçlü birleşim noktası olarak soğur. Bununla birlikte, silisyum nitrür seramiklerinde cam fazının hacmi ve bu taneler arası camlarda modifiye edici katyon (Y veya nadir toprak elementleri) içeriği, nihai mekanik özellikleri kontrol eder.

Oksi nitrür cam oluşumu çok sayıda M-Si-O-N, M-Si-Al-O-N ve M-Si-Mg-O-N sisteminde oluşur ve normal ergitme prosesi kullanılarak %30'a kadar azot camda çözünebilir. Yeni bir teknik metal başlangıç malzemesi kullanılarak M-Si-O-N cam sisteminde çok daha fazla azotun çözünmesine imkân sağlamıştır. Azot içeriği arttığında cam şebekesindeki azot bağlarının artması sonucunda elastik modülü, sertlik, viskozite, cam geçiş sıcaklığı, yavaş çatlak büyümesi direnci gibi özellikler artar. Azot içeriği arttığında cam geçiş sıcaklığı, elastik modül, viskozite, sertlik, ve yavaş çatlak büyümesi direnci gibi özellikler azalır Hampshire (2008).

3.4.3.5. Mg-Si-Al-O-N-F Camlar

Silikat, aluminosilikat ve oksinitrür camlar

Bir cam, kristalin olmayan amorf bir katıdır ve cam geçiş olayını sergiler. Çoğu element, ısıtıldığında ve ergime sıcaklığının üzerinde düşük vizkoziteli sıvılar oluşturur. Bununla birlikte, uçucu maddeler yüksek vizkoziteli sıvılar oluşturma eğilimindedir Zachariassen (1932). Hızlı bir şekilde soğutulduğunda malzeme tüm katı karakteristiklerini sergileyene kadar sıcaklık düşürüldüğünde sıvının vizkozitesi artar. Bu proses kristalizasyonla eşlik edilmezse onun adı vitrifikasyondur. Cam geçiş sıcaklığı, süper soğutulmuş sıvının cama dönüştüğü sıcaklıktır. Şekil 3.22'de sıcaklığın bir fonksiyonu olarak spesifik hacimin gösterimi üzerine etki noktası olarak görülebilmektedir Drew (1981).



Şekil 3.22. Bir camın cam geçiş sıcaklığı (Tg) Drew (1981)

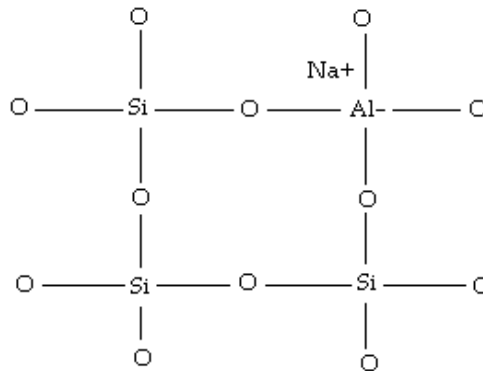
Silikat camlar, SiO_4 tetrahedralarından oluşur ve bunlarda her Si atomu dört oksijen atomuyla koordinelidir. Alüminosilikat camlar, Al_2O_3 içeren silikat camlardır ve oksinitrür camlar azot içeren alüminosilikat camlardır. Azot cam şebekesinde oksijenle yer değiştirir. Bu camlar aynı zamanda diğer elementlere ve yüklerine ve büyüklüklerine bağlı olarak şebeke modifiye edici veya şebeke oluşturucu olarak davranabilen oksitlerle birbirine uyabilir Drew (1981).

Şebeke oluşturucular, modifiye ediciler ve ara oksitler

Şebeke Oluşturucular kendi kendilerine genişlemiş bir cam şebekesi oluşturabilme yeteneğinde olan elementlerdir. Silikat camlarda, şebeke oluşturucular köşelerinde

oksijen atomlarıyla bağı olan SiO_4 tetrahedra temellidir. Şebeke modifiye ediciler Si'dan daha büyük olan küçük yüklere sahip katyonlardır (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} ve Pb^{2+}). Bu modifiye ediciler, köprüsüz oksijen atomları oluşturarak Si-O-Si yapısını kopartırlar. Modifiye edici oksitlerden gelen oksijen atomları tetrahedraların bağlantı noktalarında silika şebekesine girer ve paylaşılmamış elektronlu oksijen atomları üreterek şebekeyi kopartır.

Ara oksitler cam şebekesinde izomorfik olarak bir şebeke oluşturucunun yerini alabilir. Fakat kendisi cam yapamaz. Ara oksitler, özel özellikler elde etmek için silika camlara ilave edilirler. Örneğin alüminasilikat camlar sıradan silika camdan daha yüksek sıcaklıklara dayanabilirler. Camın kompozisyonuna dayanan, ara oksitler bazen aynı zamanda bir şebeke oluşturucu gibi davranarak cam şebekesinde yer alabilirler. Alüminyum oksit (Al_2O_3), $(\text{Al}_4)^{4-}$ tetrahedrası olarak $(\text{SiO}_4)^{4-}$ gruplarıyla yer değiştirerek silika şebekesine girebilir. Bununla birlikte, tetrahedra için gerekli olanın +4 olmasına rağmen Al'un valansı +3 olması sebebiyle, alkali katyonlar elektrik olarak nötr olmak için gerekli elektronları temin ederler. Şekil 3.23'de silikat camındaki Al'u dengeleyen Na^+ yükünün şematik gösterimi verilmiştir.

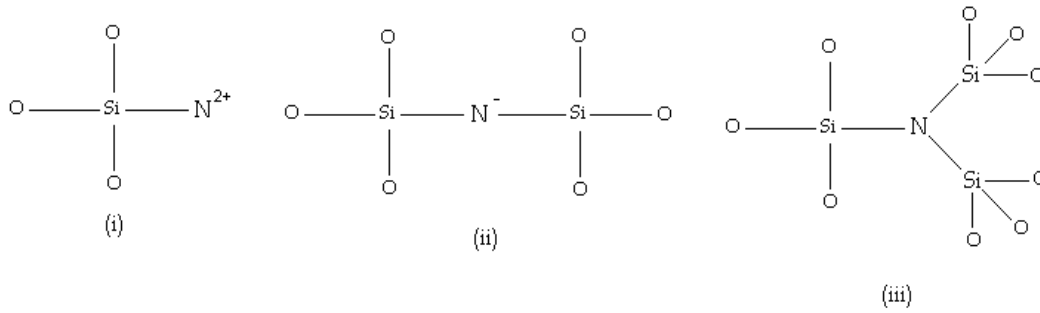


Şekil 3.23. Silikat camındaki Al'u dengeleyen Na^+ yükünün rolü Drew (1981)

Cam şebekesindeki azotun etkisi

Azotun ilavesi, oksit camlarla karşılaştırıldığında cam şebekesinde daha yüksek ara bağlantı yoğunluğuna sebep olur. Oksinitrür camların doğasının daha refrakter

olduğu ve daha yüksek elastik modül, viskozite ve sertlik değerleri görülmektedir. Hampshire tarafından metal olmayan atomların daha yüksek kordinasyonuna sebep olan indirgeme şartlarında SiO_4 tetrahedralarında oksijen azotla yer değiştirdiği öne sürülmektedir Hampshire (2006). Şekil 3.24’de silikat yapılarındaki azotun rolü görülmektedir.



Şekil 3.24. Silikat yapısındaki azotun rolü Hampshire (2006)

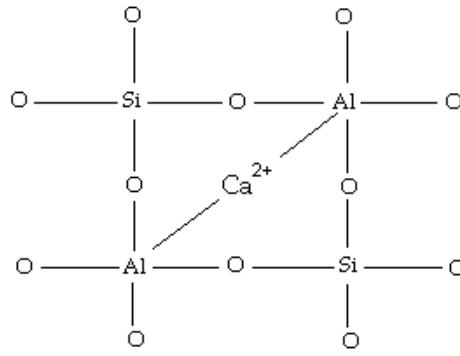
Drew, Hampshire and Jack sabit katyon oranındaki camlar üzerine artmış azot içeriğinin etkisini çalışmalar ve azotun artışıyla cam geçiş sıcaklığında, viskositede, refraktif indekste ve iletkenlikte bir artış olduğunu keşfetmişlerdir Drew (1981).

Cam şebekesinde üzerine alüminyum oksitin etkisi

Alümina (Al_2O_3), ara oksitlere bir örnek olup ve cam şebekesinde izomorfik olarak bir şebeke oluşturucunun yerini alabilmesine rağmen kendi başına cam yapamaz. Şebekesindeki alüminyum cam oluşum kompozisyon aralığını genişletir, ergime sıcaklığını düşürür ve azotun miktarını artırır Hampshire (2003).

Cam şebekesinde üzerine magnezyum oksitin etkisi

Oksinitrür camlarda magnezyum oksit, viskositeyi yeterli miktarda azaltarak silisyum nitrürün ayrışma olmaksızın çözünmesini sağlayacaktır. Şebeke modifiye edicilerin ilavesi, camın hacmi ve termal genleşme katsayısında artışla birlikte ara bağlantıların yoğunluğunu, viskositeyi, ergime sıcaklığını ve cam geçiş sıcaklığını (T_g) düşürür Hanifi (2007), Genson (2007), Hampshire (2007). Şekil 3.25’de silikat yapısındaki iki Al atomunu dengeleyen Ca^{2+} iyonunun rolü görülmektedir.



Şekil 3.25 Silikat yapısındaki iki Al atomunu dengeleyen Ca²⁺ yükü Genson (2007)

Cam şebeke üzerine florürün etkisi

Florür, köprüleme yapmayan bir anyon olması ve cam şebekesinde köprüleme yapan oksijenle yer değiştirmesi sebebiyle güçlü bir şebeke modifiye edici rol oynar. Cam şebekesindeki florür, yalnızca ara bağlantı yoğunluğunu düşürmekle kalmaz aynı zamanda cam geçiş sıcaklığını (T_g) ve refraktif indeksi düşürür. Faz ayrışması ihtimalinde artış vardır ve kristalizasyonu destekler. Bu konu Sıvı Faz Sinterlemesi Bölümünde ayrıntısıyla ele alınmıştır Hampshire (2007).

3.5. Silisyum Nitrür Bazlı Seramiklerin Üretim Yöntemleri

Yüzey enerjisi doğası gereği sıvı fazda daha açıktır. Herkes günlük yaşamlarındaki tecrübelerinden bilir ki iki damlacığı birbiriyle temas haline getirirsek onlar daha büyük bir damla oluşturacaktır. Bu birleşme katı partiküllerde atom hareketleriyle aglomere partiküllerin şekil değişimi için büyük bir enerji bariyerinin aşılma zorunda olması sebebiyle kendiliğinden gerçekleşmez. Bu enerji ısı veya mekanik işleme ile toz kompaktlanmasında basınçlı sinterleme veya sıcak presle karşılanmak zorundadır. Kapsamı genişletmek ve gerçeğe daha yakın hale getirmek amacıyla farklı kimyasal bileşimdeki toz partiküllerinin karışımı ve aynı zaman da sinterlemenin yapıldığı ortam gazları hesaba katılmalı, özellikle de atmosfer ve farklı tozlar arasında kimyasal reaksiyon olup olmadığı dikkate alınmalıdır. Bu bağlamda az miktarda kaçınılmayan ikinci unsur genellikle empürite olarak söz edilebilir. Ama bile bile ilave edilirse bunlar sinterleme veya nitridasyon yardımcı katkıları veya inhibitörlerdir. Diğer yandan eğer toz karışımının arasında veya atmosferle toz

karışımının arasında bir kimyasal reaksiyon varsa o zaman 'reaksiyon sinterlemesi' terimini kullanabiliriz.

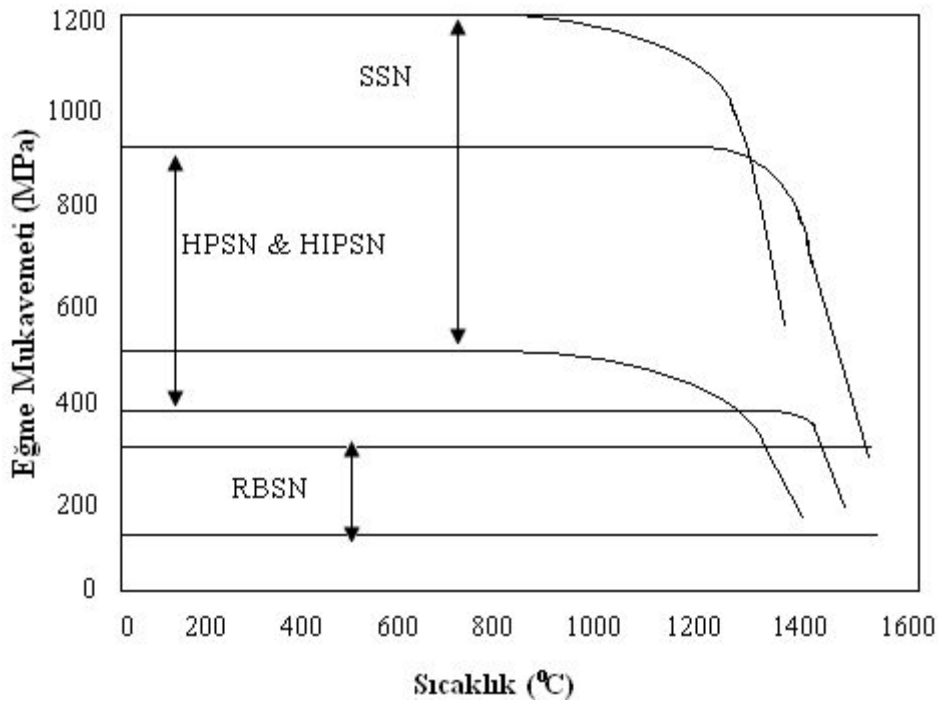
Centerburry'de nitrojen seramikleri üzerine 1976'daki NATO seminerinde tanıtım konferansında bu terimle (reaksiyon sinterlemesi), reaksiyon birleştirmesi terimi karşılaştırılmış ve tartışılmıştır. Çünkü birleştirme farklı malzemelerin birleştirilmesini tanımlamak için kullanışlı bir terimdir. Bunun yanın da mühendislik seramiği alanında çalışan Alman ve Amerikalı araştırmacılar son zamanlarda aşağıda belirtilen kısaltmalar üzerinde anlaşmışlardır Popper (1983), Robert (1999). Farklı sinterleme yöntemleriyle üretilen malzemelerin önemli geliştirilme aşamaları aşağıdaki şekilde sayılabilir;

- Reaksiyon Bağlı Silisyum Nitrür (RBSN)
- Sinterlenmiş Reaksiyon Bağlı Silisyum Nitrür (SRBSN)
- Sıcak Preslenmiş Silisyum Nitrür (HPSN)
- Sıcak İzostatik Preslenmiş Silisyum Nitrür (HIPSAN)
- Basıncısız Sinterlenmiş silisyum nitrür (SSN)
- Son sinterlemeli (Post-sintering) reaksiyon bağlı silisyum nitrür (PSRBSN)
- Gaz Basıncılı Sinterleme (GPS)
- Kıvılcım Plazma Sinterleme (SPS)

3.5.1. Yoğun silisyum nitrür üretim yöntemleri

Silisyum nitrür çok sayıda farklı metotla hazırlanabilir. Fakat her metodun kendine göre avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Bu metotlardan bazıları aşağıda açıklanacaktır. Silisyum nitrür gibi yüksek mukavemet ve yüksek sertliğe sahip malzemelerde, sahip olunan yüksek enerjili kovalent kimyasal bağlar onların özellikleri artırırken üretimlerinde ise dezavantajdır. Silisyum nitrürün kendi yayınımlı oldukça düşük olup ancak silisyum nitrürün ayrışma sıcaklığı olan 1850°C'nin üzerindeki sinterleme sıcaklıklarında yeterli mobiliteye sahip olacaktır. Bu yüzden alternatifler geliştirilmiştir. Bunlar prosese yardımcı basınçlı veya basınçsız uygulamadan sıvı faz sinterlemesi şartlarını oluşturmak için yoğunlaştırıcı ilaveler kullanmaktır. Bu teknik, her tür sinterleme öncesi elde edilen kompaktların

tümü için sıcak izostatik presleme, reaksiyon bağlı silisyum nitrür toz kompaktlarının basınçsız sinterlemesi ve sıcak preslenmesini içermektedir. Si_3N_4 'ün sinterlenmesinde ilk olarak MgO veya Y_2O_3 gibi ilaveler kullanılmıştır. Bu katkılarla yoğunlaştırma işlemi tane sınırlarında ikincil fazların oluşumuyla sonuçlanır. Daha sonraları $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ gibi karışık oksitler ve çeşitli nadir toprak elementleri, tane sınırının doğasını modifiye ederek spesifik mikro yapısını geliştirir. Farklı üretim yöntemleriyle üretilmiş silisyum nitrür seramiklerinin mekanik özellikleri Tablo 3.6'da verilmiştir. Şekil 3.26'da silisyum nitrür seramiklerinin sıcaklığın etkisiyle eğme mukavemetinin değişimini göstermektedir Robert (1999), Bocanegra-Bernala (2009).



Şekil 3.26. Farklı üretim yöntemlerine göre üretilmiş Si_3N_4 seramiklerinde sıcaklığın etkisiyle eğme mukavemetinin değişimi Popper (1983)

Tablo 3.6. Silisyum nitrür seramiklerinin mekanik özellikleri Popper (1983), Robert (1999)

Malzeme Tipi	RBSN	HPSN	SSN	SRBSN	HIPRBSN
Relatif Yoğunluk	70-88	99-100	95-99	93-99	99-100
Elastik Modül (GPa)	120-250	310-330	260-320	280-300	310-330
Poisson oranı	0.20	0.27	0.25	0.23	0.23
Weibull Modülü m	19-40	15-30	10-25	10-20	20-30
Kıç ($\text{MPa m}^{1/2}$)	1.5-2.8	4.2-7.0	5.0-8.5	5.0-5.5	2.0-5.8

3.5.1.1. Reaksiyon bağı silisyum nitrür (RBSN)

RBSN malzemeleri ilk olarak 1950'lerde araştırılmıştır. RBSN, ticari olarak ilk elde edilen seramik formudur ve basit inorganik bir kimyasal reaksiyona dayanır. Silisyum nitrürlenmesi Denklem 3.11'de verilmiştir Pullum (1996):



Bu metot önce metalik silisyum tozlarının izostatik presleme gibi tekniklerle şekillendirilmesi ve sonrada moleküler nitrojende nitrülenmesini kapsamaktadır. Reaksiyonun yavaş olma eğilimi sebebiyle yüksek yüzey alanına sahip silisyum tozunu kullanmak gerekmektedir (ort. $<10\mu$). Silisyum kompaktları moleküler azot atmosferi altında 1100°C de nitrüleme başlar ve silisyumun ergime noktası olan 1420°C 'ye kadar yavaşça artar. Bu reaksiyon kuvvetli ekzoterm (ısı veren) $\Delta H^\circ \sim 733\text{kg mol}^{-1}$ ekzotermli reaksiyondur Robert (1999). RBSN metodun sinterleme sonucunda çok az bir küçülme gösterirken aynı zamanda yapıda büyük miktarda porozite (hacimce %15 – 20) ile kalıntı Si fazının varlığı mevcuttur Pullum (1996).

Nihai ürün genellikle α ve β silisyum nitrür karışımı ve % 15- 30 arası poroziteden oluşmaktadır. Silisyumun gerçek yoğunluğu 2.33g cm^{-3} , silisyum nitrürünki ise 3.187g cm^{-3} tür. Nitrür oluşumu esnasında %21.7 hacimsel genişleme olmuştur. Bu metodun avantajı ise yakın boyut toleranslarını sürdürür ve ürün çok az veya hiç sonraki işleme adımını gerektirir. Bu yüzden RBSN prosesi ekonomik seri üretim için uygundur.

3.5.1.2. Sıcak preslenmiş silisyum nitrür (HPSN)

Ham seramik numunenin grafit kalıpta hem ısı hem de tek eksenli basıncın uygulanmasını ve genellikle indüksiyon ve rezistansla ısıtılmasını içeren silisyum nitrürün sıcak preslenmesi, 15- 30 MPa uygulanan gerilim altında 1–4 saat arasında $1650\text{-}1850^\circ\text{C}$ aralığındaki sıcaklıklarda ısıtılmasıyla yapılır. Normal olarak, numunenin mevcut karbonla reaksiyondan korumak amacıyla kontrollü veya vakum atmosferi gereklidir. Bununla birlikte bu kullanılan malzemenin kompozisyonuna

bağlıdır Das (1982), Gazza (1973). Kalıbın içinde astar olarak bor nitür kullanılır ve silisyum nitürün grafit kalıpla reaksiyonunu engellemek amacıyla pistonlara bor nitür uygulanır. BN tozu sıcak preslenmiş malzemenin kalıptan uzaklaşmasını kolaylaştıran katı yüksek sıcaklık katı yağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Fakat yüzey kaplaması her zaman problemdir. Bu problem grafit kalıba konmadan önce toz karışımının bir metal kalıpta sıkıştırılmasıyla minimize edilebilir Coe (1972a). Coe tarafından sıcak preslemeyle üretilen malzeme (yüksek α faz ve % 1 MgO ilaveli) oda sıcaklığında ortalama 900 MPa eğme mukavemeti göstermiş, 900°C ise mukavemet 800 MPa'a düşmüştür. Bununla birlikte HPSN dezavantajı basit şekillerle (silindirik) sınırlı olmasıdır. Ayrıca bu metotla üretilen parçaya oldukça pahalı olan bir ilave işleme gerekir. Aynı zamanda bor nitür sebebiyle yüzey kirlenmeleri var olabilir. Bu, grafit kalıba koymadan önce toz kompaktını ön presleme için metal kalıp kullanılarak minimize edilebilir Coe (1972b).

3.5.1.3. Sinterlenmiş silisyum nitür (SSN)

Bu metot, pahalı bir ilave işleme prosesine gerek duymayan kompleks şekilli yoğun β -Silisyum Nitür ve β -SiAlON parçaların üretilebildiği daha ucuz bir basınçsız sinterleme yöntemidir. Silisyum nitürün basınçsız sinterlenmesi, β -Silisyum nitür ve β -SiAlON kompozisyonuna göre hazırlanmış kompaktların yaklaşık olarak 1700°C–1800°C arasında 0.1MPa azot atmosferi altında sinterlenmesine içermektedir.

Sıcak preslemedeki gibi katkı malzemeleri sıvı faz yoğunlaşma için gereken şartları sağlar. Fakat basıncın yokluğunda sinterleme için itici güç yüzey enerjisindeki azalmadır. Bu yüzden de yüksek yüzey enerjili tozların kullanılması gereklidir. Tane boyutundaki azalma oksijen içeriğinin artmasına sebep olur. Bu da aynı zamanda oluşan sıvı fazı miktarını ve tüm ikincil faz kompozisyonunu etkileyebilmekle birlikte mukavemetle ilgili problemlere sebep olabilir. Bu problemler sinterleme boyunca toz yataklar kullanılarak çözülebilir Lee (2004).

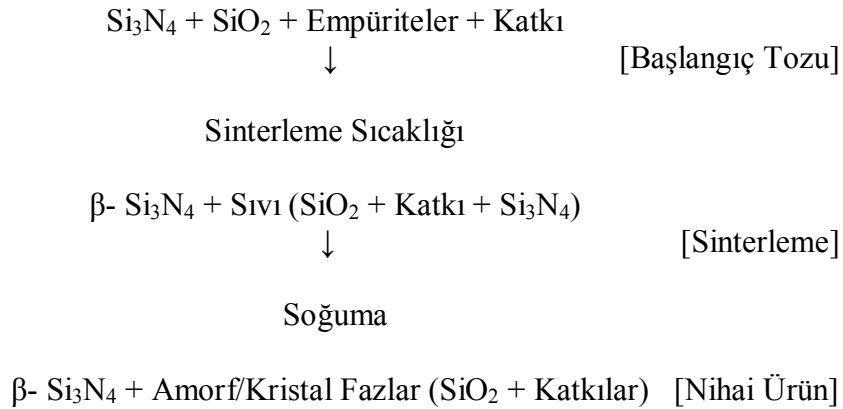
Şekil 3.27'de basınçsız sinterlenmiş (SSN) Si_3N_4 'ün tipik mikro yapı görülmektedir. Basıncın olmaması sebebiyle yüksek sıcaklıklarda Si_3N_4 'ün ayrışması problemdir.

1700°C ve daha yüksek sıcaklıklarda basınçsız sinterleme sırasında Terwilliger ve Lange (1975) yaptığı çalışmalar uzun sinterleme sürelerinde ağırlık kaybının artmasıyla yoğunluğunda azaldığı görülmüştür Terwilliger (1975).



Şekil 3.27. Basınçsız sinterlenmiş (SSN) Si₃N₄'ün tipik mikro yapısı Terwilliger (1975)

Aşağıdaki reaksiyonlarla basınçsız sinterlemede sinterlemeye yardımcı katkıların rolü özetlenmiştir Bocanegra-Bernala (2009).



3.5.1.4. Sinterlenmiş reaksiyon bağlı silisyum nitrür (SRBSN)

Bu yöntem Reaksiyon bağlı silisyum nitrür (RBSN) seramiklerinin yeni bir evrimi olarak kabul edilebilir. RBSN metodunun daha fazla avantajlı yönlerini (ham madde tozların düşük maliyeti, boyutların kolay kontrolü, üretimin düşük maliyeti, nihai malzemenin yüksek sıcaklıklarda iyi termal kararlılığı) kullanmak için önemli

çabalar sarf edilmiştir. Si_3N_4 toz kompaktları düşük ham yoğunluklara sahiptir. (~%45-55 T.Y). Bu yüzden yüksek yoğunluklara sinterleme %45-55 arası bir hacimsel küçülmeyi gerektirir. Sonuç olarak kompleks şekilli parçalar için sinterleme prosesinin kontrolü daha zordur. RBSN teorik yoğunluğun %70-85'i arası bir yoğunluk elde edilebilir. MgO veya Y_2O_3 gibi katkıları nitrürleme ve şekillendirme öncesi silisyum tozuna eklenir. 1800–2000°C'de azot atmosferi altında (0.1-8MPa) ilave bir ısıl işleme ve koruyucu bir toz yatak buharlaşmayı engellemek için kullanılarak %6 lineer küçülmeye %98 teorik yoğunluğa imkan verir. Son zamanlarda gaz basınçlı sinterleme (GPS) kullanılarak son bir sinterleme prosesi uygulanması sonucunda RBSN'nin özelliklerindeki gelişmeler görülmüştür. Bu işlemler sırasında gaz basınçlı sinterleme (GPS) RBSN seramik bünyeden kalıntı Si fazını uzaklaşmasını sağlar Lee (2004).

3.5.1.5. Sıcak izostatik preslenmiş silisyum nitrür (HIPSIN)

Sıcak izostatik presleme, ilk olarak özel alaşımlar, sert metaller ve metal prosesleri için geliştirilmiştir. Seramik parçaların üretimi tekniğinin daha fazla geliştirilmesi, 1700°C üzerindeki sıcaklıklarda HIP yöntemiyle sinterlemeye imkân veren HIP ekipmanlarının da paralel gelişmeler gereklidir. Si_3N_4 parçalar otoklav'a yerleştirilir ve şekillendirilmiş toz kompaktlarının konsolidasyonu için veya ön pişirilmeyle porozitenin uzaklaştırılması için (RBSN, SSN veya SRBSN) basıncın geçiş ortamı olarak azot veya organ kullanılarak yüksek basınca ve yüksek sıcaklığa tabi tutulur. Bu proses, toz kompaktının katılaşmasına ve RBSN'deki gözeneklerde azalmaya sebep olur. Tüm durumlarda yine de sıvı faz sinterleme ilavesine ihtiyaç olmakla birlikte çok daha küçük miktarda yeterlidir. Fakat daha az miktarda katkı kullanılabilmesi sebebiyle, nihai özellikler diğer Si_3N_4 formlarıninkine göre daha üstün olmalıdır. Büyük miktarda RBSN veya toz kompaktının HIP'lenmesi için, açık gözenek ağına basınçlı gazın girmesini engellemek için kapsülleme tekniği kullanılır Larker (1979).

Sıcak izostatik presleme sırasında bir kalıp istenen şekli sağlayabilir. Isı, indüksiyon veya rezistansla doğrudan uygulanabileceği gibi dolaylı olarak konveksiyon veya radyasyonla da uygulanabilir. Toz kompaktlarının veya büyük hacimde açık gözenek

içeren RBSN'nin sıcak izostatik presleme sırasında, açık gözenek ağının içine basınçlı gazın girmesini engellemek amacıyla bir kapsülleme tekniği kullanılır. Bu teknik bir cam toz tabakasıyla HIPlenmiş olarak kompaktı kaplamayı ve sonra odada gazı alınmış bir parça olması için bir vakumu içerir. Sıcaklık arttırıldığında cam tozu eriyerek bir bariyer oluşturacak ve açık gözenek ağlarına gaz girişini engelleyecektir Larker (1983).

3.5.1.6. Gaz basınçlı sinterleme (GPS)

Bu metot yüksek sıcaklıklarda kararsız olan ve uçucu olan katkıları içeren silisyum nitrürün sinterlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Ayrıca, bu metot kullanılarak fazla azot basıncı uygulanarak silisyum nitrürün ayrışması minimize edilebilir. GPS, öncelikli olarak çeşitli katkıları içeren silisyum nitrür seramikleri üzerine 1700°C-2000°C sıcaklık ve 0.1–70MPa basınç aralığının kullanılmıştır ve tüm sonuçlar oldukça benzerdir Wötting (1988a), Wötting (1988b). Bir proje için kullanılacak sinterleme programına karara verilirken, yüksek basıncın uygulanması kompakt parçanın gözeneklerinde kalan yüksek basınçlı gaz ilk başta yoğunlaşmayı engelleyeceği unutulmamalıdır. Bu yüzden iki aşamalı sinterleme adımı kullanılması önerilir. Bu aşamalardan ilkinde, malzemede kapalı gözenek aşamasına ulaşılan kadar basınç uygulanmaz, daha sonra ise yoğunlaşma oluşumuna imkân sağlamak amacıyla sinterlemenin geri kalanı için yüksek basınç uygulanır. Gaz basınçlı sinterlemeyle ilgili hala bazı problemler olabilir. Örneğin ayrışma ve katkı malzemesi kaybı gözenek oluşumuna sebep olabilir Wötting (1988a), Wötting (1988b).

3.5.1.7. Spark (Kıvılcım) plazma sinterleme (SPS)

Yeni ve 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 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 imkân sağlar Zhang (2004), Omori (2000), Mamedov (2002), Tokita (1993).

Bu yöntem spark plazma sinterleme olarak bilinse de darbeleri 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 sinterlenmesi için kullanılması kararlı bir şekilde artan bir ilgi çekmiştir.

3.5.2. Toz yatak kullanımı (Packing Powder)

Si_3N_4 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 Si_3N_4 bileşiğinin 1750°C üzerinde $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow 3\text{Si} + 2\text{N}_2 \uparrow$ denklemine göre ayrışması ile Si ve N_2 kaybıdır Giachello (1979). Evans ve Ark. (1983) yaptığı çalışmada özellikle 1700°C ve üzerinde eğer yüksek azot gazı basıncı veya toz yatak kullanılmazsa Si_3N_4 'ün şiddetli ayrışma reaksiyonu eğiliminde olduğu görülmüştür. Yatak tozunun 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 küçülme gerçekleşmiştir Evans (1983). Diğer ağırlık kaybına sebep olan temel uçucu mekanizmalar ise Mg ve SiO 'dur. Mg'un kaybı ise hem MgO'nun Mg ve O şeklinde ayrışması hem de 3.12 ve 3.12 Denklemlerindeki dönüşüm şeklinde olmaktadır (Demir, 2005).



Buda numunede sıvı fazın oluşmasının ardından sıvı içerisinde tek katkılı sistem için $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 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 buharlaşma 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.

Sinterleme sırasında ‘toz yatakları’ olarak adlandırılan BN ve kendi kompozisyonuna benzer tozlarla ham numunenin parçanın etrafının sarılmasıyla buharlaşmanın azaltılmasının başarılabilirdiği kanıtlanmıştır Wötting (1983). Böylece silisyum nitrür toz kompozisyonuna bitişik hızlı bir şekilde gaz dengesi oluşur. Böylece de buharlaşma minimize olur. Bununla birlikte toz yatak kompozisyonu nasıl olmalı ve hangi özellikleri sergilemesi gerekmekte olduğu gibi hususlar da önemli olup, bu çalışmada optimum toz yatak kompozisyonu belirlenmiştir. 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 buharlaşma eğilimi olan maddelerin uzaklaşmasını ve fırın atmosferinden kaynaklanan serbest C gibi maddelerinde numuneye ulaşmasını sınırlandıran bir mekanizma oluşacaktır.

Si_3N_4 bazlı 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 (2007b), Demir (2005), Lee (2002). Toz paketlemesi difüzyon için fiziksel bir bariyer olarak davranır. Toz yatağın kullanılması sebebiyle hacimsel küçülme 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 Winn (1999), Giachello (1979).

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 (2007a). Toz yatak kullanımının diğer amacı da numunenin etrafını saran kısmi sinterlenmiş toz yatak kullanılarak artan iç basınç sayesinde Si_3N_4 'ün ayrışmasını sınırlandırmaktır ($Si_3N_4 \rightarrow 3Si + 2N_2 \uparrow$) Giachello (1979). Toz yatak kompozisyonunu belirleme çalışmalarında BN toz yatak sistemi BN tozunun sinterleme sıcaklığının çok yüksek ($2973^\circ C$) (http://en.wikipedia.org/wiki/Boron_nitride) olması sebebiyle sadece serbest karbonun numuneye ulaşmasını engelleyici/azaltıcı bir etki yapmakta olup kapalı bir sistem sağladığı görülmüştür. Diğer bir yöntemde azot basıncını daha yüksek seviyelere (10MPa) arttırmaktır. Bu konuda Japonya'da yapılan çalışmalarda bu metotla ilgili önemli gelişmeler kaydedilmiştir. %97-99 teorik yoğunluk rutin olarak $>1000MPa$ 'ın üzerinde eğme mukavemetleri başarılmıştır Hampshire (2009).

BÖLÜM 4. SiAlON SERAMİKLERİ VE FAZ SİSTEMLERİ

4.1. SiAlON Sistemleri ve İlgili Sistemlerde Faz İlişkileri

SiAlON, Si, Al, O, N ve sonuna bir metal M elementleri temelli dördü ve beşli oksinitridoalüminasilikat (literatürde genellikle oksinitrür olarak adlandırılır) Si-Al-O-N sisteminde fazların ilk harflerinin birleşimidir. 1971'de Japonya'da Kamigaito ve Oyama tarafından ve 1972'de İngiltere'de Jack ve Wilson tarafından keşfedildi. Si-Al-O-N sisteminde β -SiAlON'un yanı sıra farklı kompozisyonlar için farklı fazlarda mevcuttur. Fakat mühendislik anlamda en çok ilgi çeken β -SiAlON seramikleri olmuştur Robert (1999).

SiAlON üretimi için geleneksel seramik üretiminde uzun zamanlardan beri kullanılan tekniklerden biri olan sinterlenmekte olan malzemenin bir parçasının sıvı olduğu toz kompaktının basit şekilde ısıtılmasıyla oluşan sıvı hal içerisinde sinterleme sistemi kullanılmıştır. Sıvı faz sinterleme (LPS) katı hal sinterlemeyle yoğunlaştırılması zor olan Si_3N_4 gibi yüksek derecede kovalent bağlı seramik sistemlerde çok önemlidir. Şimdiye kadar silisyum nitrür ve β -SiAlON üretiminde yüksek yoğunluklara ulaşmak için çeşitli metal oksitler Falk (2004), Negita (1984) nitrürler (AlN gibi) ve nadir toprak element oksitleri (Y_2O_3 gibi) Falk (1997) kullanılmıştır. Metal oksit sinterleme yardımcılarının kullanılmasındaki önemli şart, Si_3N_4 'ü N_2 ve SiO_2 veya SiO gazı olarak ayrıştırmamalıdır. Bu şartları sağlayan metal oksitler MgO, Al_2O_3 , Sc_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , Ce_2O_3 , Li_2O , Y_2O_3 , La_2O_3 , CaO, BeO, HfO_2 , ve SrO'dir (Falk, 2004).

SiAlON malzemelerin ilk geliştirilen grubu olan β -SiAlON'lar β - Si_3N_4 'deki Si'un $3/2$ kadarı Al ile yer değiştirerek oluşur. $0 < z < 4.2$ aralığında β - $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ vermek için valans dengesini sürdürmek için N, O ile eşit konsantrasyonda yük dengesini

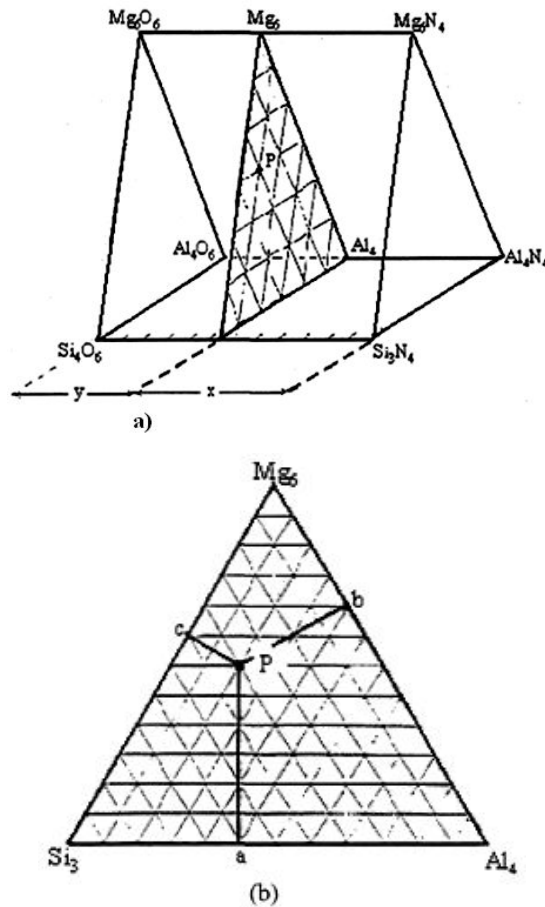
bozmayacak şekilde yer değiştirerek β -SiAlON seramiği oluşur. Bu yüzden, z(Si-N) bağları, z(Al-O) bağları ile yer değiştirir. Bağ uzunlukları arasındaki farklılığın (Si-N için 1.74Å ve Al-O için 1.75 Å) küçük olması sebebiyle aynı zamanda kafes gerinimi de küçük olup yer değişiminin miktarı da geniştir. Başlangıç tozundaki alüminanın varlığı yoğunlaşmayı sağlayan sıvı fazın en düşük oluşum sıcaklığı olan ötektik sıcaklığını 200–300°C kadar düşürmesi sebebiyle monolitik β -SiAlON malzemelerinin basınçsız sinterlemeyle kolayca yoğunlaştırılabilir. Nihai β -SiAlON malzemesi, uzamış β -SiAlON tanelerinin doğal takviyesi yüksek derecede tokluğa sahiptir. Bununla birlikte, 1000 MPa'a kadar iyi mukavemete ve mükemmel termal şok direncine sahiptir Jack (1976).

Kamigaito ve Oyama ve eş zamanlı olarak da Jack ve Wilson birbirinden bağımsız olarak tanımladıkları silisyum nitrür - alüminyum oksit sistemlerinde katı çözümlükleri iki ayrı bileşiğin sıcak preslenmesi sırasında oluşur. Bununla birlikte, bu çözeltiler eğer ham madde olarak SiO_2 ve AlN kullanılırsa da oluşur. Si_3N_4 - Al_2O_3 ve AlN veya SiO_2 , Al_2O_3 ve AlN karışımlarından bu bağlamda bahsedilir. İlk keşfedilen form olan β katı katı çözeltisinin ilk zamanlar $\text{Si}_{6-0.75x}\text{Al}_{0.667x}\text{N}_{8-x}\text{O}_x$ formülünden oluştuğu tespit edilse de sonraki yapılan çalışmalarla β -SiAlON katı çözeltisinin formülü revize edilmiştir. Bu formüle uyan katı çözeltiler Al_2O_3 - Si_3N_4 serilerine uyar. Bununla birlikte sentezleme sırasında ikinci bir faz daima oluşur. Oluşan bu ikinci faz yazara göre ya J fazı, ya X fazı, ya Oyama fazı ya da β fazı olarak adlandırılır. Bu fazın türü ve bileşimi hakkında belirsiz bazı hususlar vardır. Bazı birim hücrelerin boyutları Kamigaito ve Oyama tarafından verilmiştir. Si_3N_4 - Al_2O_3 katı çözeltisi bazlı malzemeler İngiliz literatüründe çok önemli bir yüksek sıcaklık malzemesi SiAlON olarak isimlendirilir. İlk yıllarda yapılan çalışmalarda sıcak presleme yoğunlaştırılabilmiş ve yüksek sıcaklıklarda iyi mekanik özelliklere sahip olduğu karakterize edilmiştir Gugel (1975).

β -SiAlON'ların basınçsız sinterlenmesiyle teorik yoğunluğa yakın değerler başarılabilir. Fakat bunun için MgO, Y_2O_3 veya NdO_3 gibi katkıların kullanılması prizmasıyla beş bileşenli M-Si-Al-O-N sistemleri olarak göstermek daha kolaydır. Prizmanın bazal düzlemi Si-Al-O-N karesidir. Bu alan bu durumda Si_3N_4 - Al_4N_4 - Al_4O_6 - Si_3O_6 sistemini gösterir Robert (1999).

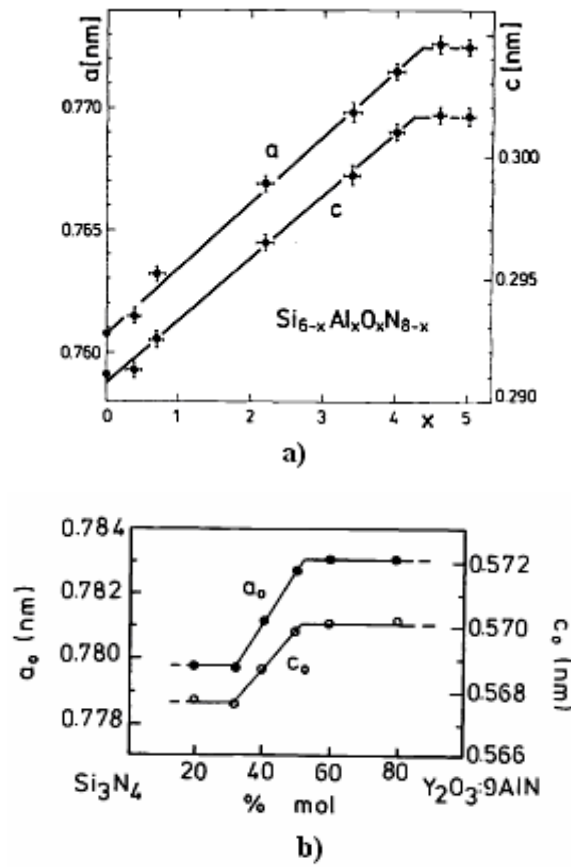
Beşinci bileşenin ilavesi (Nd, Mg gibi) ön yüzeyi nitrürler olan arka üçgensel yüzeyi üçlü oksit sistemi olan bir prizma oluşturur. Tüm bileşenlerin konsantrasyonu, eş değer birimlerle ifade edilir. Yani prizmadaki herhangi bir nokta 12 pozitif ve 12 negatif valans kombinasyonunu gösterir. Şekil 4.1'de gösterildiği gibi, x uzaklığındaki P ön yüzeyden herhangi bir nokta ön yüzeyden x uzaklığındaki herhangi bir P noktası, eş değer birimlerde oksijen konsantrasyonunu gösterir ve y uzaklığı eşdeğer azot konsantrasyonunu gösterir. Örnek bir eş değer azot konsantrasyonu = $y/(x+y) = 3[N]/(2[O]+3[N])$. [O] ve [N] sırasıyla herhangi bir kompozisyondaki oksijen ve azotun atomik konsantrasyonudur Robert (1999).

Prizmanın kenarları $x+y=12$ gibi ölçeklendirilmiştir. Dikey düzlem, her bir bölmenin iki valans birimi olduğu üzere ölçeklendirilir. P noktası bu yüzden valans birimlerindeki $Mg^{6+} Si^{4+} Al^{2+} O^{6.6} N^{5.4}$ kompozisyonuna ve $Mg_{2.0}Si_{1.0}Al_{0.67}O_{3.3}N_{1.8}$ atomik birimlerinde kompozisyona sahiptir Robert (1999).



Şekil 4.1. a) Mg-Si-Al-O-N sisteminin Jänecke prizması gösterimi b) $y/(x+y)$ 'nin eş değer N kompozisyonundaki prizmadaki dikey düzlemde P noktasının gösterilişi Robert (1999)

α - Si_3N_4 yapısında katı çözelti oluşumu Li, Mg, Y ve nadir toprak elementleri gibi kationların yapıya girmesiyle stabilize edilebilir. ve ($x \leq 2$) $\text{Me}_x(\text{Si,Al})_{12}(\text{O,N})_{16}$ ile gösterilir. MeSiAlON sistemleri için β - Si_3N_4 ve α - Si_3N_4 'de katı çözelti oluşumu için sabit $\frac{3}{4}$ kation/anyon oranının düzlemine verir. Eğer metal Y ise kompozisyon $\text{Y}_x\text{Si}_{12-(3x+y)}\text{Al}_{3x+y}\text{O}_y\text{N}_{16y}$ olur. Şekil 4.2a ve b kompozisyon üzerine α ve β SiAlON'un kafes parametrelerinin bağlantısını gösterir Petzow (1987). Şekil 4.2(a)'da β -SiAlON formülündeki x değişkeninin artışıyla kafes parametreleri olan a ve c değerlerindeki artış görülmektedir.

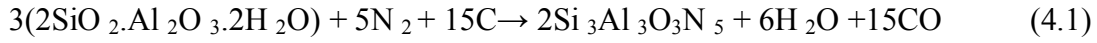


Şekil 4.2. (a) katı çözelti kompozisyonu üzerine β - $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 'nin kafes parametreleri değişimi (b) kompozisyonun bir fonksiyonu olarak itriyumun içeren α - Si_3N_4 katı çözeltinin kafes parametreleri Petzow (1987)

4.2. SiAlON'ların Reaksiyon Yoğunlaşması

β -SiAlON üretmek için az miktarda MgO , Y_2O_3 sinterleme gibi sinterleme ilavesi içeren Si_3N_4 - SiO_2 - AlN - Al_2O_3 karışımı 1400°C 'nin üzerine ısıtılır. Bu sıcaklığa

ulaşınca Si_3N_4 tozlarının yüzeyinde bulunan yüzey silikasıyla katkının reaksiyonuyla bir sıvı faz oluşur (Lee, 1979). Karbo termal indirgeme ve nitrürleme yöntemi de aynı zamanda SiAlON üretimi için kullanılır. Bu yöntem kil, uçan kül veya pirinç kabukları gibi doğal ham maddeler kullanılması ilgi çekici yönler sunar Çalışkan (2005), Liu (2003). Kaolenden SiAlON oluşumu aşağıdaki 4.1 nolu Denkleme göre;



Geleneksel teknolojilerle şekillendirmeden sonra toz 1700°C ve üzerinde reaktif sıvı faz sinterlemesiyle yoğunlaştırılır. Sonraki durumda sinterleme, silisyum nitrürün ayrışmasını engellemek için artmış azot basıncı altında gerçekleştirilir. Sinterleme ilavesi olarak MgO 'in kullanımı amorf tane sınırı fazının oluşumuna sebep olur. Y_2O_3 ilavesi kristalize olabilen $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ fazı oluşumuna sebep olur. Sonraki faz yüksek sıcaklık mekanik özelliklerini geliştirmesi sebebiyle tercih edilir. Yoğunlaşma aynı zamanda tek eksenli sıcak preslemeyle mümkündür. α -SiAlON'un geçici sıvı faz sinterlemesi durumunda M, K veya J fazı gibi fazlar sıklıkla yoğunlaşmadan sonra ikincil faz olarak yapıda bulunur. Oksinitrür camlar ise 1600 - 1750°C 'de azot atmosferi altında uygun toz kompozisyonunun ergitilmesi ve ardından hızlıca soğutulmasıyla elde edilir Lee (1979).

4.3. SiAlON Seramiklerinin Özellikleri

Çubuksu taneli mikro yapı sebebiyle mükemmel β - Si_3N_4 kırılma tokluğuna sahiptir. Bununla birlikte, β - Si_3N_4 , yalnızca yüksek sıcaklıklarda sıvı fazı oluşturan sinterleme ilaveleri kullanılarak yoğunlaştırılabilmesine karşın α -SiAlON'larda ise bu katkıların kısmen de olsa kafes yapısına girmesidir. Böylece ikincil fazın miktarı azalmasıyla yüksek sıcaklık mekanik özelliği gelişir. Üstelik SiAlONlar saf Si_3N_4 'den daha yüksek oksidasyon direncine sahiptir. α -SiAlONlar, β -seramiklerinden daha büyük sertlik göstermesine rağmen, α -SiAlONlar kırılma dayanımları sebebiyle kullanılmazlar. α -SiAlONların diğer problemi daha yumuşak β -SiAlON'lara dönüşümü 1400°C civarında oluşur. $\alpha \leftrightarrow \beta$ geri dönüşümlü geçiş, sıcaklık ve kompozisyona bağlı olup Ca- α -SiAlONlar için çok yavaş, daha büyük iyon çapı olan nadir toprak elementleri

için daha hızlı bir dönüşümdür. Si_3N_4 seramiklerinin dezavantajları α - veya β - SiAlON 'larla veya α ve β karışımıyla ortadan kaldırılabılır Rosenflanz (1999b).

Mekanik özelliklerin temel gelişimi in situ takviyeli mikro yapılı SiAlON 'lar kullanılarak elde edilir. Bu bimodal dağılım mikro yapılar, çatlak köprülemeyi optimize eden ara yüzey amorf fazla birlikte çatlak yansımasını arttırmak için uzamış taneler içerir. Bu malzemelerde $5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ kırılma tokluğu rapor edilmiştir Kim (2000), Shen (2002). γ - SiAlON 'un özellikleri henüz büyük oranda ölçülemedi. γ - Si_3N_4 sertliği α ve β yapılarını geçer ve en sert üçüncü malzeme olarak bilinen shistovite'e yakındır. γ - SiAlON 'in sertliği z değerinin azalmasıyla artar.

Cam SiAlON 'ların mekanik, termal ve optik özellikleri ilgi çekmiş ve çalışmalar yapılmıştır. Azot içeriğinin artışıyla cam şebekesindeki azot bağlantısının artması sebebiyle termal genişleme katsayısının azalırken cam geçiş sıcaklığı, elastik modül, viskozite, sertlik ve yavaş çatlak ilerlemesi direnci artar Kim (2000), Shen (2002).

4.4. β - SiAlON

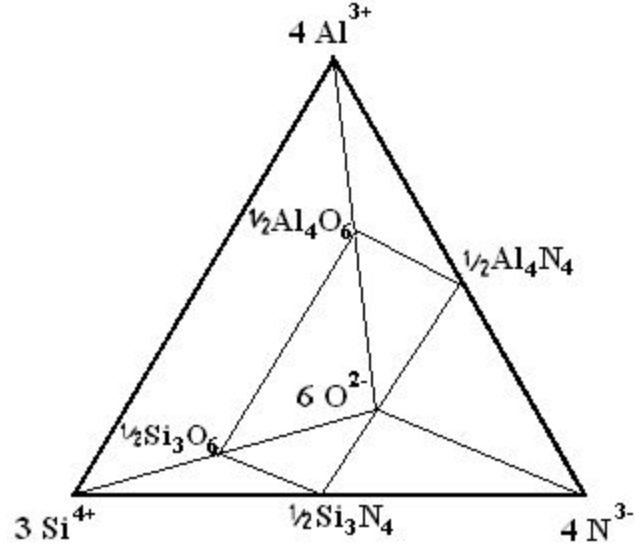
Başlangıç tozu olarak Al_2O_3 ve Si_3N_4 kullanılması durumunda, ikinci faz neredeyse tüm serbest Al_2O_3 ve Si_3N_4 'ler reaksiyona girdikten sonra oluşur ve katı çözeltili reaksiyon bitene kadar onun kafes sabitlerini değiştirir. SiO_2 ve AlN kullanılması durumunda ise ikinci faz katı çözeltilinin yanı sıra zaten reaksiyonun başlangıcında oluşur ve mevcut gözlemlere göre hemen nihai kafes sabitlerine sahip olur. Bu sonuçlara göre diğer reaksiyon mekanizmaları tahmin edilebilir. İlk bahsedilen karışım için $\text{Si}_{6-0.75x}\text{Al}_{0.667x}\text{N}_{8-x}\text{O}_x$ katı çözeltilisi gibi böyle komplike formasyonlar oluşabilir ve aslında oluşmalıdır ki böylece kafes alanları boş kalır. Bununla birlikte, kationların miktarı düzenlenmeden boşlukları korumak için yeterli olması sebebiyle bu olay ikinci durumda farklıdır. Fakat aynı kompozisyondaki son ürün hem nicelik hem nitelik bakımından aynıdır. Bu yüzden katı çözeltili elde etmek için diğer formül önerilir ($\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{N}_{8-x}\text{O}_x$). Teorik olarak katı çözeltili serisinin $\text{Al}_6\text{N}_2\text{O}_6$ bileşiği hariç son bileşeni Al_2O_3 olmayacaktır. Bu formülde tüm kafes boşlukları doldurulur. Elektro nötrlük durumu benzer şekilde kurulur Gugel (1975).

α SiAlON'lar β -SiAlON'lardan çok kısa süre sonra $M_xSi_{12-m-n}Al_m^{+n}O_nN_{16-n}$ genel formülü ile gösterilen M, Mg, Ca, Y, Li ve La, Ce, Pr ve Eu içeren çoğu nadir toprak elementlerinin katyonlarından biridir. x, M katyonunun valansına bölünen m'e eşittir. x parametresinin minimum değeri vardır. α - Si₃N₄ ile α SiAlON arasında bir birine karışmamasını sağlayan 0.3–0.5 gibi bir boşluk vardır ve her birim hücrede sadece iki arayer boşluğu olması sebebiyle x, 2'yi geçemez. α -SiAlON'larda m(Si-N) bağları (1,74Å), çok daha uzun olan Al-N (1,87Å) bağlarıyla yer değiştirir. n (Si-N) bağları da benzer büyüklükte olan Al-O (1,75Å) bağlarıyla yer değiştirir. Si-N ile Al-N'un yer değiştirmesi sebebiyle oluşan daha büyük kafes gerinimleri, β -SiAlON'la karşılaştırıldığında α - SiAlON'daki katı çözünürlük (m değeri) aralığını sınırlandırır. Aynı zamanda n değeri de sınırlanır. Çünkü yüksek n değerleri β -SiAlON oluşumunu destekler Hampshire (1978).

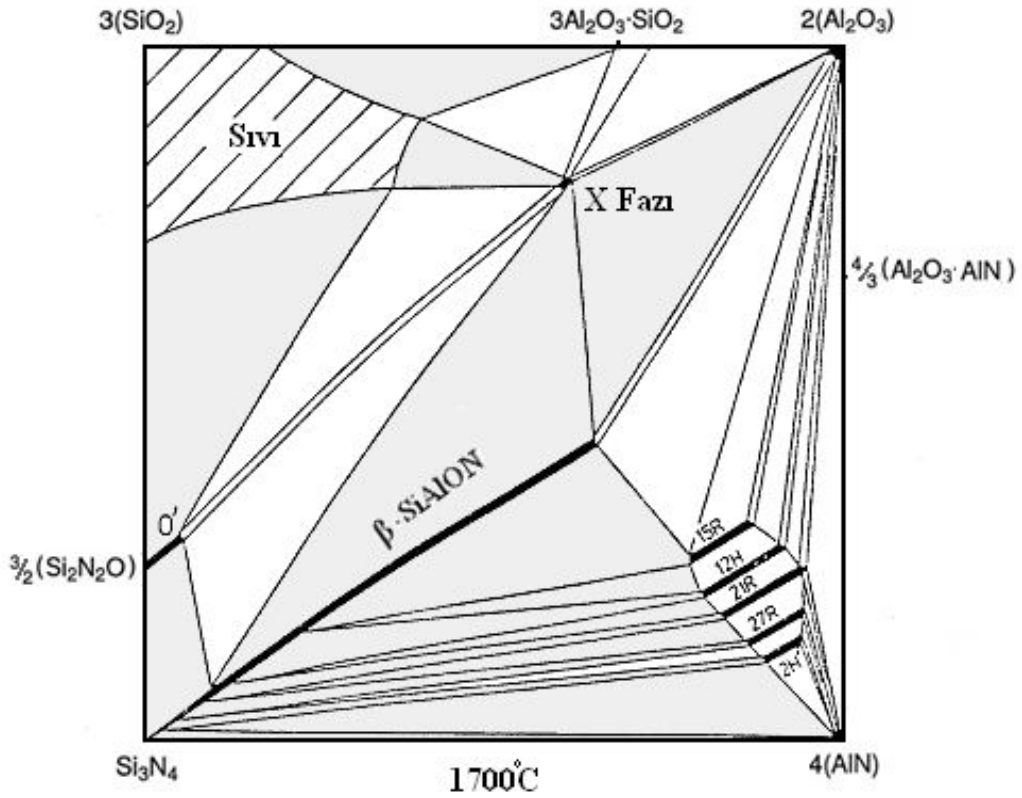
Şekli 4.3'deki Si-Al-O-N sisteminin eşkenar dörtgenle gösterimi görülmektedir. Si-Al-O-N sisteminin düzenli tetra hedron gösteriminde her bir köşe 12 eş değer yük sergiler. Bu gösterimde Si₃N₄-AlN-SiO₂-Al₂O₃ alt sistemi iki boyutlu kare düzlem oluşturur Cao (1991b). Şekil 4.4'deki diyagram Si-Al-O-N davranış diyagramının en çok kullanılan versiyonudur. Bu diyagram da eş değerlerinde ifade edilen konsantrasyonlu ikili salt gösterimi kullanarak 1700°C'de sıvı oluşum olanı ve faz ilişkilerini göstermektedir Jack (1986), Cao (1991b). Si-Al-O-N sisteminin 1800°C'deki sıvı oluşum olanı ve faz ilişkileri ise Şekil 4.5'deki diyagramda gösterilmektedir. Görüleceği üzere sıcaklık artışıyla bazı faz bölgelerinde belirgin değişimler olurken bazı fazların ise benzer kararlılıkta sistemde kaldıkları görülmektedir. β -SiAlON fazına ek olarak, X fazını içeren bu sistemde birçok diğer fazlar gözlemiştir. Jack ve Wilson tarafından 1972'de bulunan X fazına bu ismin verilmesinin sebebi O gibi yapısının bilinmemesidir. Bu fazlar silisyum oksinitrür yapısında Al ve O'nin Si ve N ile kısmi yerleşimiyle oluşur Jack (1983).

Ayrıca bu sistemde β ve AlN arasında sabit M:X oranlı çizgi boyunca homojen aralıkta uzanan altı faz gözlenmiştir. Wurtzit tipi yapı bazlı fazlar, AlN'le ilişkili yeni tür politipoid olarak tamamen karakterize edilmiştir. Sistemdeki bazı yapılar doğrudan anlam kompozisyonuyla ($M_m X_{m+1}$) ilişkili olup Ramsdell sembolleriyle

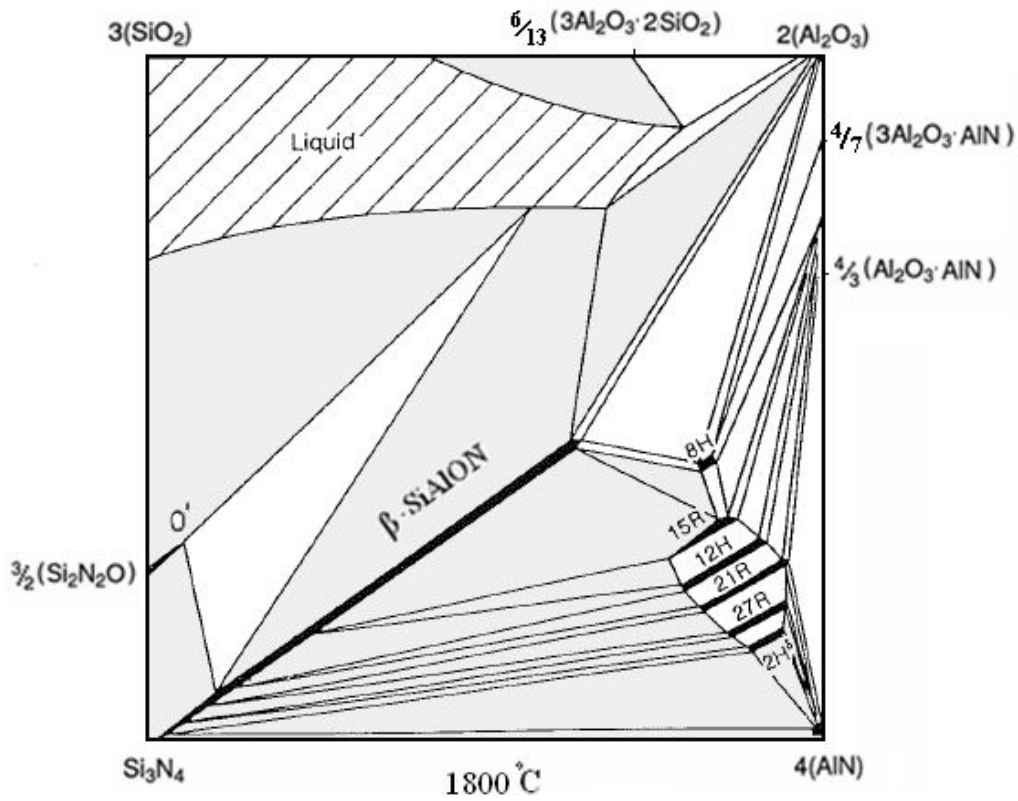
gösterilir. Bunlar 8H, 15R, 12H, 21R, 27R ve 2H δ olup H, hegzonal sistemi, R, rombohedral sistemi ve δ ise düzensizliği ifade eder Gauckler (1975), Jack (1976).



Şekil 4.3. Si-Al-O-N sisteminin eşkenar dörtgenle gösterimi Gauckler (1975), Jack (1976), Cao (1991b)



Şekil 4.4. 1700°C 'de Si₃N₄-SiO₂-AlN-Al₂O₃ faz diyagramı Jack (1976)



Şekil 4.5. 1800°C 'de Si_3N_4 - SiO_2 - AlN - Al_2O_3 faz diyagramı Jack (1986)

Tablo 4.1'de farklı z değerlerindeki β -SiAlON'ların formülleri olası diğer fazlar verilmiştir. 8H, 12H 15R, 21R, SiAlON diyagramındaki politipoidlerdir. α -Fe ve quartz (Qz) muhtemelen öğütme ortamından girmiştir. Tablo 4.2'de ise farklı z değerlerindeki farklı sıcaklıklardaki sinterlenmiş β -SiAlON'ların kafes parametreleri verilmiştir.

Tablo 4.1. Farklı z değerlerindeki β -SiAlON'ların formülleri ve olası diğer fazlar Brauniger (2003)

Formül	z	AlN	α - Al_2O_3	15R	Diğer
$\text{Si}_{5.16}\text{Al}_{0.84}\text{O}_{0.84}\text{N}_{7.16}$	0.84	-	-	1	12H(2), 2H-SiC(2), Qz(2), α -Fe(1)
$\text{Si}_{5.15}\text{Al}_{0.85}\text{O}_{0.85}\text{N}_{7.15}$	0.85	olabilir	-	1	12H(2), Qz(2), α -Fe(2)
$\text{Si}_{4.97}\text{Al}_{1.03}\text{O}_{1.03}\text{N}_{6.97}$	1.03	olabilir	-	-	Si(30), 21R(3), α -Fe(1)
$\text{Si}_{4.36}\text{Al}_{1.64}\text{O}_{1.64}\text{N}_{6.36}$	1.64	2	-	<1	2H-SiC(2), β -SiC(2), α -Fe(1)
$\text{Si}_{2.97}\text{Al}_{3.03}\text{O}_{3.03}\text{N}_{4.97}$	3.03	8	19	4	α -Fe(1)
$\text{Si}_{2.51}\text{Al}_{3.49}\text{O}_{3.49}\text{N}_{4.51}$	3.49	8	5	3	8H(1), 2H-SiC(2)
$\text{Si}_{2.54}\text{Al}_{3.46}\text{O}_{3.46}\text{N}_{4.54}$	3.46	-	21	2	2H-SiC(2)

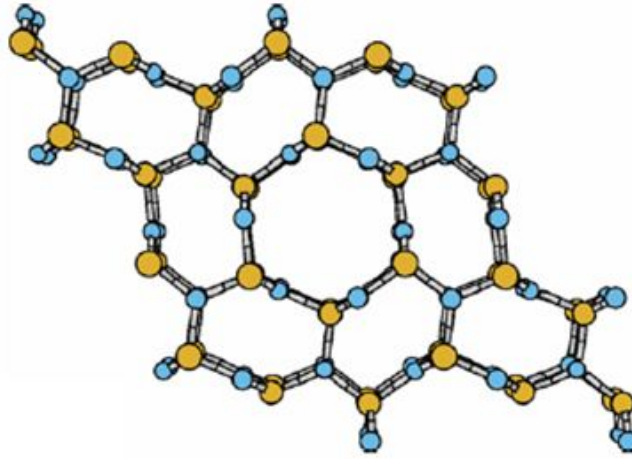
Tablo 4.2. Farklı z değerlerindeki farklı sıcaklıklardaki sinterlenmiş β -SiAlON'ların kafes parametreleri Wisnudel (1994)

Sıcaklık (°C)	z	a(Å)	c(Å)	AlN:Al ₂ O ₃ Yüzde ağırlık
1650	0.55	7.617	2.920	0.093
	1.55	7.645	2.946	0.262
	2.50	7.669	2.967	0.421
	3.40	7.665	2.990	0.571
1750	0.80	7.624	2.926	0.135
	1.85	7.652	2.953	0.312
	2.60	7.673	2.970	0.438
	3.40	7.696	2.990	0.572

O-SiAlON $\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{1+x}\text{N}_{2-x}$ kompozisyonunun katı çözeltisi için kullanılır. Formüldeki $0 < x < 0.3$ arasında değişir Trigg (1988). X fazı, yaklaşık kompozisyonu $\text{Si}_{12}\text{Al}_{18}\text{O}_{39}\text{N}_8$ ve dar bir çözünürlüğe sahip bir bileşiktir Nya (1994). Temel AlN fazı wurtzite yapısına dayanan düzenli polytypoidler serisini diyagramın sağ alt köşesinde bulunur Thompson (1983).

Bu bileşikler, sabit metal/ametal oranlı M_xX_{1+x} (M=Al, Si ve X=N, O) katı çözeltileridir. Bu bileşiklerde $x= 4, 5, 6, 7, 9, 11$ olarak rapor edilmiştir. Bunlar Ramsdell sembolleriyle ifade edilen 8H, 15R, 12H, 21R, 27R, 2H^δ tabakalı yapılarıdır. SiAlON sistemlerinde temel polimorfların yaklaşık kompozisyonları $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ (15R), $\text{SiAl}_5\text{O}_2\text{N}_5$ (12H), $\text{SiAl}_6\text{O}_2\text{N}_6$ (21R), $\text{SiAl}_8\text{O}_2\text{N}_8$ (27R) şeklindedir. β -SiAlON, 1800°C sıcaklık ve 13 GPa basınçta spinel tip (space group $Fd\bar{3}m$) yapılı γ -SiAlON veya c-SiAlON olarak isimlendirilen bir kübik forma dönüşür. Bu malzeme oda sıcaklığında 1220°C'ye kadar kararlıdır Schwarz (2002).

β -Si₃N₄, fenasit (Be₂SiO₄) ile aynı atomik düzen sahiptir. Hardie (1957) ve α - Si₃N₄ bir metal ve ametal atom boşluklarıyla hata yapısı olarak rapor edilmiştir Wild (1972b). β -SiAlON'un kristal yapısı Şekil 4.6'da verilmiştir. Yaklaşık 30'da 1 kadar atom oksijenle yer değiştirir. Bazı azot atomlarının oksijenle yer değiştirildiği daha fazla azot eğer silisyumla eş zamanlı olarak alüminyum yer değiştirirse benzer şekilde daha fazla azot yer değiştirebilir.



Şekil 4.6. β - SiAlON kristal yapısının c eksenine dik gösterilişi (Büyük daireler tetrahedral boşluklardaki Si, küçük daireler ise 3 koordineli boşluklardaki N Benco (2008)

Tüm silikatlarda temel yapı birimi dört negatif yük taşıyan SiO_4 tetra hedronudur. Bunlar halkalar, zincirler, iki boyutlu tabakalar, üç boyutlu oluşturmak için oksijen köşelerini paylaşarak birleşirler. Beş negatif yüklü AlO_4 tetrahedronu, SiO_4 tetra hedronuyla yaklaşık aynı büyüklüktedir ve böylece yapısal değişim olmaksızın SiO_4 ile yer değiştirebilir. İlave katyonların yapıya girmesiyle elektriksel nötrlük sürdürülür. Bu yüzden silisyum nitrürde eğer aynı zamanda Al^{3+} ile Si^{4+} yer değiştirirse, O^{2-} ile N^{3-} yer değişimi mümkün görülür. Yük dengesi diğer metal atomların yapıya girmesiyle mümkün olmaktadır. Kristal veya amorf çeşitli yeni malzemeler, $(\text{Si,Al})(\text{O,N})_4$ tetra hedralarından yapılmış. Aynı şekilde, geniş aralıklara mineral silikatlarda $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ tetra hedralarından oluşur. Si ve N'un Al ve O ile β - Si_3N_4 yapısında yer değiştirmesi, Al_2O_3 ile silisyum nitrürün sıcak preslenmesiyle Jack ve Wilson tarafından bulunmuştur. β - Si_3N_4 'de, 1700°C de ağırlıkça %65 Al_2O_3 'e kadar kafese yerleşebilir ve Al_2O_3 konsantrasyonunun artışıyla kafes parametreleri artar. Bu genişlemiş β - Si_3N_4 yapısı β - SiAlON olarak düşünülmüş ve valans dengelerini sağlayan denklem 4.2 ve 4.3'teki gibi iki kompozisyon olarak tasarlanmıştır Jack (1972).



Jack (1976) yaptığı çalışmalar, eşit molar orandaki $Al_2O_3 + AlN + Si_3N_4$ karışım reaksiyona girdiğinde $Si_3N_4-AlN-Al_2O_3$ 'deki β -faz alanı hem $Si_3N_4-Al_2O_3$ (Denklem 4.2'deki kompozisyon) çizgisinde hem de $Si_3N_4-Al_2O_3N_5$ (Denklem 4.3'deki kompozisyon) ve bu sınırlar arasındaki çizgide görülür. 1972'de Ogamu tarafından yapılan çalışma sonuçlarına bakıldığında da benzerdir. Fakat günümüzde her ikisi de yanlış olarak bilinmektedir. 3M: 4X metal atom oranlı $Si_3N_4-Al_3O_3N$ bağı boyunca olan kompozisyonlar (Denklem 4.3) "z" kompozisyonu gibi, minimum sürünme göstermiştir. Gauckler ve ark.(1975), Jack (1976) ve Lewis ve ark. (1977) tarafından yapılan daha detaylı çalışmalar, $Al_2O_3-AlN-Si_3N_4-SiO_2$ sisteminde, β 'nın yalnızca $Si_3N_4-Al_3O_3N$ boyunca $1750^\circ C$ ' de z değerinde 0'dan yaklaşık 4.2'ye kadar uzandığını göstermiştir Jack (1976), Lewis (1977).

4.4.1. Sinterlenmiş β - SiAlON

β – SiAlON'ların ticari üretimlerinde, silisyum nitrür tozu (yüzey silikasıyla birlikte) ve AlN karışımı itriya gibi sinterleme ilavesiyle birlikte kullanılır ve reaksiyon sinterlemesi yaklaşık $z=1$ 'lik β oluşturur. β -SiAlON kompozisyonlarıyla ilgili karışık oksit ve nitrür tozları, itriya ile aynı şartlarda silisyum ve onun yüzey silikası tarafından oluşturulan sıvı faza göre daha düşük vizkoziteli daha büyük hacimli bir sıvı faz üretir. Sinterleme prosesindeki çözülme-çökme ve kinetikleri Kingery modeli temelinde Hampshire ve Jack (1981) tarafından yorumlanmıştır. Bazı sıvılar geçicidir ve yoğunlaşma tamamlandıktan sonra yapı içerisine girebilir. Bu yüzden kalıntı camın miktarı önemli bir şekilde azalır ve özellikler gelişir Hampshire (1981).

Bu SiAlON seramiklerinin $1350^\circ C$ 'de yapılacak bir son sinterleme işlemi, matriks ve amorf tanesinin fazının reaksiyona girerek hafif bir şekilde modifiye olmuş β kompozisyonu ve kristal İtriyum Alüminyum Garnet (YAG) $Y_3Al_5O_{12}$ vermesine imkân sağlar. Bu malzemeler mükemmel sürünme direncine sahip olup günümüzdeki geliştirilen en güçlü SiAlON seramiklerinden biridir. $1050^\circ C$ ısı işlem farklı ürünlerin kristallenmesine sebep olur. (Y_2SiAlO_5N) ve faz ilişkileri sıcaklıkla değişir. Bazı fazlar ise belirli sıcaklıkların üzerinde yarı kararludur. Bu yüzden $1000-1200^\circ C$ aralığındaki faz ilişkilerini tanımak önemlidir. Toz kompozisyonun ve ısı işlemi

değişimiyle taneler arasındaki kristal veya amorf faz kontrol edilebilir ve böylece özel uygulamalar için mekanik özellikler modifiye edilir Jack (1986).

Sonuç olarak, azot seramiklerinin yoğunlaşması bir oksit nitrid fazının oluşumunu gerektirir. Basıncısız sinterleme ve sıcak presleme sırasında yoğunlaşma kinetikleri Kingery'nin sıvı faz sinterleme modeliyle yorumlanır ve başarılı aşamaların katkıları katkının miktarı ve türüne göre değişir. α - β dönüşüm kinetikleri ve β oluşum kinetikleri önerilen mekanizmayı doğrular Hampshire (1981b).

4.4.2. β - SiAlON seramiklerinin özellikleri

Sinterlenmiş SiAlONlar iki farklı mikro yapısal özelliğe sahiptir. Beta SiAlON seramiklerinin genel özellikleri Tablo 4.3'te verilmiştir.

(1) β - SiAlON taneleri + cam fazı (2) β - SiAlON taneleri + kristalin YAG fazı

1. Tipin mukavemeti HPSN'ye benzer fakat taneler arası camın 1000°C'nin üzerinde yumuşamasıyla düşer.
2. Tip SiAlON'larda ise sahip olduğu mukavemeti yüksek sıcaklıklarda korurlar (500 MPa 1400°C de).

Taneler arası amorf faz içeren silisyum nitrid seramiklerinin karakteristik özelliği cam yumuşama noktasına yaklaşıldığında kırılma tokluğunda geçici bir artışa sebep olmasıdır. Kırılma tokluğundaki yükseliş, plastik deformasyon sayesinde enerji absorpsiyonu sebebiyledir. Bu da çatlak yüzeyi köprüleyen kalıntı camın viskoz akışı sebebiyledir. 2. tipteki kristal YAG fazı içeren SiAlONlarda ise bu mekanizmanın olduğunu kanıtlayan hiçbir kanıt bulunamamıştır ve bu tip seramiklerde her atmosferde 1450°C'nin üzerinde çatlak ilerlemesi hızlıdır. Bununla birlikte bu fenomen daha düşük sıcaklıklarda 1. tip SiAlONların kötüleşmesine sebep olur. Bu aynı zamanda cam içeren sinterlenmiş Si_3N_4 içinde geçerlidir Lewis (1986).

Sürünme davranışı temelde amorf fazlar boyunca tane sınırı kaymasıyla kontrol edilir. Camın hacmine ilaveten viskoziteli önemle göz önünde bulundurulması

gerekmektedir. Y-Si-Al-O-N sistemleri sinterlenmiş silisyum nitrürlerdeki mevcut camlarla karşılaştırılırsa, yüksek cam geçiş sıcaklığı ve yüksek kalıntı cam viskoziteli kısmen düşük liküdü sıcaklıklı bir kombinasyon sunar. Bu yüzden Y-Si-Al-O-N sistemi daha üstün yüksek sıcaklık özellikleri sunar.

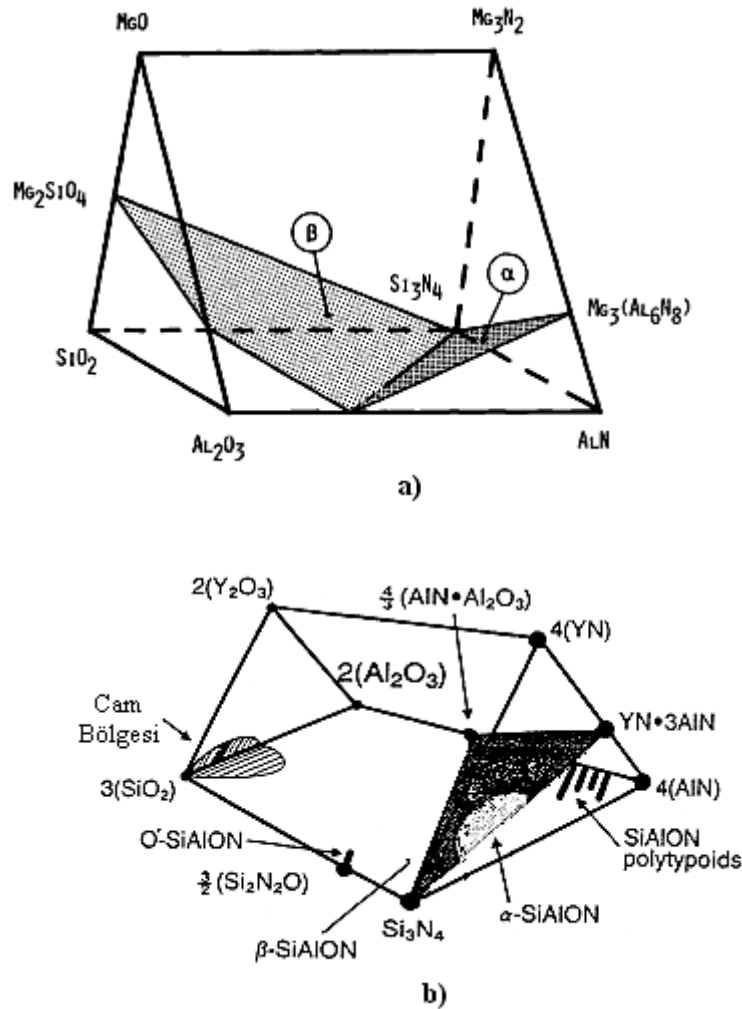
Tablo 4.3. β -SiAlON'un özellikleri Geçkinli (1992)

Üç nokta eğme mukavemeti, (20°C)	945 MPa
Çekme mukavemeti, (20°C)	450 MPa
Basma mukavemeti, (20°C)	3500 MPa
Young modülü, (20°C)	300 GPa
Sertlik (20°C)	1800 HV 0.5
Kırılma tokluğu (K_{Ic})	7.7 MPa m ^{1/2}
Poisson oranı	0.23
Yoğunluk	3.25 gr/cm ³
Termal genişleme katsayısı	3.06x10 ⁻⁶ /°C
Termal iletkenlik (20°C)	22 Wm ⁻¹ K ⁻¹
Elektrik direnci (20°C)	10 ¹⁰
Isıl şok direnci (soğutulmuş suda)	900 °C
Sürtünme katsayısı (SiAlON-SiAlON)	0.04

4.5. α -SiAlON'lar

Jack ve Wilson (1972) α -SiAlON yapısının alümina ile lityum silisyum nitrürle (LiSi₂N₃) reaksiyonuyla elde edilmiştir. Bir örneğin birim hücre boyutları (a: 7.822Å, c: 5.677Å) α -Si₃N₄'üne göre ~%3 daha büyük hücre hacmine sahiptir. Sonraki çalışmalar Jama ve ark. (1975) silisyum nitrür farklı oranlarda (LiAlO₂) lityum alüminit ile reaksiyona girdiğinde Li- α -SiAlON sistemindeki boyutsal değişimleri göstermektedir. Bununla birlikte, β -SiAlON gibi fazlar daima mevcuttur. α -SiAlON'lar, Al₂O₃ ve AlN ilaveleriyle silisyum nitrürlenmesi sırasında Masaki ve ark. tarafından gözlemiştir ve Mg-Si-Al-O-N Jack (1977) sistemlerinde ve Y-Si-Al-O-N sisteminde β -SiAlONlar ikinci fazlar olarak rapor edilmiştir. Alfa silisyum nitrürün Si₁₂N₁₆ birim hücresi temelli saf α -SiAlONlar ilk olarak Hampshire ve ark. tarafından Si₃N₄-AlN-M_xO_y karışımından (M: Li, Ca, Y, Mg gibi) hazırlanmıştır.

α - Si_3N_4 tip yapıları katı çözeltileri (spacegroup $P31c$) Si-Al-O-N sistemlerine bir metal eklenmesiyle elde edilebilir. Olası metaller Li, Mg, Ca, Sr, Y ve nadir toprak elementleridir. En büyük nadir toprak elementleri La, Ce, Pr ve Eu, daha küçük iyonlarla kombinasyon halinde yapıya girebilir. α -SiAlONlar olarak isimlendirilen bunlar $\text{Me}_m\text{Si}_{12-(pm+n)}\text{Al}_{(pm+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ formülüne sahip olup buradaki Me^{p+} metal iyonu simgeler (Hampshire, 1978). m ve n değerleri bağımsız değişkenler olması sebebiyle α -tipi yapı iki boyutsal faz alanını kapsar. Y-Si-Al-O-N sistemi için sınır değerler yaklaşık $3.08 \leq m \leq 3.17$ ve $0.13 \leq n \leq 0.31$ olup bununla birlikte, bu değerler sıcaklığa bağlıdır. Jänecke prizması Me-Si-Al-O-N sisteminde faz ilişkilerini gösteren Jänecke prizması/diyagramı fazları göstermenin uygun yoludur (Şekil 4.7). Şekil 2.7a Y katkılı Si-Al-O-N sistem için Şekil 4.7b ise Mg-Si-Al-O-N sistemi için verilmiştir.

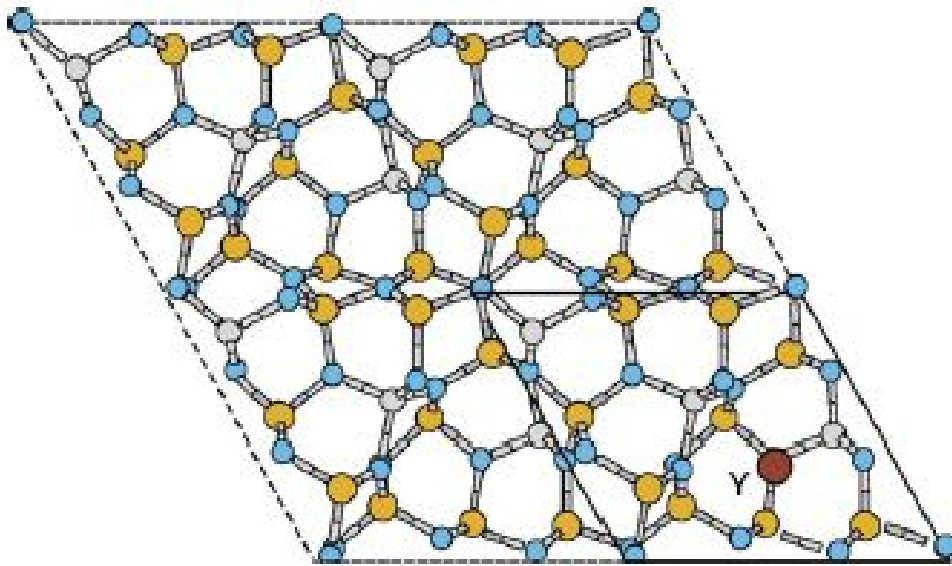


Şekil 4.7. a) α veya β - Si_3N_4 katı çözeltileri oluştuğunda sabit katyon/anyon oranlı iki düzlemlili Mg-Si-Al-O-N sistemi Petzow (1987) b) Y-Si-Al-O-N sisteminin Ekstrom (1992) Jänecke prizmasında gösterimi

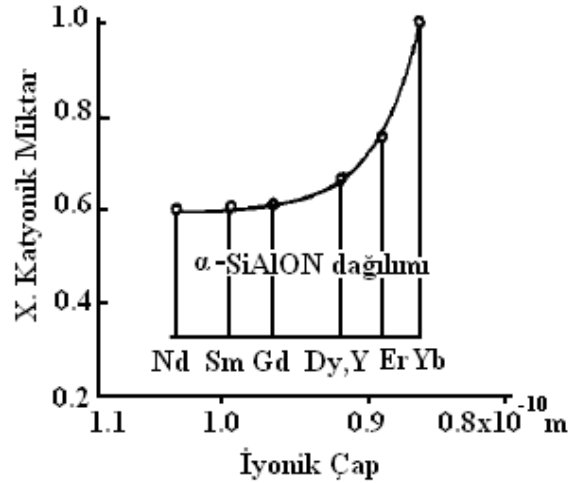
Beş bileşenli sistemde Me-Si-Al-O-N α -SiAlON harici çoğu diğer bileşiklerin oluşumu olasıdır. Bunlar sıklıkla tek harf sembollerle gösterilir: β fazı için Y_2SiAlO_5N ; D-fazı için $YSi_2AlO_4N_2$; $Ln_4Si_{2-x}Al_xO_{7+x}N_{2-x}$, ($0 \leq x \leq 2$) katı çözeltilisi için J fazı ve $Ln= Y$ veya bir lantanit iyon olması durumunda cuspidine tipi yapı; $Ln= Y$ veya bir lantanit iyon olması durumunda ve $LaSi_3N_5$ 'lu izomorf $LnSi_{6-x}Al_{1+x}N_{10-x}O_x$ ($x \approx 1$) katı çözeltiler için JEM fazı; $Ln= Y$ veya bir lantanit iyon olması durumunda wollastonite tipi yapı $Ln_3Si_3O_6N_3$ 'den türetilen katı çözeltili için K fazı; melilite tipi yapı $Ln_2Si_{3-x}Al_xO_{3+x}N_{4-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) kompozisyonun katı çözeltileri için M fazı; bu faz genellikle N-melilite olarak adlandırılır; $La_3Ga_5SiO_{14}$ tipi yapı ve $Ln_3Si_{3-x}Al_{3+x}O_{12+x}N_{2-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) katı çözeltiler için U fazı olarak gösterilir. Kristalin fazların haricinde, beşli sistem aynı zamanda oksinitrür camlar olan bir bölgeyi içerir. Yaklaşık %30 eş değeri kadar azot camda çözünebilir Hampshire (1978).

4.5.1. α -SiAlON'ların yapısı

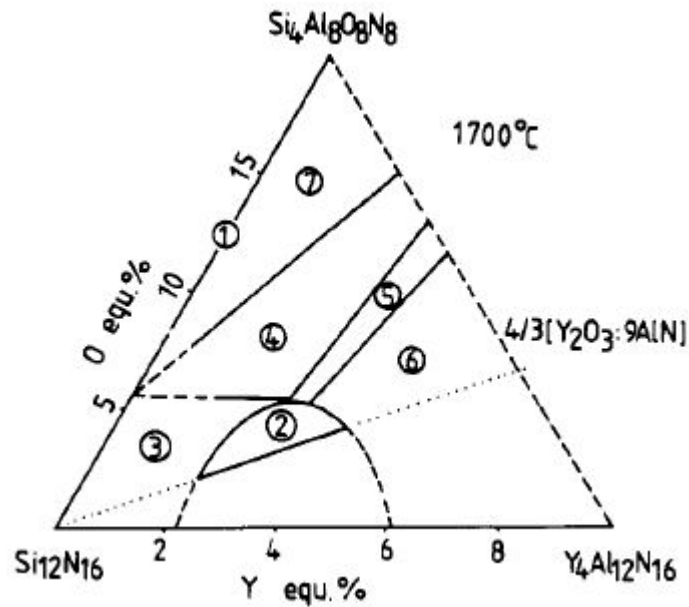
α -SiAlONların yapısı, α - $Si_{12}N_{16}$ birim hücresi temelli olup hegzagonaldır. Şekil 4.8'de görüldüğü gibi α - Si_3N_4 yapısında Si-N tabakalarının dizilimi ABCDABCD sırasını takip eder. 2/3, 1/3, 7/8 ve 1/3, 2/3, 3/8 pozisyonlarında iki ara yer boşluğu vardır. Şekil 4.9'da α -SiAlON sisteminde modifiye edici bazı katyonların çözünürlüğü verilmiştir.



Şekil 4.8. α -SiAlON kristal yapısının c eksenine dik gösterilişi (Büyük daireler tetrahedral boşluklardaki Si, küçük daireler ise 3 koordineli boşluklardaki N, Y α -SiAlON stabilizörü metal katyon) Benco (2008)

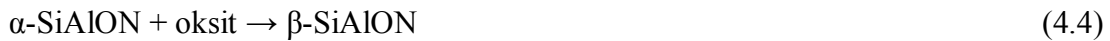


Şekil 4.9. α -SiAlON sisteminde modifiye edici bazı katyonların çözünürlüğü: $Me_x (Si, Al)_{12}(O,N)_{16}$ Cao (1991b)



Şekil 4.10. 1700°C'de $Si_{12}N_{16}-Y_4Al_8N_{12}$ konsantrasyon düzleminde (1) β -SiAlON (2) α -SiAlON (3) $\alpha+\beta$ SiAlON (4) $\alpha+\beta$ SiAlON + 12H (5) α -SiAlON + 12H (6) α -SiAlON + 21R (7) β -SiAlON + 12H Cao, (1991b)

α -SiAlON yapısı yüksek sıcaklıklarda ara yer boşluklarında metal katyonlarını tutarak kararlı halde kalır ve teorikte α - β faz dönüşümü olmaz. Bununla birlikte, denklem 4.4 ve 4.5'teki kimyasal reaksiyonlarla α - β SiAlON'ların arasındaki dönüşümün olması beklenir.



$\alpha \rightarrow \beta$ 'ya dönüşüm Ca- α -SiAlON ve Y- α -SiAlON sistemlerinde görülmektedir. Uygun ayarlanabilecek ikincil fazın varlığı durumunda bu faz dönüşümü kolaylıkla ilerler (Cao, 1991b). α -SiAlON'da alfa silisyum nitrürün kafes yapısında Si^{4+} ile Al^{3+} kısmi yer değişimi, birim hücredeki iki ara yer boşluğuna Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} gibi iyonlar veya diğer nadir toprak iyonlarının girmesiyle yük dengesi sağlayarak gerçekleşir. Al^{3+} ve Si^{4+} yer değişimi ara yer boşluklarına Mg^{2+} veya Li^+ 'nın girmesiyle valans yük dengesi sürdürülür Hampshire (1978). Hampshire ve arkadaşları α -SiAlON yapısındaki ara yer boşluklarına valans yük dengeleyici katyonların mevcut olması sebebiyle α ve α' 'ın X-ışını kırınım piklerinin belirli yansıma şiddetleri arasındaki belirgin fakat küçük farklılıklar olduğunu belirtmişlerdir.

$\text{CaSi}_9\text{Al}_3\text{ON}_{15}$ 'e yakın bir kompozisyon üzerine tam yapı tanımlaması her iki ara yer boşluğunun ortalama 0.5 Ca atomu içerdiğini göstermiştir. Izumi ve ark. (1982) yaptığı Y_2O_3 ile oluşan α -SiAlONun ayrıntılı Reitveld yapı analizi önceki hipotezleri doğrulamıştır ve ara yerlerdeki Y iyonları en yakın 7 tane N veya O komşu atomuna sahiptir. Bağ uzunlukları ise Y-N (veya O) $2,35\text{-}2,68\text{\AA}$ arasındadır. Jack ve Luzmi tarafından Ca'lı α -SiAlON üzerine daha sonra yapılan yapı incelemesi Ca'nın benzer 7 atomla koordine olduğunu ve ortalama Ca-N bağ uzunluğunun $2,53\text{\AA}$ olduğunu ortaya çıkarmıştır. Bu veriler üzerine Hampshire ve ark. (1978) her birim hücre genel formülünü belirlemişlerdir. $\text{M}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ $x \leq 2$ dır. Çünkü her hücrede yalnızca iki adet ara yer boşluğu vardır Izumi (1982), Hampshire (1978).

Formüldeki iki faktör, m ve n, yapısal şebekedeki yer değişim seviyesini göstermektedir (iki ara yere katyonun girmesiyle valans dengeli) m(Si-N) bağları, m(Al-N) bağlarıyla ve n (Si-N) bağları n(Al-O) bağlarıyla yer değiştirir. Redington ve Ark. (1991) α -SiAlONun hücre boyutları ve hem m faktörü hem de modifiye edici katyon, M, arasındaki korelasyonu önermişlerdir. Kompozisyon değişimleri sebebiyle hücre boyutları üzerine iyon çapının nasıl bir dominant etkiye sahip olduğuyula ilgili henüz tam olarak bir açıklama yapılamamıştır Redington (1991). İtriya ile katkılanmış ve Si-N/Al-O yer değiştirerek oluşmuş Y- α -SiAlON numunelerinin n ve m değerlerinin değişimine göre değişimleri Tablo 4.4'de verilmiştir Benco (2008).

Tablo 4.4. Y- α -SiAlON numunelerine giren elementleri oranlarıyla n ve m değerlerinin değişimi Benco (2008)

Y atomları	Al-O çiftleri	m, n	$Y_{m/3}Si_{12-m-n}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$
0	0	0, 0	α -Si ₃ N ₄
1	0	0.75, 0	Y _{0.25} Si _{11.25} Al _{0.75} N _{16.0}
1	1	0.75, 0.25	Y _{0.25} Si _{11.0} Al _{1.0} O _{0.25} N _{15.75}
1	2	0.75, 0.5	Y _{0.25} Si _{10.75} Al _{1.25} O _{0.5} N _{15.5}
2	0	1.5, 0	Y _{0.5} Si _{10.5} Al _{1.5} N _{16.0}
2	1	1.5, 0.25	Y _{0.5} Si _{10.25} Al _{1.75} O _{0.25} N _{15.75}
2	2	1.5, 0.5	Y _{0.5} Si _{10.0} Al _{2.0} O _{0.5} N _{15.5}
2	3	1.5, 0.75	Y _{0.5} Si _{9.75} Al _{2.25} O _{0.75} N _{15.25}
2	4	1.5, 1.0	Y _{0.5} Si _{9.5} Al _{2.5} O _{1.0} N _{15.0}
Y ve Al zengini		1.8, 1.1	Y _{0.6} Si _{9.2} Al _{2.8} O _{1.1} N _{14.9}

Ekström ve ark. α SiAlON seramiğinin sinterlenmesi üzerine yapmış olduğu çalışmalarda α sialonun yapısına giren en büyük nadir toprak elementi katyonu sadece 0,99Å iyonik çaplı Nd³⁺ tür. Bazı yazarlar hafifçe daha büyük olan (1.03Å) tek başına α yapısına giremediğini ancak daha küçük alfaayı stabilize eden katyonlarla (0.89Å'lu Y³⁺ gibi) karışım durumunda girebileceğini iddia etmişlerdir.

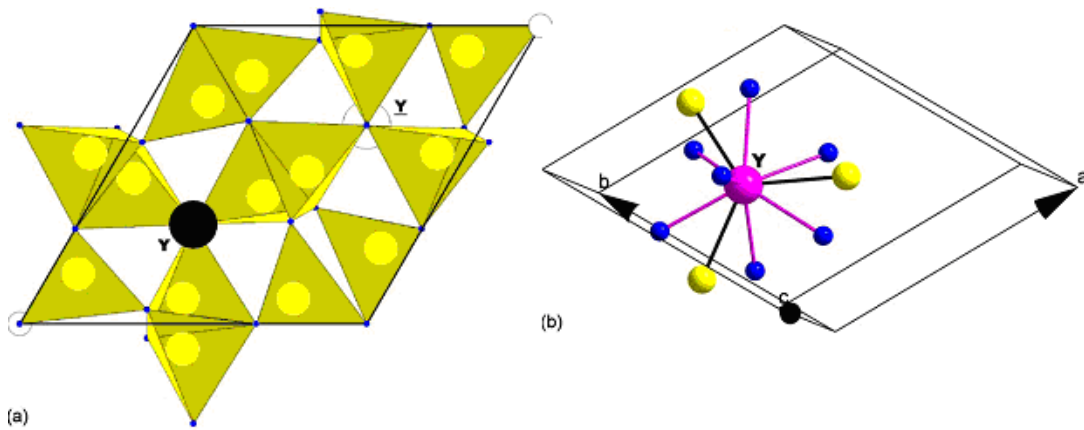
α SiAlON'ların önemli avantajı, sinterleme sırasında oluşan geçiş sıvı fazı matriks tarafından absorblanmasıyla taneler arası fazın miktarı azalır. Diğer avantajı ise nihai ürünün sertliğinin artış göstermesidir. Bununla birlikte, α -sialonun eş eksenli mikro yapıya sahip olması sebebiyle kırılma tokluğu β -SiAlON ve β -Si₃N₄'e göre zayıftır. Bir diğer önemli dezavantajı α - SiAlONların tam yoğunluğa basınçsız sinterlemeyle ulaşamayıp ya sıcak presle ya da sıcak izostatik presle ulaşabilir Ekström (1993).

4.5.2. α -SiAlON'ların seramiklerinin oluşumu

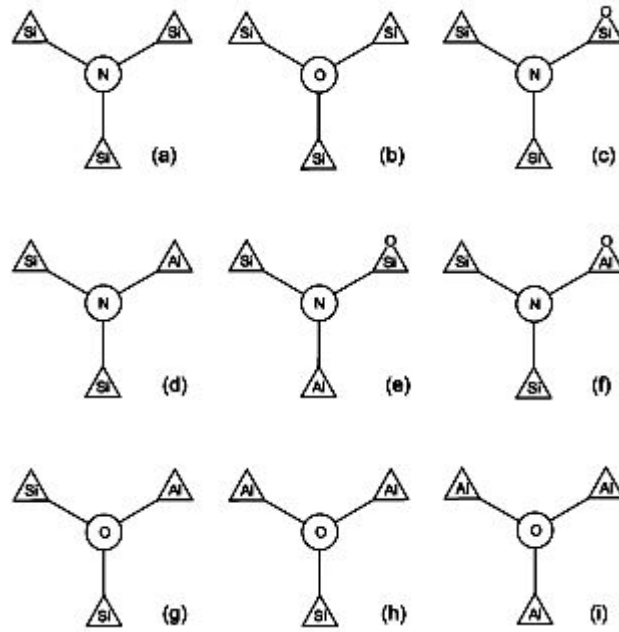
α -SiAlON, silisyum nitrür, alüminyum nitrür ve uygun modifiye edici katyon oksitlerle M (Y₂O₃, CaO gibi) reaksiyonundan türetilir. Karıştırılan tozlar, uygun üretim tekniği kullanılarak ham seramik bünye olarak şekillendirilebilir. Silisyum nitrür ve β -SiAlON'da olduğu gibi, yoğunlaşma sıvı faz sinterlemesiyle oluşur. Slasor ve Thompson (1986) tek faz Y- α - SiAlONların yoğunlaşma zorluklarını

tartışmışlardır. Tüm kompozisyon, azot zengini ve sinterleme için elde edilebilen oksinitrür sıvının miktarı azdır ve yüksek viskoziteye sahiptir. α -SiAlON reaksiyon sırasında oluştuğunda sıvının miktarı α katı çözeltilisinin tam oluşumu teorik olarak oluşuna kadar sıvının miktarı aşamalı olarak azalır. Uygulamada, bazı reaksiyona girmemiş malzemeler veya kalıntı cam sinterlemeden sonra mevcut olacaktır. Cao (1991)'de, Si_3N_4 , AlN ve Y_2O_3 arasındaki reaksiyondan α -SiAlON oluşumu, sıvı fazın kompozisyonu ve niceliğinden bağımsız olarak ilerler ve reaksiyon kontrollü bir prosestir Slasor (1986), Cao (1991b).

Reaksiyon için gereken miktardan daha fazla miktarda oksit ilaveler kullanılarak yoğunlaşmaya yardım eden daha fazla sıvı oluşturulur. Fakat bu durumda, yüksek sıcaklık mekanik davranışı üzerine zararlı etkisi olan kalıntı tane sıvı fazlarının oluşumuyla sonuçlanır. Gaz basınçlı sinterleme tam yoğunluğa oluşmak için kullanılmaktadır. Oksidasyon direnci, kritik bir şekilde taneler arası amorf fazın miktarına bağlıdır. Şekil 4.11 ve 4.12'de Y- α -SiAlON yapısının elementel bazda farklı gösterimleri verilmiştir. Şekil 4.12'de üçgenlerdeki harfler tetrahedral yapıdaki merkez atomu manasına gelir. Büyük daireler, tüm üç tetrahedralarla paylaşılan atomları göstermektedir.



Şekil 4.11. (a) Y- α -SiAlON yapısının c eksenini boyunca polihedral gösterimi (büyük dairelerle gösterilen Y atomlarının pozisyonudur) (b) Y atomlarının etrafını saran atomların uzay dağılımları (koyu küçük toplar N, beyaz büyük toplar Si) Smrcok (2006)

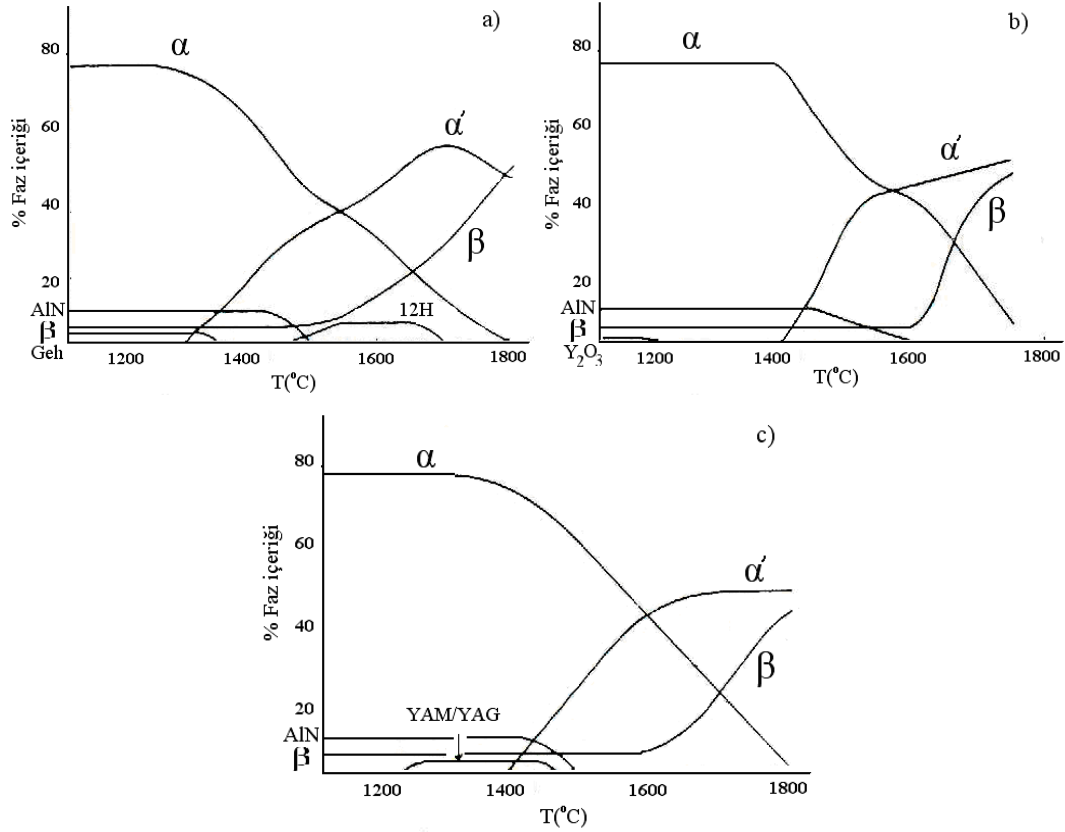


Şekil 4.12. SiAlON yapısının grup modelleriyle sembolik gösterimi Smrcok (2006)

4.5.3. Ca- α – β SiAlON'lar

1200-1300°C'lerde nitrür yüzeylerinde bulunan yüzey oksitleri (SiO_2 ve Al_2O_3) ve ilave alümina ve katkı ilavesiyle gehlenit fazı oluşur. ($\text{Ca}_2\text{SiAl}_2\text{O}_7$) (Şekil 4.13a) Bu sıcaklıklarda başlangıç nitrürleri karardır ve reaksiyonda yer almaz. 1350°C ulaşılnca gehlenite ürün oluşumu durur. Bu sıcaklık başlangıç kompozisyonundaki oksit bileşenlerin ergime noktasıyla uyuşur. Eş zamanlı olarak kalsiyum sıvısında α Si_3N_4 çözünmesiyle yüksek hücre boyutuna sahip α SiAlON oluşmaya başlar ($a=7.834 \text{ \AA}$, $c=5.715 \text{ \AA}$). Yoğunlaşmanın başlangıcıyla aynı zamana rastlar. 1450–1500°C'lere kadar daha büyük oranda α SiAlON oluşumu devam eder. Bu aşamada 4 birbirine bağlı reaksiyonlar oluşur. Bu sıcaklıklarda Al:Si ve N:O oranlarının artmasıyla AlN sıvı içerisinde çözünür ve 12H politypoid fazının çökmesini takip eder. Bu reaksiyonlar α - β dengesinde bir dengesizlik ortaya çıkarmakla birlikte önceki oluşların çözünmesi ve $z=0.7$ β -SiAlON çökmesiyle sonuçlanır. Aynı zamanda değişen sıvı kompozisyonundan çözünme çökmeyle yeni daha düşük kafes boyutuna sahip α ($a=7.801 \text{ \AA}$, $c=5.677 \text{ \AA}$) oluşur. 1500°C'ye kadar kompozisyonel bir dengeye ulaşılr. Fakat yalnızca kalan reaktantlar bitip tükenene kadar her fazın ilgili oranında değişim olur Walls (1985).

Hücre boyutlarındaki değişim, farklı sıcaklardaki farklı sıvı bağ çizgileri sebebiyle olabilir. 12 H ise geçiş fazıdır ve 1700°C'de kaybolur Walls (1985).



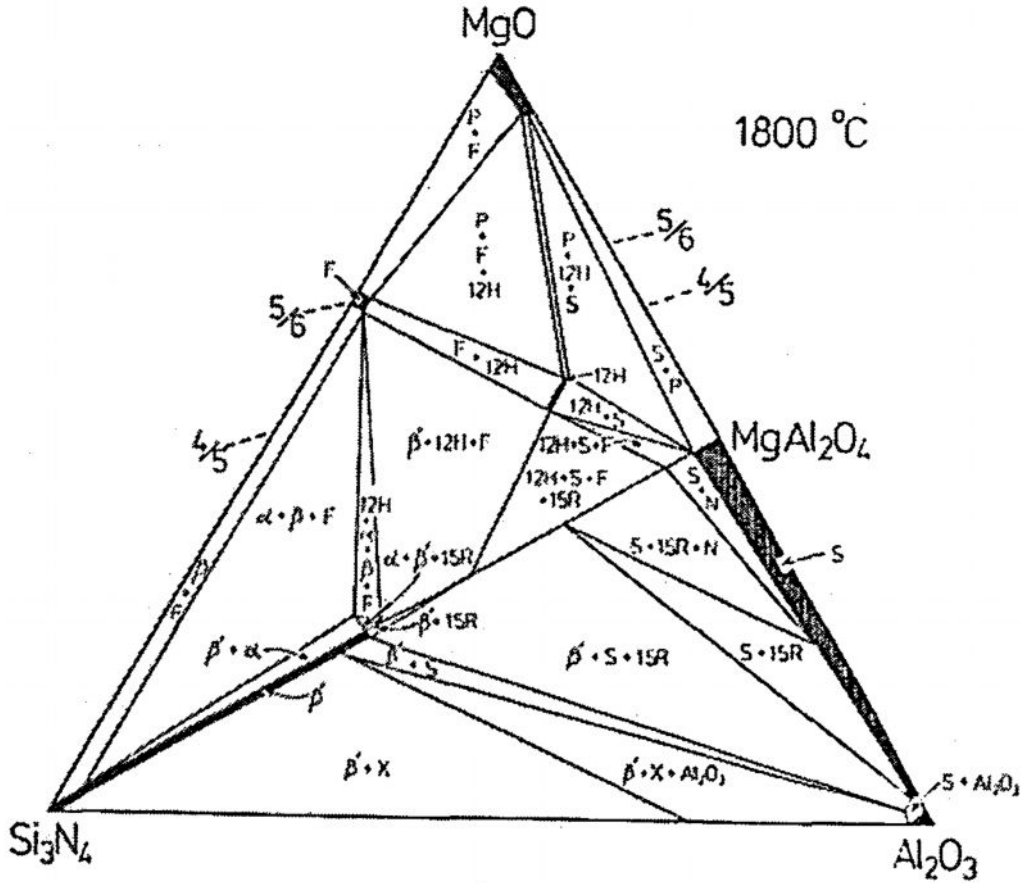
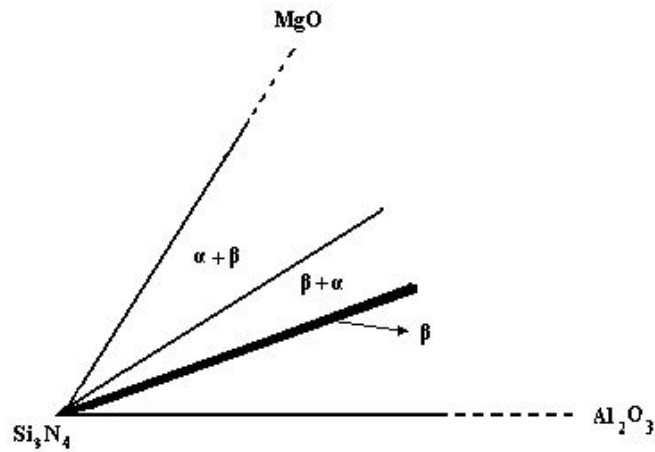
Şekil 4.13. 1200-1800°C arasında α - β kompozitlerinin oluşumundaki faz değişimleri (a) yoğunlaştırıcı katkı CaO b) CaO ve Y_2O_3 c) yalnızca Y_2O_3 kullanılırsa Walls (1985)

4.5.4. Mg- α -SiAlON seramikleri

SiAlON yapısına girerek α yapısını stabilize eden metal katyonlardan birisi de Mg^{2+} katyonudur Hampshire (1978), Thompson (1989), Mandal (1999). Fakat Ca-Mg katyonlarını bir arada kullanılan yayımlar hariç Mg- α -SiAlON seramikleri üzerine bir kaç yayın vardır Wang (2000), Thompson (1983). Tek faz Mg- α -SiAlON üretimi az sayıda gerçekleşmiştir. Mikro yapısı eş eksenli olup, 1700-2100MPa sertlik, 4-6 MPa $m^{1/2}$ kırılma tokluğuna sahiptir Qui (2004), Xiong (2008). Şekil 4.14'de görülen Jänecke prizmasında katkı maddesi olarak MgO kullanıldığında oluşacak faz diyagramının üç bileşenli MgO-Si₃N₄-Al₂O₃ verilmektedir. Tablo 4.5'de ise Mg- α -SiAlON'un belirlenmiş d spacing boyutlarıdır.

Tablo 4.5. Mg α SiAlON'un (102) ve (210) difraksiyon spacing mesafeleri Qui (2004)

	d(102)nm	d(210)nm
Numune 1	0.2598	0.2543
Numune 1	0.2622	0.2564

Şekil 4.14. 1800°C'de Mg-Si-Al-O-N sisteminin MgO-Si₃N₄-Al₂O₃ görüntüsü Jack (1976)Şekil 4.15. Mg-Si-Al-O-N sisteminin Si₃N₄ köşesini büyütülmüş hali

4.5.5. α / β – SiAlON seramikleri

α ve β SiAlON fazları tamamen birbiriyle uyumludur ve α -SiAlON / β -SiAlON kompozitleri uygun nitrür ve oksit karışımlarının tek aşamada sinterlenmesiyle hazırlanabilir. Bu yüzden son zamanlarda, karışım α - β malzemeleri Si_3N_4 ile karşılaştırıldığında daha kolay üretim yöntemi sebebiyle artan bir ilgi çekmiştir. Daha önemlisi, bu kompozitler β SiAlON'un tokluğu ve iyi mukavemeti ve α 'nın yüksek sertliği sebebiyle iyi mekanik özellikler elde edilebilir Ekström (1986). Bununla birlikte, α - β SiAlON kompozitlerinin tokluk ve sertliği benzer monolitik SiAlON'ların mekanik özellikleri kadar yüksek değildir. Üstelik son zamanlarda α ve $\alpha - \beta$ kompozitlerinin mikro yapısı ve faz kompozisyonu, nadir toprak elementi kullanıldığında büyük oranda daha düşük sıcaklıktaki (1300-1600°C) son sinterleme işleminden etkilenir. α sialon sadece yüksek sıcaklıklarda kararlıdır ve β -SiAlON ek olarak diğer kristalin veya amorf fazlara dönüşür. Bu dönüşümün ilerlemesi nadir toprak katyonlarının atom numaralarının artışıyla azalır. Aslında yapıda β SiAlON çekirdekleri yoksa o zaman Yb- α - SiAlON kompozisyonlarında β 'ya dönüşüm olmaz. Hatta yapıda yüksek seviyede sıvı faz olsa bile dönüşüm gerçekleşmez Rosenflanz (1999a), Shen (2002).

Bu dönüşüm nihai malzemenin mekanik özelliklerinin kontrolü için uygun bir mekanizma sunar. Bununla birlikte, kullanım yerinin maksimum servis sıcaklığı tane sınır amorf fazının dönüşüm sıcaklığının (1000°C) altında olan yerlerde uygun şekilde kullanılabilir. Yüksek sıcaklık özellikleri özellikle oksidasyon ve sürünme direnci bu sıcaklığın üzerinde önemli ölçüde kötüleşir Cao (1992). $\beta - \text{SiAlON}$ fazları $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($0 \leq z \leq 4.2$) çizgisiyle gösterilir. Y- α -SiAlON Si_3N_4 -YN.3AlN- $\frac{4}{3}(\text{AlN}.\text{Al}_2\text{O}_3)$ düzleminde iki boyutlu olarak genişliğe sahiptir. Fazlar uyumludur ve tek aşamalı fırınlama da 1825°C'ye kadar basınçsız sinterlemeyle uygun oksitler ve nitrürler kompozisyonundan hazırlanır. α ve β oluşum oranları farklıdır ve böylece maksimum sinterleme sıcaklığını, ısıtma oranını ve kompozisyonu değiştirilerek mikro yapı istenen arzu edilen karakteristiklerde üretimi için çeşitlendirilebilir Mandal (1999).

Metal kesici takımlar gibi yüksek sıcaklıklarda sertliğini ve mukavemetini koruması önemlidir. Sertlik, sinterlenmiş silisyum nitrürlerin sertliğinden (1350-1600 Hv) ve HPSN malzemelerinkiyle (1600-1800 Hv) karıştırıldığında hem α hem β fazlarını içeren sinterlenmiş SiAlON'larda 1800 Hv'lere kadar yüksek sertlik değeri elde edilebilir. Sertlik değişimi SiAlON kompozitlerinde α 'ın varlığı sebebiyle yüksek sıcaklıklara kadar sertliği korunmaktadır. 1000°C'de bu malzemeler alümina seramiklerinden çok daha serttir Mandal (1999).

4.6. Silisyum Oksi Nitrür

Silisyum oksit nitrür, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$ sistemindeki tek bileşiktir. Bu faz ilk olarak Schumb tarafından tanımlanarak rapor edilmiştir. Forngeng ve Decker yüksek oksijen kısmi basınçlı bir atmosferde silisyumun nitrülenmesinin ürünü için Si_2NO formülü önermişlerdir. Idrestedt, azot atmosferinde 1450°C'ye ısıtılmasıyla silisyum/quartz karışımından silisyum oksit nitrürü elde etmişler ve formülü olarak $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ gerçek kompozisyonu doğrulamışlardır. Silisyum nitrür ortorombik kristal yapısına sahiptir. Silisyum oksit nitrür mühendislik malzemeleri arasında silisyum nitrürden daha az ilgi çekmiştir. Fakat mükemmel termal şok direnci ve oksidasyon sebebiyle iyi bir potansiyele sahiptir. Bununla birlikte mekanik mukavemeti, silisyum nitrüründen daha düşüktür. Silisyum oksit nitrür, ortorombik kristal yapıya sahiptir. Silisyum oksit nitrürle lityum oksit nitrür arasında yapısal benzerlik vardır. Silisyum oksit nitrür, silisyum nitrürle silikanın reaksiyona girmesiyle oluşur. $\text{SiO}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow 2 \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ Idrestedt (1964), Billy (1981).

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Hammaddeler ve Sarf Malzemeleri

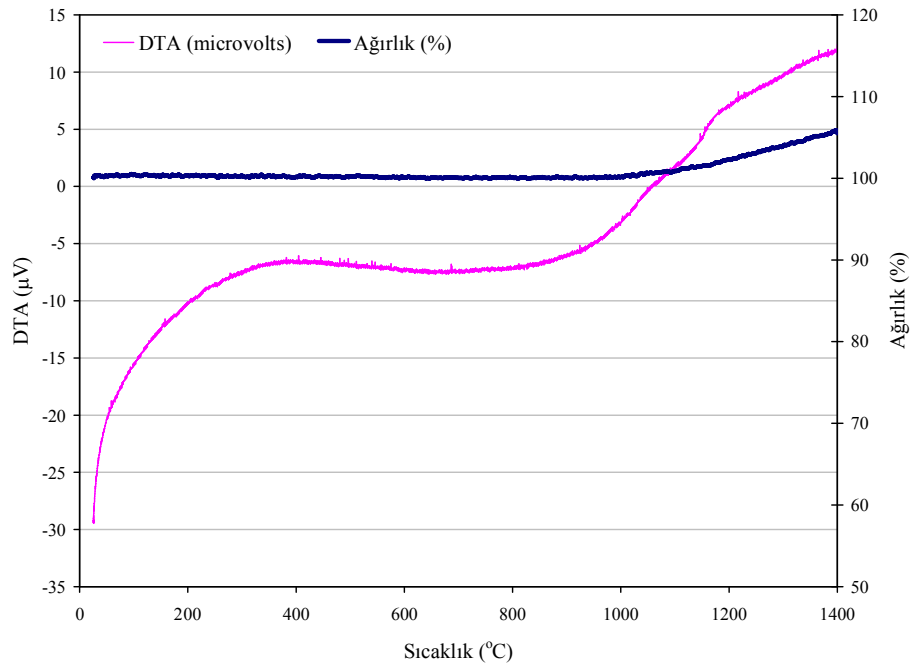
5.1.1. Toz spesifikasyonları

Yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan malzemelerin kimyasal analizleri Tablo 5.1’de verilmiştir.

Tablo 5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler ve özellikleri

Malzeme	Kaynak	Ana empüriteler	XRD analizi ve/veya Ürün kodu
Si ₃ N ₄	UBE (BET: 9-13m ² /g)	O <%2, C <%0.2, Cl <100 ppm, Fe <100ppm, Al, Ca <50 ppm	%95 α-Si ₃ N ₄ 5% β- Si ₃ N ₄
MgO	Alfa Easer Company	%95< MgO 0,02 Ca, 0,2 Na, 0,05 (w/o) K	CAS: 1309-48-4
Al ₂ O ₃	Alfa Easer Company	%99.5 (metal bazlı) 0,8w/o Na ₂ O, 0,03 w/o SiO ₂ , 0,03 w/o CaO	CAS: 1344-28-1
Y ₂ O ₃	Nadir toprak elementleri	İz miktarda Si, Ca, Pb, Cu, Mg	%100 Y ₂ O 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 yoğ. iz miktarda metal bazlı empüriteler	CAS: 77.83-40-6 ≥%99.99 safiyet
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 çapı 0.5 µm d= 0.4 w=24.82 g/mol, saflık >%98.5	%1,5 O, %0.1 C, %0,1 BO, LOT:116050

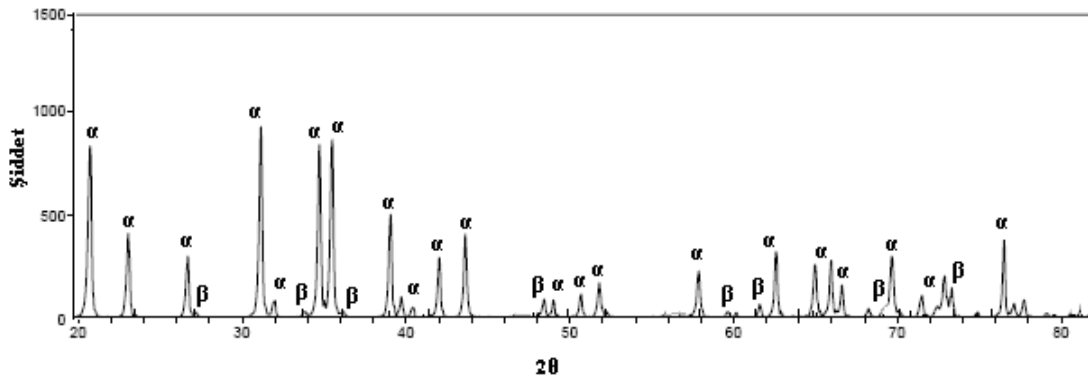
Hammadde olarak kullanılan Si_3N_4 tozunun DTA-TG karakterizasyonu ile ısı artışı karşısında göstermiş oldukları ağırlık ve enerji değişimleri belirlenerek safiyet durumu ve içerisinde olabilecek fiziksel veya kristal bağlı suyun yapıdan uzaklaştırılması için yapılacak kalsinasyon işlem sıcaklıkları belirlenmiştir. Deney Limerick Üniversitesi MSSİ laboratuvarlarında tek çekimde TG, TG-DTA veya TG-DSC sonuçları verebilen Perkin Elmer Pyris 1 marka cihazda oksitleyici (vakum altında) atmosferde $40^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla çalışılarak yapılmıştır. Şekil 5.1’de 1400°C ’ye kadar ısıtılan Si_3N_4 tozlarının TG-DTA analiz sonucu elde edilen eğriler diyagramında verilmiştir. Bu DTA eğrisine bakıldığında 1050°C civarında ekzotermik bir enerji artışı söz konusudur. TG eğrisinde ise yine DTA eğrisindeki benzer sıcaklıklarda ağırlık kazanımı görülmektedir. Bu iki veri bu sıcaklıklarda (yaklaşık $>1050^\circ\text{C}$) ekzotermik bir reaksiyon olan oksitlenme sonucu silisyum nitrür tozlarının oksitlenmeye başladığını böylece ısı alarak oksitlendiğini ve ağırlık kazandığını göstermektedir. Si_3N_4 tozlarının etrafında yüzeydeki silisyum atomları ile ortamdaki oksijen reaksiyona girerek yüzeyde SiO_2 tabakası oluşmaya başladığı anlaşılmıştır. Bu oksitlenme reaksiyonunda sıcaklık artışıyla artma yönünde eğilimi görülmektedir. 1400°C ’ye kadar ısıtma sonucu yapıda herhangi bir endotermik veya ekzotermik reaksiyon oluşturacak empürite veya kristal su olmadığı görülmüştür.



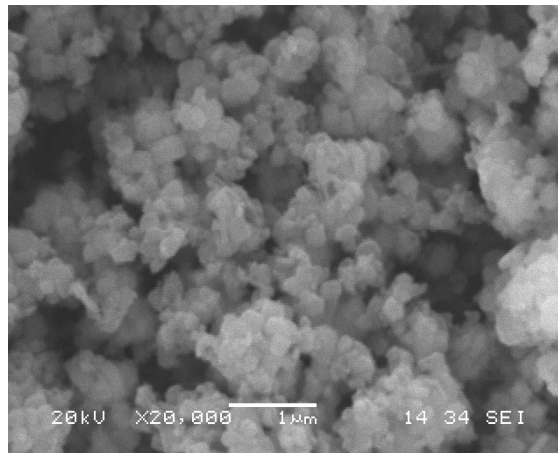
Şekil 5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan Si_3N_4 tozunun TG ve DTA analiz sonucu

UBE Silisyum nitrür tozları, amonyaklı silisyum tetra klorür sentezleyen dekompozisyon prosesi kullanılarak yüksek kaliteli (safiyet, toz boyutu vb) tozlar olarak üretilir. Şekil 5.2’de bu tozun içerdiği fazları görmek için XRD analizi yapılmış, elde edilen grafikte görüldüğü gibi yapı oldukça saf olmakla birlikte bir miktar β (<%5) fazı içermektedir. Şekil 5.3’de görülen SEM resmi bu tozların tane şekil ve boyutu hakkında bilgi vermektedir. Görüldüğü üzere nem vb sebebiyle bir miktar aglomeraya rağmen çoğunluğu 1 μ m altı tanelerden oluşmaktadır. XRD sonuçlarında görülen β taneleri SEM resminde az miktarda çubuksu formda görülmektedir. SEM çalışmaları 5-30kV, 8X ile 300.000 X arası dijital büyütme 146 adımlı JEOL JSM marka taramalı elektron mikroskopunda gerçekleştirilmiştir.

XRD analizleri, RIGAKU D/MAX/2200/PC (Sakarya Üniversitesi) cihazında $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda=1.540456\text{\AA}$) ışınlarıyla 15-60° arasında 0.05°/s hızında yapılmıştır. Tanımlamada ICDD kartlarından $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ için 33-1160, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ için 41-360 kartları kullanılmıştır.



Şekil 5.2. Hammadde olarak kullanılan Si_3N_4 tozunun XRD analiz grafiği



Şekil 5.3. Hammadde olarak kullanılan Si_3N_4 tozunun SEM resmi

Tedarikçi firma (UBE, Industries, Japan) tarafından yapılan tozun yüzey alanı, partikül büyüklüğü, safiyeti ve içerdiği fazları belirlemek için yapılan karakterizasyon dataları Şekil 5.4'te verilmiştir. UBE-SN-E10 kodlu Si_3N_4 tozlarının ortalama partikül büyüklüğü $0.3\mu\text{m}$, faz yapısının ise %95 α fazı olduğu belirlenmiştir. Görüldüğü gibi ana ham madde olarak kullanılan Si_3N_4 tozunun yüksek yüzey alanına sahip (BET yüzey alanı $9\text{-}13\text{m}^2/\text{g}$), safiyeti yüksek, ince tozlardan ($0.3\mu\text{m}$) oluştuğu görülmüştür. Diğer kullanılan katkı malzemeleri ayrıntısıyla deneysel çalışmalar kısmında verilmiştir.

Kodu	SN-E10
BET	$9\sim 13\text{ m}^2/\text{g}$
Partikül Büyüklüğü (Santrifüj Sedimentasyonuyla)	
Safılık	<ul style="list-style-type: none"> O < % 2.0 C < % 0.2 Cl < 100 ppm Fe < 100 ppm Al, Ca < 50 ppm
Faz	α -Faz Kristali < %95

Şekil 5.4. Deneysel çalışmalarda kullanılan Si_3N_4 tozunun spesifikasyonları (<http://www.ube.com/content.php?pageid=134>)

5.1.2. Koruyucu atmosfer olarak nitrürleyici-azot (N_2)

Sinterleme çevrimi boyunca kullanılan yüksek sıcaklık grafit fırınının havadaki oksijenle reaksiyona girebilmesi ve özellikle yüksek sıcaklıklarda numunelerin (Si_3N_4 ve SiAlON) oksidasyondan korunması amacıyla sinterleme işlemi sürekli olarak 0.1 ml/dk sabit azot gazı akışı altında gerçekleştirilir. Koruyucu atmosfer olarak kullanılan azot gazı aynı zamanda reaksiyon sırasında ortaya çıkabilecek

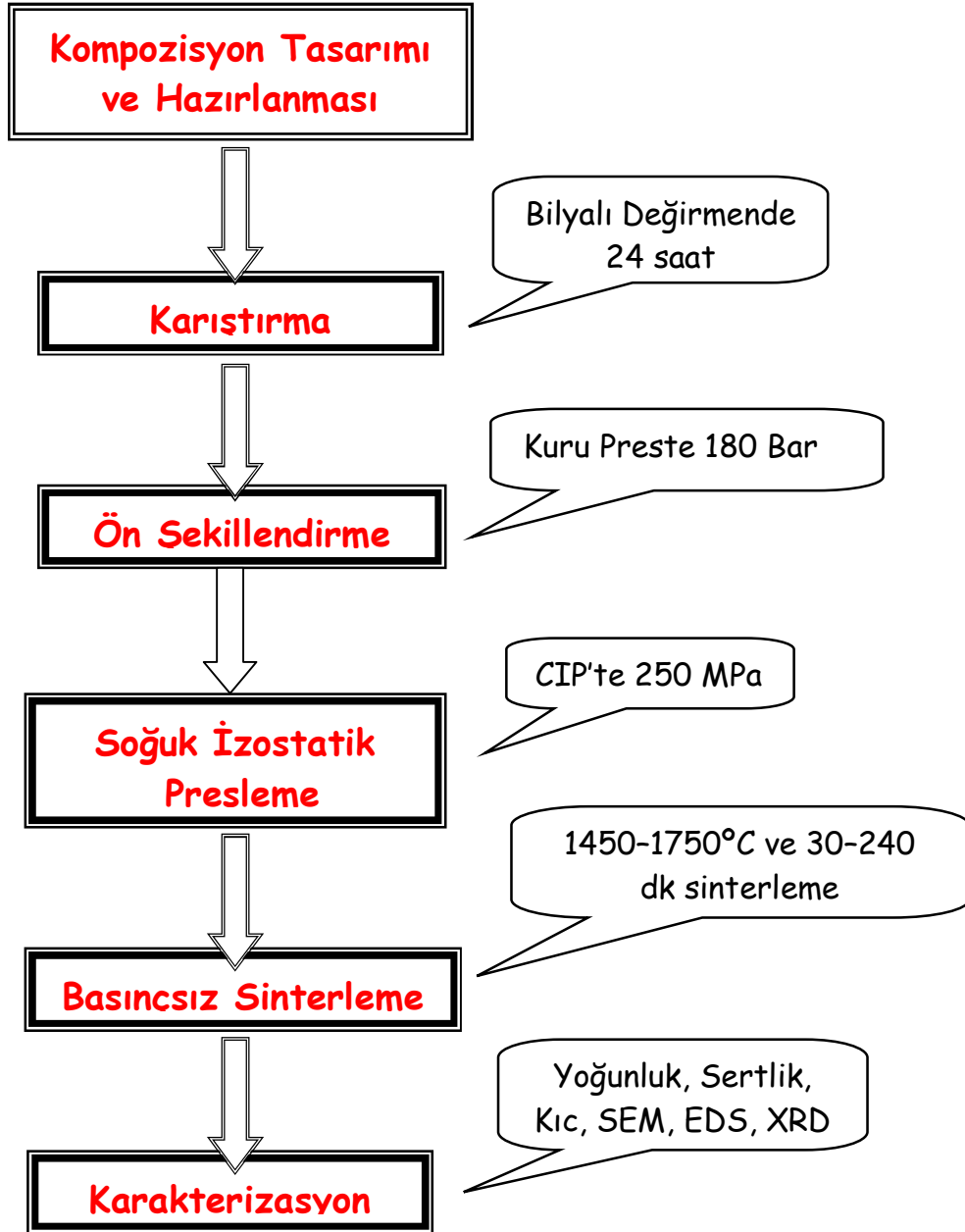
egzoz gazların reaksiyon bölgesinden uzaklaşmasını da sağlar. Deneylede kullanılan azot gazı %99,999 safiyette olup Birleşik Oksijen Sanayi (BOS) isimli firmadan 230 bar basınçlı standart tüplerde temin edilmiştir. Kullanılan gazın spesifikasyonları Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 5.2. Sinterleme işleminde kullanılan azot gazının analiz sonuçları

Analiz Kriteri	Birim	Min.	Maks.	Ölçüm
CO	vpm	0.000	0.500	0.5
N₂	%	99.998	99.999	99.999
Nem	vpm	0.000	3.000	0.2
O₂	vpm	0.000	5.000	2.0

5.2. Deneysel Çalışmalar

Bu tez çalışmasında geleneksel olarak toz kompozisyonları hazırlanmıştır. Geleneksel olarak tozların kalsine edilmesiyle başlayan toz hazırlama aşaması en son soğuk izostatik presleme aşamasıyla tamamlanır. Şekil 5.5’de geleneksel yöntemlerle hazırlanan numune hazırlama işlemleri, sinterleme ve karakterizasyon işlem basamakları özetlenmiştir.



Şekil 5.5. Si_3N_4 ve β - SiAlON üretiminde geleneksel yöntemlerle hazırlanması ve işlem basamakları

5.2.1. Geleneksel toz hazırlama yöntemi

5.2.1.1. Tozların kalsinasyonu

Kalsinasyon, maddelerin ergime sıcaklığının altındaki yüksek sıcaklıklara ısıtıldığı bir prosestir. Böylece indirgeme veya oksidasyon ve karbonatlar ve diğer bileşiklerin ayrışması sağlanacaktır. Tozlara uygulanan bu kalsinasyon işlemiyle uçucu maddeler ve nem uzaklaştırılır. Bu işlemde öncelikle kullanılan ana malzeme olan α - Si_3N_4

tozunun içinde bulunabilecek nem bünyeden uzaklaştırılmalıdır. Bu işlem Şekil 5.6(a)'da görülen etüv fırınında (max 250°C) yaklaşık 3 saat süreyle 150°C'de bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Daha sonra MgF_2 ise sürekli olarak desikatörde tutulur. Silisyum nitrürün sinterlenmesinde sinterleme katkısı olarak kullanılan oksitler (Al_2O_3 , MgO vb) ve Magnezyum Florür (MgF_2), SiAlON'un sinterlenmesinde ise gerek SiAlON'un oluşumunda gereken oksit komponent (Al_2O_3 , MgO , SiO_2) gerekse de sinterleme için kullanılan oksit katkıları (Y_2O_3 , MgO vb) toz karıştırma prosesinden önce Şekil 5.6 (b)'de görülen kamara tipi ısı işlem fırınında (max. 1200°C) nem ve fiziksel veya kimyasal olarak absorblanmış suyun uzaklaştırılması için 5 saat boyunca 900°C sıcaklıkta seramik kaplarda kalsinasyon işlemine tabi tutulur. Bir kez kalsine edilen tozlar daha sonra sürekli olarak tekrar nem absorplamaları için içinde silika jeller bulunan desikatörde muhafaza edildi.



(a)



(b)

Şekil 5.6. Tozların kalsinasyon işlemine kullanılan a) Protherm PLF 130/9-6 marka etüv fırını b) Nüve FN055 marka kamara tipi ısı işlem fırını

5.2.1.2. Bilyalı değirmende karıştırma

Önceden belirlenen kompozisyonlarda tartılan seramik tozları daha sonra plastik şişelere konulup sıvı olarak isopropanol alkol kullanılmasıyla Şekil 5.7'de görülen bilyeli 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 izopropanol alkol ve 1/3 bilye olacak şekilde ayarlanmıştır. Yine kullanılan bir diğer

oran ağırlık olarak tozun 6 katı ağırlığında bilye kullanılmaktadır. Her iki yöntemde yaklaşık olarak aynı miktarlarda bilyeye tekabül etmektedir. Sistemde kontaminasyon olmaması için SiAlON ve Si₃N₄ bilyeler kullanılmıştır.

Burada dikkat edilmesi gereken başka bir hususta bilyalı değirmenin devir hızıdır. Bu hız ne çok yüksek olmalı ne de yavaş olmalıdır. Toz kompozisyonun homojen olarak karıştırılabilmek için dönüşü hızı bilyelerin santrifüj etkisiyle yukarı çıkıp serbest düşme yapabileceği seviyede olmalıdır. Daha hızlı olması durumunda yine santrifüj etkisiyle bilyeler 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.

Bilyalı değirmenden alınan seramik tozları ve izopropanol alkolden oluşan solüsyondan bilyeleri ayırmak için süzek ve cam balonlar kullanıldı. Cam balonların içerisine süzülerek bilyelerde ayrıştırılan solüsyon daha sonra Şekil 5.8'de görülen rotary evaporatör 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. Etüvden çıkarılan isopropanol alkolden ayrıştırılmış hafif kekleşmiş formdaki tozlar hafif şekilde mortar içerisinde oluşan aglomeralar dağıtılabilir. Ayrıca karıştırma sırasında oluşmuş olan herhangi aglomeralar 300 µm'luk elekten geçirilerek dağıtılıp preslemeye hazır hale getirilmiş olur.



Şekil 5.7. Toz hazırlamada kullanılan bilyeli değirmen cihazı (Sakarya Üniversitesi Metal Eğitimi bölümünde yapılmıştır) ve Si_3N_4 bilyeler



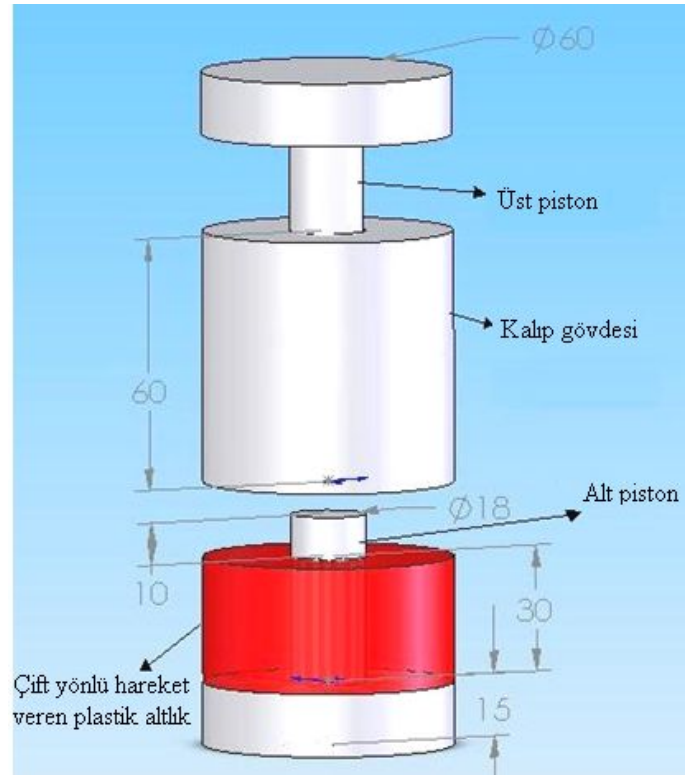
Şekil 5.8. Toz hazırlamada kullanılan IKA marka RV 10 model rotary evaporatör

5.2.2. Presleme aşaması (Kuru presleme ve soğuk izostatik presleme (CIP))

Geleneksel olarak hazırlanan tozlar şekillendirilmesi için 200 bar basınç altında Şekil 5.9'daki görülen kalıp içerisinde hidrolik preste 18 mm çaptaki dairesel kalıpta çift hareketli olarak sıkıştırılmıştır. Delaminasyon olmadan ne kadar yüksek basınçlarda preslenebilirse ham yoğunluk o kadar yüksek olacak ki buda nihai yoğunluğu önemli

bir şekilde etkileyecektir. Bu yüzden ham peletler Şekil 5.10’da görülen soğuk izostatik preste (CIP) 250 MPa basınçta eş aksenal olarak 3dk boyunca sıkıştırılarak sinterleme öncesi maksimum ham yoğunluğa ulaştırılır. Şekil 5.11’de CIP sonrası numune örneği verilmiştir.

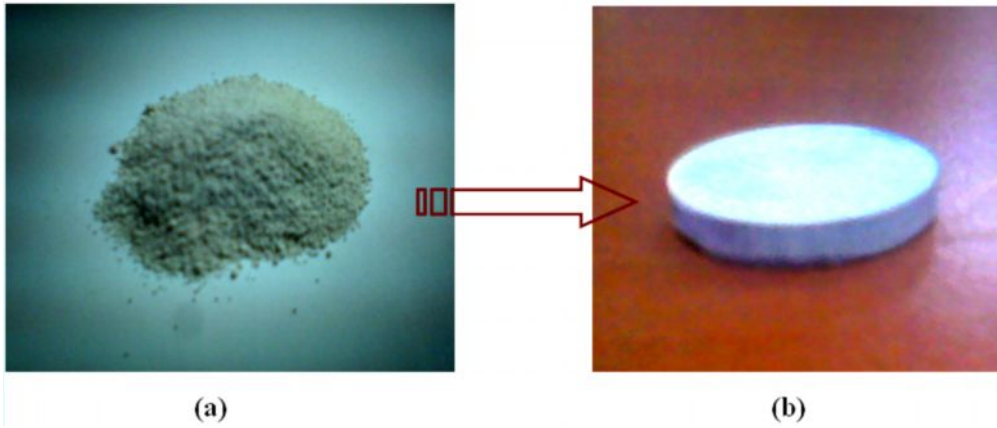
Soğuk izostatik preslemede basıncın uygulandığı basınç odasındaki hidrolik sıvının seramik toz kompaktının içine girmesini engellemek için esnek hava sızdırmaz (balon gibi) bir koruyucu içine konulur. CIP “pascal prensibi” göre çalışır. Soğuk izostatik presleme sırasında, “Pascal prensibi” uyarınca toz kompaktını her doğrultuda eşit basınç uygulayarak sıkıştırır. Tek eksenli preslerin aksine kalıp duvarı ile pres arasında sürtünmeden doğan kalıcı gerilmeler oluşmamaktadır. Bu yöntemde sadece basit şekiller değil kompleks şekilli parçalar da kolaylıkla sıkıştırılarak ham yoğunlukları artırılabilir. Soğuk presleme işleminden sonra her yönden eşit olarak sıkıştırılarak yoğunluğu artırılan numunenin istenen nihai özellikleri (mekanik özellikler, yoğunluk gibi) vermesi için her hangi bir sinterleme metoduyla (basıncsız sinterleme, sıcak presleme vb.) sinterlenmesi gerekir.



Şekil 5.9. Bu çalışmada numunelere kuru preste ön şekil verilmek için kullanılan kalıp



Şekil 5.10. Seramik peletlerin yoğunluklarının artırılmasında kullanılan Stansted Fluid Power firmasına ait FPG2330A-40 model soğuk izostatik pres (maksimum 270MPa'lık)



Şekil 5.11. Hazırlanan tozların (a) sıkıştırılmadan önceki (b) sıkıştırıldıktan sonraki hali

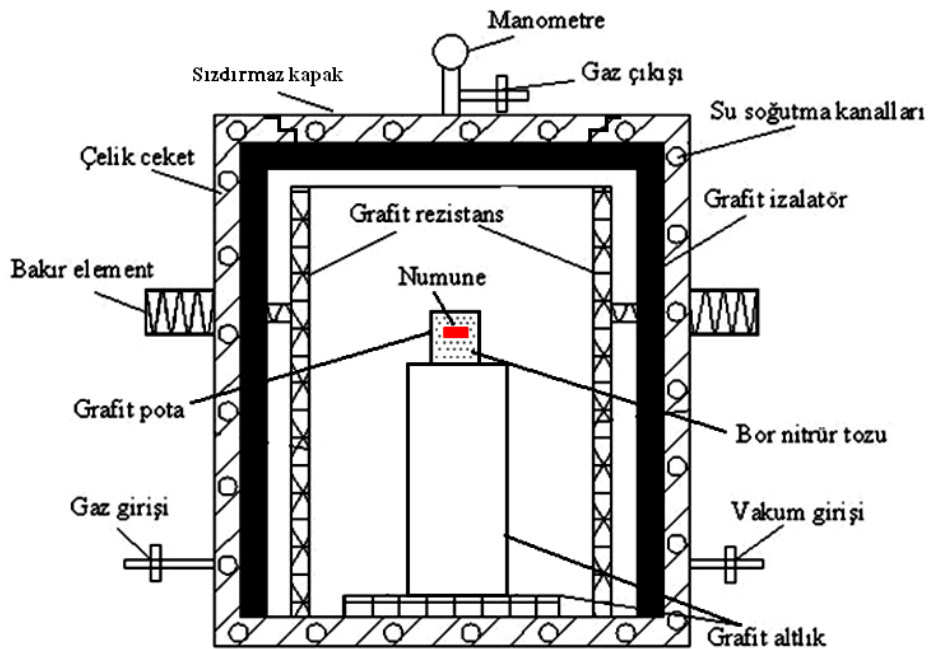
5.2.3. Sinterleme prosesi

CIP'te preslenen numuneler Şekil 5.12'de görülen yüksek sıcaklık grafit fırında (2200°C) grafit kaplar içerisindeki BN tozları içerisine gömülerek fırına yerleştirilirler. Havanın menfi etkilerinden hem numuneleri hem fırını korumak için koruyucu atmosfer olarak N₂ gazı kullanılmaktadır. Kuru preste ve sonra izostatik olarak preslenmiş numuneler 1450–1750°C aralığında 0.5–4 saat süreyle sinterlenmiştir. Deneylede kullanılan kompozisyonlar Tablo 5.3'de verilmiştir.



Şekil 5.12. Sinterleme işleminin yapıldığı GERO marka LHTG100-200/20 model grafit rezistanslı ve atmosfer kontrollü basınçsız sinterleme fırını (maksimum 2200°C'lik)

Şekil 5.13'de Şekil 5.12'de verilen grafit fırının şematik gösterimi verilmiştir. Yüksek sıcaklıklara çıkması için grafit rezistans ve refrakter izolasyon malzemeleri ile dizayn edilmiştir. Havanın olumsuz etkisinden fırını korumak için fırın sürekli inert atmosferde (N_2 veya Ar) veya vakum altında çalıştırılması gerekmektedir.

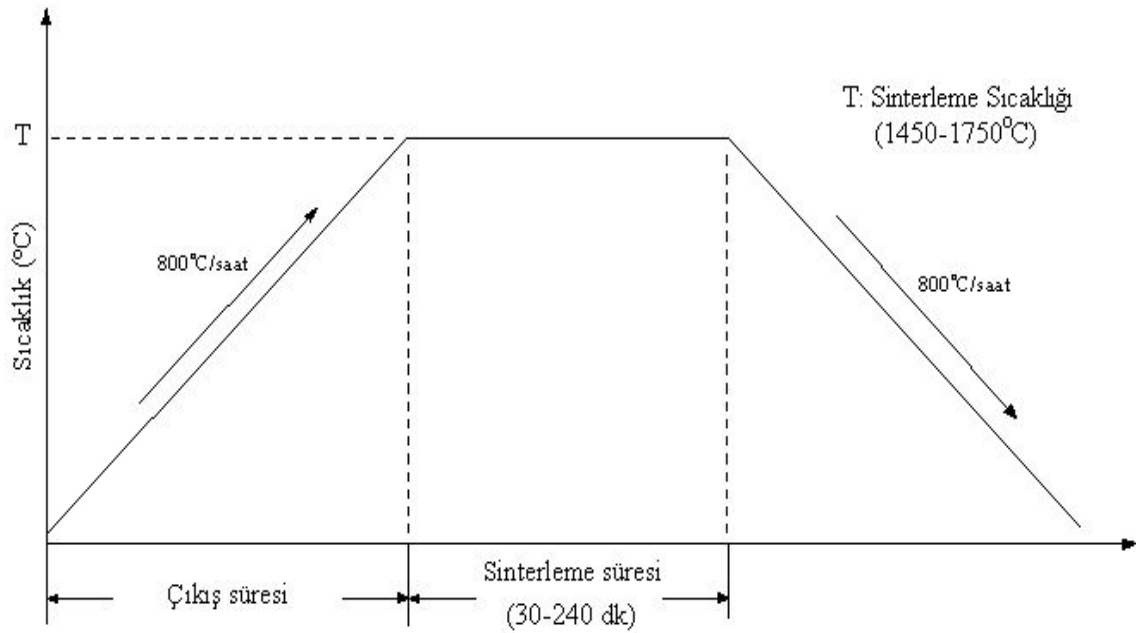


Şekil 5.13. Sinterleme işlemlerinin yapıldığı yüksek sıcaklık grafit fırınının şematik gösterimi

Tablo 5.3. β - Si_3N_4 ve β - SiAlON elde etmek için kullanılan toz kompozisyonları (ağırlıkça %)

	Kompozisyonlar
K/O	%95 α - Si_3N_4 + %5 MgO
S2	%95 α - Si_3N_4 + %2 Al_2O_3 + %3 MgO
FS2	%94 α - Si_3N_4 + %2 Al_2O_3 + %6,2 MgF_2
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
S4	%88 α - Si_3N_4 + %4 Al_2O_3 + %8 MgO
FS4	%88 α - Si_3N_4 + %4 Al_2O_3 + %12,4 MgF_2
KS/OS	β - SiAlON (z=1) + %5 MgO
M1	β - SiAlON (z=1) + %7 Y_2O_3 + %1,5 MgO
MF1	β - SiAlON (z=1) + %7 Y_2O_3 + %2,32 MgF_2
M3	β - SiAlON (z=1) + %7 Y_2O_3 + %3 MgO
MF3	β - SiAlON (z=1) + %7 Y_2O_3 + % 4,65 MgF_2

Şekil 5.14'de de şematik olarak deneylerde kullanılan sinterleme programı verilmiştir.



Şekil 5.14. Sinterleme deneylerinde kullanılan sıcaklık-zaman çevrimi

5.3. Karakterizasyon ve Analiz

5.3.1. Yoğunluk ölçümü

Sinterlemeden sonra nihai yoğunluğun ölçülmesi için Şekil 5.15’de Precisa marka 1/10000gr hassasiyetli hassas terazi kullanılarak Arşimet prensibine göre yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Seramiklerin yoğunluk ölçümünde Arşimet prensibiyle ölçüm için Amerikan Standartları Enstitüsü ASTM C373 normu kullanılmıştır. Denklemde veriler yerine konularak Arşimet prensibine göre numunenin yığımsal yoğunluğu hesaplanır. Arşimet yoğunluk ölçüm adımları aşağıda özetlenmiştir;

- Önce numunelerin havadaki/askıdaki kuru ağırlığı tartılır
- Sonra 2-5 saat arasında kaynayan suyun içerisinde kaynatılır.
- Oda sıcaklığına kadar suyun içinde bekletilerek soğuması sağlanır.
- Su içindeki suya doymuş ağırlıkları tespit edilerek bazı hesaplamalar yapılır.

(<http://www.astm.org/Standards/C373.htm>)

$$\text{Gerçek Yoğunluk: } \frac{\text{Numunenin Kuru Ağırlığı}}{\text{Kuru Ağırlığı} - \text{Yaş Ağırlık}} \times \rho_{\text{su}} \text{ (Suyun Yoğunluğu) (g/cc)}$$

Bu teknikte herhangi seramik bünye kısmi olarak veya tamamen sıvıya gömülür. Yer değiştiren sıvının ağırlığına denk bir kuvvetle yukarıya doğru hareket eder. Yer değiştiren sıvının hacmi, sıvıya gömülen nesnenin hacmine eşittir.



Şekil 5.15. Sinterlenmiş numunelerin yoğunluklarının ölçüldüğü yoğunluk kitleleriyle birlikte 1/10000 gr hassasiyetli terazi

5.3.2. 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 5.16'da Vickers sertlik ölçümünde kullanılan uç ve izin şematik resmi verilmiştir.

Vickers sertlik ölçme metodu birkaç gramdan birkaç kilograma 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. Kırılma tokluğu oluşturulan çatlak boyu kullanılarak 5.3 Denklemine göre hesaplanmıştır Evans (1976).

P = Uygulanan kuvvet (kgf)

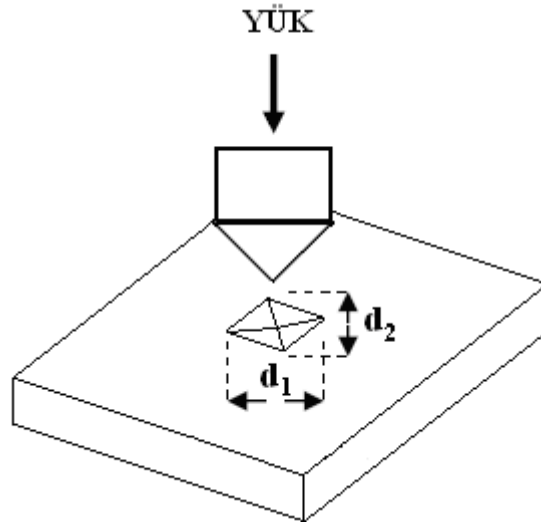
H_V = Vickers sertlik

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 5.16. Vickers mikro sertlik testinin şematik görüntüsü a) kesit b) üstten görüntüsü

5.3.3. 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).

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

K_c : Kırılma Tokluğu ($\text{MPa}^{1/2}$)

Φ : Sabit (≈ 3)

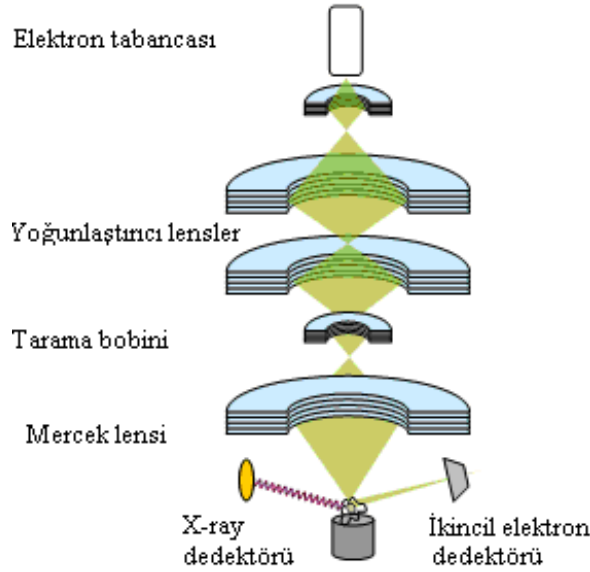
H_v : Vickers Sertliği (GPa)

k : Düzeltme faktörü (yüksek c/a değerleri için $\approx 3,2$)

c : Çatlağın ortalama uzunluğu (m)

a : Diagonalın yatay uzunluğunun yarısı (m)

Mikro sertlik ile kırılma tokluğu belirlenmesinde genellikle Mikro Vickers uç kullanılır. Uçun bıraktığı iz bölgesinde malzeme türüne bağlı olarak farklı çatlak türleri ortaya çıkar (Şekil 5.17). Bunlardan birisi Şekil 5.17 (a)'da görülen düşük yüklerde ve tok malzemelere batırılan uçun izinin köşe noktalarından başlayarak yüzeye yakın bir şekilde radyal olarak çoğalan Palmqvist çatlakları, diğeri ise Şekil 5.17 (b)'de görülen daha yüksek yüklerde uçun battığı yerin hemen altında altyüzey çekme gerilmeleri ile başlayan radyal ve yanal çatlaklardır Szutkowska (2005).



Şekil 5.18. Taramalı Elektron mikroskobunda elektronun gidiş yolu Annaik (2005)

Bu çalışmada SEM incelemesi için numuneler standart metalografik işlemlere tabi tutularak hazırlanmıştır. Parlatılan seramik numuneler iletken olmadıkları için iletkenliği sağlamak amacıyla altın kaplama yapılmıştır. Böylece elektronların yüzeye şarj olması da engellenmiştir. SEM çalışmaları 5-30kV, 8X ile 300.000 X arası dijital büyütme 146 adımlı JEOL JSM marka taramalı elektron mikroskobunda gerçekleştirilmiştir. Mikro yapı resimleri ikincil elektronlarla (Secondary Electron, SEI) ve geri yansıyan elektronlar (Back Scattered Electron, BEI) olmak üzere iki farklı görüntüleme tekniğiyle elde edilmiştir.

5.3.5. X-Işını kırınımı (XRD)

X-ışını kırınım tekniği, X-ışınlarının elastik olarak saçılımına dayanır. Bragg kanunu X-ışını kırınımının açıklanmasında önemli bir rol oynar. $n\lambda = 2d \sin\theta$, n bir tam sayı, λ X-ışınlarının dalga boyu, d atomik kafesler arasındaki boşluk ve θ yollanan ve geri yansıyan ışın arasındaki açıdır. X ışınlarıyla yapılan kantitatif faz analiziyle numunenin içindeki fazların verdikleri difraksiyon pikleriyle üzerinden fazlar analiz edilmektedir. Analiz sonucu elde edilen XRD datalarından Liddell (1979) tarafından bulunan 5.4 denklemiyle Si_3N_4 ve SiAlON seramiklerinde α ve β oranları hesaplanabilmektedir. Bunun için Si_3N_4 seramiklerinde karakteristik pikler olarak kabul edilen $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ve $\alpha\text{-SiAlON}$ için (102) ve (210) yansımalarının şiddetleri, β -

Si_3N_4 ve $\beta\text{-SiAlON}$ için (101) ve (210) yansımalarının şiddetleri kullanılmaktadır. Ayrıca birim hücrelerin atomik faktörü de bilinmelidir (K). Böylelikle ağırlık faktörü ve difraksiyon pikleri arasında ilişki kurulabilir. Formülde geçen I_α ve I_β , $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ve $\alpha\text{-SiAlON}$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ve $\beta\text{-SiAlON}$ 'nin pik şiddetleri, W_β betanın ağırlık oranı, W_α 'nın ağırlık oranı ise $1-W_\beta$ olacaktır.

$$\frac{I_\beta}{I_\alpha + I_\beta} = \frac{1}{1 + K \times [(1/W_\beta) - 1]} \quad (5.4)$$

Denklemden görülen I_α ve I_β Denklem 5.5 ve 5.6'daki gibi bulunabilir. β (101) ve α (102) pikleri kullanıldığında K sabit değeri 0.518, β (210) ve α (210) pikleri için ise 0.544 değeri kabul edilmektedir.

$$I_\beta = K_\beta \times W_\beta \quad (5.5)$$

$$I_\alpha = K_\alpha \times W_\alpha \quad (5.6)$$

Betanın z değerleri ise Denklem 5.7'dekine göre bulunur. $Z=0$ için hücre boyutları JCPDS dosyalarından ICDD kartlarından ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ için ICDD 33-1160) kartların alınmıştır Liddell (1979).

$$Z[a] = (a-7.6044) / 0.03053 \quad Z[c] = (c-2.9075) / 0.02618 \quad Z = Z[a] + Z[c] / 2 \quad (5.7)$$

XRD analizleri, RIGAKU D/MAX/2200/PC (Sakarya Üniversitesi) ve Philips X'Pert PRO MPD (University of Limerick) cihazlarında yapılmıştır. $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda=1.540456\text{\AA}$) ışınları kullanılarak $15\text{-}60^\circ$ lik açılarda $0.05^\circ/\text{s}$ hızında yapılmıştır.

5.3.6. Termal gravimetri - diferansiyel termal analiz (TG-DTA)

Bu analizler bir malzemenin sıcaklık artışı ile bünyesinde meydana gelen değişimleri belirlemede kullanılır. Malzeme bünyesinde meydana gelen ağırlık değişimleri termogravimetri (TG) ile ekzotermik ya da endotermik reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimleri ise diferansiyel termal analiz (DTA) ile tespit edilir (<http://www.mta.gov.tr>). Kütle değişimi, dekompozisyon sıcaklığı, ergime sıcaklığı, cam-geçiş (T_g) sıcaklığı, kristalizasyon (T_c) sıcaklığı, faz dönüşüm sıcaklıkları bulunabilir (<http://www.biomaterials.itu.edu.tr>).

BÖLÜM 6. Si₃N₄ TOZLARININ OKSİT VE FLORÜR KATKILARIYLA YOĞUNLAŞTIRMA ÇALIŞMALARI

Silisyum nitrür, azot seramikleri içerisinde en yaygın kullanım alanı olan mühendislik malzemelerden birisidir. Si ve N atomları arasındaki kuvvetli kovalent bağ sebebiyle geleneksel sinterleme yöntemleriyle sinterlenmesi güçtür. Bu kovalent bağ yapısından dolayı yoğunlaştırmak için yüksek sıcaklık gerekir. Bu da Si₃N₄'te bozunuma neden olur. Bunun için sinterlemeye yardımcı oksit katkıları kullanılarak sıvı faz sinterleme prosesiyle yoğunlaştırma işlemi gerçekleştirilir. Sıvı faz sinterlemede, sinterleme sıcaklığının yüksek olması, yapıdan malzeme kaybına, maliyet artışına vb. sebep olduğu için her zaman problemdir. Bu yüzden iyi bilinen oksit katkı sistemlerine (MgO, Al₂O₃, Y₂O₃, vs.) alternatif olarak florür katkısı sinterlemeye yardımcı katkı maddesi olarak cam sistemine ilave edilip cam şebekesi zayıflatması ve böylece daha düşük sıcaklıkta yoğunlaşmanın başlaması hedeflenmiştir. Silisyum nitrür tozları oksit ve florür katkılarıyla 1450-1750°C sıcaklıklarda değişik zaman periyotlarında basınçsız sinterleme işlemleri sonucunda elde edilen ürünlerin çeşitli karakterizasyon yöntemiyle (Arşimet yoğunluk ölçümü, SEM, EDS, sertlik, tokluk, XRD) karakterize edilmiştir.

Bu bölümde silisyum nitrür tozları sıvı faz oluşturucu katkı maddeleri olarak MgO/MgF₂ ve Al₂O₃ ilaveleriyle mekanik olarak bilyeli değirmende karıştırılarak hazırlanmıştır. (bkz. 5. Bölüm Deneysel Çalışmalar). Geleneksel toz hazırlama adımlarıyla seramik tozları sinterlemeye hazır hale getirilmiştir.

Bilyalı değirmende mekanik karıştırılarak hazırlanan florür ve oksit katkılı kompozisyonlardan hazırlanan ham numuneler farklı sıcaklık (1450–1750°C) ve sürelerde (30-240dk) basınçsız sinterleme metodu ile yoğunlaştırılmıştır. Bu çalışmalarda numunelerin sinterlenebilirlikleri, yoğunlaşma verimlilikleri,

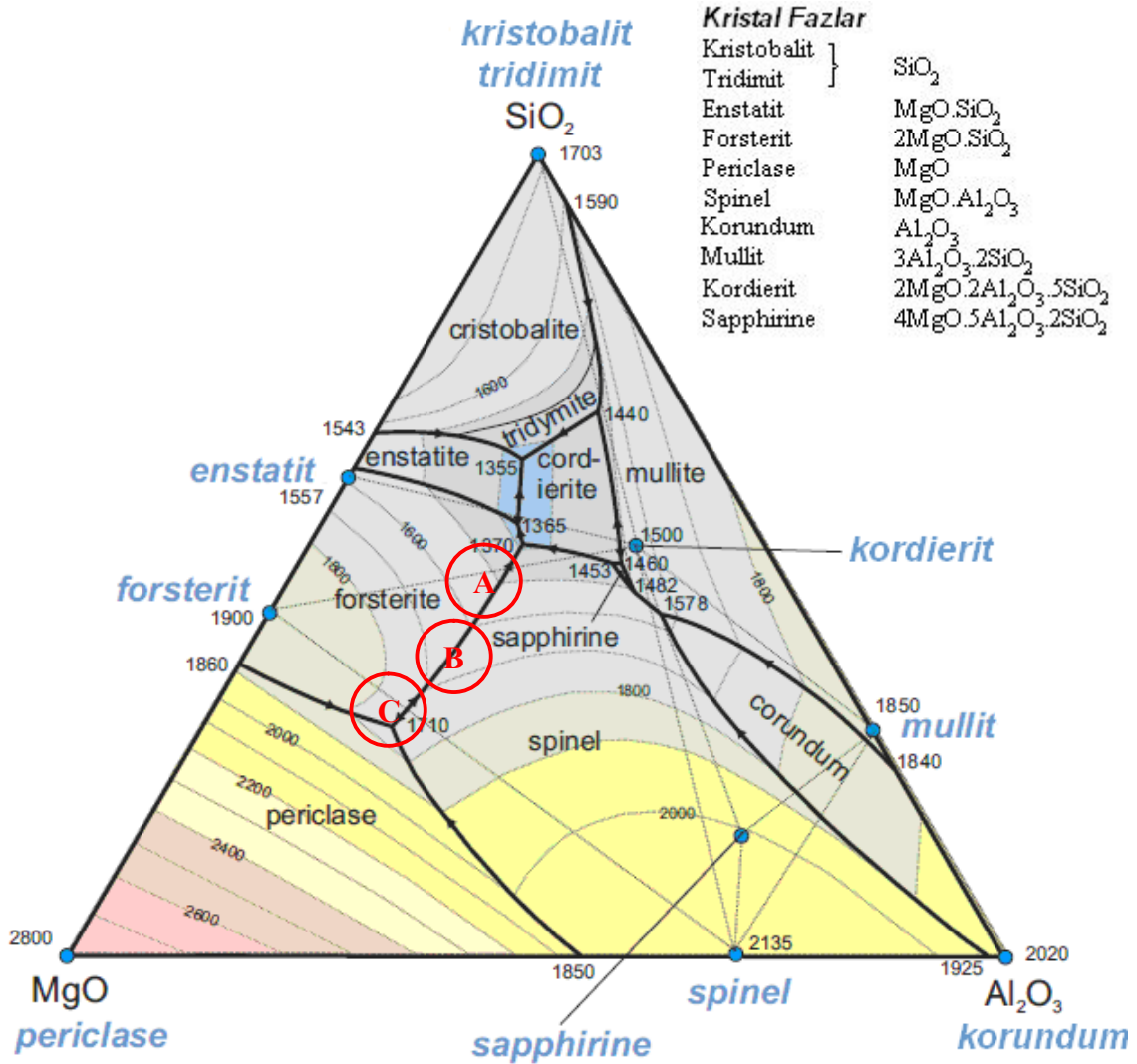
sinterlemeye yardımcı katkı sistemlerin (florür/oksit) numunenin faz dönüşüm ($\alpha \rightarrow \beta$) süresine ve sıcaklığına etkisi ve nihai yoğunlaşmış numunelerin mekanik özellikleri incelenmiştir.

6.1. Silisyum Nitrür Tozlarının Mg-Si-Al-O-N ve Mg-Si-Al-O-N-F katkı sistemleriyle Sinterlenmesi

Kompozisyon seçiminde ana fazı oluşturan α - Si_3N_4 tozlarının sıvı faz yöntemi ile sinterlenebilmesi için sinterlemeye yardımcı katkı maddelerin ve oranlarının seçilmesinde düşük ötektik oluşturacak şekilde ve yüksek oranda yoğunlaşma sağlayacak kompozisyonlar seçilmelidir. Bu amaçla deneysel çalışmalar için seçilen noktalar Şekil 6.1'de görülen SiO_2 - Al_2O_3 - MgO diyagramı üzerinde gösterilmiştir. Seçilen 3 nokta incelenirse sıvı faz oluşturucu katkı miktarı artırılmış ancak ötektik oluşum sıcaklıkları daha yüksek olarak verilmiştir. A noktası için diyagrama göre beklenen ötektik sıcaklığı 1400 - 1450°C 'ye B noktası için 1600°C , C noktası için 1600°C üzeri olarak görülmektedir. Ancak basınçsız sinterleme metoduyla özellikle magnezyumun uzaklaşmasını baskılayacak bir kuvvetin olmaması sebebiyle yapıda Mg kaybı kompozisyonun kaymasına sebep olacak bunun sonucu olarak kompozisyonlar SiO_2 - Al_2O_3 çizgisine doğru kayacak ve SiO_2 - Al_2O_3 - MgO sistemindeki en düşük ötektik sıcaklıklara sahip kordierit (1365°C) ve protoenstatit (1355°C) faz bölgelerine doğru yaklaşacaktır. Bununla birlikte, bu cam sistemine giren Si_3N_4 sebebiyle ötektik nokta yaklaşık 100 - 150°C daha aşağılara düşmektedir.

Silisyum nitrürün sinterlenmesinde yeni kullanılan bir yöntem ise oksit (MgO) yerine florür (MgF_2) kullanılarak sıvı faz sisteminin modifiye edilerek yoğunlaştırma işlemidir. Böylece MgO katkısına göre daha düşük sıcaklıklarda sıvı faz oluşumu sağlanarak silisyum nitrürün sadece oksit katkılı olan sistemlere göre daha düşük sıcaklıklarda (yaklaşık 100 - 150°C düşük) sinterlenmesine imkan sağlanması beklenmektedir. Florür (MgF_2 formunda) tek başına 1263°C civarında erirken Si_3N_4 'ün yüzey silikasıyla ve diğer metal katkılarla reaksiyona girerek cam sisteminin 1400°C civarı ötektik oluşumunu destekler Hampshire (2007), Hanifi (2007). Florür kaynağı olarak MgF_2 , CaF_2 , AlF_3 kullanılabilir. Florürün sisteme herhangi bir menfi etkisi yoktur. Si-O bağlarının arasına girerek sıvı faz oluşum

sıcaklığını aşağı çekmektedir. Florürün bu cam sistemindeki etkisi silisyumun nitrürün sıvı faz sinterlemesi kısmında ayrıntısıyla anlatılmıştır.

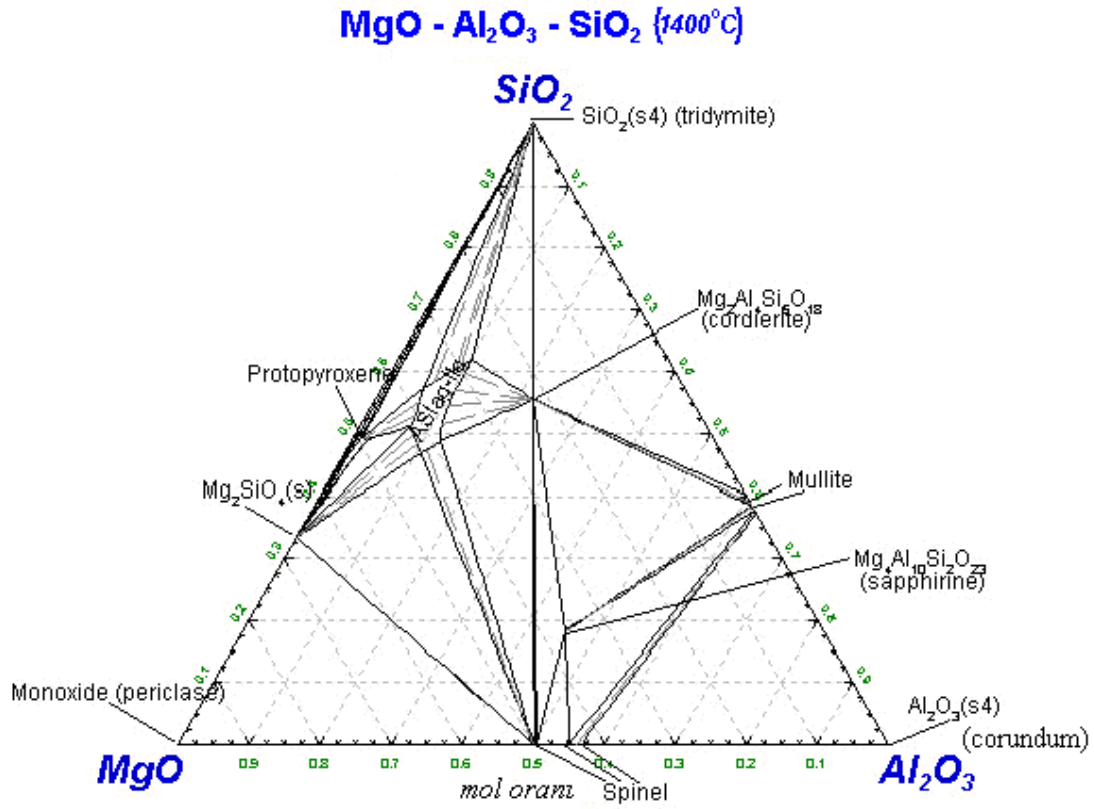


Şekil 6.1. SiO_2 - MgO - Al_2O_3 üçlü faz diyagramı Lewin (1964)

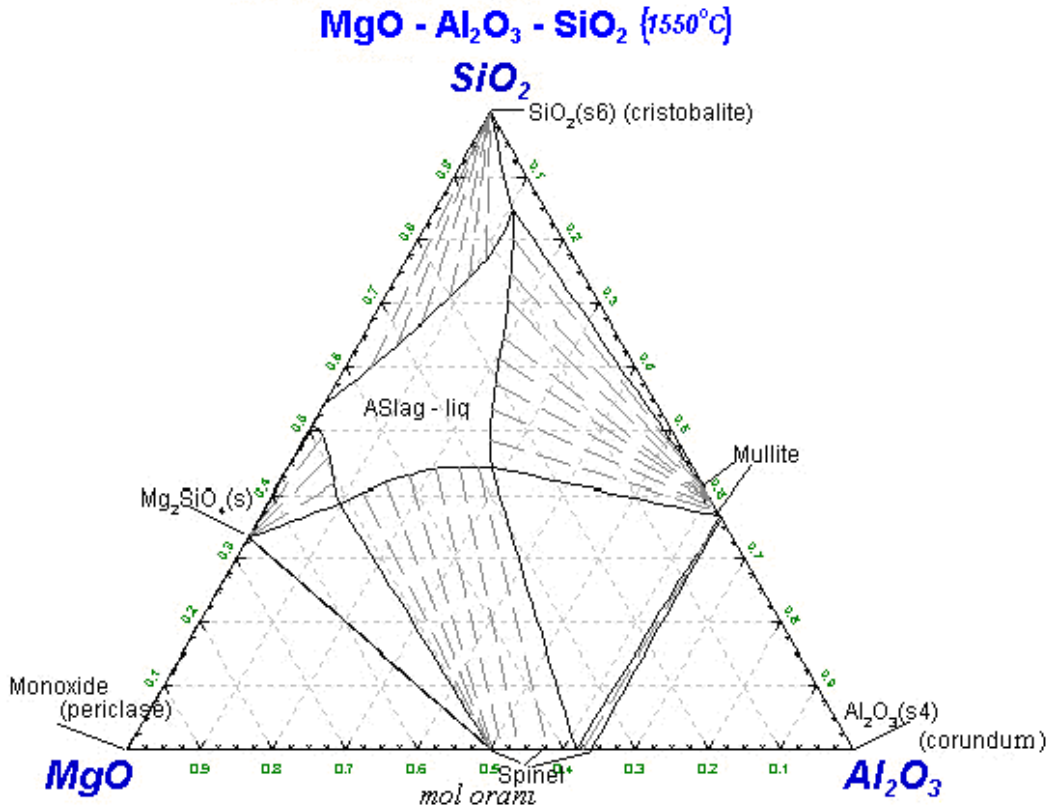
Tane sınırı ötektik sıvı kompozisyonlarını belirlemedeki asıl amaç daha düşük sıcaklıklarda yoğunlaştırmayı başarmaktır. MgO - Al_2O_3 - SiO_2 katkı sistemi kullanıldığında en düşük ötektik sıcaklık %20 MgO , %18 Al_2O_3 ve %62 SiO_2 ile 1355°C 'dir. Dolayısıyla silisyum nitrür tozlarının sinterlenmesinde bir nokta en düşük yoğunlaştırma kompozisyonu noktasına ne kadar yakınsa ötektik sıcaklığı o kadar düşük sıcaklıkta olacaktır. UBE firmasından temin edilen tozlarda $\approx\%2$ O ($\approx\%3.5\text{SiO}_2$) içermektedir.

Fakat proses sırasında başlangıç silisyum nitrür tozundaki yüzey silikası oranı %4 civarına ulaşır. Bu değer sebebiyle en düşük ötektik kompozisyon için %1.3 MgO ve %1.16 Al₂O₃ ilavesi gerekecektir. Bununla birlikte sistemden sinterleme prosesi esnasındaki Mg metali kaybı göz önünde tutularak arttırılmalıdır. Ayrıca kayıp oranları üretim yöntemine göre de değiştiği için başlangıç kompozisyonu değişir (sıcak presleme \approx GPS < basınçsız sinterleme). Bununla birlikte cam yapısına giren yaklaşık %1 Si₃N₄'de sistemin ötektik sıcaklığını etkileyecek ve daha da aşağı çekecektir. Bu sebeplerden ötürü en düşük ötektik noktayı farklı başlangıç kompozisyonları deneyerek bulunmalıdır. Bununla birlikte Şekil 6.2-6.3'te MgO Al₂O₃-SiO₂ sisteminin farklı sıcaklıklardaki diyagramlarında sıcaklığın artışıyla cam oluşum bölgesinin artışı görülmektedir. Yani daha geniş kompozisyon aralıklarında da artık cam oluşabilmektedir. Bu sebepten ötürü sıcaklığın artışıyla seçilen tüm kompozisyonlar zaten cam oluşum bölgesine girmiş olurlar. Bu yüzden bu çalışmada da %3 MgO-%2 Al₂O₃, %6 MgO-%3 Al₂O₃ ve %8 MgO-%4 Al₂O₃ kompozisyonları seçilmiştir. Bu katkı maddeleri ile elde edilmesi beklenen teorik yoğunluk hesaplamalarıyla ilgili detaylı bilgi EK A'da verilmiştir.

Silisyum nitrürün yoğunluğu 3.2 g cm⁻³ olarak kabul edilebilir. Bununla birlikte, sinterlenmiş yapıda tane sınırlarındaki safiyeti düşüren amorf faz sebebiyle yoğunluk değerleri de değişecektir. Sıvı fazı oluşturan katkılara göre değişen amorf faz yoğunluğunun yanı sıra amorf fazın özelliği genel yapının refrakterlik özelliklerini de etkileyebilmektedir. Genel olarak sıcak presleme ile tam yoğunluğa ulaşılabilirdiği için HPSN (sıcak pres silisyum nitrür) deneysel yoğunluk sonuçları teorik yoğunluk olarak kabul edilebilir. Ancak sıcak preslemenin pahalı bir yöntem olması ve kompleks şekiller elde edilememesi sebebiyle alternatif olarak katkıların yüzde oranları ve oluşturacağı amorf fazın yoğunlukları kullanılarak sıcak preslemeyle elde edilen yoğunluk değerlerine çok yakın değerler hesaplanabilmektedir.



Şekil 6.2. MgO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminin 1400°C'deki diyagramı



Şekil 6.3. MgO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminin 1550°C'deki diyagramı
(http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FToxid/FToxid_Figs.htm)

Bu bölümde yapılan deneysel çalışmalarda her iki katkı sistemi için 1650°C'ye kadar olan sıcaklıklarda sıcaklık artışı ile birlikte genel olarak yoğunlukların da arttığı gözlenmiştir. Özellikle düşük sıcaklıklarda dominant şekilde florür katkı sistemi oksit katkılı sisteme göre daha iyi 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 buharlaşma 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(mol.) civarı ve üzerinde veya Si:Mg oranı 0.5'in üzerinde olursa sistemdeki kayıp mekanizması minimize olacaktır.

Bu çalışmada farklı oranlar seçilmiş bununla birlikte uygun amorf 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 tabiatı 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 ($\text{SiO}_{(g)}$, CO_2 gibi) yapıdan uzaklaşma eğilimi sebebiyle düşük sıcaklıklarda uzun süre, yüksek sıcaklıklarda ise daha kısa sürelerde yoğunluk sonuçlarında düşüş eğilimi gözlenmiştir (ör: Şekil 6.10). Florür katkılı kompozisyonlarda buna ek olarak florür kaybı olduğu için bu yoğunluk düşüş eğilimi yüksek sıcaklıklarda daha etkilidir. Özellikle düşük sıcaklıklarda daha erken ve daha hızlı yoğunlaşma sağlanması sebebiyle florür katkılı numunelerindeki poroziteler daha çabuk kapanacak, daha düşük açık gözenek oranı da yapıdan malzeme kaybını sınırlandıran içsel bir mekanizma olarak ortaya çıkacaktır.

Tüm kompozisyonlar 1450–1750°C sıcaklık ve 30-240dk sinterleme sürelerinde basınçsız sinterleme metoduyla sinterleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 6.2-6.4'te 1450°C'de 30-150dk süreyle yapılan basınçsız sinterleme sonucu elde edilen yoğunluklar görülmektedir. Yoğunluk değerlerinin bu sıcaklık için 2.66–3.05g cm⁻³ aralığında olduğu bağlı yoğunluklarına bakıldığında ise %83-97 arasında bağlı yoğunluğun başarıldığı görülmektedir. Diyagrama göre %3 MgO - %2 Al₂O₃ - %95 Si₃N₄ kompozisyonunun 1550°C civarı ötektik oluşturarak sinterlemeye başlaması beklenir. Ancak cam sistemine giren Si₃N₄'ün cam oluşum sıcaklığını 100-150°C aşağı çekmesinden dolayı ötektiğe 1400°C civarı ulaşılır 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. Bu bölümde kullanılan kompozisyonlar Tablo 6.1'de verilmiştir.

Tablo 6.1. Kullanılan Si₃N₄ kompozisyonları (% ağı.)

Kod	Kompozisyonlar
S2	%95 α- Si ₃ N ₄ + %2 Al ₂ O ₃ + %3 MgO
S3	%91 α- Si ₃ N ₄ + %3Al ₂ O ₃ + % 6MgO
S4	%88 α- Si ₃ N ₄ + %4Al ₂ O ₃ + %8 MgO
FS2	%94 α- Si ₃ N ₄ + %2Al ₂ O ₃ + % 4,65 MgF ₂
FS3	%91 α- Si ₃ N ₄ + %3Al ₂ O ₃ + %9,3 MgF ₂
FS4	%88 α- Si ₃ N ₄ + %4Al ₂ O ₃ + %12,4 MgF ₂

Florürlü sisteme bakıldığında ise cam sisteminde F'nin bağlar arasına girmesiyle daha zayıf ara bağlantılara sahip amorf faz sisteminin oluşumunu aynı zamanda daha düşük ergime sıcaklığı anlamına gelmektedir. Florür katkılı numunelere genel olarak bakıldığında kompozisyon kaymasının yanı sıra F'nin cam yapısına girmesi daha düşük ötektik sıcaklıkta tane sınırı amorf fazının oluşumu için itici güç olarak ortaya çıkmıştır. Böylece 1450°C için Şekil 6.4'de daha net görüleceği üzere florür katkılı

numunenin yoğunluk eğrileri yalnız oksit katkılı olan numunelerden elde edilen yoğunluk eğrilerinden daha yüksek değerler vermiştir.

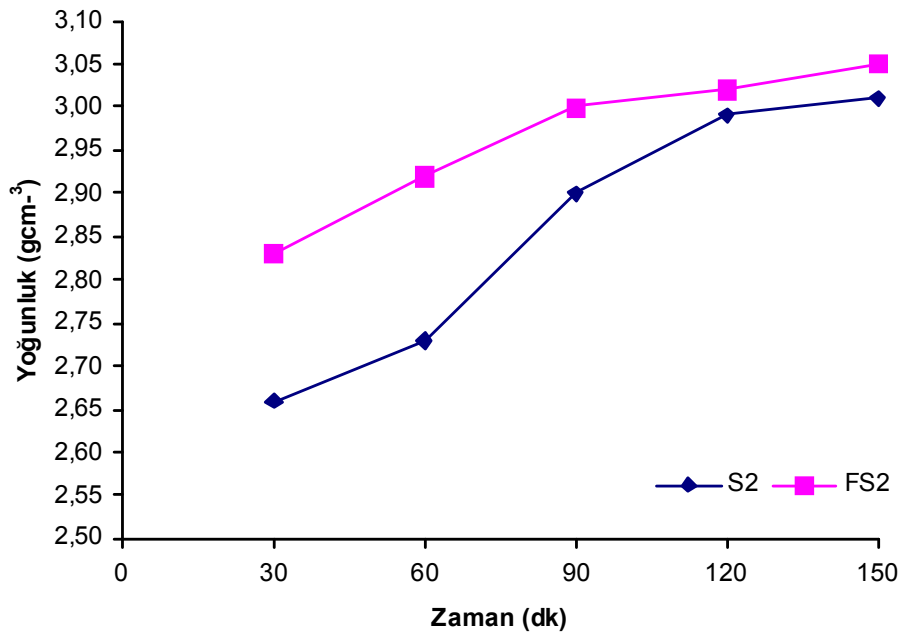
Tablo 6.3’de S3 ve FS3 numunelerin 1450°C’de 30-150dk süreyle yapılan basınçsız sinterleme sonucu katkı miktarlarının arttırılmasıyla B kompozisyonu ise florürün etkisi katkı miktarının artışıyla daha net ortaya çıkmaya başlamıştır. Şekil 6.5’de oksit ve florür katkılı sistemdeki yoğunlaşma eğrileri 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 uzun sürelerde az miktardaki olası Mg veya F kaybının yoğunluk artışını yavaşlattığı görülmüştür. Fakat kompozisyonun daha düşük ötektige kayması sebebiyle de yoğunlaşmanın özellikle kısa sürelerde belirgin şekilde iyileştiği ortaya çıkmıştır.

Florür kaybının Mg kaybından daha şiddetli olması bununla birlikte ötektige 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 60 dk %86–92 B.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 katkılı olan numunelerde daha fazla sıvı oluştuğu için daha yüksek yoğunluk değerleri elde edilebilmiştir (S4 için %96,1 B.Y., FS4 için %97,1 B.Y.).

Tablo 6.2. S2, FS2, kompozisyonlarının 1450°C'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

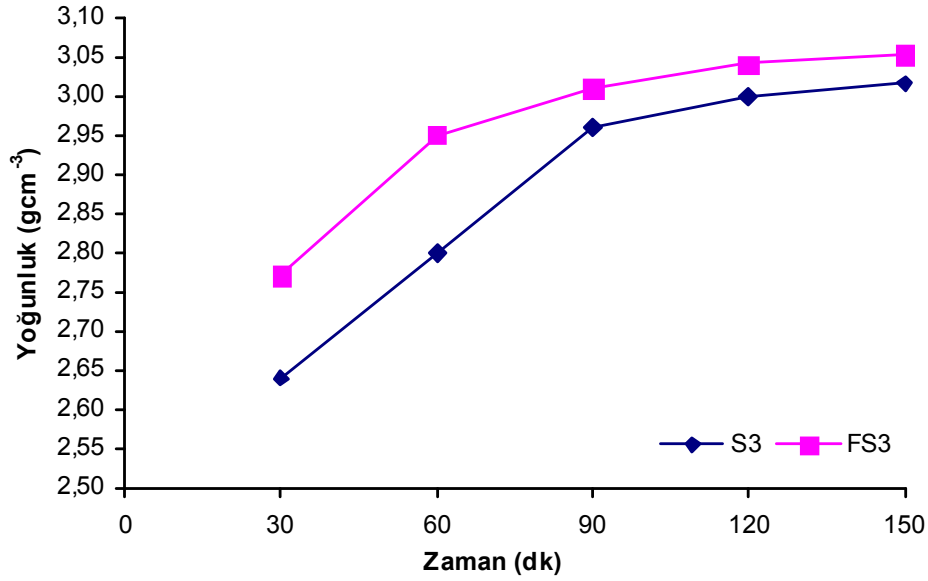
1450°C	30dk		60dk		90dk		120dk		150dk	
Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)
S2	2,66	83,8	2,73	86,1	2,90	91,4	2,99	94,3	3,01	94,9
FS2	2,83	89,3	2,92	92,1	3,00	94,6	3,02	95,2	3,05	96,2



Şekil 6.4. S2, FS2 kompozisyonlarının 1450°C'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması

Tablo 6.3. S3, FS3, kompozisyonlarının 1450°C'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

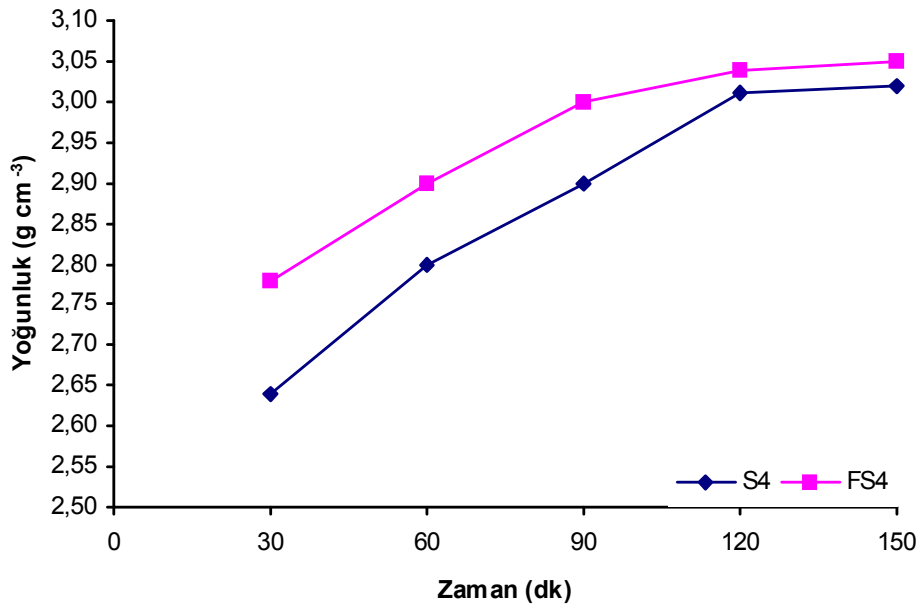
1450°C	30dk		60dk		90dk		120dk		150dk	
Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)
S3	2,64	83,8	2,80	88,8	2,96	93,9	3,00	95,2	3,015	95,7
FS3	2,77	87,9	2,95	93,6	3,01	95,5	3,04	96,5	3,052	96,8



Şekil 6.5. S3 ve FS3 kompozisyonlarının 1450°C'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması

Tablo 6.4. S4, FS4, kompozisyonlarının 1450°C'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

1450°C	30dk		60dk		90dk		120dk		150dk	
Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)
S4	2,64	84,0	2,8	89,1	2,9	92,3	3,01	95,8	3,02	96,1
FS4	2,78	88,5	2,9	92,3	3,0	95,5	3,04	96,8	3,05	97,1

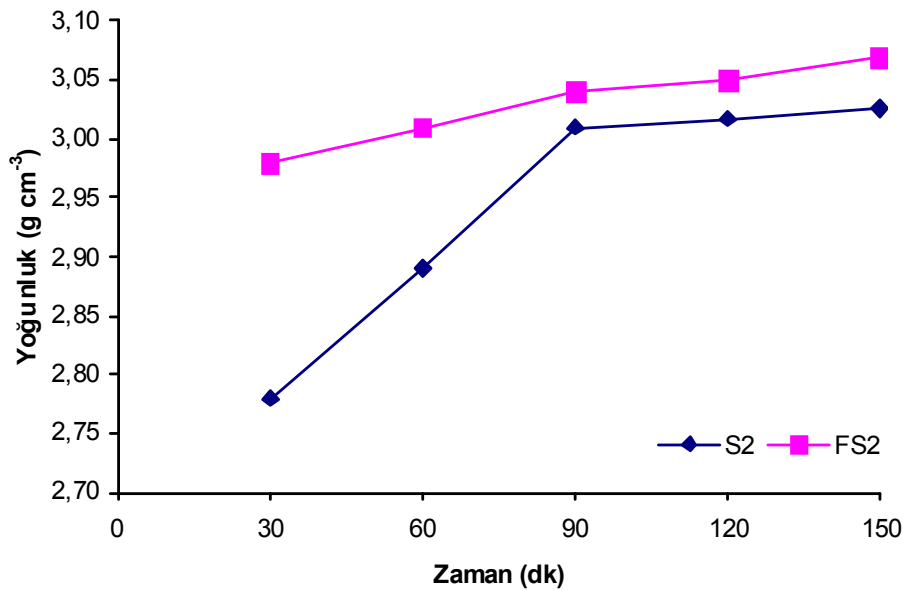


Şekil 6.6. S4 ve FS4 kompozisyonlarının 1450°C'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması

Tablo 6.5-6.7’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 S2 ve FS2 numunelerinin 30dk süreyle sinterlenmeleri sonucu sırasıyla %87 - %94 B.Y. olarak bulunmuştur. Sıcaklık artışıyla oluşan sıvı fazın miktarı arttığı ve aynı zamanda vizkozitesinin de azaldığı için 1450°C’deki yoğunluklara göre daha yüksek yoğunlaşma görülmüştür. En iyi yoğunluklar kısa sürelerde düşük katkı içeren kompozisyonlarda (SiO₂-MgO-Al₂O₃ 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 vizkoziteninde azalmasıyla daha yüksek yoğunluk değerleri vermiştir.

Tablo 6.5. S2, FS2 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

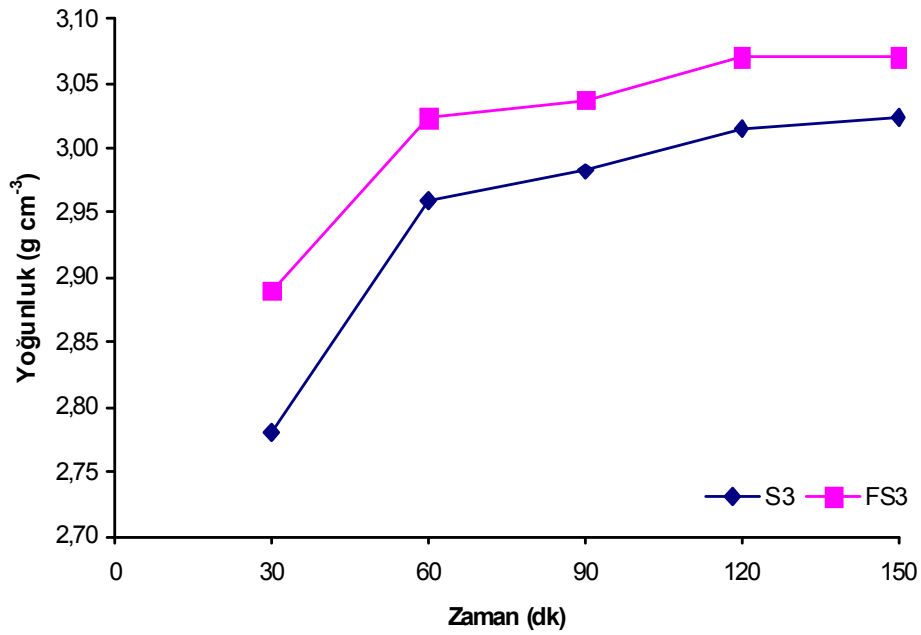
1500°C	30dk		60dk		90dk		120dk		150dk	
Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)
S2	2,78	87,6	2,89	91,1	3,01	94,9	3,017	95,1	3,025	95,4
FS2	2,98	94,0	3,01	94,9	3,04	95,8	3,05	96,2	3,069	96,8



Şekil 6.7. S2 ve FS2 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması

Tablo 6.6. S3, FS3 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

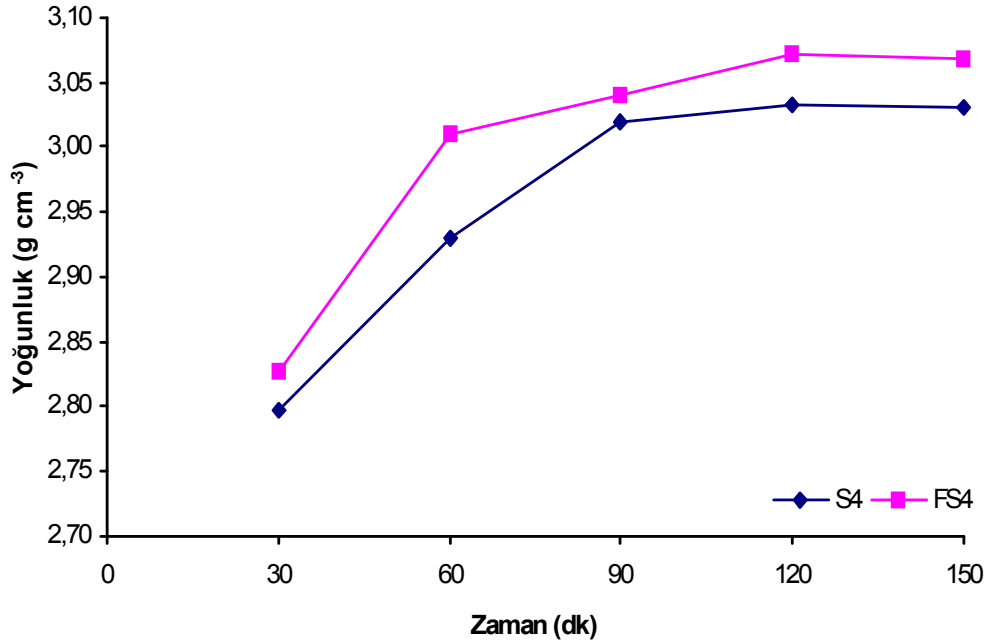
1500°C	30dk		60dk		90dk		120dk		150dk	
Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)
S3	2,78	88,2	2,96	93,9	2,982	94,6	3,015	95,7	3,023	95,9
FS3	2,89	91,7	3,024	96,0	3,037	96,4	3,07	97,4	3,07	97,4



Şekil 6.8. S3 ve FS3 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması

Tablo 6.7. S4, FS4 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

1500°C	30dk		60dk		90dk		120dk		150dk	
Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)
S4	2,797	89,0	2,93	93,3	3,019	96,1	3,032	97,2	3,031	96,5
FS4	2,827	90,0	3,01	95,8	3,04	96,8	3,072	97,8	3,068	97,7

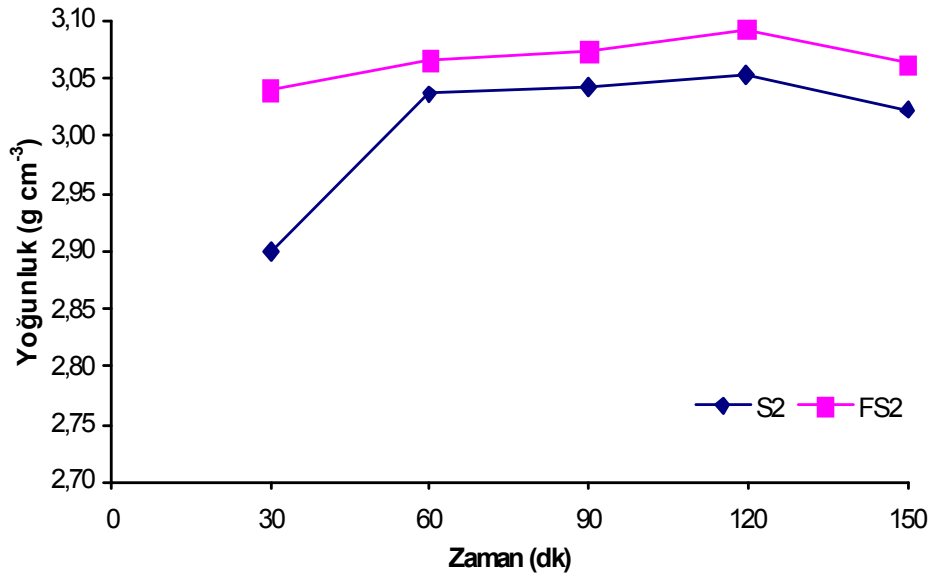


Şekil 6.9. S4 ve FS4 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması

1550°C’de yapılan sinterlemeler sonunda ise %91,4–97,8 B.Y. arasında yoğunluk değerleri elde edilmiştir. Sıcaklık artışıyla oluşan sıvı faz miktarında artma olduğunda yoğunlukta artışa sebep olmuş, yüksek katkı S4 ve FS4 numuneleri genel olarak daha yüksek yoğunluk değerlerini vermiştir. Florür katkı numunelerde oksit katkı numunelerden genel olarak daha yüksek yoğunluklar vermiş olup Florür ve oksit katkıları arasında maksimum \approx % 4,5 B.Y. yoğunluk farkı oluşmuştur. En yüksek yoğunluk yüksek katkı olan FS4 kompozisyonunda 120dk sinterleme sonunda elde edilmiştir. 120dk sinterleme süresinden sonra her iki numunede de bir miktar düşüş görülmüştür. Bu düşüş $Mg_{(g)}$, $SiO_{(g)}$ vb kaybından kaynaklanmaktadır.

Tablo 6.8. S2, FS2 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

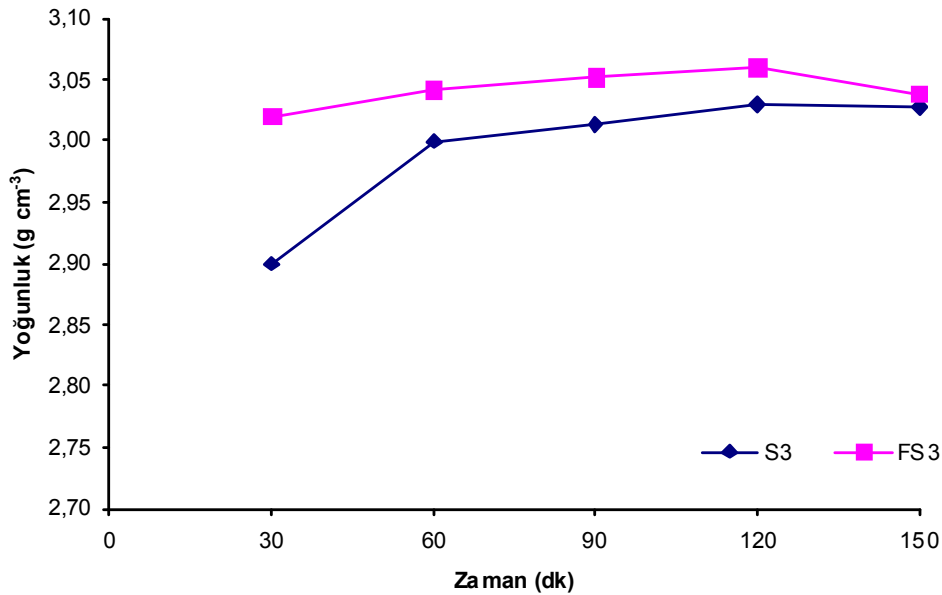
1550°C	30dk		60dk		90dk		120dk		150dk	
	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)
S2	2,90	91,4	3,036	95,7	3,043	95,9	3,053	96,3	3,023	95,3
FS2	3,05	95,9	3,060	96,5	3,073	96,9	3,093	97,6	3,062	96,6



Şekil 6.10. S2 ve FS2 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının grafiksel yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması

Tablo 6.9. S3, FS3 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

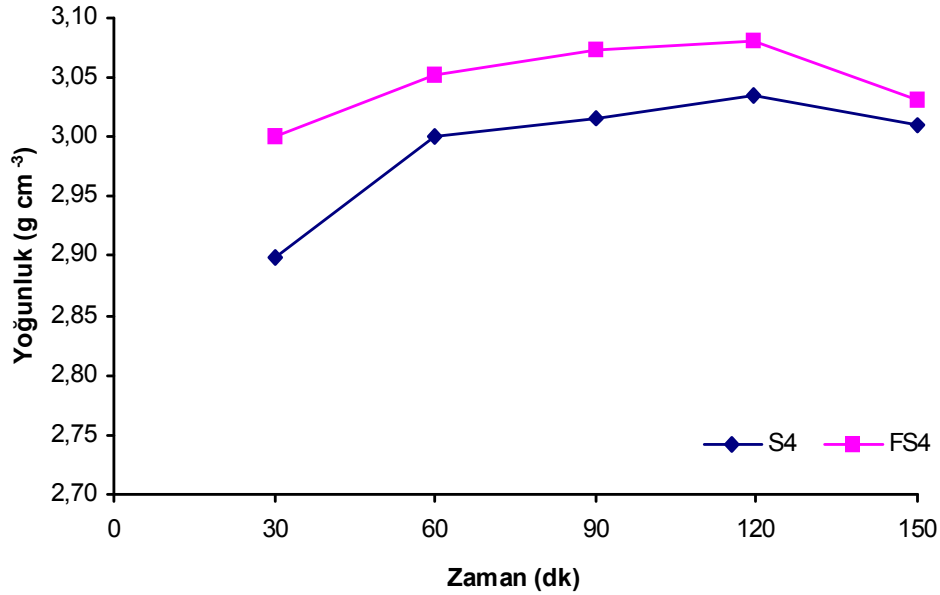
1550°C	30dk		60dk		90dk		120dk		150dk	
Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)
S3	2,90	92,0	3,00	95,5	3,014	95,6	3,03	96,1	3,028	96,1
FS3	3,02	95,9	3,04	96,6	3,052	96,6	3,06	97,1	3,039	96,5



Şekil 6.11. S3 ve FS3 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının grafiksel yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması

Tablo 6.10. S4, FS4 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

1550°C	30dk		60dk		90dk		120dk		150dk	
Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)
S4	2,87	91,4	3,000	95,5	3,015	96,0	3,034	96,3	3,010	95,8
FS4	3,00	95,4	3,052	97,2	3,074	97,9	3,080	98,0	3,032	96,6

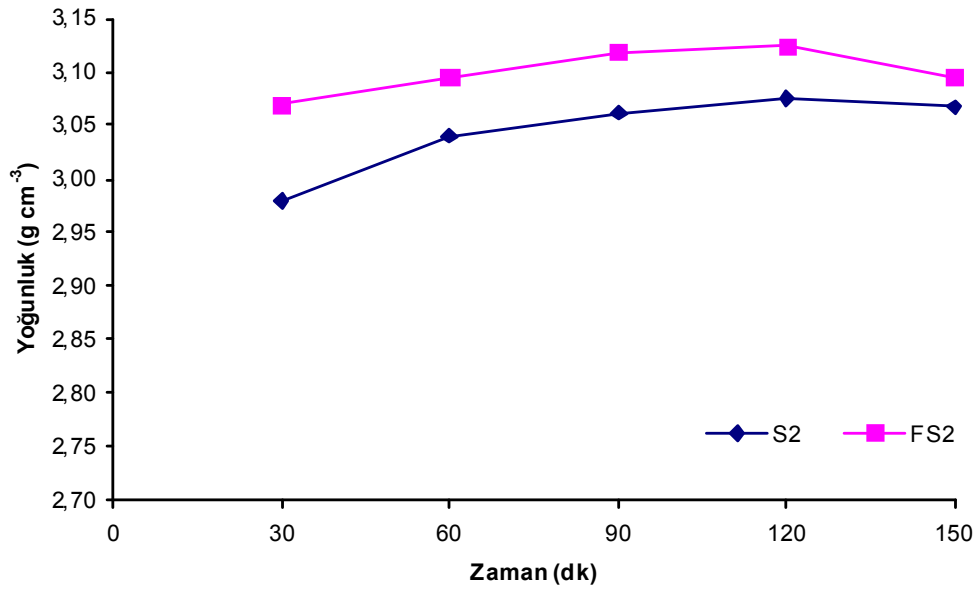


Şekil 6.12. S4 ve FS4 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının grafiksel yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması

1600°C’de yapılan sinterlemeler sonunda 2,94–3,135 g cm⁻³ arasında yoğunluklar elde edilmiştir. En yüksek bağıl yoğunluk FS4 kompozisyonu için %99,5 olarak elde edilmiştir. Genel olarak florür katkılı numunelerin daha yüksek yoğunluklar sergilediği gözlenmiştir. Florür numunelerle oksitli numuneler arasında en yüksek \approx % 3,5 bağıl yoğunluk farkı oluşmuştur. 1600°C’de tüm kompozisyonlar taneler arasında yeterince viskoz olduğundan 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 ötektik noktaya yaklaşmaları ve böylece daha fazla sıvı faz içermeleri sebebiyle daha yüksek yoğunluk değerleri vermiştir. 120 dakikadan sonra ise uçucu katkıların buharlaşma eğilimi sebebiyle (Mg vb) yoğunlukta düşüş görülmüştür.

Tablo 6.11. S2, FS2 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

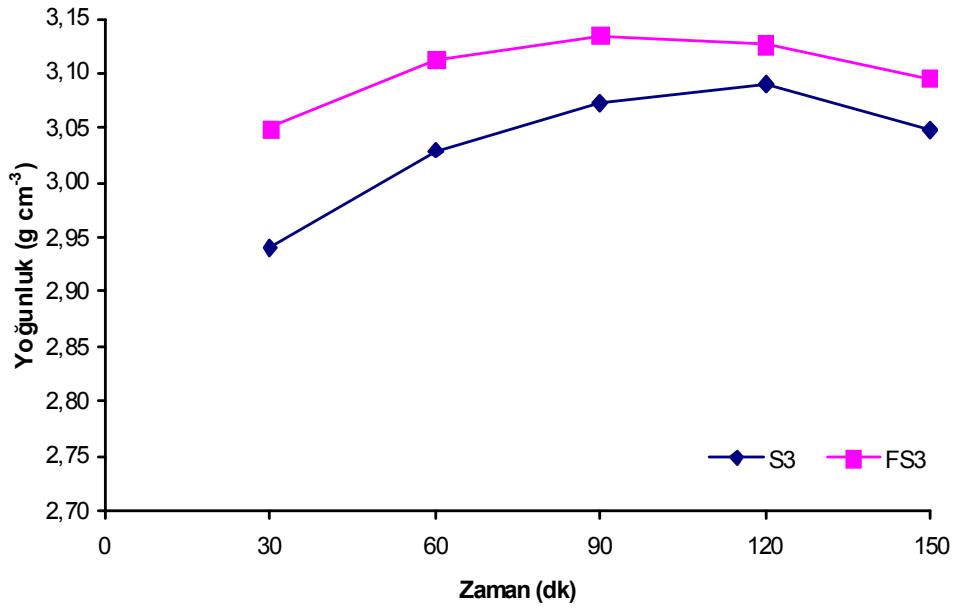
1600°C	30dk		60dk		90dk		120dk		150dk	
Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)
S2	2,98	94,0	3,040	95,8	3,062	96,5	3,075	97,0	3,057	96,4
FS2	3,08	97,1	3,095	97,6	3,103	97,9	3,125	98,5	3,095	97,6



Şekil 6.13. S2, FS2 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması

Tablo 6.12. S3, FS3 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

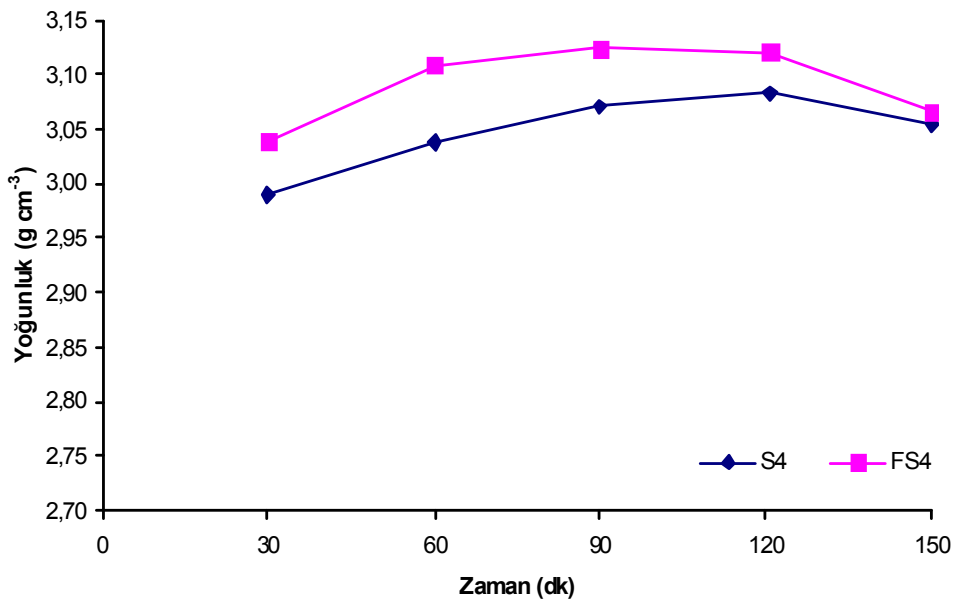
1600°C	30dk		60dk		90dk		120dk		150dk	
Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)
S3	2,94	93,3	3,03	96,1	3,073	97,5	3,091	98,1	3,048	96,7
FS3	3,05	96,8	3,113	98,8	3,135	99,5	3,127	99,3	3,096	98,2



Şekil 6.14. S3, FS3 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması

Tablo 6.13. S4, FS4 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

1600°C	30dk		60dk		90dk		120dk		150dk	
Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)
S4	2,94	93,6	3,038	96,7	3,071	97,8	3,083	98,1	3,055	97,2
FS4	3,04	96,8	3,108	98,9	3,124	99,5	3,120	99,3	3,066	97,6

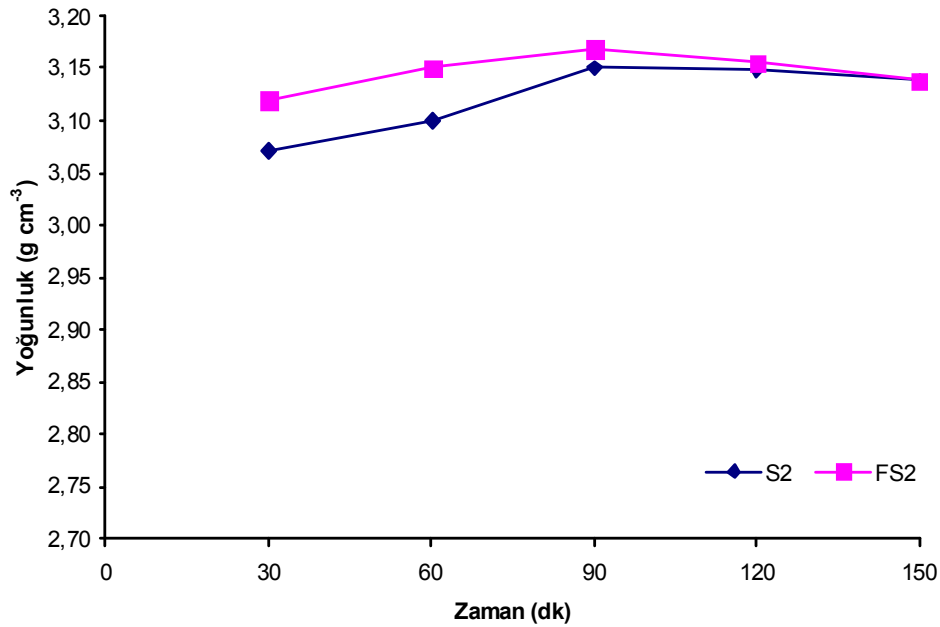


Şekil 6.15. S4, FS4 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması

1650°C’de tüm kompozisyonlar yeterince vizkoz bir hale geldiğinden yüksek miktarda sıvı faz içeren kompozisyonlar daha yüksek yoğunlaşma değerleri vermiştir. Florür katkılı kompozisyonlar oksit katkılılardan daha yüksek yoğunluklar vermiştir. 1650°C’de yapılan sinterlemeler sonunda 3,04–3,168 g cm⁻³ arasında yoğunluklar elde edilmiştir. Sürenin artışıyla 60dk’dan sonra bu sıcaklık için FS4 numunesi için %99 B.Y. üzerine çıkmış ve 90dk süre sonunda tam yoğunluğa ulaşılmıştır. FS3 numunesi içinde 90dk sonunda tam yoğunluk elde edilebilmiştir. Ancak genel olarak 90dk sinterleme süresinden sonra yoğunluklarda bir miktar düşüş eğilimi görülmüştür. Sürenin uzamasıyla florür katkılı numunelerde oksitlilere göre hafif bir şekilde daha fazla kayıp olmuştur. Buda sistemden olası florür kaybına bağlanabilir.

Tablo 6.14. S2, FS2 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

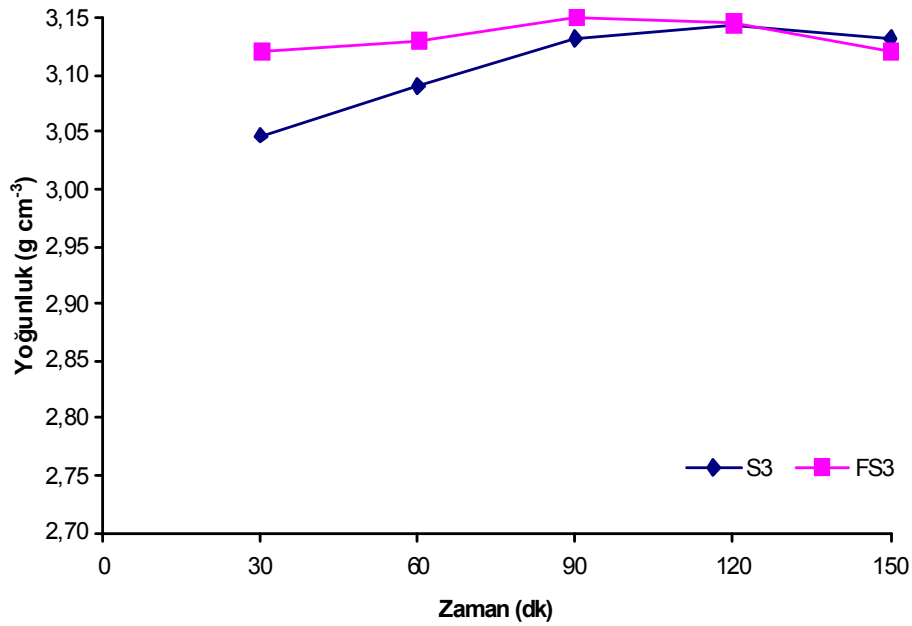
1650°C	30dk		60dk		90dk		120dk		150dk	
Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)
S2	3,07	96,8	3,10	97,8	3,15	99,4	3,148	99,3	3,14	99,9
FS2	3,12	98,4	3,15	99,4	3,17	>99,9	3,155	99,5	3,14	99,9



Şekil 6.16. S2, FS2 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması

Tablo 6.15. S3, FS3 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

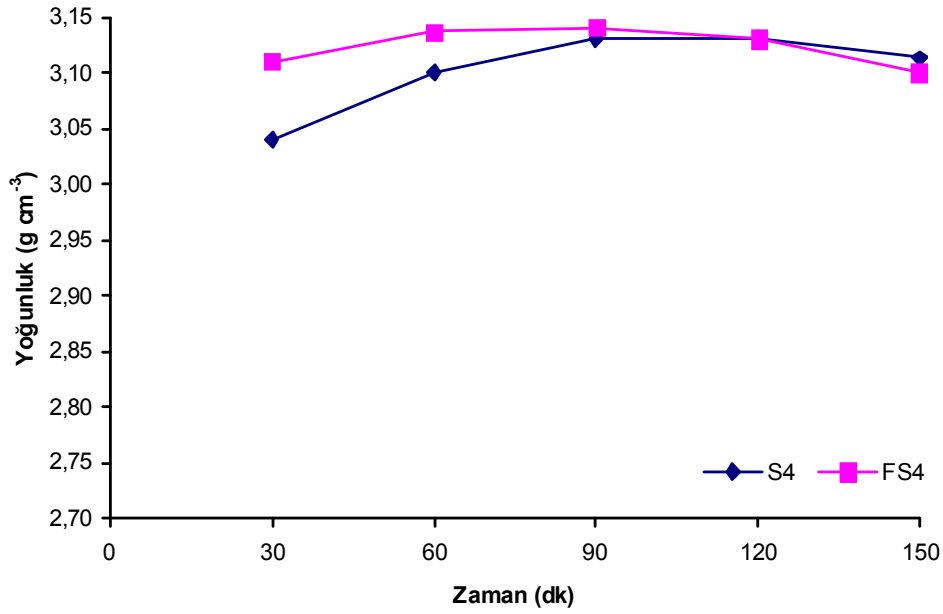
1650°C	30dk		60dk		90dk		120dk		150dk	
Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)
S3	3,047	96,0	3,09	98,0	3,132	99,4	3,144	99,8	3,132	99,4
FS3	3,12	98,4	3,13	99,4	3,150	100	3,146	99,9	3,120	99,0



Şekil 6.17. S3, FS3 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması

Tablo 6.16. S4, FS4 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

1650°C	30dk		60dk		90dk		120dk		150dk	
Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)
S4	3,04	96,8	3,1	98,7	3,13	99,6	3,13	99,6	3,11	99,0
FS4	3,11	99,0	3,136	99,9	3,14	100	3,13	99,6	3,10	98,7



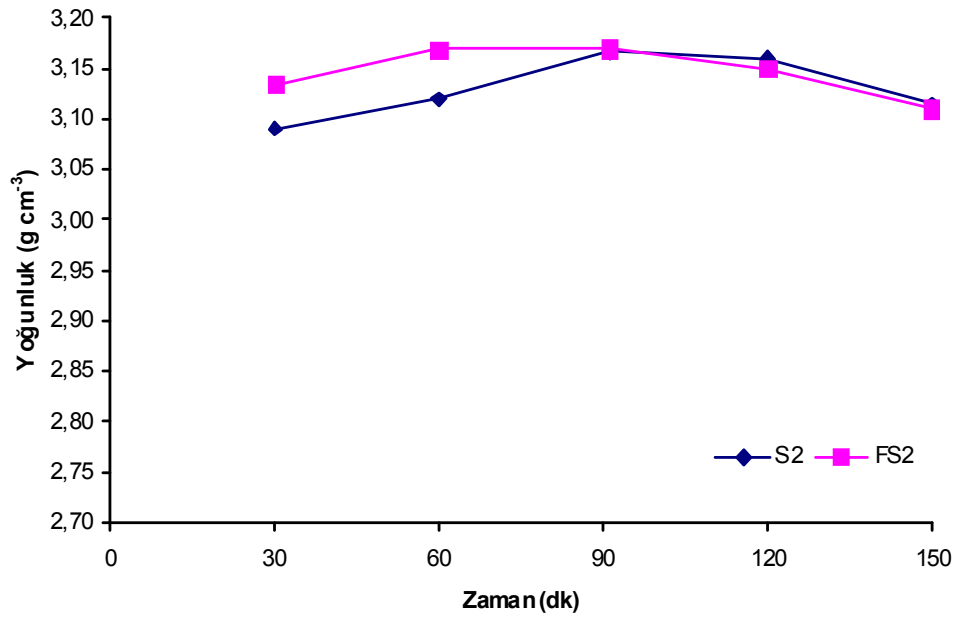
Şekil 6.18. S4, FS4 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması

1700°C’de yapılan sinterleme sonunda kısa sinterleme sürelerinde florür katkıli numuneler daha hızlı bir şekilde yoğunlaşarak daha yüksek yoğunluk değerlerine (tam yoğunluğa) ulaşabilmiştir. Ancak zamanın artmasıyla oksitli numunelerle aradaki yoğunluk farkı azalmıştır. En yüksek yoğunluklar florür katkıli olan numuneler ile elde edilirken FS2, FS3 ve FS4 kompozisyonları için 60dk sinterleme sonunda %100 bağıl yoğunluk değerlerine ulaşılabilmiş, diğer sürelerde ise genel olarak florür katkıli numunelerin çoğunda %99 üzeri bağıl yoğunluklar elde edilmiştir.

Düşük orandaki katkıli numunelerde daha az uçucu katkı maddesi içermesi yani yoğunlaşma sırasında daha az $Mg_{(g)}$ ve $SiO_{(g)}$ uzaklaşması yoğunluk zaman grafiğinde daha az değişime sebep olmuştur. Yüksek katkıli 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 6.21’de görüldüğü gibi FS4 ve S4 kompozisyonlarında yoğunluk değerlerinde zamanın bir fonksiyonu olarak sistematik bir düşüş görülmüştür.

Tablo 6.17. S2, FS2 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

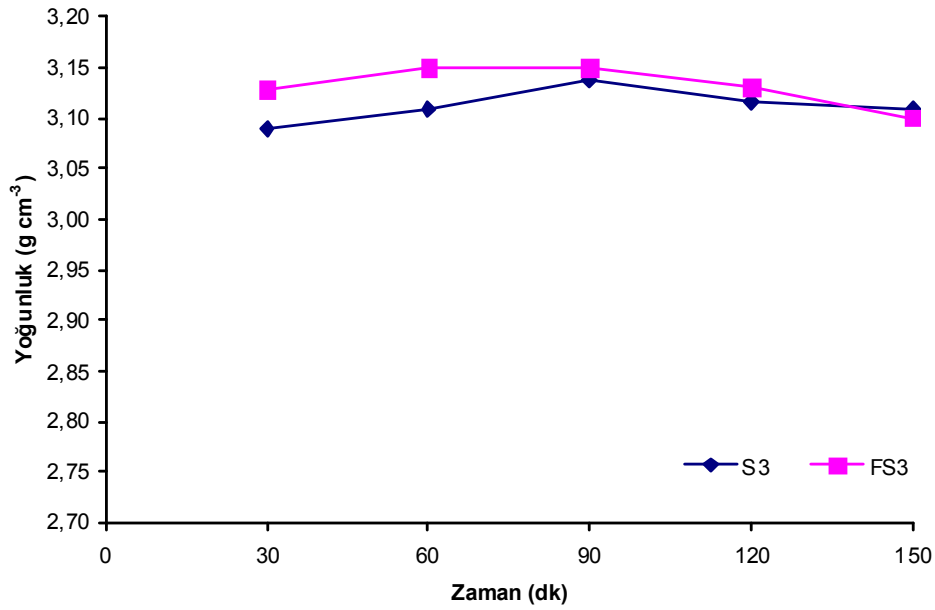
1700°C	30dk		60dk		90dk		120dk		150dk	
Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)
S2	3,09	97,4	3,12	98,4	3,17	100	3,16	99,6	3,12	98,4
FS2	3,13	98,7	3,17	100	3,17	100	3,15	99,4	3,11	98,1



Şekil 6.19. S2, FS2 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması

Tablo 6.18. S3, FS3 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

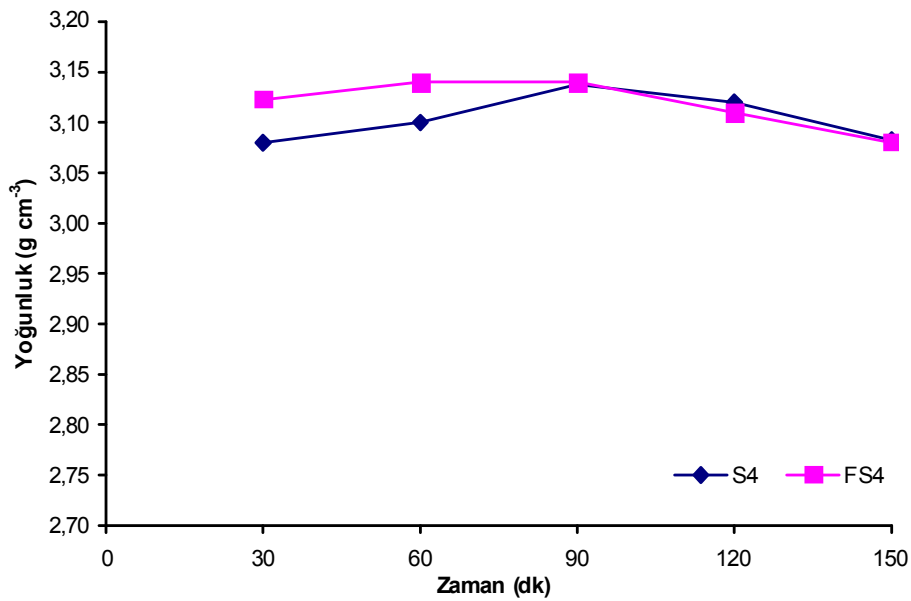
1700°C	30dk		60dk		90dk		120dk		150dk	
Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)
S3	3,085	97,9	3,11	98,7	3,14	99,6	3,12	99,0	3,11	98,7
FS3	3,13	99,4	3,15	100	3,15	100	3,13	99,4	3,10	98,4



Şekil 6.20. S3, FS3 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması

Tablo 6.19. S4, FS4 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

1700°C	30dk		60dk		90dk		120dk		150dk	
Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)
S4	3,08	98	3,10	98,7	3,14	100	3,12	99,4	3,08	98
FS4	3,12	99,4	3,14	100	3,14	100	3,11	99,0	3,08	98



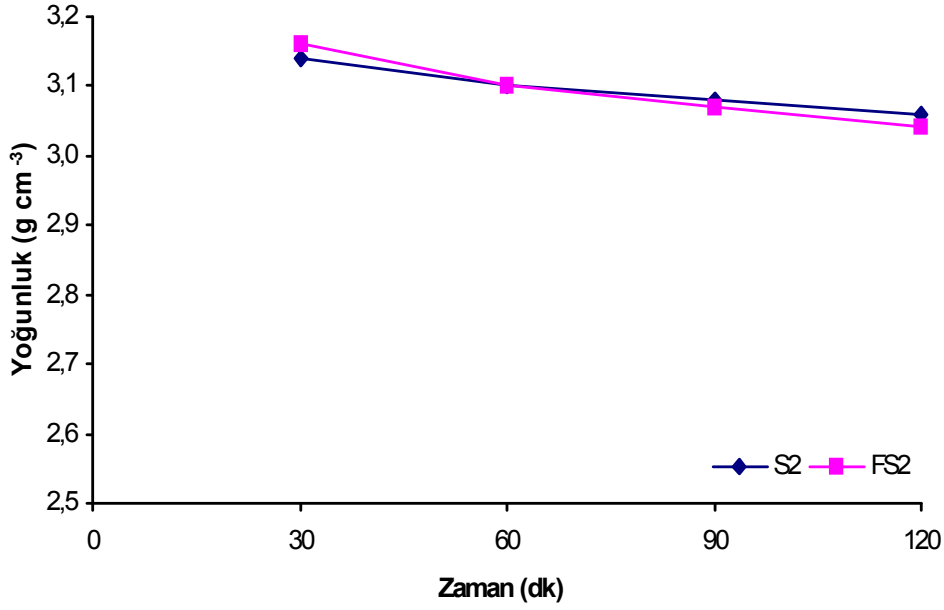
Şekil 6.21. S4, FS4 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması

1750°C’de kısa süreler için (30 ve 60dk) için en iyi yoğunluklar elde edilmiş, elde edilen yoğunluklar neredeyse aynı olmakla birlikte florür katkılılar bir miktar daha yüksek yoğunluklar vermiştir (Tablo 6.20-6.22). Sürenin artışıyla her iki katkı sistemi içinde Mg, SiO kayıp mekanizmaları şiddetlenmiş böylece sistematik bir yoğunluk düşüşü gözlenmiştir. Bununla birlikte, florür katkılılarda SiF₂ gibi uçucu ara ürünlerinde kaybı söz konusu olduğundan oksitlilere göre daha yüksek kayıp daha düşük yoğunluklar gözlenmiştir (Şekil 6.22-6.24).

Özellikle florür ve magnezyumun yapıdan uçtuğu deneylerin yapıldığı fırın çıkış ağzında biriken toz kalıntılarının EDS analizleriyle kanıtlanmıştır. MgO ve Al₂O₃ katkılı numunelerde sinterleme süresince numune içerisinde beklenen kayıplar tane sınırı amorf fazından Mg, Si, O, Al ve florür katkılı numunelerden F kaybı sebebiyle numunelerde ağırlık kayıpları ve bundan dolayı yoğunluk düşüşleri söz konusudur. Bu madde kayıpları fırının çıkış ağzında biriken tozların EDS analizi sonucu uçtuğu düşünülen maddelerin varlığı kanıtlanmıştır. Şekil 6.25’de görüleceği üzere Mg, Si, O, N, Al ve F kayıpları beklenen kayıplardır. EDS’te görülen C ise grafit fırın ortamının kaynaklanmaktadır. Diğer çıkan maddeler ise başlangıç maddelerindeki empüritelere aittir.

Tablo 6.20. S2, FS2 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

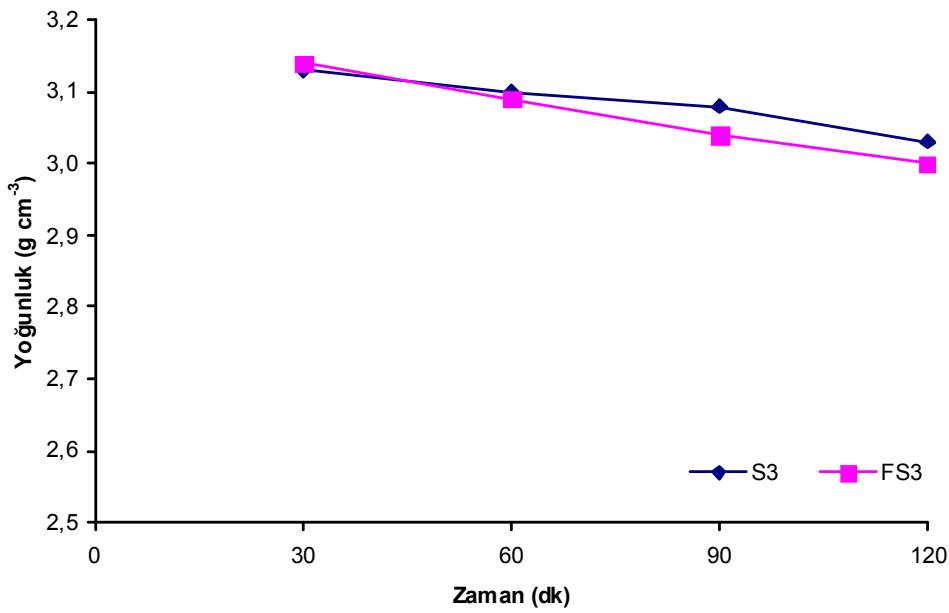
1750°C	30dk		60dk		90dk		120dk	
	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)
S2	3,14	99,0	3,10	97,8	3,08	97,1	3,06	96,5
FS2	3,16	99,6	3,10	97,8	3,07	96,8	3,04	95,9



Şekil 6.22. S2, FS2 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması

Tablo 6.21. S3, FS3 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

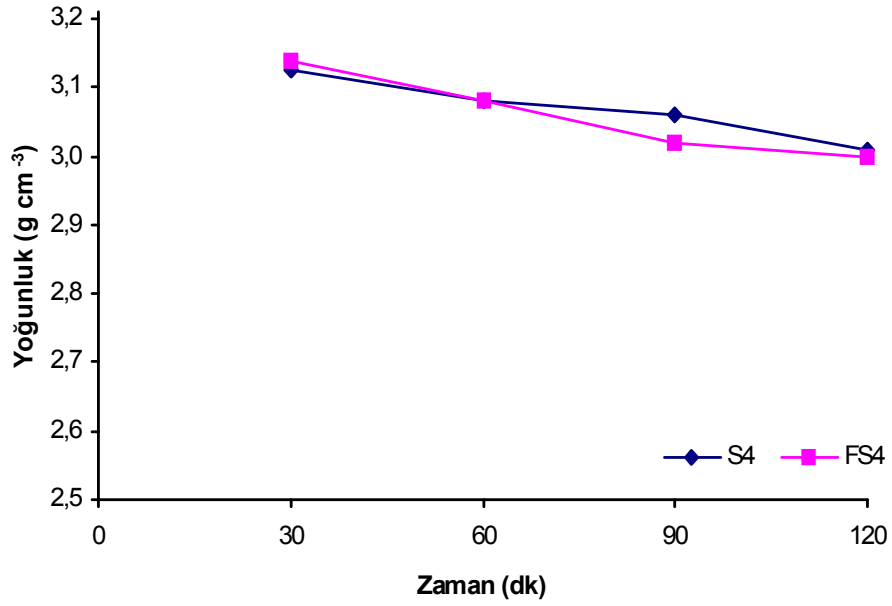
1750°C	30dk		60dk		90dk		120dk	
Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)
S3	3,13	99,4	3,10	98,4	3,08	97,7	3,03	96,2
FS3	3,14	99,7	3,09	98,0	3,04	96,5	3,01	95,5



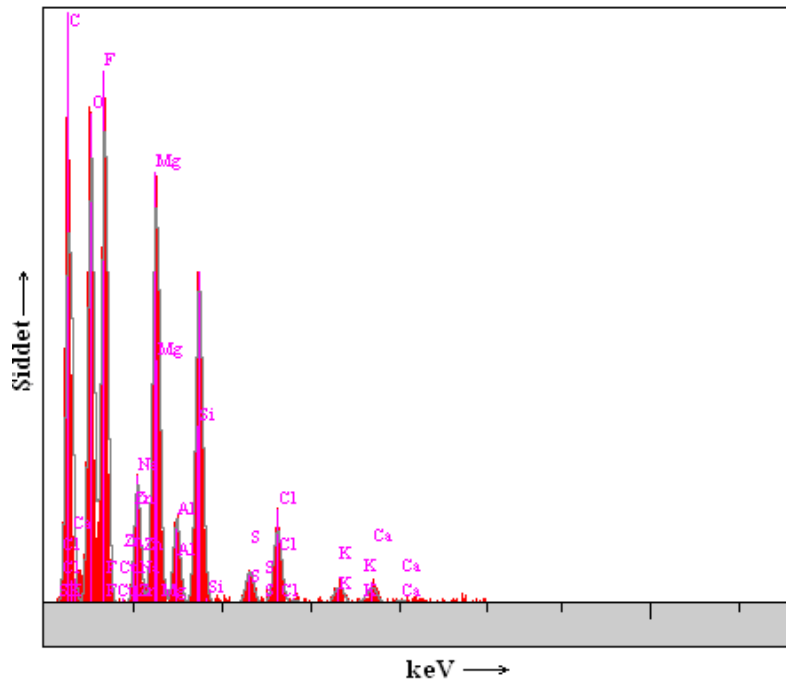
Şekil 6.23. S3, FS3 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması

Tablo 6.22. S4, FS4 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları

1750°C	30dk		60dk		90dk		120dk	
Kodu	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)	Yoğ (g cm ⁻³)	B.Y. (%)
S4	3,12	99,3	3,08	98	3,06	97,4	3,01	95,8
FS4	3,14	100	3,08	98	3,02	96,1	3,00	95,3



Şekil 6.24. S4, FS4 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk sonuçlarının yoğunluk-zaman grafiği olarak karşılaştırılması



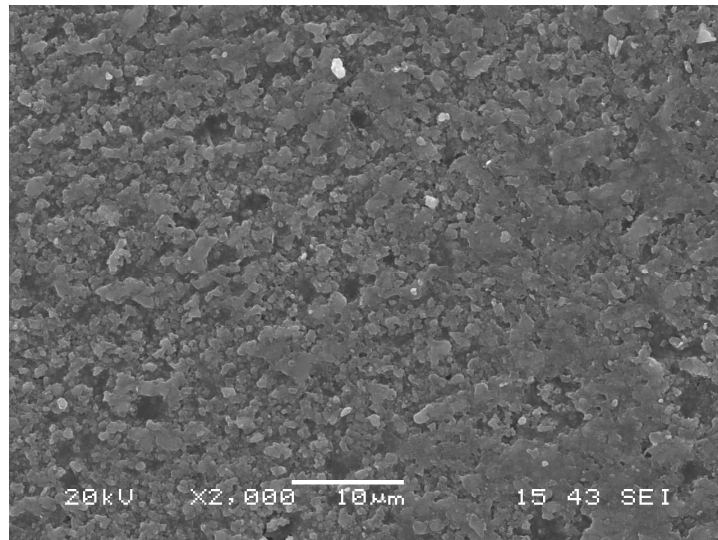
Şekil 6.25. Fırın çıkış ağzında biriken tozların analiz sonuçları

6.2. Sinterleme Sonrası Nihai Ürünlerin Karakterizasyonu

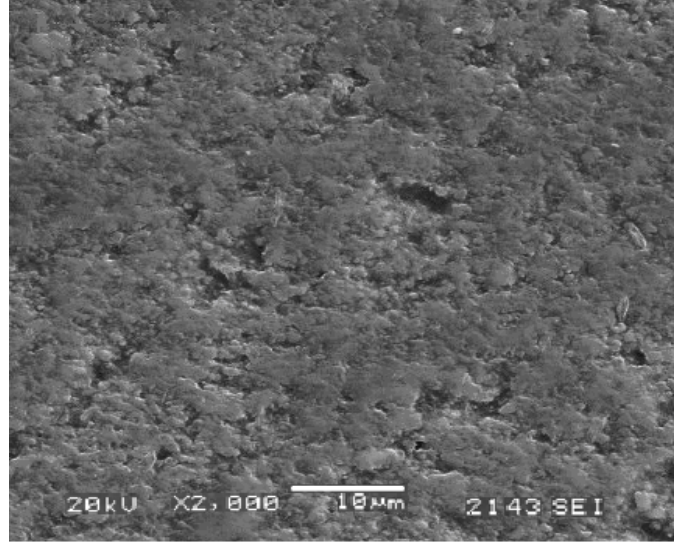
6.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemesi

6.2.1.1. Genel mikro yapısal incelemesi

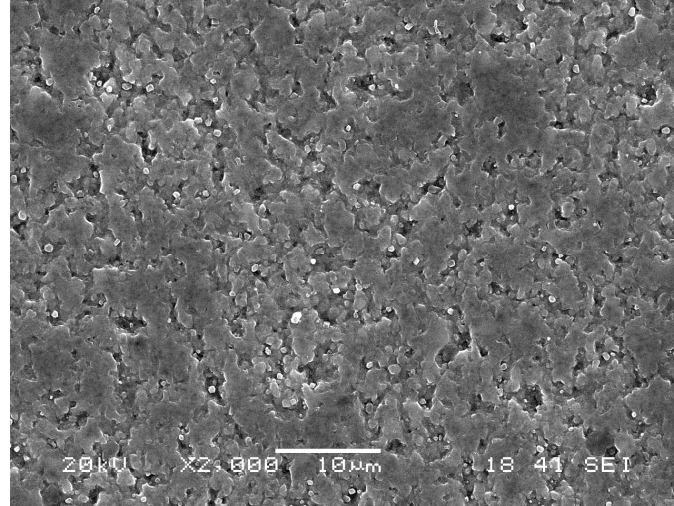
Oksit ve florür sinterlemeye yardımcı katkılarıyla sinterlenerek elde edilen silisyum nitür seramik numuneler standart metalografik işlemlerle hazırlanıp hassas bir şekilde parlatılmıştır. Yapılan hesaplamalar elde edilen yoğunluk sonuçları ve SEM mikroyapı resimleri iyi bir uyum göstermiştir. Elde edilen numunelerin mikro yapısal incelemeleri yoğunlaşma davranışlarına açıklama sağlamıştır. 1450°C’de sinterleme sonuunda genel olarak iyi yoğunluklar ($2.66\text{--}3.05\text{g cm}^{-3}$ aralığında) elde edilse de beklenen nihai yoğunluklara göre yetersiz sayılabilir. Şekil 6.26-6.31’da 1450°C’de 1 saat sinterleme sonunda numunelerin SEM resimlerini göstermektedir. Genel olarak yapıda halen poroziteler görülmektedir. Katkı konsantrasyonunun düşük seviyelerde olduğu bölgelerde özellikle daha büyük gözenekler görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla azalan amorf faz vizkozitesiyle sıvı faz bu bölgelere kapiler etkisiyle yayılarak bu alanlarda da yoğunlaşmanın başlamasına ve ardından da dönüşüme imkân sağlamıştır.



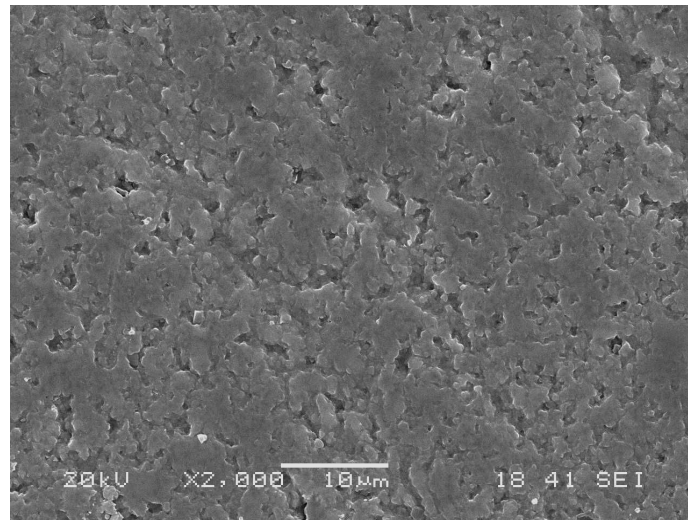
Şekil 6.26. S2 kompozisyonunun 1450°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



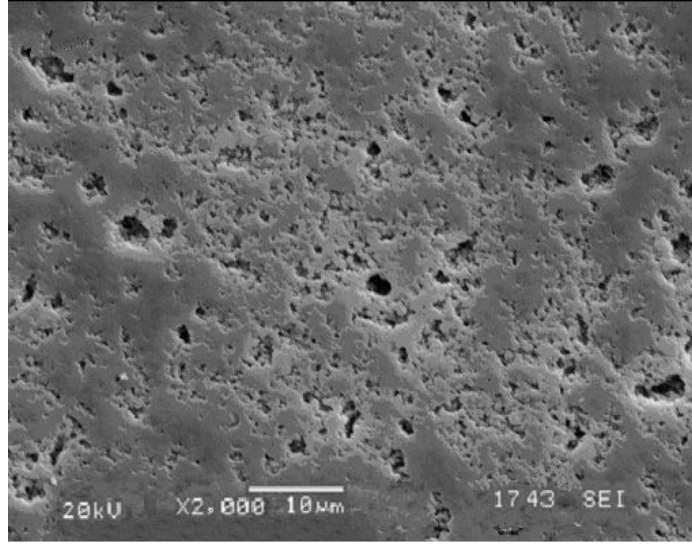
Şekil 6.27. FS2 kompozisyonunun 1450°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



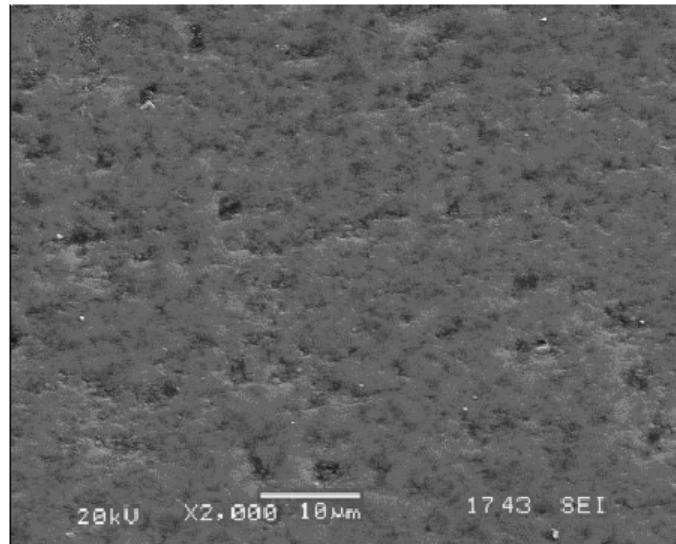
Şekil 6.28. S3 kompozisyonunun 1450°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



Şekil 6.29. FS3 kompozisyonunun 1450°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



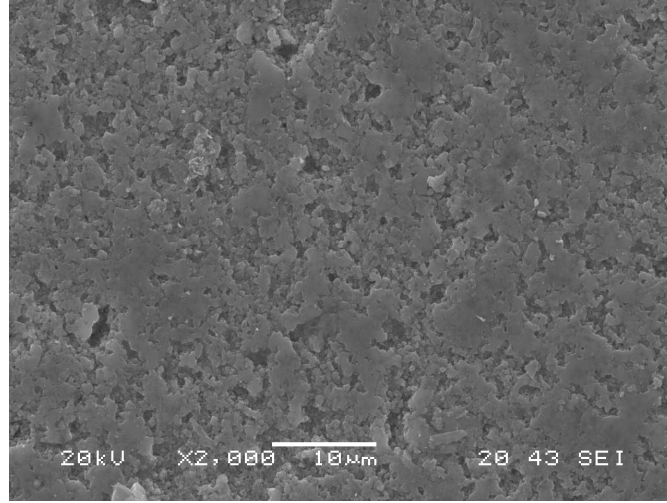
Şekil 6.30. S4 kompozisyonunun 1450°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



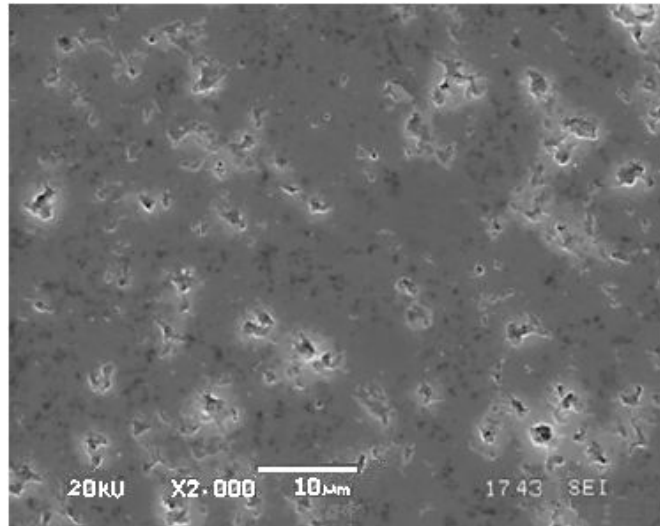
Şekil 6.31. FS4 kompozisyonunun 1450°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü

Katkı konsantrasyonu yeterli veya yüksek olduğu bölgelerde Si_3N_4 matriks yoğunlaşmaya devam eder ve poroziteler kapanarak yüksek yoğunluklara ulaşmıştır. Bununla birlikte katkı konsantrasyonunun zayıf olduğu bölgelerde yoğunlaşma düşük olmuş ve böylece bu bölgeler poroziteli olarak kalmıştır (6-8 μm). SEM incelemelerinde sinterleme katkısının olmadığı bölgelerde heterojen pore demetleri (cluster) görülmektedir. Ancak sıcaklığın artmasıyla (>1500°C) sıvı faz vizkozitesi azalarak daha çok Si_3N_4 tanesi ıslanmış ve daha az kuru bölge kalmıştır. Şekil 6.32-

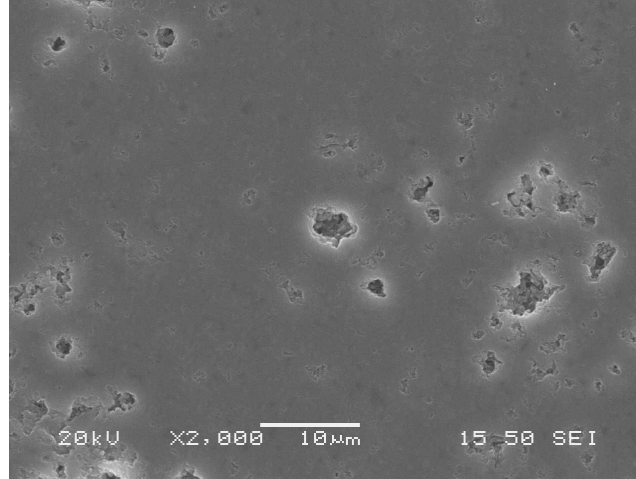
6.37’de 1500°C’de SEM resimlerinde florür katkıli numunelerde daha az ve daha küçük boyutlu gözenekler görülürken oksitlilerde daha büyük gözenekler mevcuttur. SEM görüntüleri elde edilen yoğunluk değerleriyle örtüşmektedir.



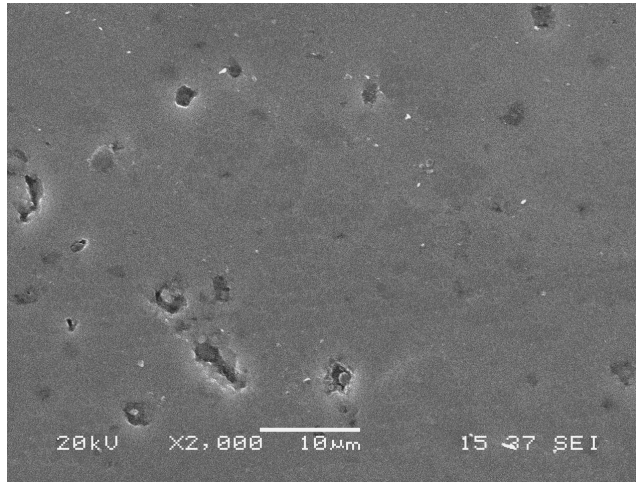
Şekil 6.32. S2 kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



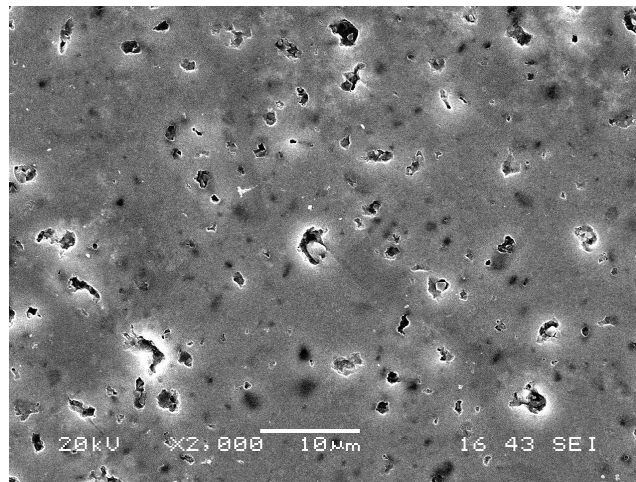
Şekil 6.33. FS2 kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



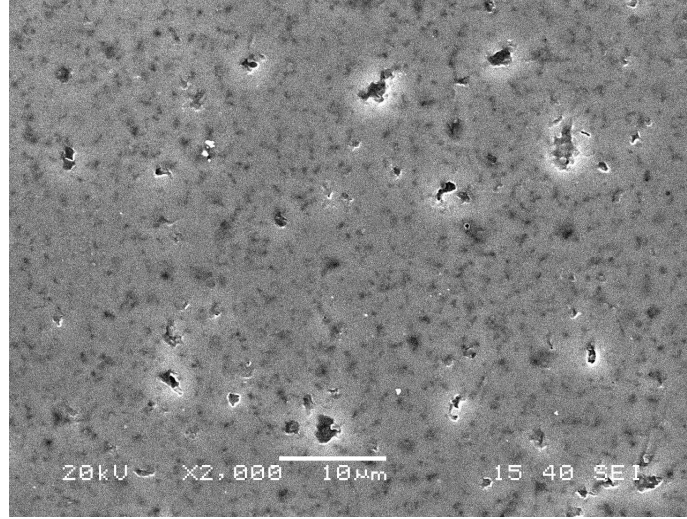
Şekil 6.34. S3 kompozisyonunun 1500°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



Şekil 6.35. FS3 kompozisyonunun 1500°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



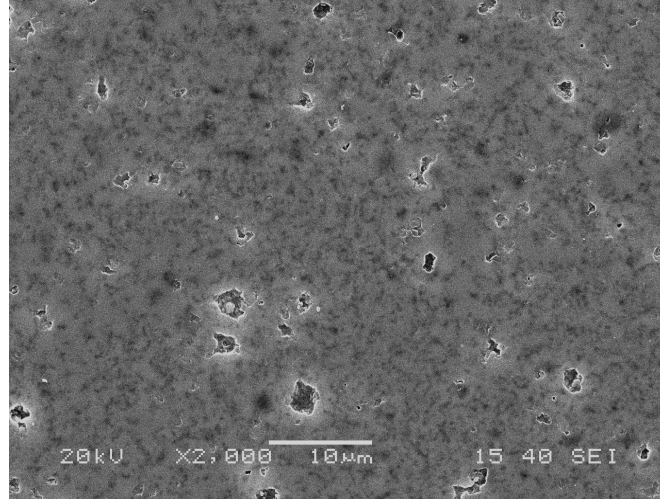
Şekil 6.36. S4 kompozisyonunun 1500°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



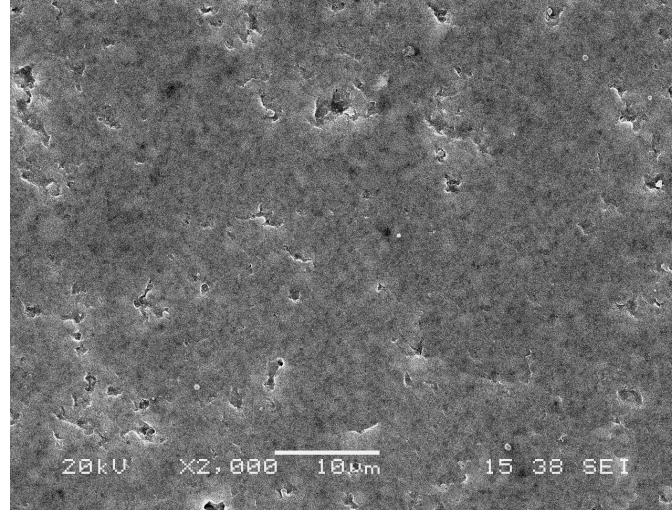
Şekil 6.37. FS4 kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü

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 6.38-6.49).

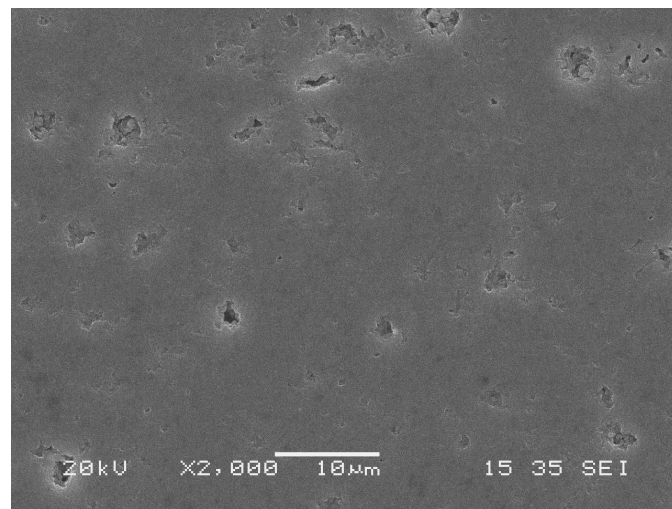
Özellikle 1600°C’de yüksek yoğunlaşma değerleri sebebiyle neredeyse tamamen gözeneklerin elimine olduğu bir mikro yapı sergilemiştir. Sıcaklık ve sürenin artmasıyla sıcak presleme gibi yöntemlerle yüksek sıcaklıklarda ($\approx 1750^\circ\text{C}$) tam yoğunluk elde edilebilmektedir. Fakat basınçsız 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.



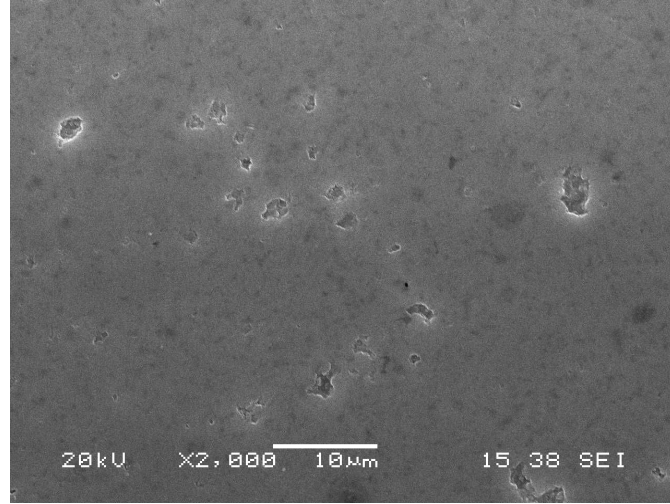
Şekil 6.38. S2 kompozisyonunun 1550°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



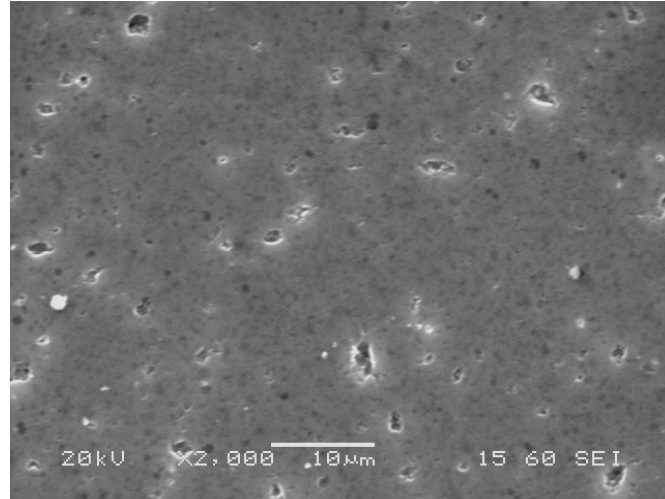
Şekil 6.39. FS2 kompozisyonunun 1550°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



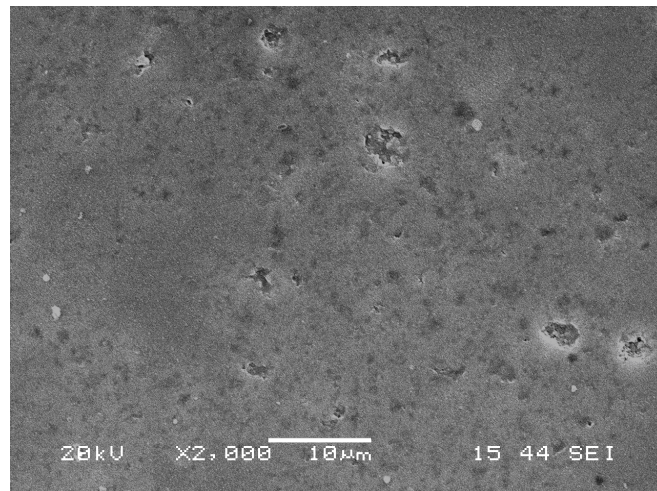
Şekil 6.40. S3 kompozisyonunun 1550°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



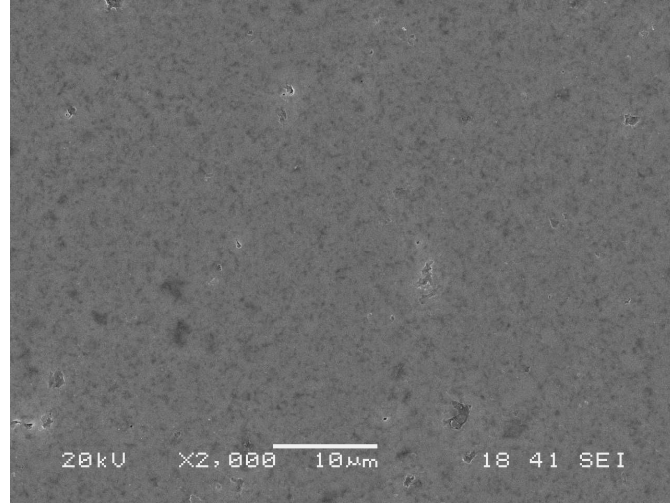
Şekil 6.41. FS3 kompozisyonunun 1550°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



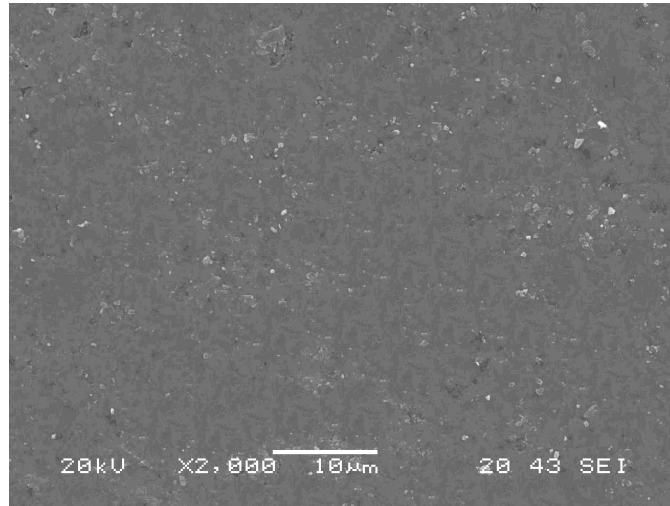
Şekil 6.42. S4 kompozisyonunun 1550°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



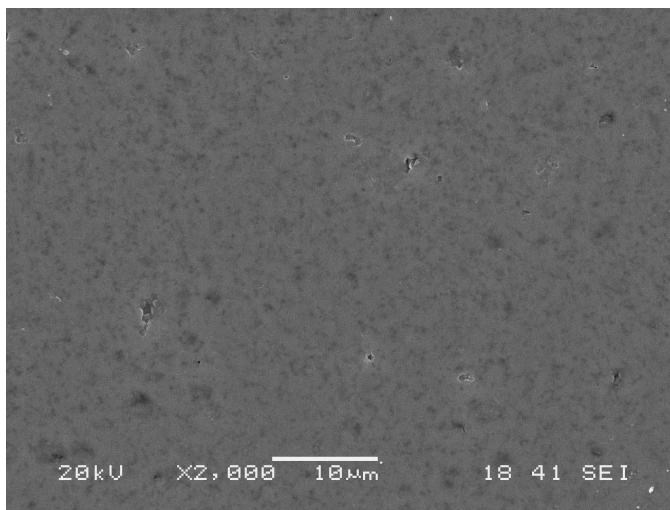
Şekil 6.43. FS4 kompozisyonunun 1550°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



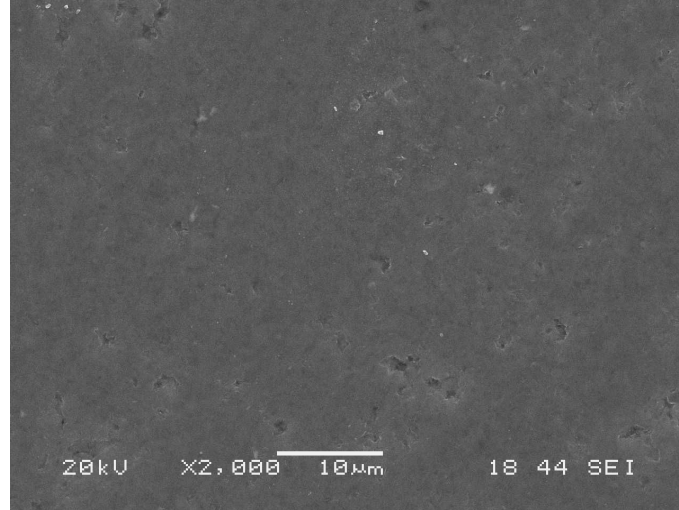
Şekil 6.44. S2 kompozisyonunun 1600°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



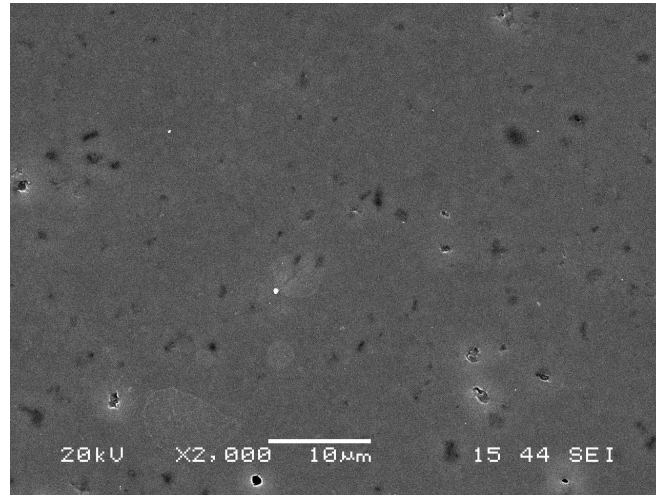
Şekil 6.45. FS2 kompozisyonunun 1600°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



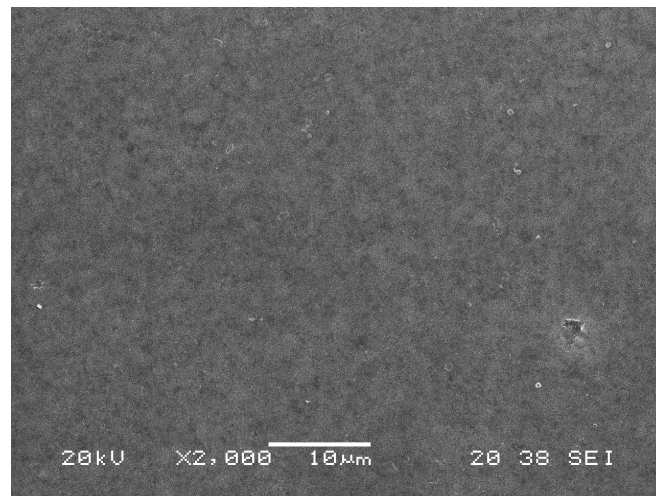
Şekil 6.46. S3 kompozisyonunun 1600°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



Şekil 6.47. FS3 kompozisyonunun 1600°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü

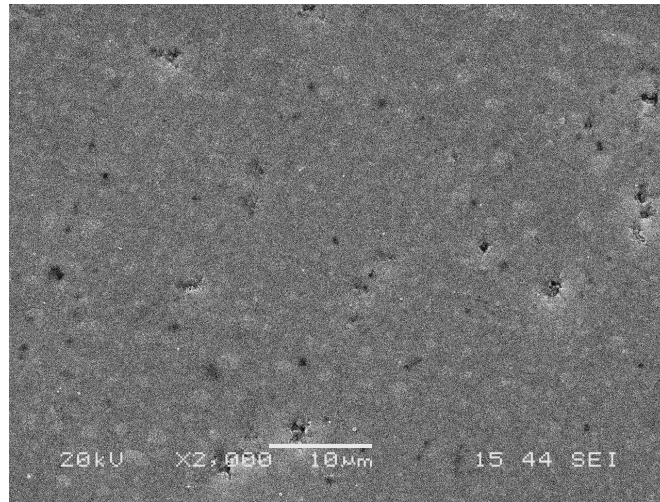


Şekil 6.48. S4 kompozisyonunun 1600°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü

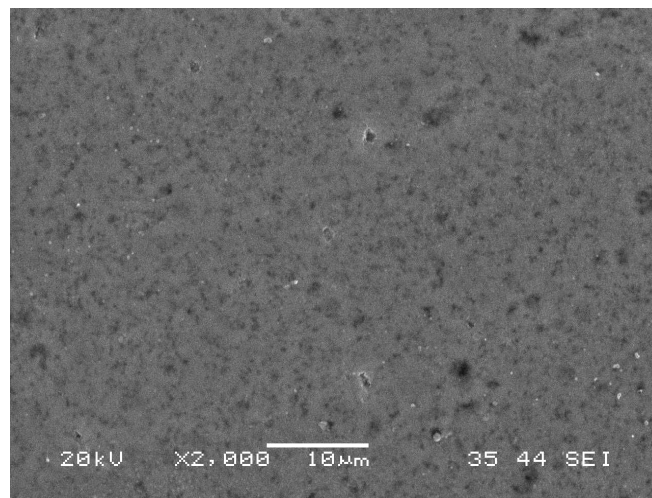


Şekil 6.49. FS4 kompozisyonunun 1600°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü

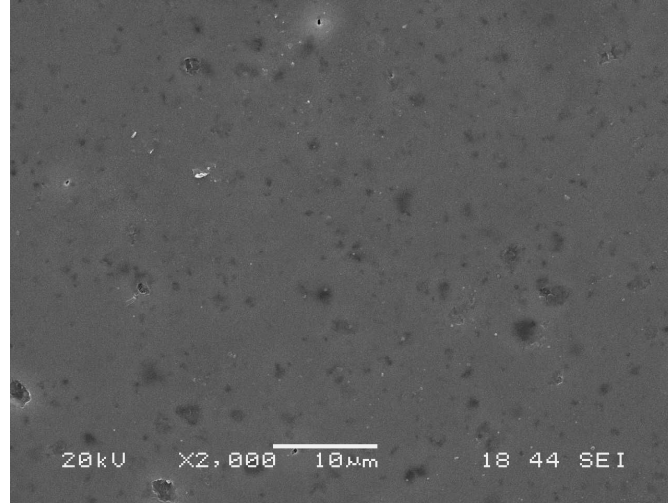
1650°C üzerinde >%99 B.Y. ve tam yoğunluk başarılabilirken 1700°C’de elde edilen tam yoğun yapı görülen mikro yapılar yoğunluk sonuçlarının paralelinde olup neredeyse tam yoğun bir yapı sergilemektedir. 1700°C’de her iki numune de yeterince yoğun bir yapı sergilemektedir. Florür düşük vizkoziteli bir sıvı faz verdiğiinden 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 (Şekil 6.50-6.55).



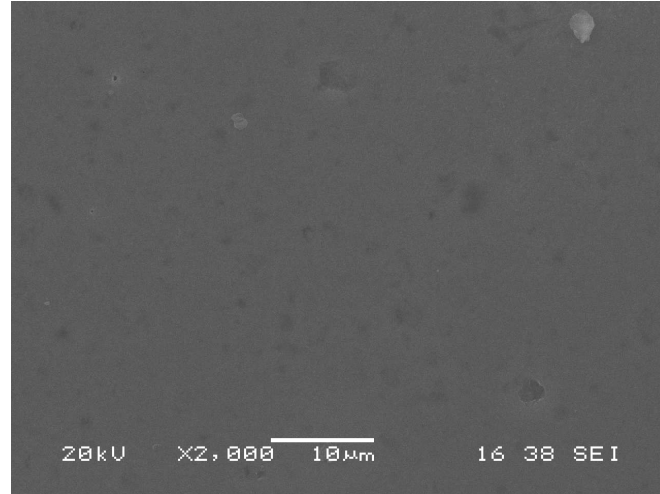
Şekil 6.50. S2 kompozisyonunun 1650°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



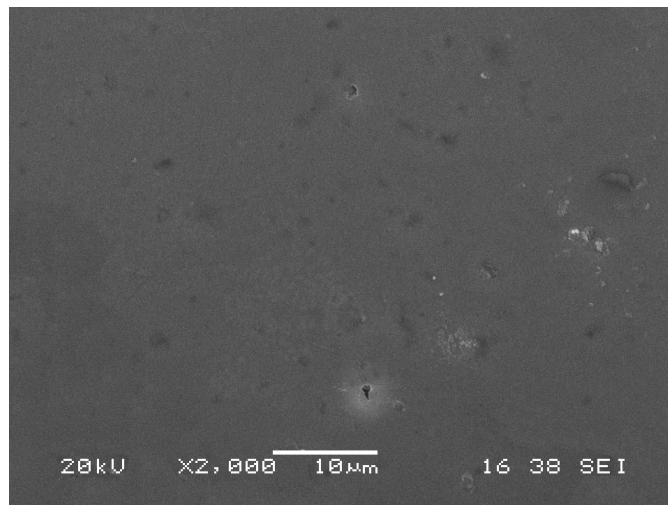
Şekil 6.51. FS2 kompozisyonunun 1650°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



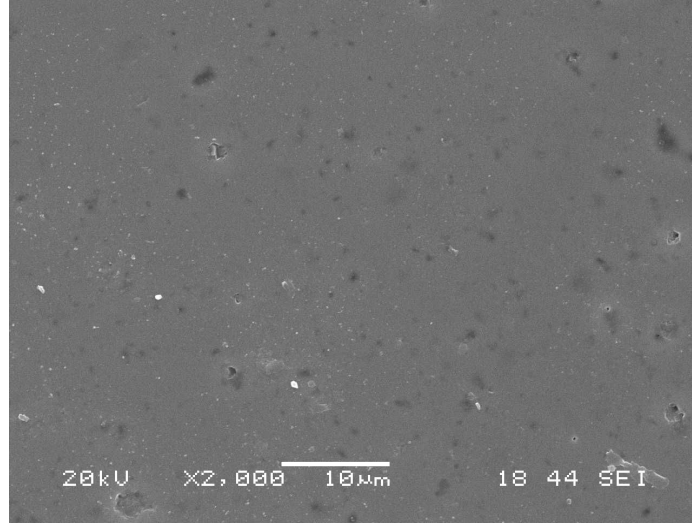
Şekil 6.52. S3 kompozisyonunun 1650C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



Şekil 6.53. FS3 kompozisyonunun 1650C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü

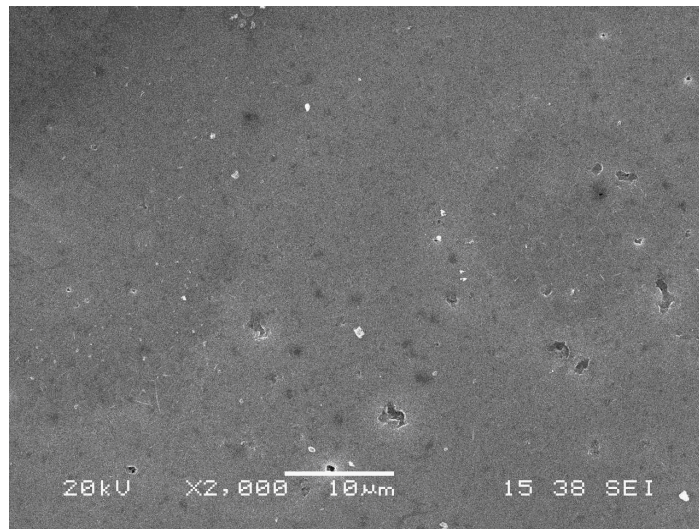


Şekil 6.54. S4 kompozisyonunun 1650°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü

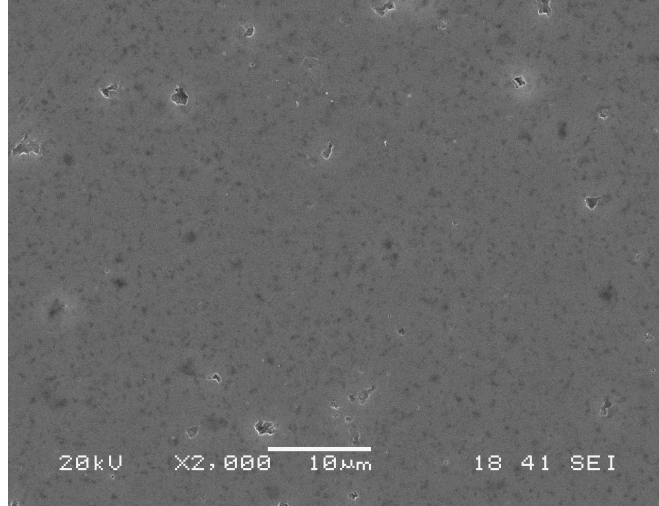


Şekil 6.55. FS4 kompozisyonunun 1650°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü

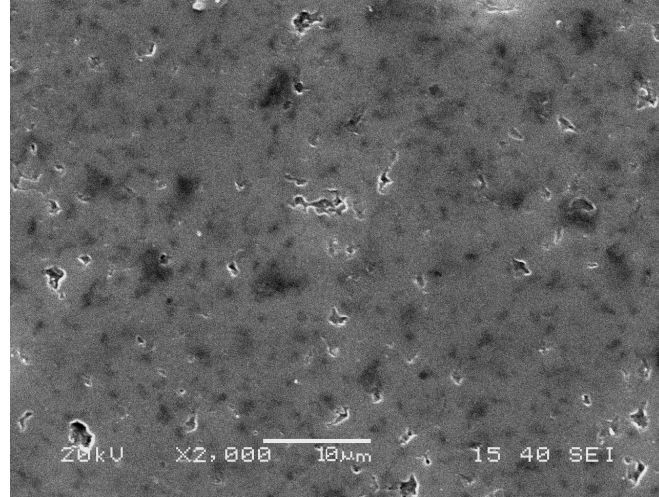
1700°C'de katkı miktarının artmasıyla birlikte artan uçucu katkı miktarının artması sebebiyle yüksek katkılılarda daha fazla gözenek bırakmaktadır (Şekil 6.56-6.61). 1750°C'de ise katkı maddelerinin uzaklaşması şiddetlendiği için özellikle katkı miktarının arttığı kompozisyonlarda (S4-FS4 > S3-FS2 > S2-FS2) sürenin artışıyla yoğunluklar düşerek Şekil 6.62-6.67'de 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.



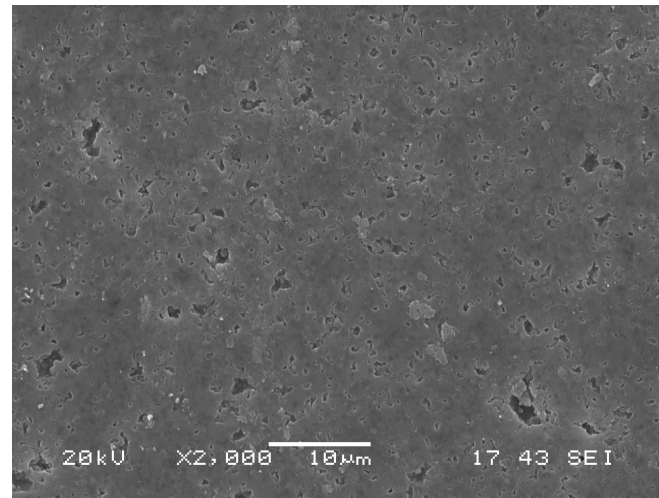
Şekil 6.56. S2 kompozisyonunun 1700°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



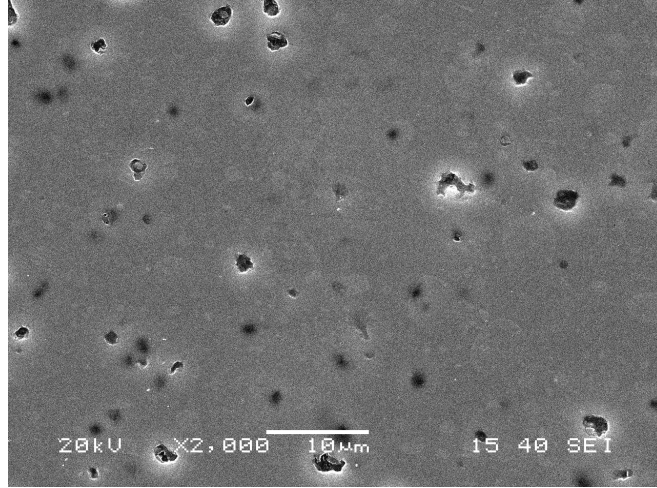
Şekil 6.57. FS2 kompozisyonunun 1700°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



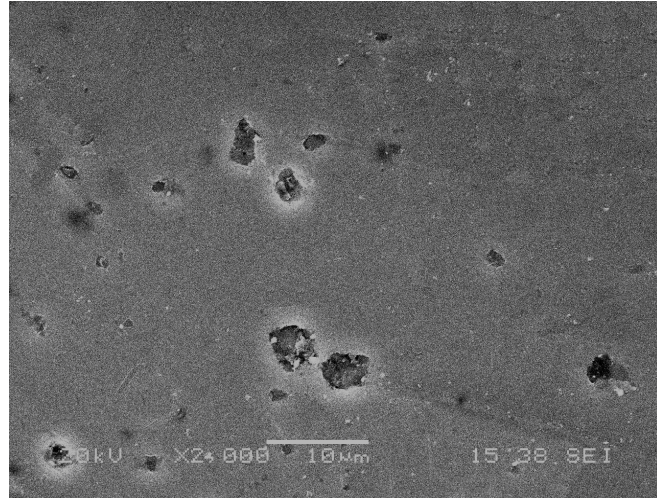
Şekil 6.58. S3 kompozisyonunun 1700°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



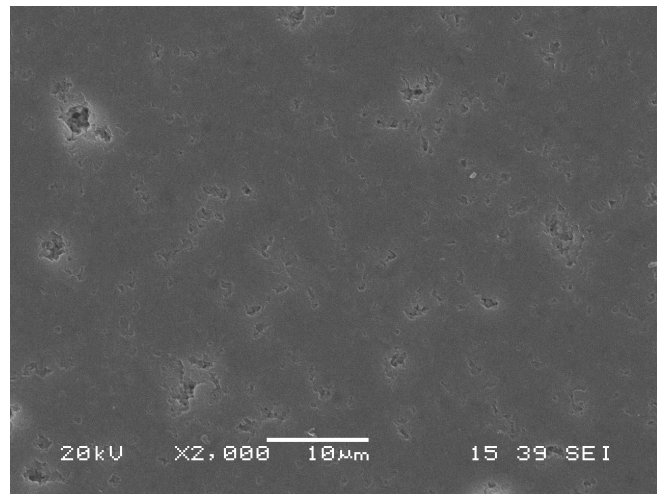
Şekil 6.59. FS3 kompozisyonunun 1700°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



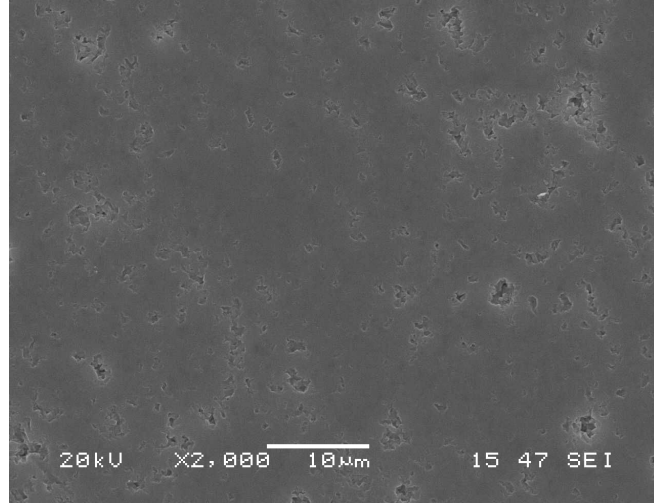
Şekil 6.60. S4 kompozisyonunun 1700°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



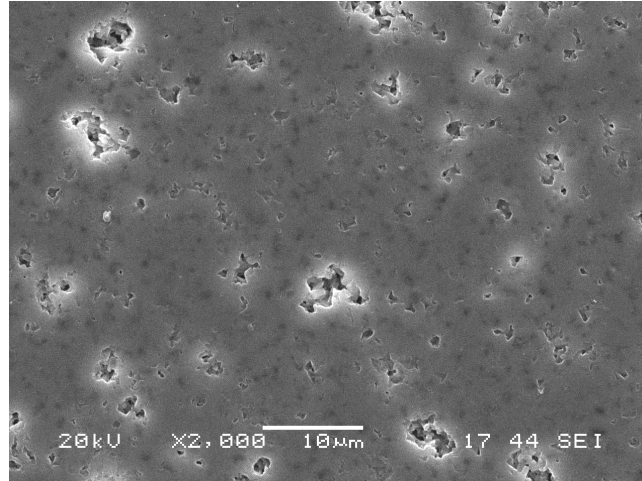
Şekil 6.61. FS4 kompozisyonunun 1700°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



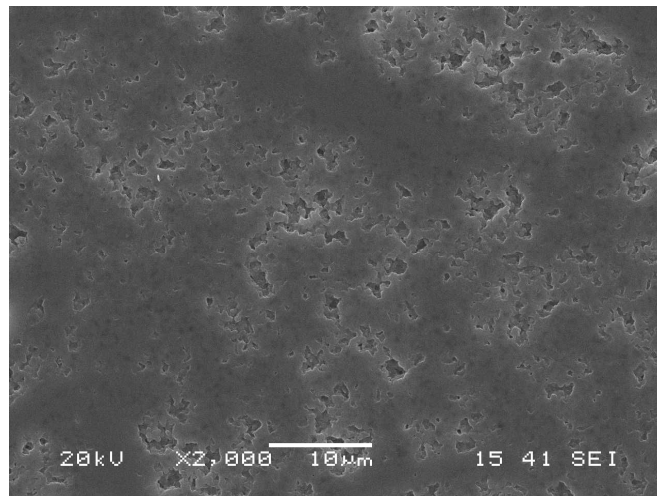
Şekil 6.62. S2 kompozisyonunun 1750°C'de 1 saat sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



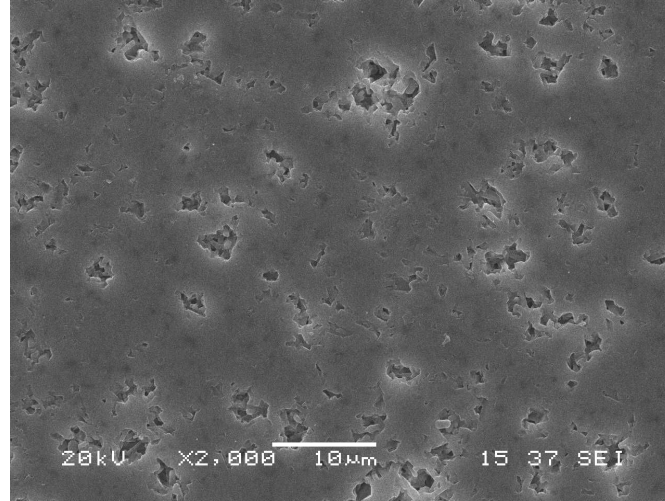
Şekil 6.63. FS2 kompozisyonunun 1750°C'de 1 saat sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



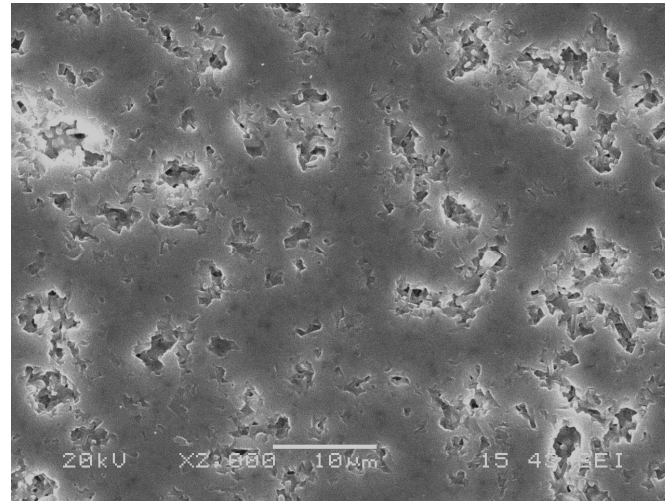
Şekil 6.64. S3 kompozisyonunun 1750°C'de 1 saat sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



Şekil 6.65. FS3 kompozisyonunun 1750°C'de 1 saat sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



Şekil 6.66. S4 kompozisyonunun 1750°C'de 1 saat sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



Şekil 6.67. FS4 kompozisyonunun 1750°C'de 1 saat sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü

6.2.1.2. Tane morfolojisini incelenmesi

Şekil 6.68-6.75'de S2, FS2, S3, FS3, S4, FS4 toz kompaktlarının 1700°C'de 90dk sinterleme sonunda elde edilen SEM kırık yüzey resimleri görülmektedir. Genel olarak yapının çoğu eş eksenli alfa yapısını gösterirken yapı bir miktar ince taneli β tanesini de içermekte olduğu gözükmemektedir. Şekil 6.72 ve 6.73'de daha büyük büyütmede ise eş eksenli yapı daha net görülmektedir. Görülen mikro yapılar XRD sonuçlarında 1700°C 90dk sinterleme sonucu %20 civarında β tanesi içermekte olup bu sıcaklıkta alınan kırık yüzey resimleri de bu sonuçlarla uyumludur. Mg α SiAlON

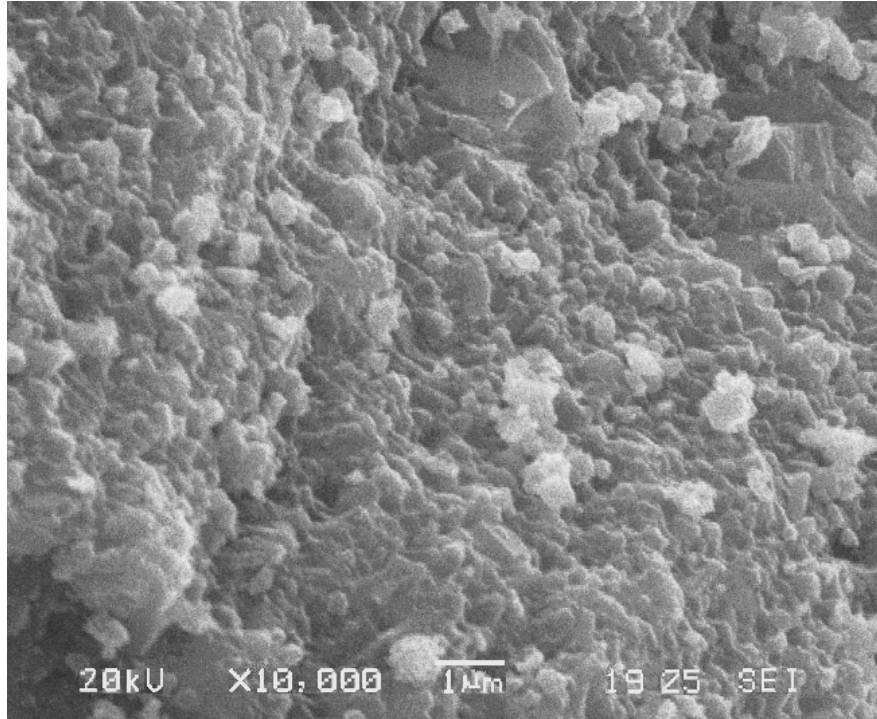
yapısı termal açıdan (1700°C) kararsız olması sebebiyle yapı daha kararlı olan $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ yapısına dönüşmeye başlamış ikincil faz olarak bir miktarda 15R fazı da sistemde oluşmaya başlamıştır. α yapısının tane boyutu oksit katkılı numunelerde yaklaşık $0,17\text{--}0,25\ \mu\text{m}$ arasında iken florür katkılı numunelerde ise tane büyüklüğü $0,15\text{--}0,20\ \mu\text{m}$ arasında olup her iki katkı sisteminde de eş eksenli bir görünüm sergilemektedir. Tane büyüklüklerinden de görüleceği gibi florür katkılı kompozisyonlarda oluşan α taneleri daha ince tanelidir. Küçük taneli yapı daha fazla tane sınırı dolayısıyla daha yüksek enerjili bölge demektir. Buda sıcaklığın artışıyla 1750°C 'de XRD sonuçlarında da görüleceği gibi florür katkılı numunelerde daha yüksek oranda daha kararlı faz olan β tanelerinin oluşumunun sebeplerinden biri olarak kabul edilebilir. Çünkü daha kararsız olan ve daha yüksek enerjili bir yapı daha kararlı olan yeni bir tane oluşumunda gereken aktivasyon enerji eşiği daha kolay aşılabacaktır.

Sıcaklığın 1750°C 'ye 90dk sinterleme sonunda XRD sonuçlarında da görüleceği gibi sistem tek faz Si_3N_4 tanelerinden oluşmaktadır. Bu XRD sonuçları Şekil 6.76-6.83'de görülen kırık yüzey resimleriyle örtüşmektedir. Tüm kompozisyonlar için yüksek aspekt oranlı $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerinin oluştuğu ve yapının genelinde net bir şekilde dominant olduğu görülmekte olup 90dk sinterlemeden sonra ise yapı tamamen $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'e dönüşmüştür. Tablo 6.23'de farklı oksit ve florür katkı oranlı numunelerin 1750°C 'de 90dk sinterlenmesiyle elde edilen mikro yapılarındaki β tanelerinin SEM resimleri üzerinden Perfect Screen Ruler 3.0 programıyla yapılan boyutları ve hesaplanan aspekt oranları verilmiştir. Tablo 6.23'den görüldüğü gibi katkı miktarı arttıkça tane boyutları azalmakta daha ince taneli bir yapı oluşmaktadır. Bununla birlikte, katkı miktarının artmasıyla aspekt oranında da belirgin bir artış görülmüştür. Oksit katkılı numuneler florür katkılılarla karşılaştırıldığında tüm kompozisyonlarda florür katkılılar daha yüksek aspekt oranları vermiştir. En yüksek aspekt oranına florür katkılı FS4 numunesinde 6-8 arasında elde edilmiştir. Uniform tane boyut dağılımının mekanik özelliklerin gelişimine önemli etkide bulunduğu, geniş farklılıkta tane büyüklüklerine sahip mikro yapıların ise daha düşük mukavemete ve daha düşük Weibull modülüne sahip olduğu bilinen bir gerçektir Hohann (1994). 1750°C 'de 90dk sinterleme sonunda katkı miktarının artışıyla daha homojen bir tane dağılımı görülmekte olup bu sonuç yapılan sertlik deneylerinde en yüksek değerlerin yüksek katkılı olan numunelerde elde edilmesiyle desteklenmiştir.

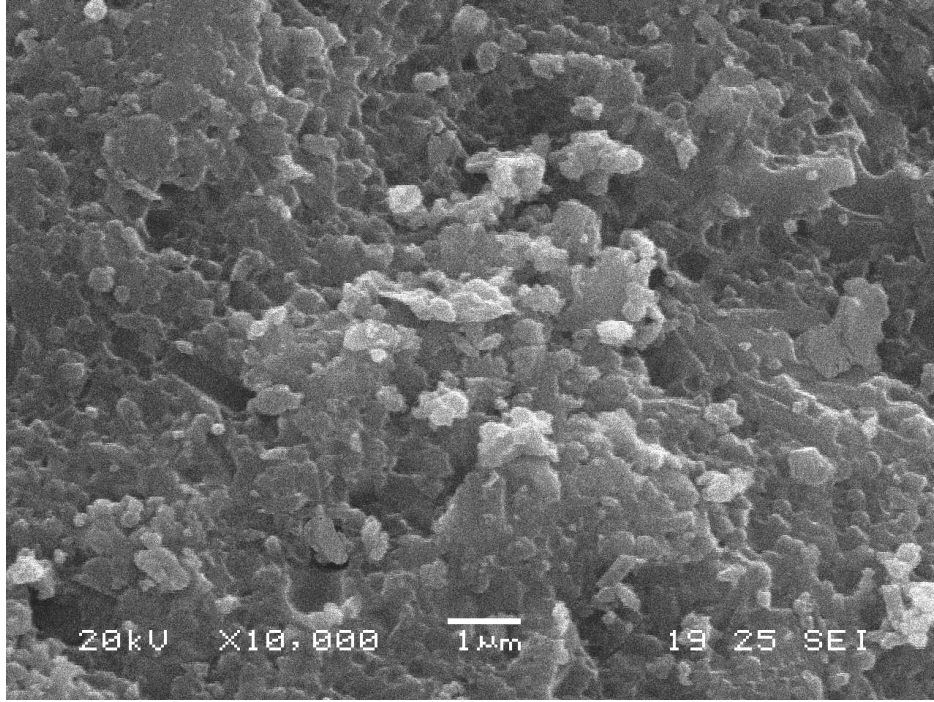
Ayrıca florür katkılı numuneler daha ince taneli yapı verirken aynı zamanda daha dar aralıkta tane boyut dağılım aralığı vermiştir. Katkı miktarının artışıyla daha fazla sıvı faz oluşmakta buda daha fazla kapiler boşluklar doldurulmakta böylece daha fazla alanda reaksiyon başlamaktadır. Bunun sonucu olarak eş zamanlı daha fazla tane oluşmakta, bu taneler büyüyerek birbirine temas edince “interlocking” olarak adlandırılan birbirini kenetlenleme şeklinde birbirlerini kitlemekte ve böylece büyüme durduğu için genel olarak daha küçük tane büyüklüğünde tane dağılımının oluşumuna sebep olur. Sonuçlardan da görüldüğü gibi artan katkı miktarı β - Si_3N_4 tanelerinin anizotropik büyüme özelliği desteklerken, tane boyutları (irileşmesi) üzerine ters orantılı bir davranış göstermektedir.

Tablo 6.23. Farklı kompozisyonların 1750°C’de sinterlenmesiyle elde edilen mikro yapıdaki tanelerin ortalama çap ve aspekt oranları

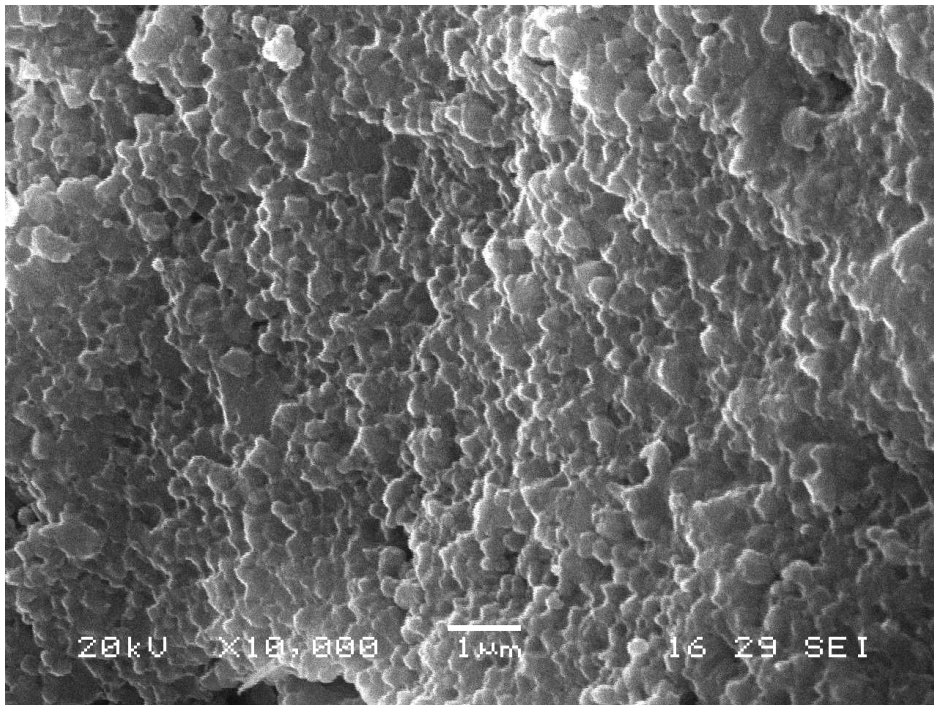
	S2	FS2	S3	FS3	S4	FS4
d_{ortalama}(nm)	400-680	400-570	350-800	250-500	150-250	140-250
I_{aspekt} oranı	4-5,65	3,8-5,8	3,8-5,6	4-7	3,8-6,75	6-8,3



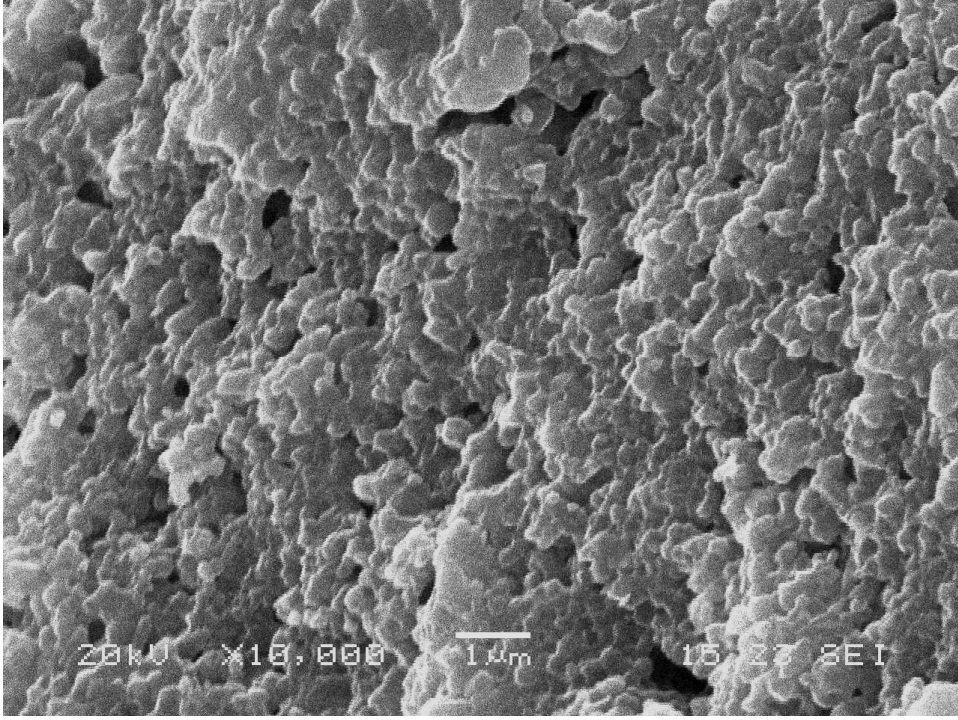
Şekil 6.68. S2 kompozisyonunun 1700°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin kırık yüzey SEM görüntüsü



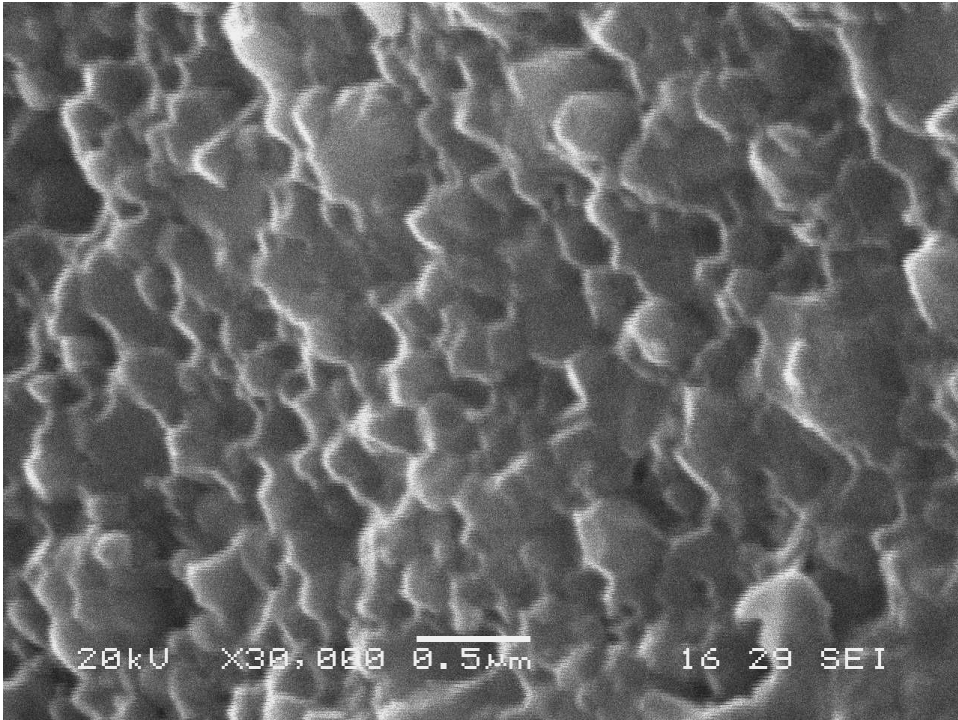
Şekil 6.69. FS2 kompozisyonunun 1700°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin kırık yüzey SEM görüntüsü



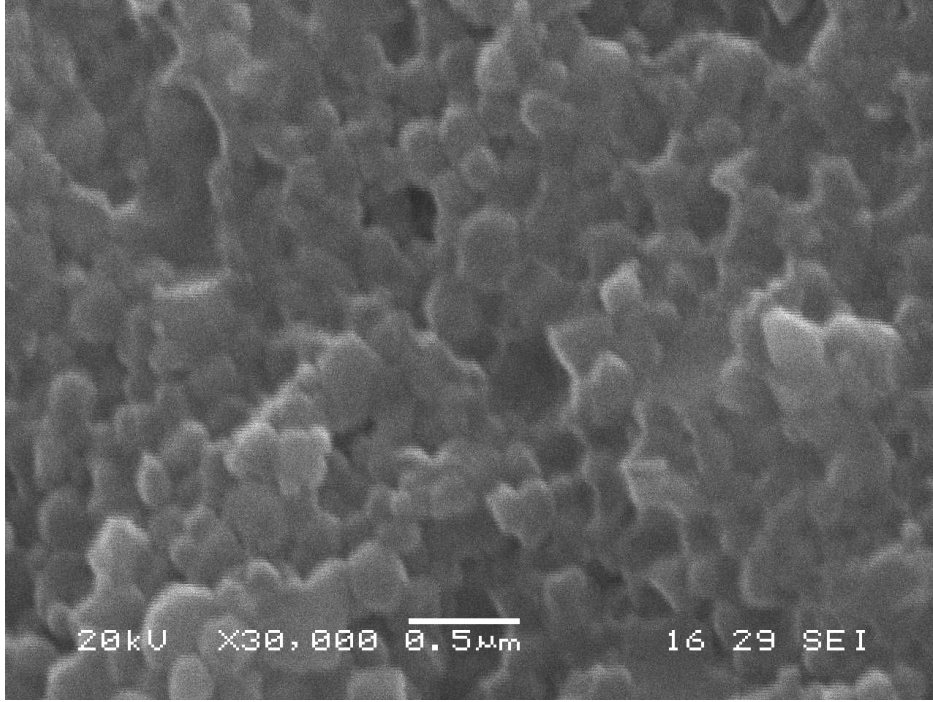
Şekil 6.70. S3 kompozisyonunun 1700°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin kırık yüzey SEM görüntüsü



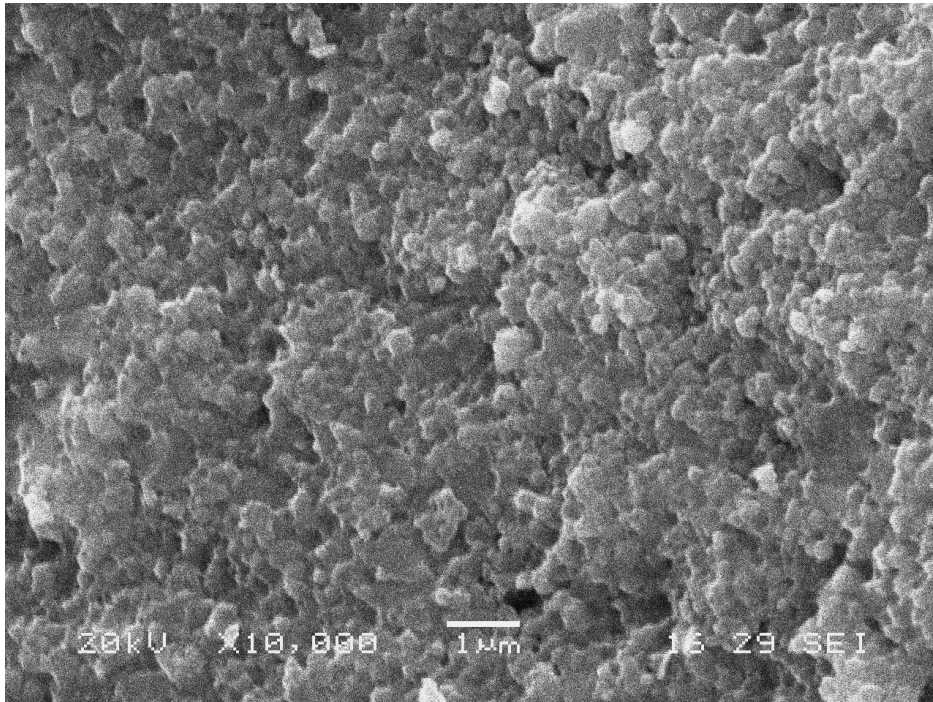
Şekil 6.71. FS3 kompozisyonunun 1700°C 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin kırık yüzey SEM görüntüsü



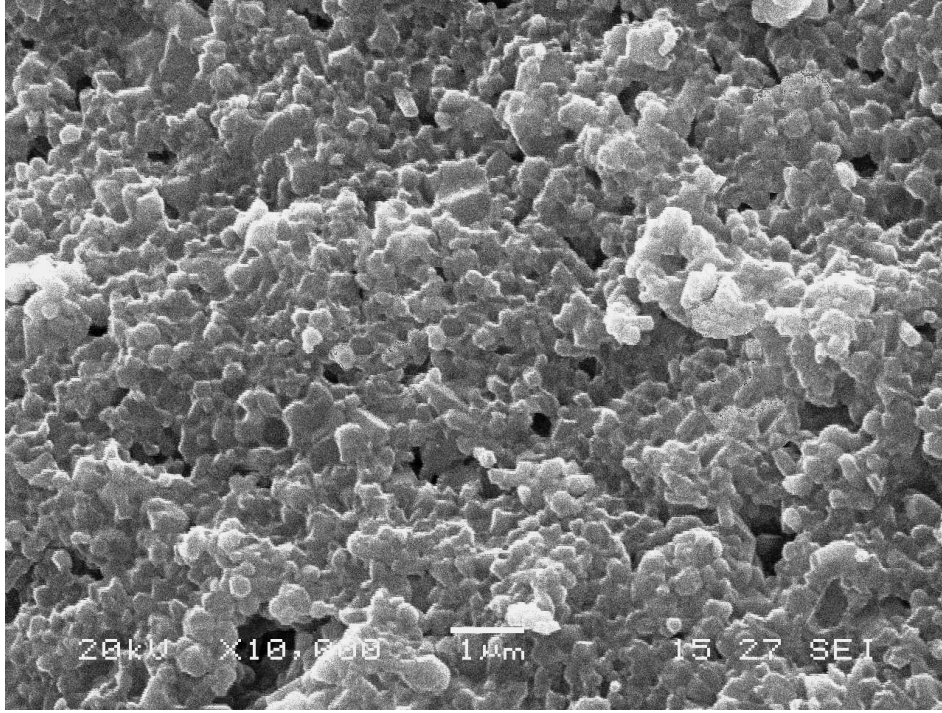
Şekil 6.72. S3 kompozisyonunun 1700°C'de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin kırık yüzey SEM görüntüsü



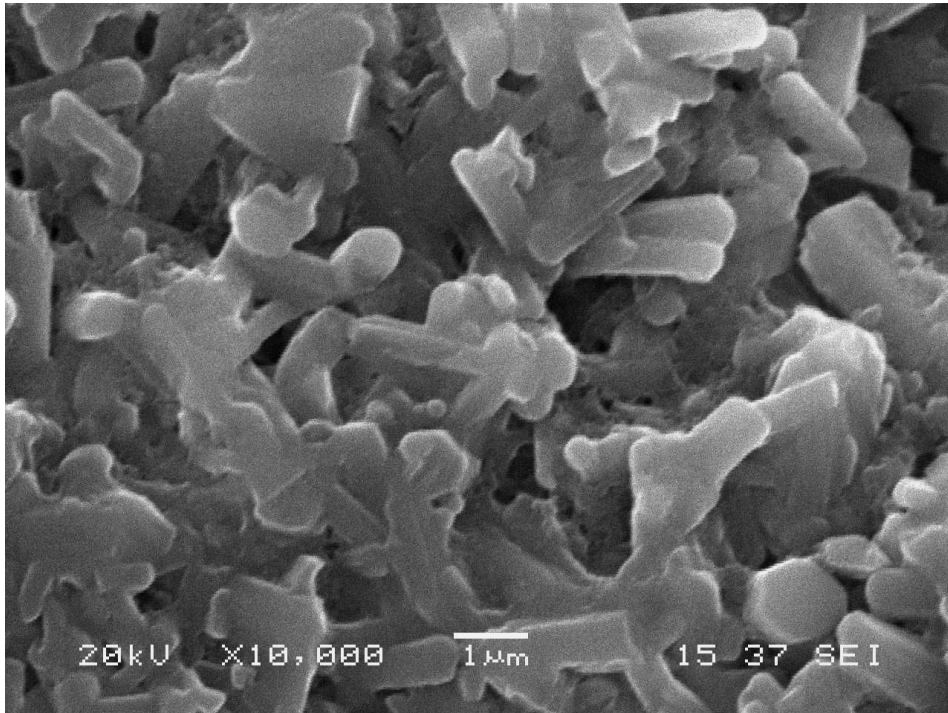
Şekil 6.73. FS3 kompozisyonunun 1700°C'de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin kırık yüzey SEM görüntüsü



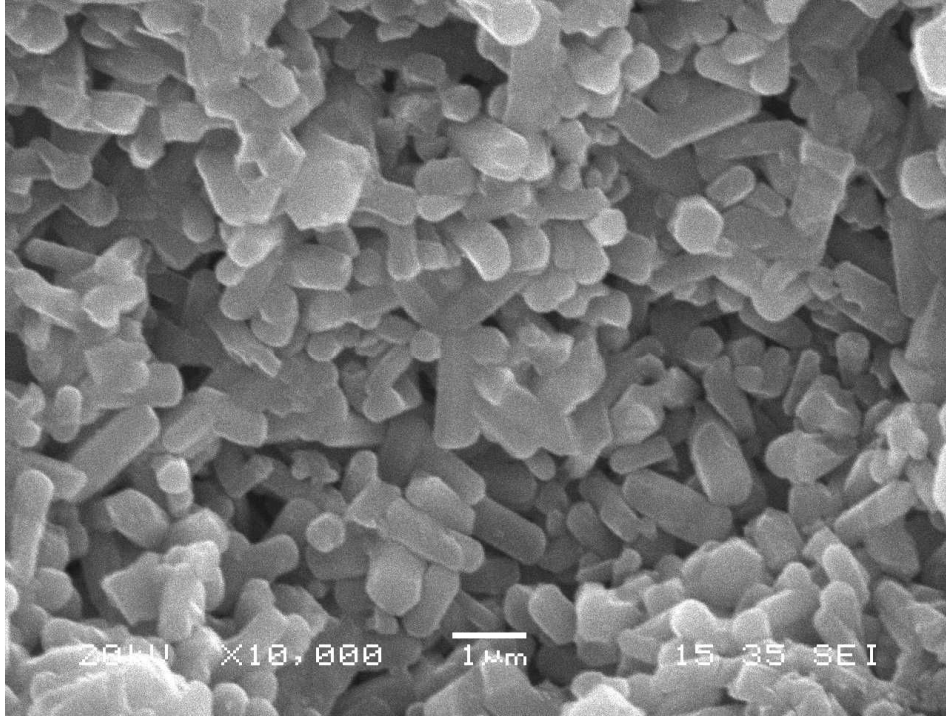
Şekil 6.74. S4 kompozisyonunun 1700°C 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin kırık yüzey SEM görüntüsü



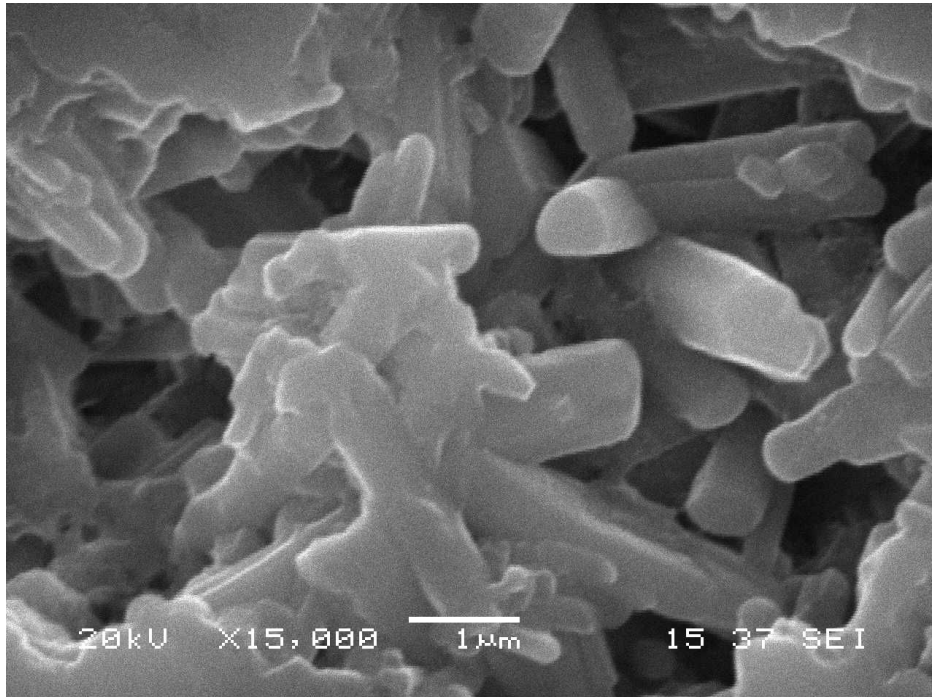
Şekil 6.75. FS4 kompozisyonunun 1700°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin kırık yüzey SEM görüntüsü



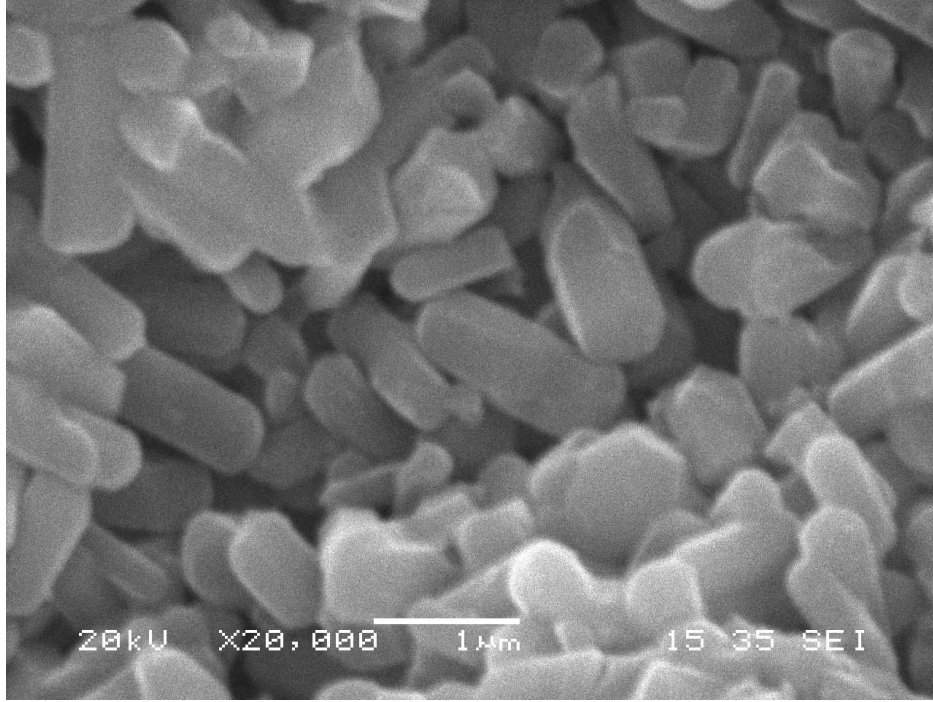
Şekil 6.76. S2 kompozisyonunun 1750°C’de 90 dk basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen numunenin tane morfolojilerini gösteren SEM resimleri



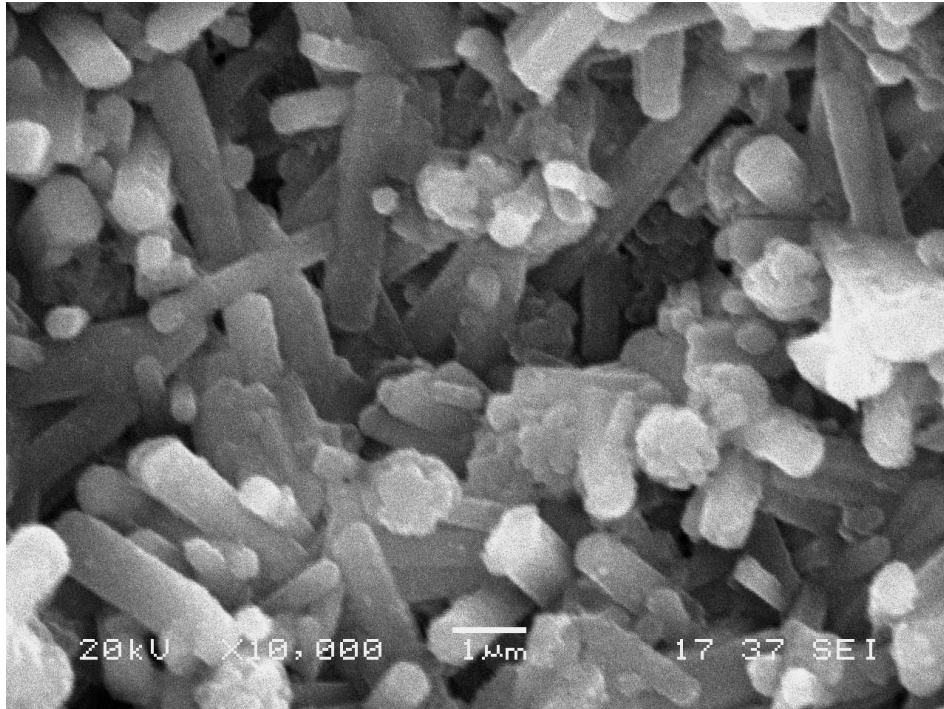
Şekil 6.77. FS2 kompozisyonun 1750°C'de 90 dk basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen numunenin tane morfolojilerini gösteren SEM resimleri



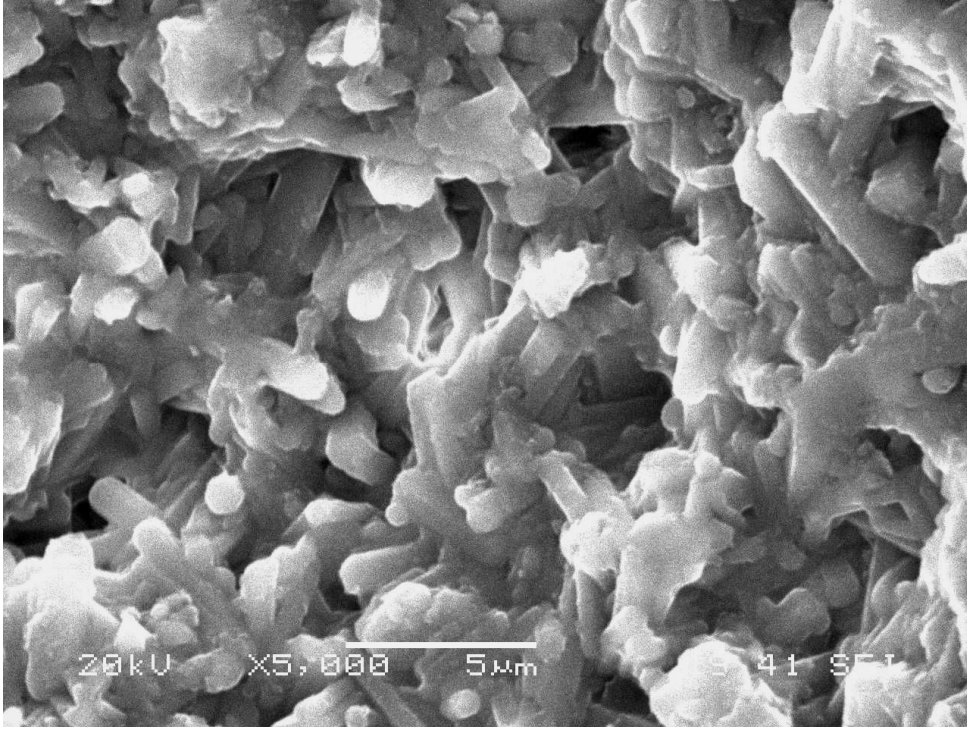
Şekil 6.78. S2 kompozisyonun 1750°C'de 90 dk basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen numunenin tane morfolojilerini gösteren SEM resimleri



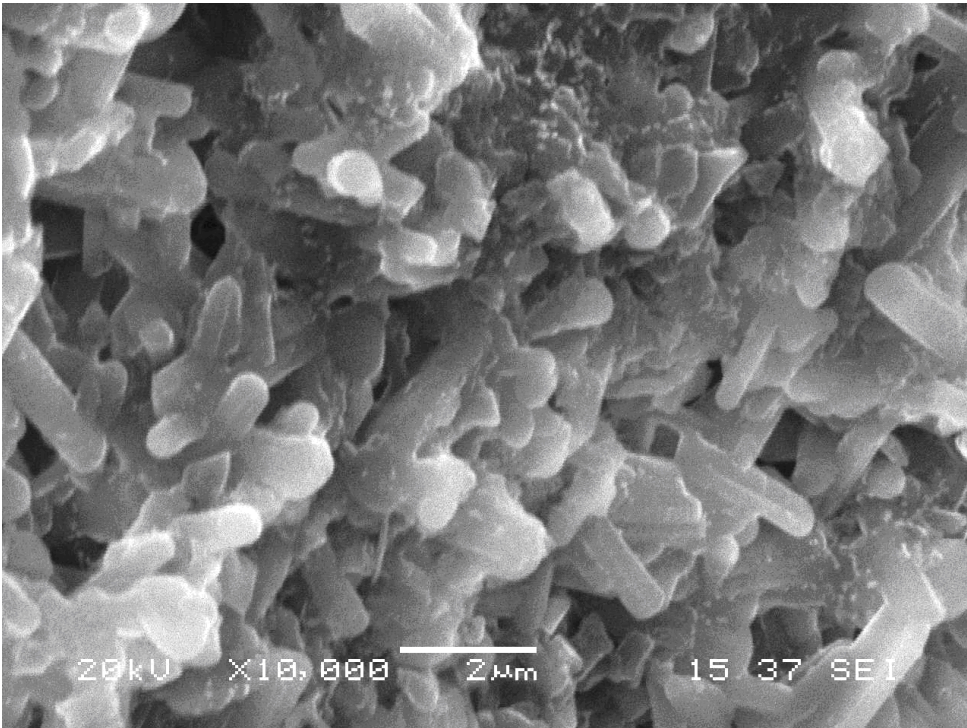
Şekil 6.79. FS2 kompozisyonun 1750°C'de 90 dk basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen numunenin tane morfolojilerini gösteren SEM resimleri



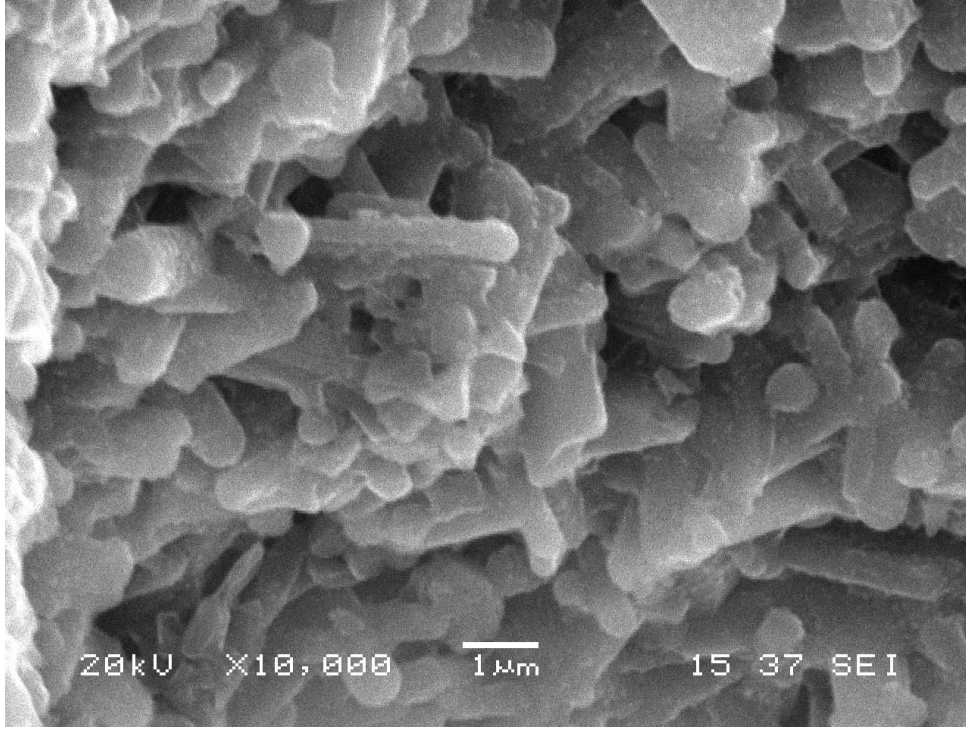
Şekil 6.80. S3 kompozisyonun 1750°C'de 90 dk basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen numunenin tane morfolojilerini gösteren SEM resimleri



Şekil 6.81. FS3 kompozisyonun 1750°C'de 90 dk basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen numunenin tane morfolojilerini gösteren SEM resimleri



Şekil 6.82. S4 kompozisyonun 1750°C'de 90 dk basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen numunenin tane morfolojilerini gösteren SEM resimleri



Şekil 6.83. FS4 kompozisyonun 1750°C’de 90 dk basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen numunenin tane morfolojilerini gösteren SEM resimleri

6.2.2. Sinterlenmiş numunelerin X-Işımları analizleri

Oksit katkılı S2, S3 ve S4 numuneleriyle eş değerlikli florür katkılı FS2, FS3 ve FS4 numuneleri 1450°C’den 1750°C’ye kadar farklı sürelerde X Işını analizi yapılarak faz yapıları tanımlanmıştır. Temel olarak $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü, florür katkısının dönüşüme ve faz oluşumlarına etkisi incelenmiştir.

Florür ve oksit katkılı Si_3N_4 tozlarından elde edilmiş seramik malzemelerin her ikisi de sıcaklık ve zamana bağlı olarak Mg- α -SiAlON, α - Si_3N_4 ve β - Si_3N_4 karışımında oluşmaktadır (Tablo 6.25-6.31). Ancak sinterleme sıcaklığının 1750°C’ye ulaşılmasıyla birlikte yapı tamamen β fazına dönüşerek tek fazlı olarak β - Si_3N_4 seramiği üretimi başarılabilmiştir (Tablo 6.31).

Sıcaklık artışıyla gerçekleşen faz dönüşümleri ayrıntısıyla ele alınarak incelenmiştir. 1450°C’de yapılan sinterleme işlemleri sonucu elde edilen yapı az miktarda β - Si_3N_4 içeriğiyle birlikte α - Si_3N_4 ’ten oluşmaktadır (Tablo 6.25). Çünkü SEM incelemesinden de görüleceği gibi ötektik sıcaklığına henüz ulaşılmış olup

yoğunlaşma ve lineer hacimsel çekme aşaması gerçekleşmektedir. Sinterleme sıcaklığı 1500°C'ye çıkarıldığında ise yoğunlaşma arttığından taneler arası merkezsel yakınlaşma ile hacimsel çekme yüksek oranda gerçekleşmektedir.

Bununla birlikte, florür katkılı numunelerde florür Si-F şeklinde bağ yapabileceği gibi Al-F şeklinde de bağlanabilir. Si-F bağları sistemden uzaklaşabilmekteyken, Al-F bağları daha kararlı bir bileşik oluşturabilmektedir Hampshire (2007), Hanifi (2007). XRD analizlerinde florür katkılı numunelerde AlF_2 fazının çıkması da Al-F bağlarının oluşabildiği de ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte, fırının çıkış ağzında biriken tozların Şekil 6.20'de verilen EDS elementel analizi sonucu F ve Si kaybı bir miktar buharlaşma eğilimli olan Si-F bağlarının da oluştuğunu göstermektedir.

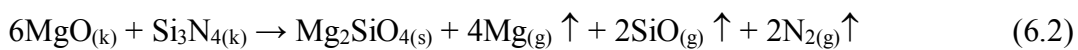
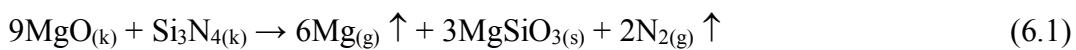
1500-1550°C sıcaklıklardan elde edilen ürün forsterite, α - Si_3N_4 ve amorf fazlardan oluşmaktadır. Bununla birlikte 1550°C üzerinde ara fazlar tekrar sıcaklıkla kararsızlaşarak dönüşüm prosesi devam etmiştir (Tablo 6.26-6.27). Fakat yapıda bulunan Mg elementi yapının Si-Al-O-N içeriği sebebiyle yapıda SiAlON fazının oluşumu öne çıkmış Mg'nin ise yapıya girmesiyle geçici yarı kararlı Mg α -SiAlON fazı oluşmuştur. Mg'nin kafes yapısına girmesiyle α -SiAlON'un yapısını korumasını sağlamıştır. Yapı α - SiAlON + α - Si_3N_4 + çok az β + amorf faz olarak kalacaktır. Sıcaklığın 1700°C'ye kadar yapı büyük oranda korunmakla birlikte Mg'nin yapıdan uzaklaşmasıyla birlikte yapı tekrar bozulacak ve o sıcaklıkta bu kompozisyon için daha kararlı olan Si_3N_4 'e dönüşmeye devam etmiştir. Sıcaklık 1750°C'ye çıkarıldığında ise bu dönüşüm tamamlanarak neredeyse tek faz beta Si_3N_4 hale gelmiştir (Tablo 6.31).

Kompozisyon değiştiğinde ise katkı oranları artmış ancak yapı β - Si_3N_4 'ü daha fazla destekler hale gelmiştir. Katkı oranları %4 Al_2O_3 -%8MgO olduğunda ise bu oran daha da artmıştır. Bununla birlikte, oksit ve florür katkılı sistemler dönüşüm açısından karşılaştırıldığında genel olarak florür katkılı sistemlerin β - Si_3N_4 oluşumunu daha çok desteklediği %4 Al_2O_3 -%12,32 MF_2 (%8MgO) kompozisyonunda özellikle uzun sürelerde yapılan sinterlemelerde Mg uzaklaşmasının şiddetlendiği şartlarda dönüşüm oranı bu çalışma için düşük sıcaklıklardaki en yüksek değerlerine ulaşmıştır. Sıcaklık arttırıldığında ise

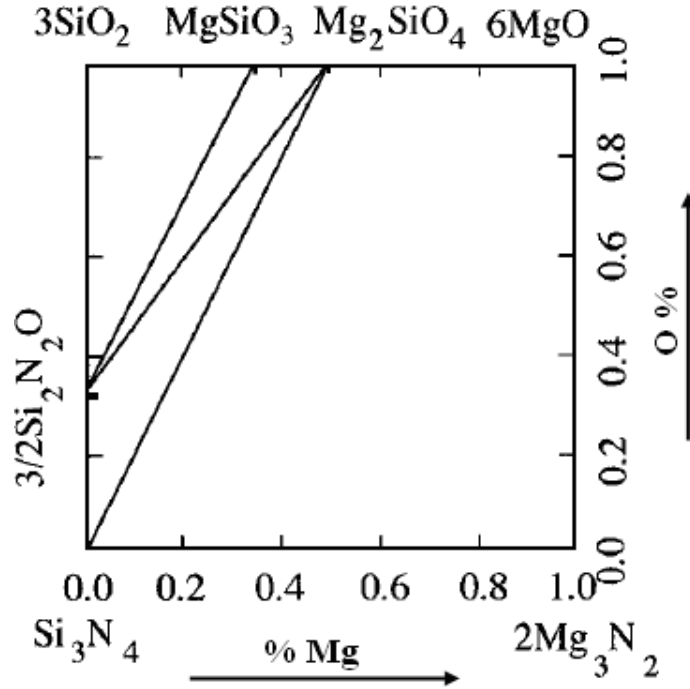
1750°C'de 60dk sinterleme süresinde tam dönüşüm gerçekleşmiştir (Tablo 6.31). Genel olarak tüm kompozisyonlara bakıldığında dönüşüm açısından sıcaklık artışının ve süresinin doğrudan dominant bir etkisi olduğu görülmüştür. Sıcaklığın ve sürenin artmasıyla 1650°C üzerinde yani Mg uzaklaşmasının şiddetlenerek α -SiAlON yapısının kararsızlığının arttığı sıcaklıklarda dönüşüm oranları artmıştır (Tablo 6.29). Özellikle sıcaklığın dönüşüm üzerine doğrudan dominant bir etkisi görülmüştür.

Yüksek yoğunluk ancak tane sınırlarında yeterli sıvı faz ve uygun faz kompozisyon türü (ötektik sıcaklık vizkozitesi gibi) ile başarılabilir. Florür katkılı numunelerinde yoğunlaşma ve dönüşüm oksit katkılı sistemdekinde daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürelerde başarılabilmiştir. Bununla birlikte SEM incelemelerinde de görüleceği üzere oksit katkıları karşılaştırıldığında aspekt oranları daha düşük taneler vermektedir. Florürün Mg-Si-Al-O-N sisteminin bağlarını zayıflatması ve amorf fazın vizkozitesini düşürmesi sebebiyle daha düşük sıcaklıklarda Si_3N_4 tanelerini ıslatarak daha düşük sıcaklık ve sürelerde yoğunlaşma ve daha yüksek dönüşüm oranları başarılabilmiştir.

Hammadde olarak kullanılan Si_3N_4 tozunun sinterleme öncesi %95 α - %5 β içerdiği belirlenmiştir. 1450°C'de en uzun süre olarak 150dk sinterleme süresi sonunda görüldüğü gibi α - Si_3N_4 fazı dominant olup geriye kalan β fazıdır. 1500°C'de 150dk sinterleme süresi sonunda dominant faz forsterite olup geriye kalan fazlar ise α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 ve amorf fazlarıdır. Oluşan muhtemel faz ve reaksiyonları Denklem 6.1-6.4'te verilen reaksiyonlara göre oluşmuştur. 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 6.1 ve 6.2'de verilmiştir.



Si_3N_4 ile katkı arasında bulunan MgO katkısının olası reaksiyon ürünleri Şekil 6.88'de Si_3N_4 -MgO ikili diyagramında görülmektedir.



Şekil 6.84. Si_3N_4 -MgO ikili diyagramı Lange (1980)

1550C'de 150dk sinterleme süresi sonunda yapı Mg- α SiAlON, β - Si_3N_4 (az artmış) ve forsterite fazlarından oluşmaktadır. Hâlbuki mikro yapı Si_3N_4 'ün β içeriğiyle doğrudan orantılı değildir. Hammaddeki β içeriği tek başına sinterlenmiş malzemenin β tanelerinin büyüklüğü ve oranıyla ilgili bilgi vermez. Başlangıç Si_3N_4 tozundaki β tanelerinin oranıyla sinterlenmiş malzemedeki hesaplanan β partiküllerinin oranının karşılaştırılması, baştaki tanelerin büyüyebileceğini göstermiştir. Fakat büyüyen β tanelerinin sayısı kritik tane çapına bağlıdır (d_{krit}). Kritik tane çapının (d_{krit}) altında bir büyüklüğe sahip β partikülü faz oluşumu aşamasında çözünecektir. Kritik çap temelde üç parametreye bağlıdır. Birincisi, sinterlemenin ilk aşamasında küçük β taneleriyle karşılaştırıldığında daha yüksek kararlılığa sahip büyük α taneleri sebebiyle α ve β - Si_3N_4 büyüklük dağılımıdır. Çünkü yüksek hacim oranlı büyük α taneleri d_{krit} artmasına sebep olacaktır. İkinci olarak, katkı kompozisyonuyla belirlenen oksit nitrür eriyiğinin azot çözünürlüğüdür. Çünkü daha yüksek azot çözünürlüğü, d_{krit} çapının daha yüksek değerlere çıkmasına sebep olur. Üçüncüsü, β - Si_3N_4 hacim oranı; eğer başlangıç tozu yeterli miktarda α - Si_3N_4 içermezse, daha küçük β taneleri süper doymuş oksit nitrür eriyiğinde

çözünecek ve d_{krit} artacaktır (β zengini tozlar olması durumunda) Hoffmann (1994). Mevcut çalışmadaki kompozisyon Si_3N_4 , Al_2O_3 , MgO , SiO_2 (yüzey silikası) bileşenlerini içerir. Alfa silisyum nitrür alfa SiAlON pikleriyle örtüşmektedir. Bu yüzden, numunenin “d spacing” (kristal düzlemler arası mesafe) ölçülerine bakmak gerekmektedir. Sıvı fazın oluşumundan sonra eğer α -SiAlON oluşursa Mg kationunun silisyum nitrür yapısına girmesiyle kafes uzaklıkları genişleyecektir. Sinterleme öncesi alfa silisyum nitrürün alfa pikleri (102) için 2.58 Å ve (210) için 2.525 Å olarak belirlenmiştir. Örneğin 1450°C’deki alfa pikleri (102) için 2.58 Å ve (210) için 2.53 Å, 1550°C’de alfa pikleri (102) için, 2.58 Å and 2.53 Å olarak başlangıç α - Si_3N_4 ile aynı olarak belirlenirken Mg’un yapıya girmesiyle d spacing genişleyerek 1600°C’de 2.595Å ve 2.54 Å, 1650°C’de 2.594 Å and 2.539 Å olarak ölçülmüştür. Yu Qui ve arkadaşları (2004) SiAlON’un $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü üzerine yaptıkları çalışmada Mg-SiAlON’un d spacing ölçülerinde benzer sonuçlar elde etmişlerdir. Bu değerler Tablo 6.23’de verilmiştir. Ayrıca yapıya giren Mg’un artmasıyla bu değerlerin daha da arttığını da tespit etmişlerdir.

Tablo 6.24. Mg- α -SiAlON’un (102) ve (210) yansımaları için d spacing mesafeleri (Qui, 2004)

d(102) Å	d(210) Å
2.598	2.543

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 dolayı Mg’u yapıda tutmasıyla bilinen Ca kationuyla birlikte ikili Mg-Ca α SiAlON sistemleri daha çok çalışılmıştır Wang (1999), Wang (2000a), Wang (2000b).

α -SiAlON yapısı α - Si_3N_4 temelli olup Si^{4+} ile Al^{3+} ’un kısmi yer değişimiyle oluşur. Aynı zamanda oluşan yük dengesizliği Li^{3+} , Ca^{2+} , Y^{3+} , Mg^{2+} veya nadir toprak elementlerinin kafes yapısına girmesiyle başarılabilir Hampshire (1978), Thompson (1989), Mandal (1999). Mg α -SiAlON, termal kararlılığı kötü bir malzemedir. Sıcaklığın artmasıyla Mg buharlaşmaya başlamış ve yapı da β ’ya dönüşmeye devam

etmiştir. Çünkü yük dengesi kafese giren Mg ile sağlanmaktayken stabilizör Mg'un kaybıyla α yapısı artık kararsız olup yapı daha kararlı olan bir β fazına dönüşmüştür. Bununla birlikte Al ve O içeren 15R gibi kararlı SiAlON fazlarının oluşması yüksek sıcaklıklar için Mg SiAlON'un oluşmamasının diğer nedenidir. Zhang (2009) yaptığı çalışmada da Mg SiAlON'un yanı sıra 15R fazı bu sistemde olduğu gözlenmiştir. 1700°C'de daha kararlı faz olarak ortaya çıkan β - Si₃N₄'e dönüşüm devam etmiştir.

Tablo 6.25-6.31'da Si₃N₄-Al₂O₃-MgO sistemiyle hazırlanan Si₃N₄ 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.

Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen S2-FS2, S3-FS3, S4-FS4 kompozisyonlarının sinterlenmeleri sonucunda elde edilen nihai ürünlerin XRD yöntemiyle faz analizi yapılmıştır. Düşük sıcaklıklarda (1450-1500°C) α -Si₃N₄, amorf faz, ikincil fazlar ve bir miktar β -Si₃N₄ 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 amorf fazlar bunun yanında reaksiyona girmemiş α -Si₃N₄ taneleri sistemde tespit edilmiştir. Florür katkılı numunelerde bu oluşumlara ek olarak AlF₂ fazı da oluşmuştur. 1550°C'de sinterleme sonunda sistemde amorf fazlar, ara fazlar ve bir miktar β -Si₃N₄'ün yanı sıra Mg-SiAlON fazı da oluşmuştur. İlk Si₃N₄ tozlarının içerdiği β -Si₃N₄'ün tane büyüklüğü, α/β oranı gibi parametrelere bağlı olarak bir miktarının veya tamamının tekrar çözünebildiği 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. Bu sistemde Mg-SiAlON elde edilmesi Şekil 4.14'de görülen Si₃N₄-Al₂O₃-MgO diyagramında görüldüğü üzere mümkündür. Ancak sıcak presleme Wang, (2000b) veya GPS Qui, (2004) ile kararlı bir Mg-SiAlON üretimi mümkündür. Aksi takdirde oluşan faz kararsız bir faz olacaktır.

MgO-Si₃N₄-Al₂O₃ üçlü diyagramından seçilen kompozisyon β/β+α çizgisinde olduğundan iki fazında oluşumu olasıdır. Sıcaklığın arttırılmasıyla 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 AlF₂ 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 15R varken 90dk sinterleme süresinden sonra yapı sadece kalıntı amorf 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 15R 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. Nihai ürün olarak β-Si₃N₄ 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 6.25. 1450°C de değişik sürelerde basınçsız sinterlenen toz kompozisyonlarının %β dönüşüm oranları ve içerdiği fazlar

		%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 ₃ N ₄ β-Si ₃ N ₄ , amorf faz
	60	3,8	4,3	4,05	5,5	4,11	5,6	α-Si ₃ N ₄ β-Si ₃ N ₄ , amorf faz
	90	3,4	3,9	3,9	6	4,02	6,2	α-Si ₃ N ₄ β-Si ₃ N ₄ , Si _{0,5} Al _{3,5} O _{2,5} N _{2,5}
	120	3	3,7	3,6	6,3	3,88	7	α-Si ₃ N ₄ β-Si ₃ N ₄ , amorf faz
	150	2,8	3,5	3,25	6,6	3,55	8	α-Si ₃ N ₄ , β-Si ₃ N ₄ , SiO ₂ , amorf faz

Tablo 6.26. 1500°C de değişik sürelerde basınçsız sinterlenen toz kompozisyonlarının %β dönüşüm oranları ve içerdiği fazlar

		%β Dönüşüm Oranı						İçerdiği Fazlar
°C	Dk	S2	FS2	S3	FS3	S4	FS4	
1500	30	4,5	5	5,3	6	5,5	6,5	Amorf faz _(g) , α-Si ₃ N ₄ , β-Si ₃ N ₄ , SiO ₂
	60	5	5,5	5,8	6,5	7	7,8	//
	90	6,2	7	7,6	8	8	10	Amorf faz _(g) , α-Si ₃ N ₄ , β-Si ₃ N 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 ₃ N ₄ , β-Si ₃ N ₄

Tablo 6.27. 1550°C de değişik sürelerde basınçsız sinterlenen toz kompozisyonlarının %β dönüşüm oranları ve içerdiği fazlar

		%β Dönüşüm Oranı						İçerdiği Fazlar
°C	Dk	S2	FS2	S3	FS3	S4	FS4	
1550	30	4,3	6	8,4	9	11,2	13	Forsterite _(g) , Mg α-SiAlON, β-Si ₃ N ₄ , amorf faz
	60	4,0	6,2	9,4	13	12	16	Forsterite _(g) , Mg α-SiAlON, β-Si ₃ N ₄ , SiAlO ₂ *AlF ₂ , amorf faz
	90	3,8	6,5	9,8	12	12	18	//
	120	3,6	6	9,6	14	11,6	17	//
	150	3,5	6	9,5	13	11,6	16	Forsterite _(g) , Mg α-SiAlON, β-Si ₃ N ₄ , SiAlO ₂ , *AlF ₂ , amorf faz

Tablo 6.28. 1600°C de değişik sürelerde basınçsız sinterlenen toz kompozisyonlarının %β dönüşüm oranları ve içerdiği fazlar

		%β Dönüşüm Oranı						İçerdiği Fazlar
°C	dk	S2	FS2	S3	FS3	S4	FS4	
1600	30	3,5	4	6	8	12,6	12	β-Si ₃ N ₄ , Mg α-SiAlON, Spinel _(g) , Forsterite _(z)
	60	4,9	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	//

Tablo 6.29. 1650°C de değişik sürelerde basınçsız sinterlenen toz kompozisyonlarının %β dönüşüm oranları ve içerdiği fazlar

		%β Dönüşüm Oranı						İçerdiği Fazlar
°C	Dk	S2	FS2	S3	FS3	S4	FS4	
1650	30	5,2	6	8,02	9	9	9,5	β-Si ₃ N ₄ , Spinel _(g) , Mg α-SiAlON, amorf 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	//

Tablo 6.30. 1700°C de değişik sürelerde basınçsız sinterlenen toz kompozisyonlarının % β dönüşüm oranları ve içerdiği fazlar

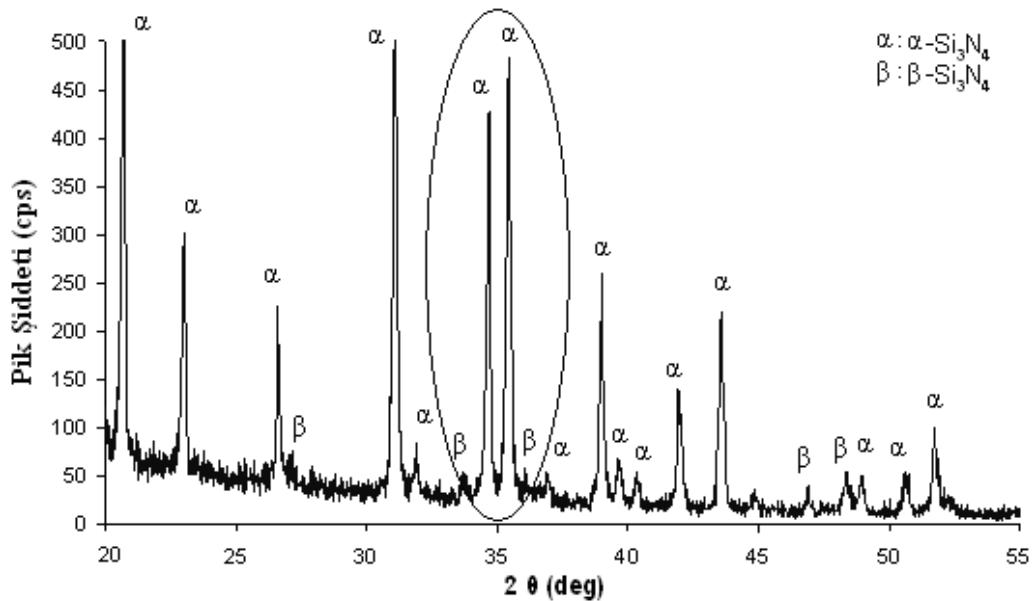
		% β Dönüşüm Oranı						
°C	Dk	S2	FS2	S3	FS3	S4	FS4	İçerdiği Fazlar
1700	30	17	20	19	25	22	35	β -Si ₃ N ₄ , Mg α -SiAlON amorf faz, 15R
	60	18	20	19	22	19	23	//
	90	22	24	21	23	20	25	//
	120	26	29	23	26	19	27	//
	150	29	32	28	33	22	29	//

Tablo 6.31. 1750 °C de değişik sürelerde basınçsız sinterlenen toz kompozisyonlarının % β dönüşüm oranları ve içerdiği fazlar

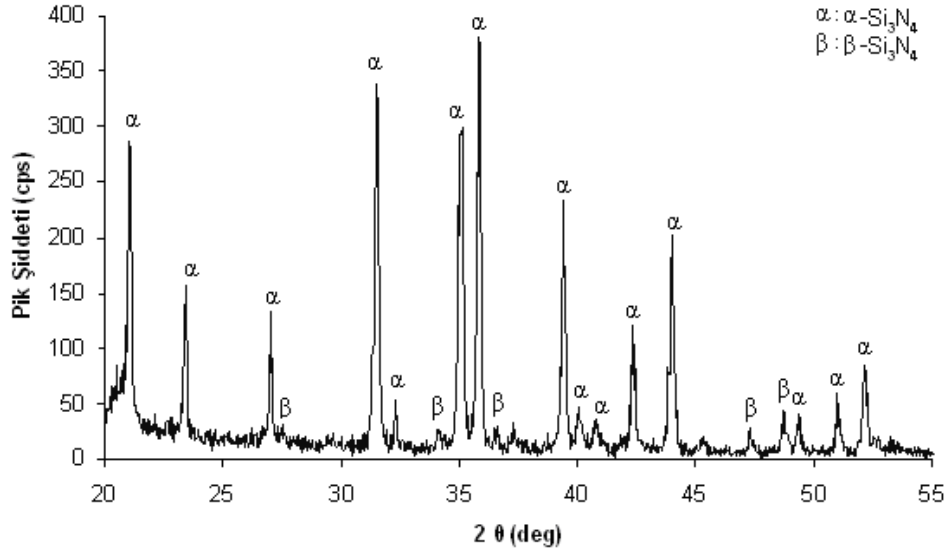
		% β Dönüşüm Oranı						
°C	Dk	S2	FS2	S3	FS3	S4	FS4	İçerdiği Fazlar
1750	30	32	35	32	36	27	39	β -Si ₃ N ₄ , α -Si ₃ N ₄ , 15R
	60	57	60	63	66	64	68	β -Si ₃ N ₄ , α -Si ₃ N ₄ , 15R
	90	80	83	87	92	88	95	β -Si ₃ N ₄
	120	90	94	100	100	100	100	β -Si ₃ N ₄
	150	100	100	100	100	100	100	β -Si ₃ N ₄

* Sadece florür katkılı sistemlerde oluşmuştur.

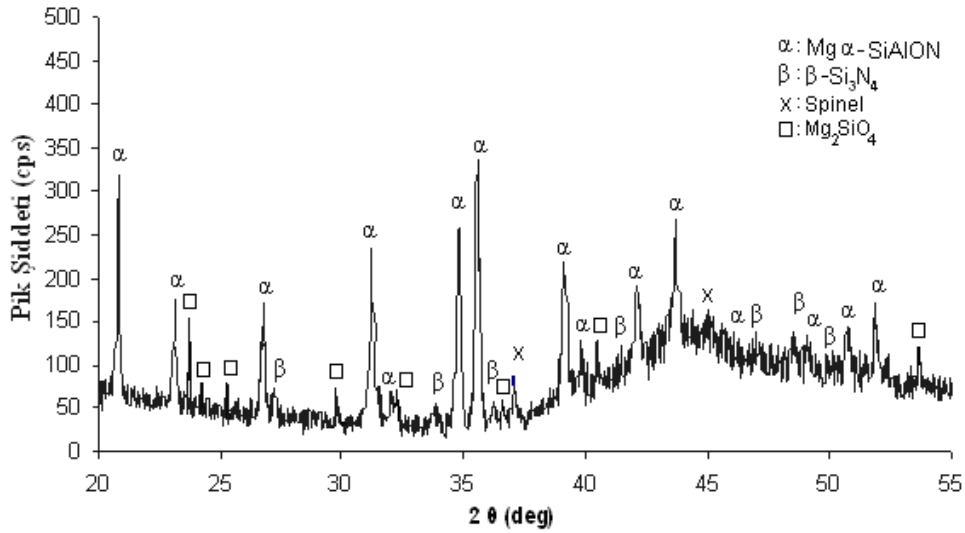
Şekil 6.85-6.92'de bazı XRD örnekleri verilmiştir. Bu grafiklerde de görüleceği üzere Deneysel Çalışmalar kısmında ayrıntısıyla verildiği üzere 2 θ ~33-37° aralığında elde edilen α ve β piklerinin değişimi örnek olarak gösterilmiştir.



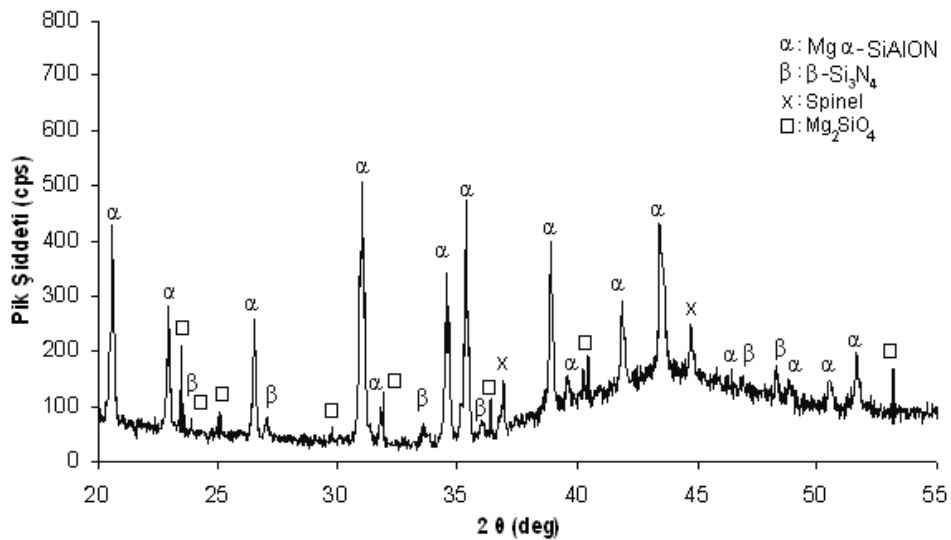
Şekil 6.85. S2 numunesinin 1450°C'de 1 saat sinterleme sonunda elde edilen XRD grafiği



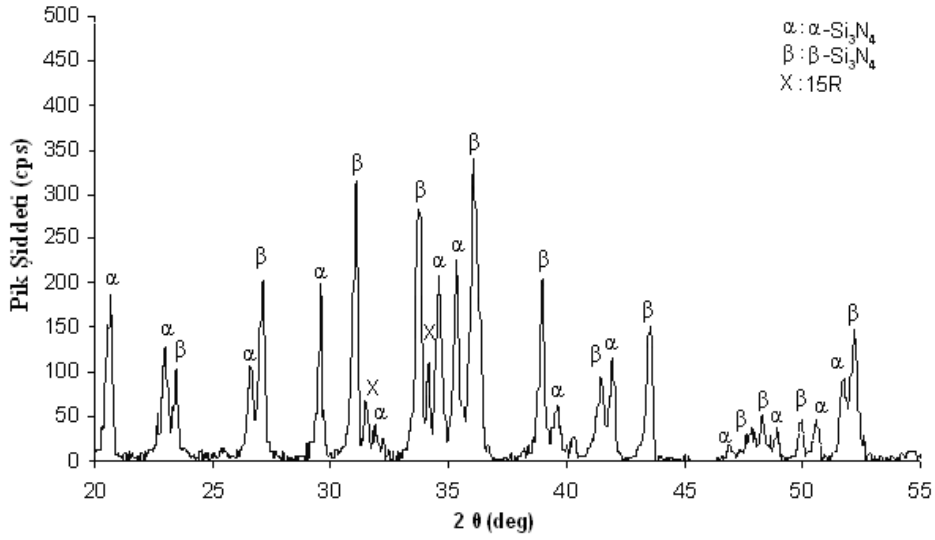
Şekil 6.86. FS2 numunesinin 1450°C'de 1 saat sinterleme sonunda elde edilen XRD grafiği



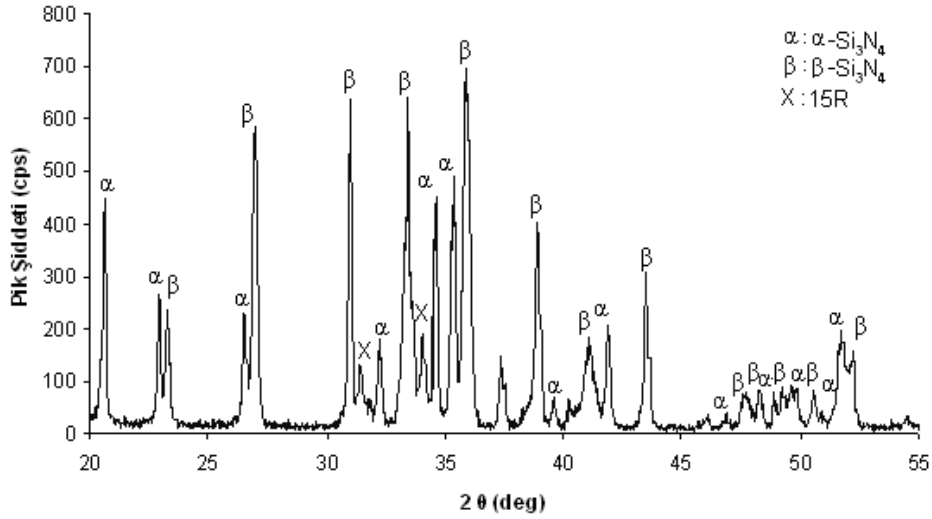
Şekil 6.87. S2 numunesinin 1550°C'de 60dk sinterleme sonunda elde edilen XRD grafiği



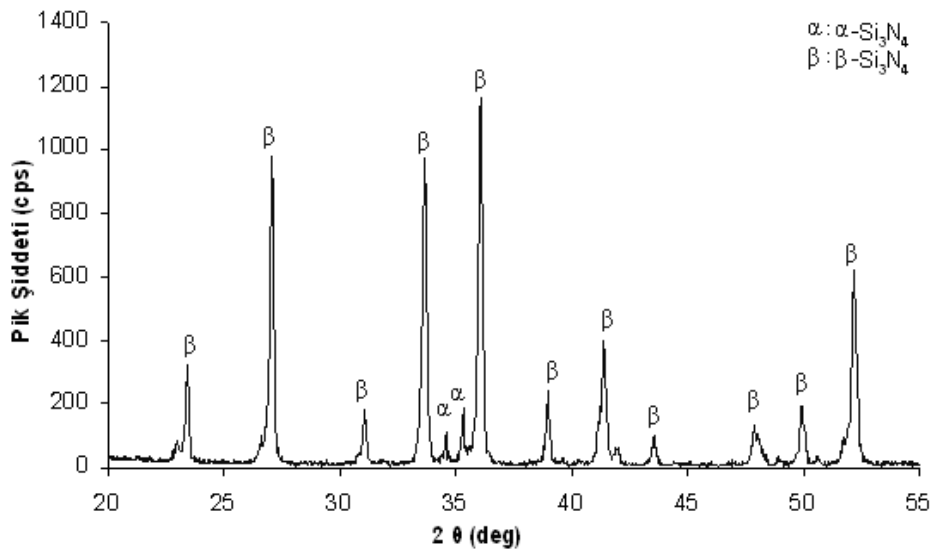
Şekil 6.88. FS2 numunesinin 1550°C'de 60dk sinterleme sonunda elde edilen XRD grafiği



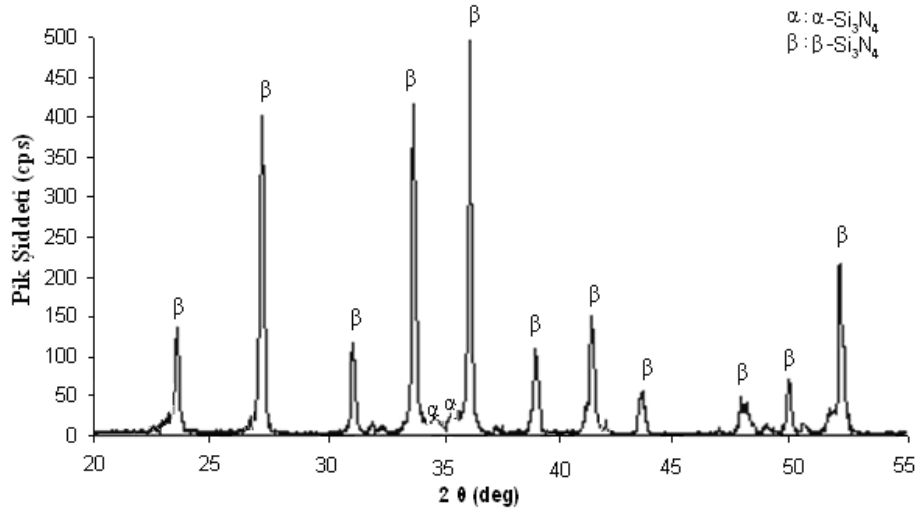
Şekil 6.89. S2 numunesinin 1750°C'de 60dk sinterleme sonunda elde edilen XRD grafiği



Şekil 6.90. FS2 numunesinin 1750°C'de 60dk sinterleme sonunda elde edilen XRD grafiği

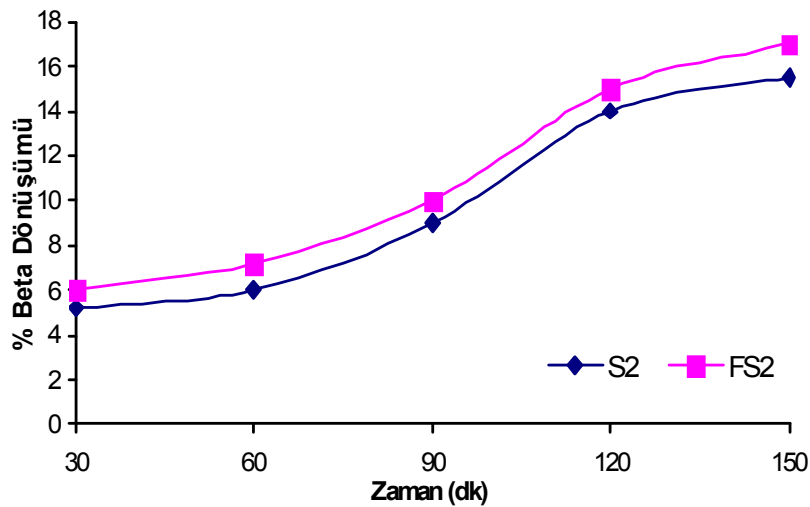


Şekil 6.91. S2 numunesinin 1750°C'de 120dk sinterleme sonunda elde edilen XRD grafiği



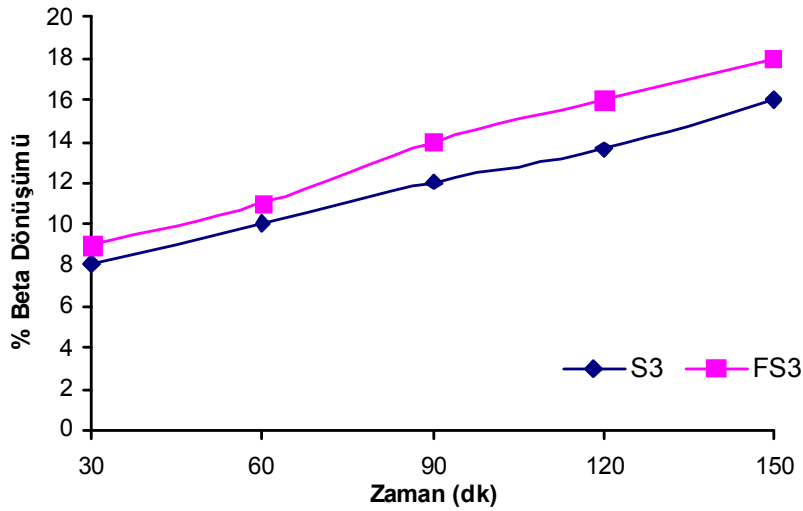
Şekil 6.92. FS2 numunesinin 1750°C’de 120dk sinterleme sonunda elde edilen XRD grafiği

Daha yüksek sinterleme sıcaklıklarında yoğunlaşma artığından % β dönüşüm oranı da buna paralel olarak artış göstermiştir. Özellikle 1750°C’de 90dk’dan sonra yapı % 100 oranında β dönüşümü göstermiştir. 1650°C’de değişik sürelerde sinterlenen S2 ve FS2 kompozisyonlarının % β dönüşüm Şekil 6.93’teki grafikte de görüleceği gibi sinterleme süresinin artışıyla % β dönüşümünde genel bir artış söz konusudur. Yalnız burada MgF₂ katkılı FS2 kompozisyonu, MgO katkılı S2 kompozisyonuna oranla daha fazla dönüşüm gerçekleşmiştir. Bunun sebebi ise sinterlemenin gerçekleşebilmesi için gerekli sıvı fazın MgF₂ katkısıyla daha hızlı ve etkili bir şekilde gerçekleşmiş olmasıdır. Burada en yüksek dönüşüm MgO katkılı S2 için %15,5, MgF₂ katkılı FS2 kompozisyonu için ise %17 olarak hesaplanmıştır.



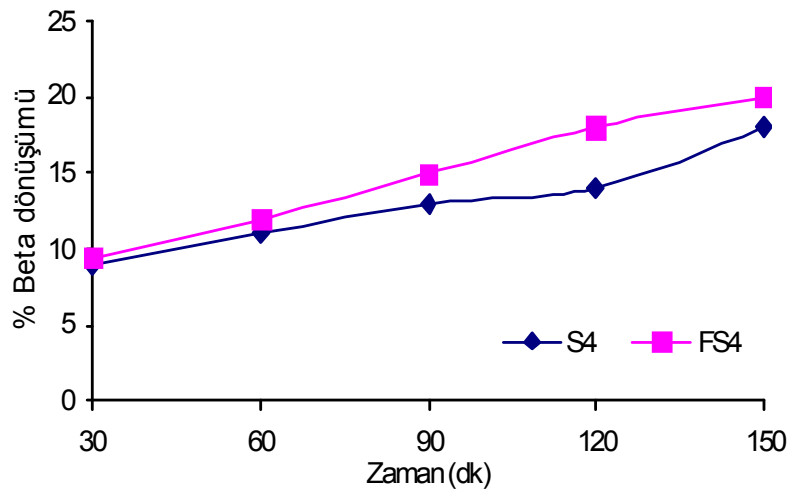
Şekil 6.93. 1650 °C de değişik sürelerde sinterlenen S2 ve FS2 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği

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 (Şekil 6.94). Burada en yüksek dönüşüm MgO katkılı S3 için %16, MgF₂ katkılı FS3 kompozisyonu için ise %18 olarak hesaplanmıştır.



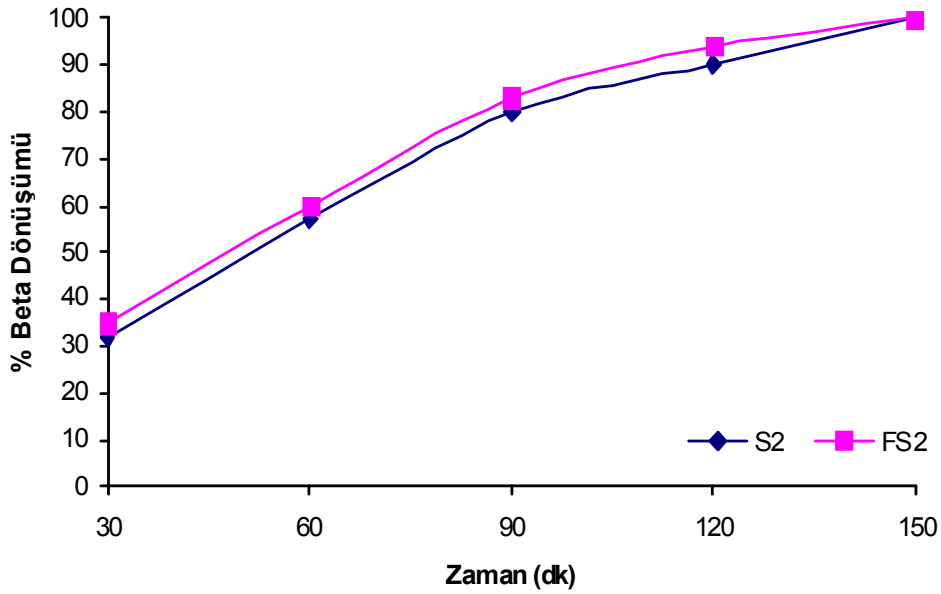
Şekil 6.94. 1650 °C de değişik sürelerde sinterlenen S3 ve FS3 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği

1650 °C de değişik sürelerde sinterlenen yüksek katkı oranlarına sahip S4 ve FS4 kompozisyonlarında dönüşüm bir miktar daha yükselmiştir (Şekil 6.95). Burada en yüksek dönüşüm S4 için %18, FS4 kompozisyonu için ise %20'dir.

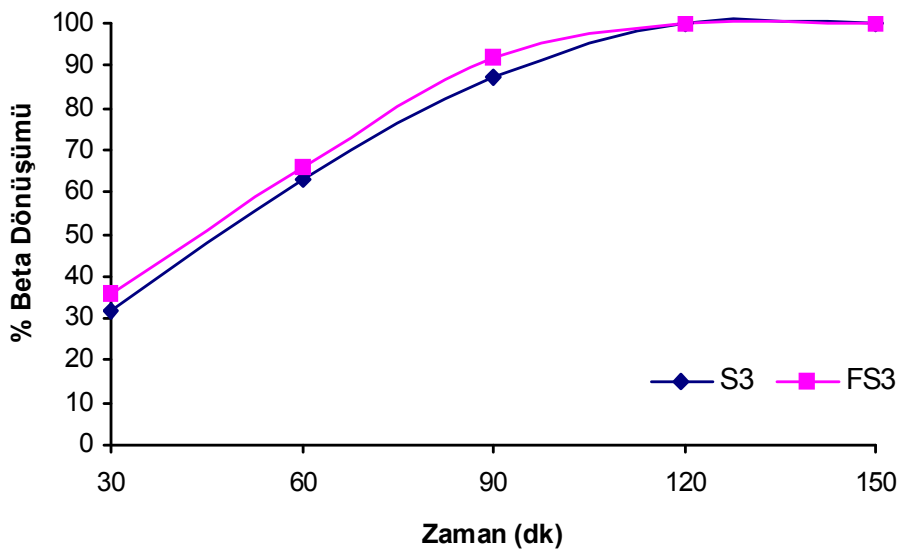


Şekil 6.95. 1650°C de değişik sürelerde sinterlenen S4 ve FS4 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği

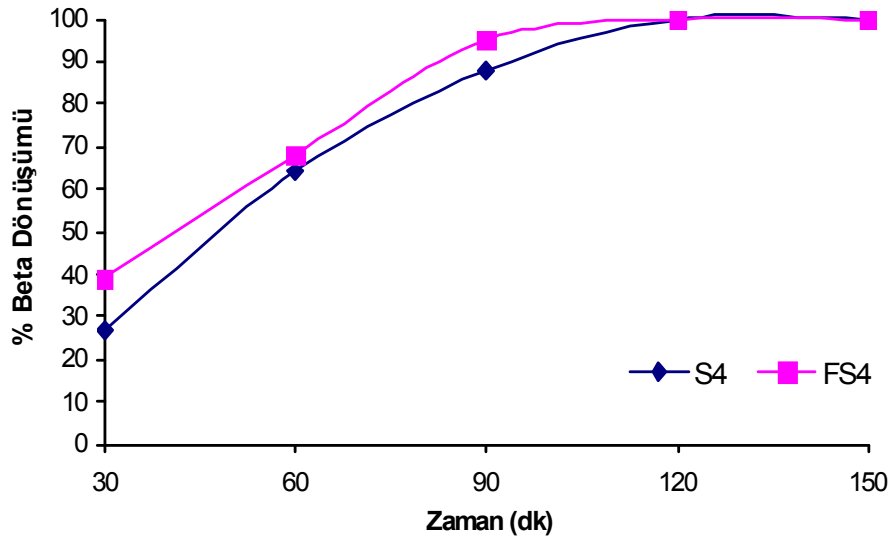
Şekil 6.96-6.98’de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ sistemiyle hazırlanan Si_3N_4 toz kompozisyonlarının 1750°C de sinterlenmesiyle süreye bağlı olarak artış gerçekleşmiş ve 120 dk ve sonrasında %100 oranında β dönüşümü gerçekleşmiştir. Bu kompozisyonlar arasındaki fark sıvı faz oluşumunu sağlayan katkı maddelerinin oranlarının farklılık göstermesidir. Bir diğer farklılık ise MgF_2 katkısının sıvı faz oluşumunu hızlı bir şekilde gerçekleştirmiş olmasıyla MgO katkılı kompozisyonlardan her zaman yüksek dönüşümler sağlamış olmasıdır.



Şekil 6.96. 1750°C de değişik sürelerde sinterlenen S2 ve FS2 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği



Şekil 6.97. 1750°C de değişik sürelerde sinterlenen S3 ve FS3 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği

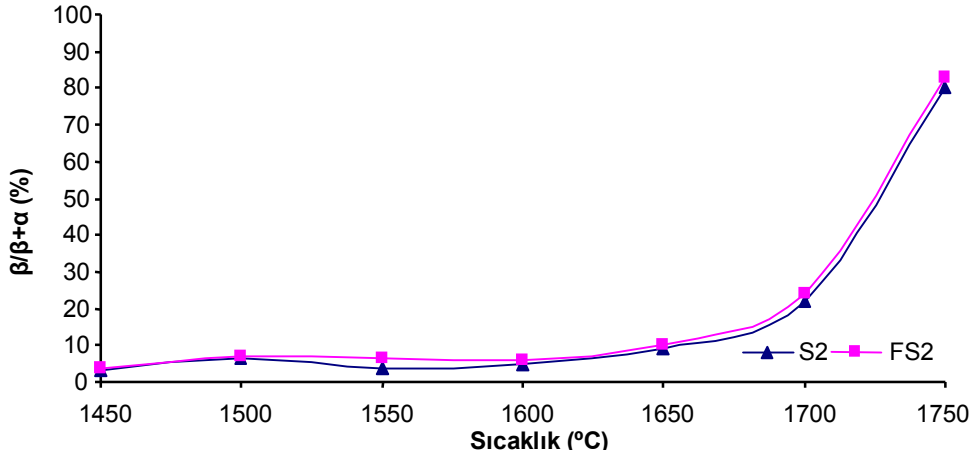


Şekil 6.98. 1750°C de değişik sürelerde sinterlenen S4 ve FS4 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği

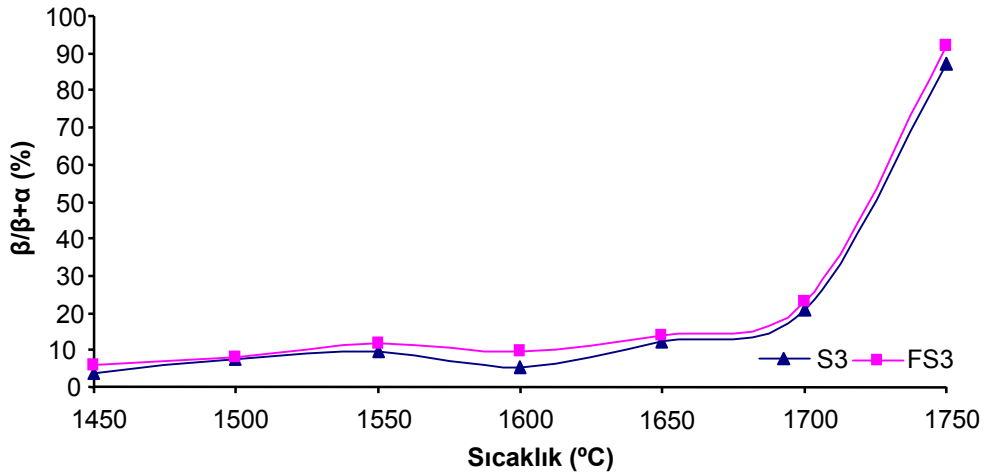
S2-FS2, S3-FS3, S4-FS4 kompozisyonlarının farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmesiyle düşük sıcaklıklarda dönüşüm yetersiz olsa da 1550°C'den sonra Mg- α SiAlON oluşmuş fakat sıcaklığın artışıyla bu fazın termal kararsız olması sebebiyle oluşabilecek uçucu katkı kayıplarını baskılayacak bir mekanizması 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. Şekil 6.99-6.101'de görülen farklı sıcaklıklarda 90dk sonundaki dönüşüm oranları değişim grafiğinde görüleceği üzere düşük sıcaklıklarda önce bir miktar beta oranında artış görülürken muhtemelen daha kararlı olan başka fazlar ve alfanın (Mg α -SiAlON) kararlılığı sebebiyle sıvı faz içerisinde tekrar çözünerek bir miktar düşüş görülmüş daha sonra 1650°C üzerinde beta kararlı

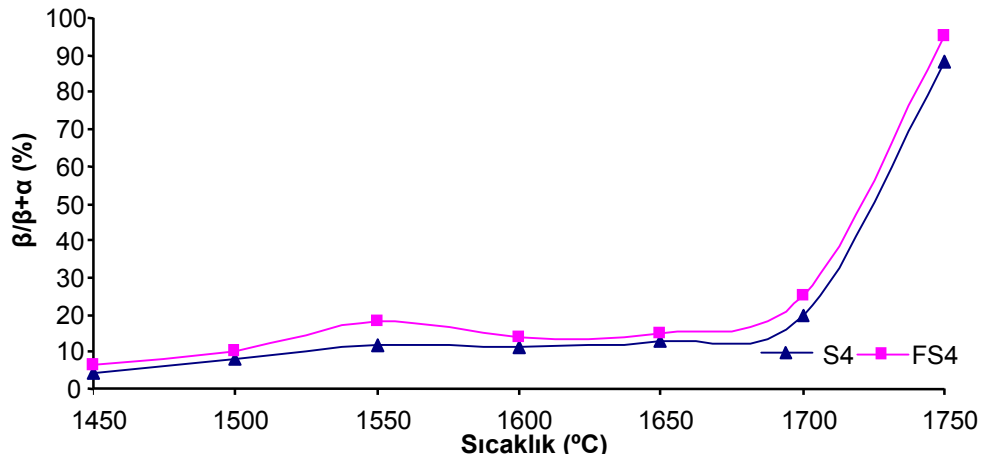
hale geldiğinden yeniden dönüşüm oranları artarak 1750°C’de tek faz olarak sistem β -Si₃N₄’e dönüştüğü düşünülmektedir.



Şekil 6.99. S2 ve FS2 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk sinterleme sonunda β dönüşüm oranları



Şekil 6.100. S3 ve FS3 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk sinterleme sonunda β dönüşüm oranları



Şekil 6.101. S4 ve FS4 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk sinterleme sonunda β dönüşüm oranları

6.2.3. Mekanik özelliklerin belirlenmesi

6.2.3.1. Mikro sertlik deneyleri ve kırılma tokluğunun belirlenmesi

Florür ve oksit katkılı silisyum nitrür kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda ve sürelerde basınçsız sinterleme yöntemiyle yoğunlaştırılmış Si_3N_4 seramiklerinin mekanik özelliklerinin karakterizasyonu için Vickers sertlik ölçümleri ve İndentasyon yöntemiyle kırılma tokluk değerleri belirlenmiştir.

İki farklı katkı sistemiyle (Mg-Si-Al-O-N-F ve Mg-Si-Al-O-N) hazırlanan altı farklı Si_3N_4 kompozisyonunun farklı sıcaklıklarda (1450–1750°C) ilgili sıcaklıktaki maksimum yoğunluğun gerçekleştiği 60dk sinterlenmesiyle elde edilen yoğun seramiklerin Vickers sertlik cihazında özel Vickers piramit ucunun 1 kg yük altında 10 sn boyunca numuneye batırılmasıyla elde edilen izin (dikdörtgensel iz) deneysel çalışmalar bölümünde ayrıntısıyla verilen sertlik formülüne göre MPa biriminde hesaplanarak Tablo 6.32-6.34’de verilmiştir.

İndentasyon yöntemiyle kırılma tokluğunun hesaplanması için 1 kg yük altında çatlak oluşturularak (ort. 5'er ayrı yere uç batırılarak) elde edilen çatlakların en ve boylarının ölçülmesiyle Vickers indentasyon formülüne göre kırılma tokluğu değerleri hesaplanarak sıcaklığa ve katkı oranlarına göre değişimleri verilmiştir.

Genel olarak tüm kompozisyonlar için sertlik değerleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak artmıştır. Florür katkılı sistemler ile oksit katkılı sistemler karşılaştırıldığında genel olarak kırılma tokluğu açısından daha yüksek değerler elde edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda düşük yoğunlaşma ve düşük dönüşüm oranları sebebiyle sertlik ve kırılma tokluğu değerleri düşükken artan sıcaklıkla birlikte bu mekanizmalar desteklenmesiyle Kingery modeline göre açıklanan sıvı faz sinterlemenin ikinci (çözülme ve çökme, dönüşümün başlaması) ve üçüncü (dönüşümün devamı, kapalı porozitelerin yok olması) aşamalarına geçilmesi sebebiyle artmıştır. Yüksek sıcaklıklarda ise (>1700°C) taneler arası amorf fazın uçucu bileşenlerinin yapıdan uzaklaşmasının şiddetlenmesi sebebiyle (Mg, F, SiO vb) oluşan poroziteler sebebiyle mekanik özelliklerde düşüş eğilimi gözlemlenmektedir.

Oksit katkılı numunelerden elde edilen sertlik değerlerine bakıldığında S2 numunesi için en yüksek 17.3 GPa (1700°C), S3 numunesi için 17.55 GPa (1700°C), S4 numunesi için 17.78 GPa (1700°C) elde edilmiştir. 1700°C'den sonra düşüş görülmüştür. Bu değerlere bakıldığında β -Si₃N₄ seramiklerinin mekanik özellikleri üzerine yapılmış olan çalışmalarda elde edilen değerlerle uyumludur. Elde edilen sertlik aralığı genel olarak 16 GPa'dan 18 GPa aralığında değişmektedir. Bu çalışmada oksit katkı sistemiyle elde edilen değerler başarılı sonuçlar olarak kabul edilebilir. Bunun sebebi olarak toz hazırlama proseslerinin çok hassas olarak gerçekleştirilmesi, gelişmiş toz hazırlama ünitelerinin kullanılması ve uygun katkı sistemlerinin kullanılması olduğu düşünülmektedir.

Oksit katkılı Si₃N₄ numuneleriyle bunların eş değer kompozisyonundaki florür katkılı Si₃N₄ numunelerinde FS2 numunesi için 17 GPa (1750°C), FS3 numunesi için 18.91 GPa (1700°C), FS4 numunesinde 16.25 GPa (1750°C) elde edilmiştir. FS2 kompozisyonu eş değer S2 kompozisyonundan daha düşük sertlik vermiştir. FS3 numunesi ise bu çalışma kapsamında elde edilen en yüksek sertlik değerini vermiştir. FS4 ise S4 numunesinden daha düşük sertlik değeri vermiştir. En yüksek sertlik değerleri 1700°C'de FS3 numunesi için 1891 HV1 olarak elde edilirken eş değer oksit numunesinde ise 1755 HV1 değerinde kalmıştır. 1700°C'deki bu yüksek sertlik değeri yapıda halen dönüşmemiş bir miktar eş eksenli sert α fazının mevcudiyetiyle ilgilidir. Si₃N₄ seramiklerindeki sertlik miktarı yapıda bulunan α fazı ile doğrudan alakalıdır. α yapısı β 'dan daha serttir Gazza (1983).

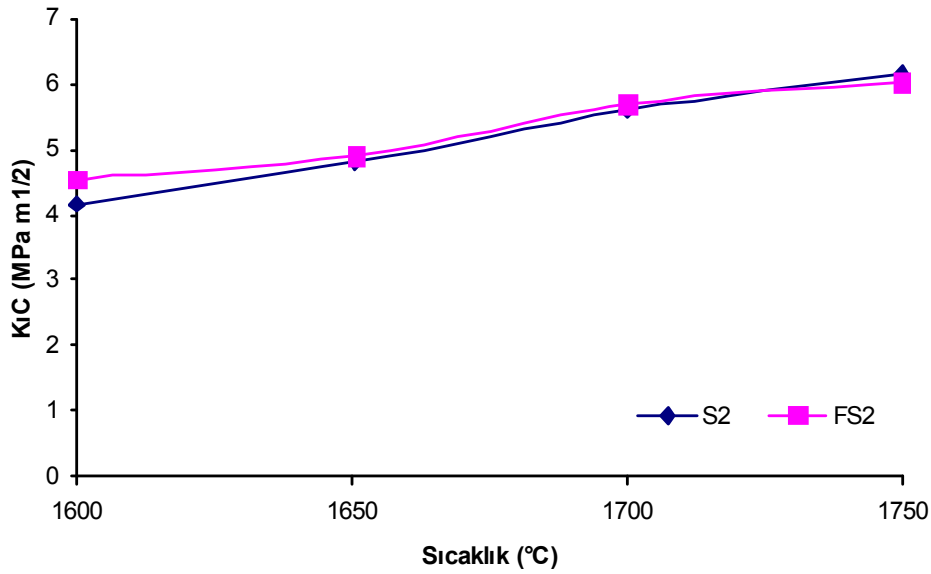
Kırılma tokluğu açısından bakıldığında genel olarak florür katkılı kompozisyonlar daha iyi kırılma tokluğu değerleri vermiştir. Bunun temel sebebi oksit katkılı numunelerden daha önce yoğunlaşmanın başlayabilmesi sebebiyle (SEM çalışmalarında görüldüğü gibi (bkz. Kısım 6.3.1) ve $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü XRD sonuçlarından da desteklediği gibi daha yüksek oranda dönüşüm gerçekleşebildiği için çubuksu β taneleri sayesinde daha yüksek kırılma tokluğu elde edilmiştir.

Tablo 6.32-6.34'de verilen kırılma tokluğu değerlerine bakıldığında en yüksek kırılma tokluğu değerleri S2 için 6.14 MPa m^{1/2}, FS2 için 6,02 MPa m^{1/2}, S3 için 7

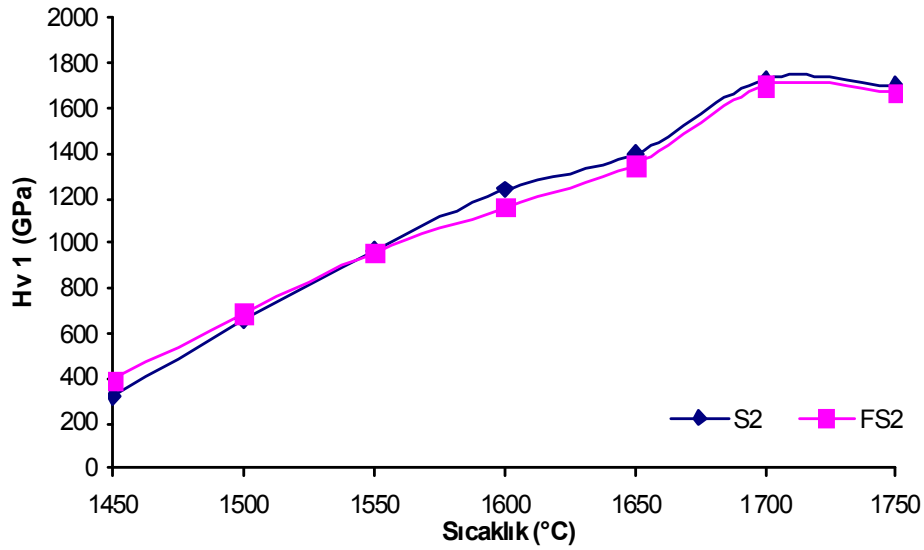
MPa m^{1/2}, FS3 için 7,2 MPa m^{1/2}, S4 için 6.2, FS4 için 6.35 MPa m^{1/2} olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar florürün aynı zamanda yüksek kırılma tokluğunun oluşumuna katkı sağlamıştır. Sonuç olarak, FS3 kompozisyonu mekanik özellikler açısından optimum olarak seçilmiştir.

Tablo 6.32. S2 ve FS2 numunelerinin farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen mikro sertlik ve kırılma tokluğu sonuçları

Sıcaklık (°C)	S2		FS2	
	HV1 (GPa)	Kıc (MPa m ^{1/2})	HV1 (GPa)	Kıc (MPa m ^{1/2})
1750	1700	6,14	1670	6,02
1700	1730	5,6	1700	5,68
1650	1395	4,8	1350	4,9
1600	1240	4,16	1160	4,54
1550	970	-	960	-
1500	660	-	688	-
1450	320	-	391	-



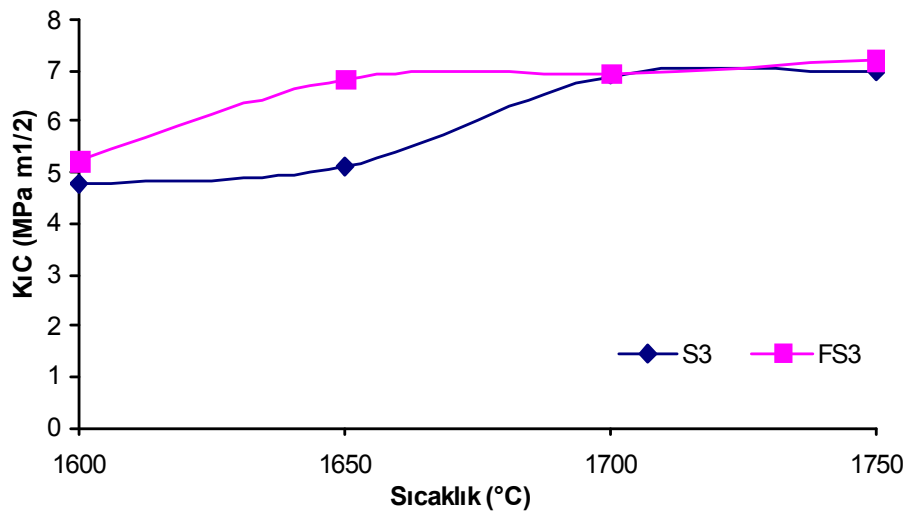
Şekil 6.102. S2 ve FS2 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesi sonucu elde edilen kırılma tokluğu değerlerinin grafiksel gösterimi



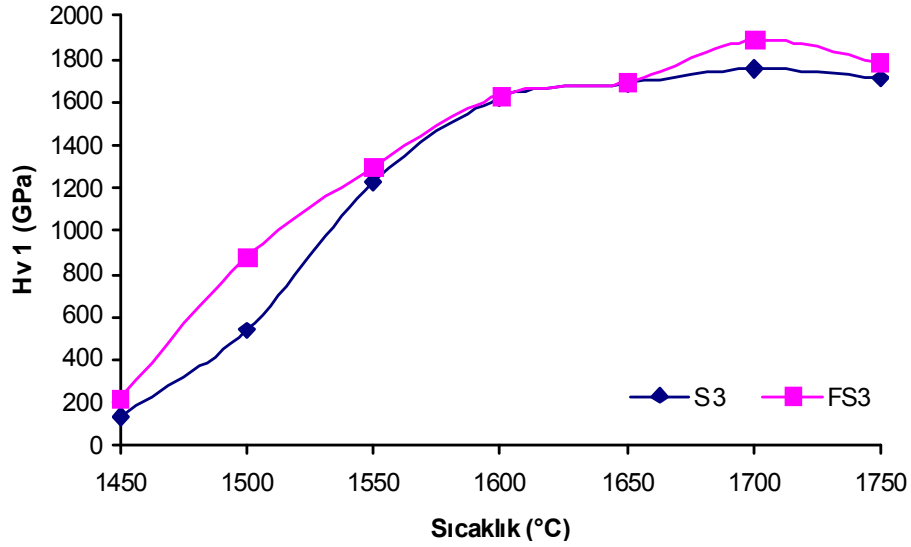
Şekil 6.103. S2 ve FS2 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesi sonucu elde edilen Vickers sertlik değerlerinin grafiksel gösterimi

Tablo 6.33. S3 ve FS3 numunelerinin farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen mikro sertlik ve kırılma tokluğu sonuçları

Sıcaklık (°C)	S3		FS3	
	HV1 (GPa)	KıC (MPa m ^{1/2})	HV1 (GPa)	KıC (MPa m ^{1/2})
1750	1710	7	1785	7,2
1700	1755	6,9	1891	6,94
1650	1690	5,12	1695	6,83
1600	1620	4,78	1630	5,24
1550	1225	-	1300	-
1500	537	-	880	-
1450	137	-	222	-



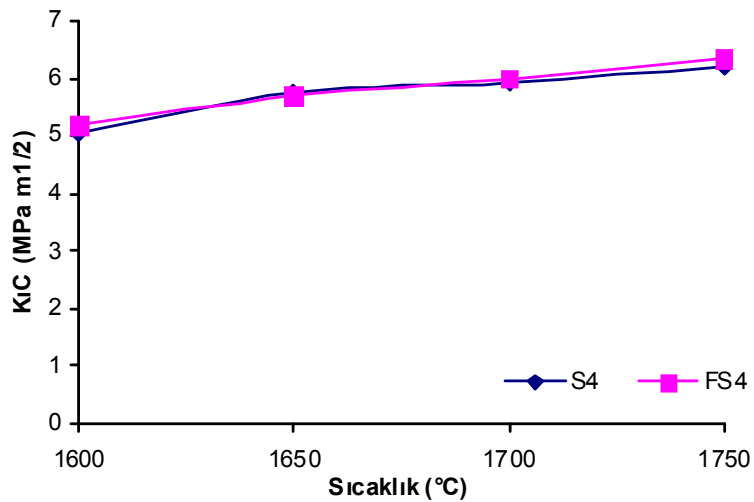
Şekil 6.104. S3 ve FS3 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesi sonucu elde edilen kırılma tokluğu değerlerinin grafiksel gösterimi



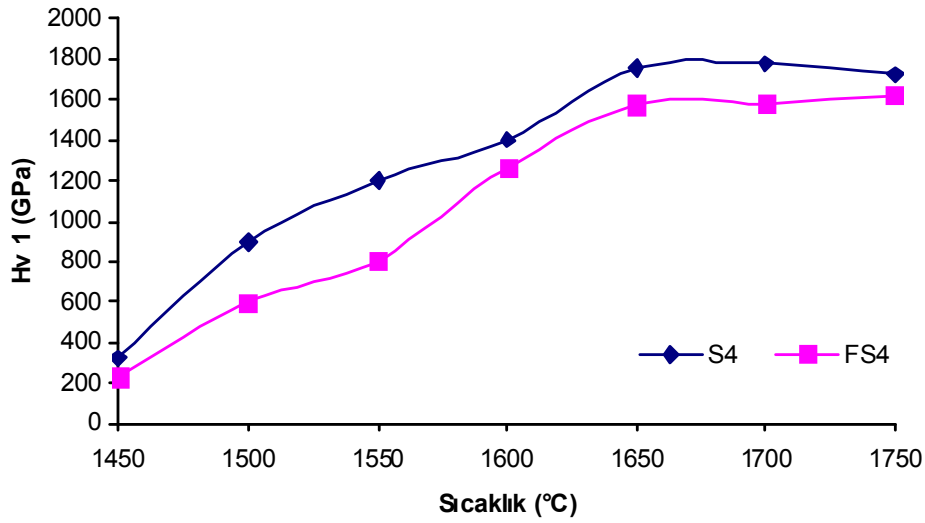
Şekil 6.105. S3 ve FS3 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesi sonucu elde edilen Vickers sertlik değerlerinin grafiksel gösterimi

Tablo 6.34. S4 ve FS4 numunelerinin farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen mikro sertlik ve kırılma tokluğu sonuçları

Sıcaklık (°C)	S4		FS4	
	HV1 (GPa)	K _{1c} (MPa m ^{1/2})	HV1 (GPa)	K _{1c} (MPa m ^{1/2})
1750	1726	6,2	1625	6,35
1700	1778	5,93	1584	6
1650	1755	5,76	1574	5,69
1600	1404	5,03	1264	5,2
1550	1200	-	806	-
1500	900	-	600	-
1450	325	-	231	-



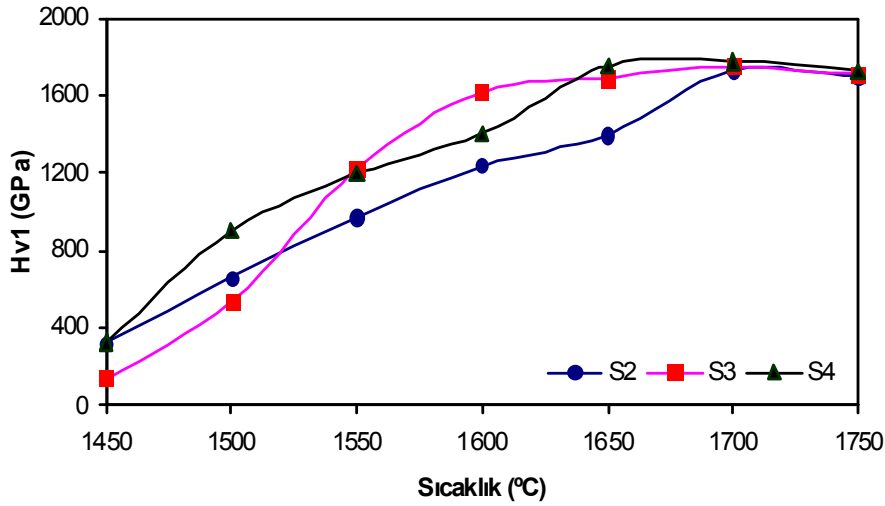
Şekil 6.106. S4 ve FS4 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesi sonucu elde edilen kırılma tokluğu değerlerinin grafiksel gösterimi



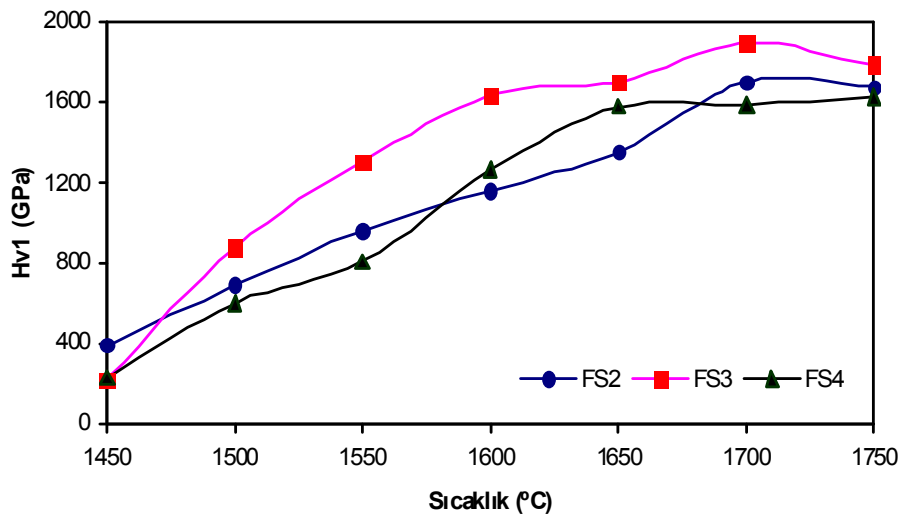
Şekil 6.107. S4 ve FS4 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesi sonucu elde edilen Vickers sertlik değerlerinin grafiksel gösterimi

6.2.3.2. Katkı miktarlarının mekanik özellikler üzerine etkisi

Farklı katkı oranlarının sertlik üzerine etkisi: Sıcaklık artışıyla farklı katkı miktarlarında florür katkı ve oksit katkı sistemlerinin sertlikleri değerlendirildiğinde Şekil 6.108’de görülen eğrilerde en az katkı içeren S2 numunesinin en düşük sertliğe, S3 ve S4 numunelerinin ise benzer değerlere sahip olduğu görülmektedir. Florür katkılılarda ise en az katkı olan FS2 numunelerinde en düşük sertliğe, en çok katkı içeren FS4 numunesinde ise biraz daha yüksek sertlik, FS3 numunesinde ise en yüksek sertlik değerleri elde edilmiştir (≈ 1900 Hv1) (Şekil 6.109). Düşük katkı oranları sistemi yeterince destekleyemediği (yoğunlaşmaya, dönüşüme), yüksek katkı oranlarında ise yüksek amorf faz içeriği, aynı zamanda uçucu özellikteki amorf faz bileşenlerinin daha fazla uzaklaşması sebebiyle olabilmektedir.



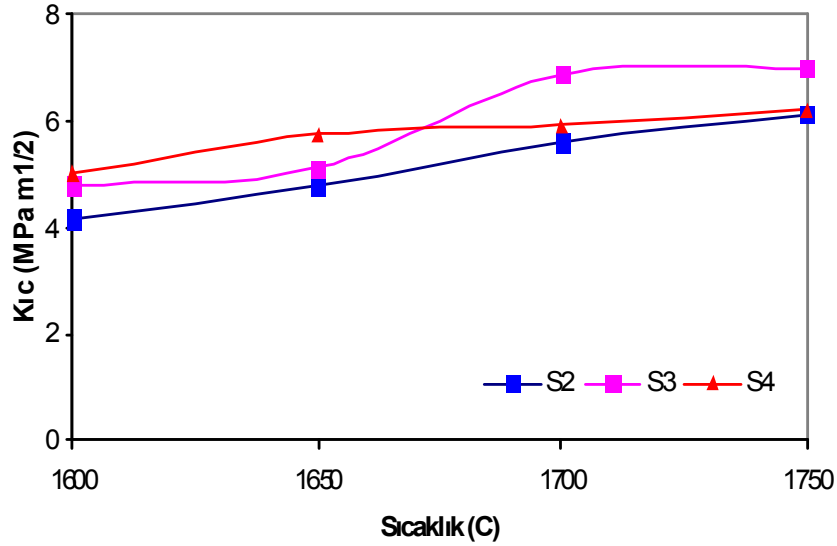
Şekil 6.108. Farklı oksit katkı oranlarına sahip numunelerin 90dk süreyle sinterleme sonucu sıcaklığın fonksiyonu olarak sertlik değerlerinin değişimi



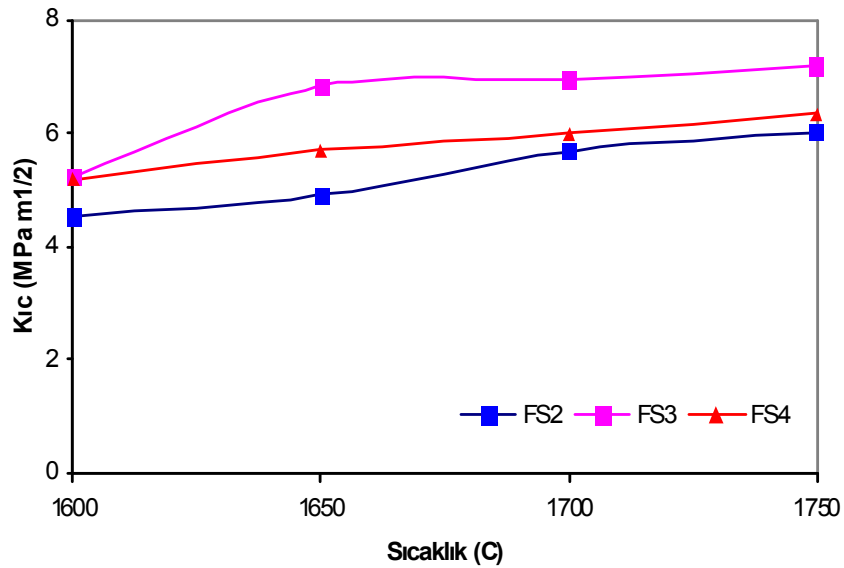
Şekil 6.109. Farklı oksit + florür katkı oranlarına sahip numunelerin 90dk süreyle sinterleme sonucu sıcaklığın fonksiyonu olarak sertlik değerlerinin değişimi

Farklı katkı oranlarının kırılma tokluğu üzerine etkisi: Farklı katkı miktarlarında florür katkılı ve oksit katkılı sistemlerin kırılma tokluğu üzerine sıcaklığın etkisi değerlendirildiğinde Şekil 6.110'da görülen eğrilerde en az katkı içeren S2 numunesinin en düşük kırılma tokluğuna, S4'ün daha iyi kırılma tokluğuna S3 numunelerinin ise en iyi kırılma tokluğu değerleri verdiği görülmektedir. Florür katkılılarda ise kırılma tokluğu değerleri FS2<FS3<FS4 şeklindeyken yüksek sıcaklıklarda FS2<FS4<FS3 şeklinde olmuştur. Bunun sebebi düşük sıcaklıkta yüksek sıvı faz oluşturuvcu katkının daha iyi yoğunlaşmayı desteklerken yüksek

sıcaklıklarda katkı miktarı fazla olan daha fazla uçacak ve geriye gözenek bırakarak mekanik özellikleri kötü etkileyecektir (Şekil 6.111). En yüksek kırılma tokluğu değeri olarak florür katkıli sistemlerde FS3 için $7.2 \text{ MPa m}^{1/2}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.110. Farklı oksit katkı oranlarına sahip numunelerin 90dk süreyle sinterleme sonucu sıcaklığın fonksiyonu olarak kırılma tokluğu değerlerinin değişimi



Şekil 6.111. Farklı oksit + florür katkı oranlarına sahip numunelerin 90dk süreyle sinterleme sonucu sıcaklığın fonksiyonu olarak kırılma tokluğu değerlerinin değişimi

Genel Sonuçlar:

Bu çalışmada Si_3N_4 tozlarının sinterleme katkısı olarak oksit tozları kullanılmasıyla yapılan basınçsız sinterleme işlemleriyle yüksek yoğunluklar elde edilebilmiştir. Bu yoğunluk değerleri sıcaklığın artmasıyla artmış ve büyük oranda korunmuştur. Elde edilen değerler önceden yapılmış olan çalışmalarla karşılaştırıldığında iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bununla birlikte alternatif olarak ilk defa bu çalışmada oksit + florür katkısı ile hazırlanan numunelerin sinterlenmesiyle oksit katkılılara sinterleme sıcaklığı aşağıya çekilmiş (1600–1650°C), florür katkılı sistemlerle oksit katkılı olanlarda elde edilen yoğunluk değerleri 100-150°C daha düşük sıcaklıklarda ulaşılması başarılmıştır. Katkı sistemlerinin $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümüne etkisi incelendiğinde florür katkısının oksit katkısıyla karşılaştırıldığında $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümünü de hızlandırdığı görülmüştür. Katkı sistemlerinin mekanik özelliklere etkisine bakıldığında ise florür katkılı numunelerin oksit katkılılara benzer sertlik değerleri verirken, kırılma tokluğunu bir miktar geliştirmiştir.

Uygulama potansiyeli:

Bu çalışmada $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ üretimi için sıcak presleme, sıcak izostatik presleme vb. gibi pahalı yöntemler yerine ekonomik bir yöntem olan basınçsız sinterleme metodu ile yüksek yoğunluklu nihai seramik malzemeler üretilmiştir. Bu çalışmada basınçsız sinterleme ile üretilen $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ seramikleri literatürde diğer yöntemlerle üretilen eş değer kompozisyonlu $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ seramikleriyle karşılaştırıldığında gerek yoğunluk gerekse mekanik özellikler açısından benzer ya da bazı kompozisyonlar için daha iyi değerler elde edilebilmiştir.

Bununla birlikte bu çalışmanın özgün tarafı olan $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ seramiklerinin MgF_2 katkısıyla katkı sisteminin modifiye edilmesiyle üretim prosesinin geliştirilmesidir. Böylece üretilen nihai malzeme daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürelerde sinterlenebilmiş bunun sonucu olarak daha ekonomik, birim fiyatı daha düşük olan ürünler elde edilmiş ve daha kısa sürelerde üretim mümkün olmuştur. Endüstriyel anlamda bu faktörler öne çıkmaktadır. Ayrıca daha düşük sıcaklıklarda üretim imkanı aynı zamanda daha az kompleks bir fırın tasarımının kullanımını da mümkün kılar.

Florürün cam sistemine ilavesiyle yüksek sıcaklıklarda elde edilen sıvı faz sayesinde gerçekleşen yoğunlaşma ve soğuma sonunda tane sınırlarında amorf faz kalmaktadır. Bu sebepten yüksek sıcaklık özellikleri (sürünme gibi) yaklaşık 1100°C üzerinde cam geçiş sıcaklığının düşük olması sebebiyle sınırlanmaktadır. Bununla birlikte üstün mekanik ve kimyasal özelliklerini yüksek sıcaklıklara kadar koruyabildiğinden dolayı üretilen β -Si₃N₄ seramikleri yüksek sertlik özelliği sebebiyle aşındırıcı malzeme olarak, kesici ve delici takım olarak, yüksek kimyasal kararlılığı sebebiyle özellikle Al gibi demir dışı ergiyik metallerde pota, termokuple tüpler vb. refrakter malzeme olarak kullanımı önerilebilir.

BÖLÜM 7. β -SiAlON KOMPOZİSYONLARINI OKSİT VE FLORÜR KATKILARIYLA YOĞUNLAŞTIRMA ÇALIŞMALARI

Bu bölümde silisyum nitrürden oksit ve florür katkılarıyla β -SiAlON seramikleri elde edilmeye çalışılmıştır. Bunun için önce geleneksel olarak bilyalı değirmende popüler katkı malzemelerinden MgO ve Y_2O_3 oksit tozları ile β -SiAlON $z=1$ değerlikli hazırlanan toz kompozisyonlarının basınçsız sinterleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte bu bölümün asıl amacı sinterleme katkı maddesi olarak oksit yerine florür ilave edilmesidir. Böylece cam sisteminin ara bağları zayıflayarak daha düşük sıcaklıklarda ötektik oluşturan florür katkısı ile sinterleme sıcaklığının düşürülmesi hedeflenmiştir. Deneysel çalışmalarda ayrıntısıyla verildiği üzere kuru preste ön şekil verilip CIP'te yoğunluğu arttırılan ham numuneler basınçsız sinterlemeyle 1450-1750°C'de 30-150dk aralığındaki sürelerde sinterlenmiştir. Sinterleme sonucu elde edilen ürünler birçok karakterizasyon yöntemiyle karakterize edilmiştir. Üretilen numunelerin karakterizasyon çalışmalarında; fazların çözümlenmesi için X-ışını kırınım analizi, mikro yapının karakterize edilmesi için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve elementel analiz için EDS analizleri kullanılmıştır. Nihai malzemelerin yoğunlukları Archimedes yöntemiyle suda ölçülmüştür. Sinterlenmiş numunelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi için Vickers sertlik ve İndentasyon tekniğiyle kırılma tokluğu ölçümleri yapılmıştır.

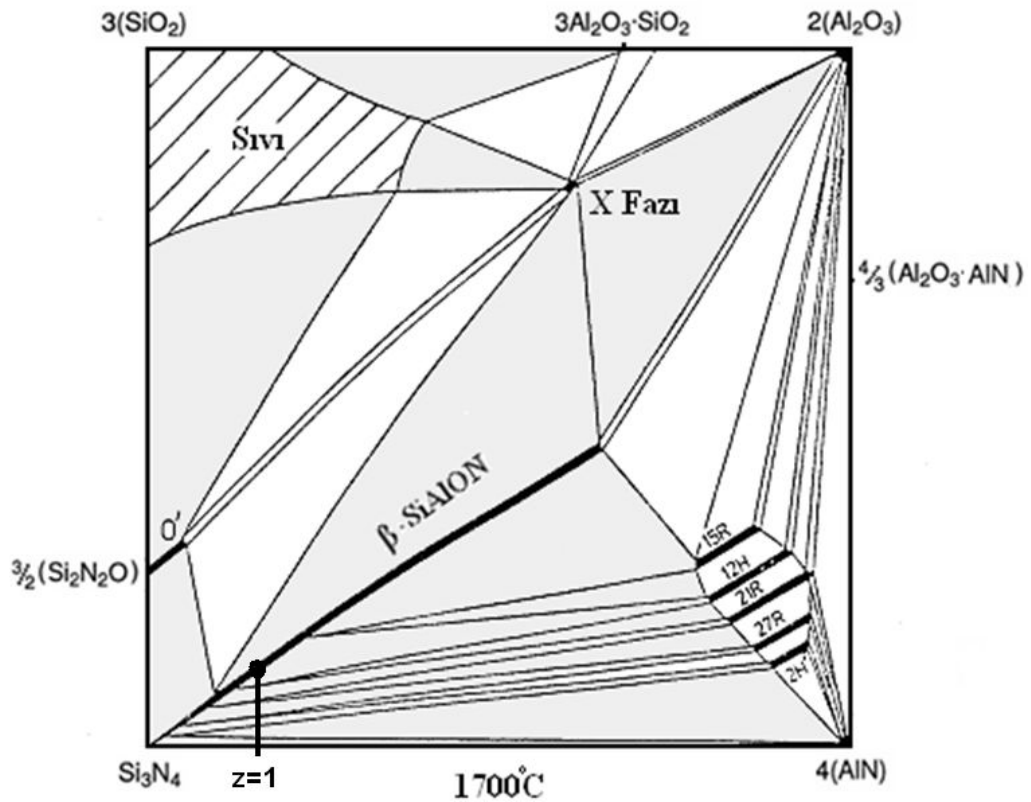
7.1. β -SiAlON Seramiklerinin Üretimi İçin Kompozisyon Belirlenmesi

β -SiAlON'un sinterlenmesinde sistemde MgO, Al_2O_3 ve yüzey silikası ve bazen de ilave silika ile birlikte düşük sıcaklıklarda (~1500°C) reaksiyona girmesiyle düşük sıcaklıklı ötektik oluşur. β -SiAlON'un sinterlenmesinde yeni denenen bir katkı sistemi ise oksit (MgO) yerine florür (MgF_2) kullanılarak yüzey silikasıyla birlikte başka oksitlerde ekleyerek veya eklemeyen oluşacak olan oksit nitrür sıvısının şebeke

yapısını bozarak böylece daha düşük sıcaklıklarda sıvı faz oluşumu sağlanarak SiAlON seramiklerinde daha düşük sıcaklıklarda (yaklaşık 100-150°C daha düşük) sinterlenmesine imkan sağlanması beklenmektedir. Florür (MgF_2 formunda) tek başına 1263°C civarında ergirken Si_3N_4 bileşiminde 1400°C civarı ergir. Florür kaynağı olarak MgF_2 , CaF_2 kullanılabilir. Fakat, $Si_3N_4-Al_2O_3-AlN-SiO_2$ tozlarının karışımının sinterlenmesiyle SiAlON üretiminde gereken sıvı faz oluşturmak için CaO veya CaF_2 kullanılması durumunda silisyum nitrürün oluşan sıvı faz içerisinde çözünmesi ve daha sonrasında çökmesi ve büyümesi sırasında birim kafes yapısında bulunan iki ara yer boşluğuna yerleşebilme özelliği sebebiyle yapının α -SiAlON olarak oluşup kararlılığını sürdürebilmesine sebep olmaktadır Zhang (2001), Seeber (2003). Bununla birlikte, mühendislik alanında kullanılan seramiklerde istenen önemli özelliklerden biri olan kırılma tokluğu özelliği β -SiAlON'larda α -SiAlON'lardan daha yüksek olduğu için istenen yapıya β SiAlON yada $\beta + \alpha$ SiAlON kompozitleri olmalıdır. Bu sebepten ötürü MgF_2 'in kullanımı sayesinde düşük ötektikli sıvı faz oluşumunun başarılabilmesi tek faz β -SiAlON üretiminde daha önemli bir hale gelmektedir.

Yoğun β -SiAlON seramik üretimi için silisyum nitrür tozları (yüzey silikasıyla birlikte), alüminyum nitrür tozu ve alüminyum oksit tozları itriya, magnezyum oksit gibi sinterlemeye yardımcı katkı maddeleri ile birlikte yüksek sıcaklıkta reaksiyona girmesiyle elde edilir. Elde edilen β -SiAlON'un özellikleri formülündeki ($Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$) z değerine göre değişmektedir. Formüldeki z değeri 0→4.2'ye kadar değişebilmekte olup formülündeki bu z değerinin artmasıyla yapıya daha çok Al ve O girmekte böylece yapı daha fazla alüminanın özelliklerini (refrakterlik özelliği gibi) taşımakta olup malzemenin oksidasyon direnci, yüksek sıcaklık korozyon direnci de artar. Ancak alüminyumun yapıya girmesiyle Si_3N_4 'ün baskın özellikleri azalmakta olup alüminyumun diğer temel etkisi ise z değerinin değişimiyle birlikte fiberin aspekt oranının değişimidir. Z değeri arttıkça aspekt oranı azalırken, z değerinin azalmasıyla aspekt oranı artar, böylece kırılma tokluğu ve mukavemet artar. Ancak Al'un kafes yapısına girmesi aynı zamanda fibersi tanelerin anizotropik büyümesi üzerine olumsuz etki yaparak artan z değerlerinde daha düşük aspekt oranlarına sebep olur Rosenflanz, (1999b). Farklı sıcaklıklarda faz oluşumları ve kararlılık bölgelerinin değişimiyle birlikte Şekil 7.1'de (1700°C'de) Si_3N_4 , Al_2O_3 ,

AlN ve SiO₂ dörtlü sistemleri verilmiştir. Tek faz β yapısını elde etmek istediğimizde gösterilen Si₃N₄, Al₂O₃, AlN ve SiO₂ dörtlü sistemleri kullanarak Si_{6-z}Al₂O₂N_{8-z} diyagram üzerindeki β çizgisindeki kompozisyonlarda çalışabiliriz. Bu sebeplerden ötürü mevcut literatür bilgileri ışığında formüldeki z değerini z=1 olarak seçilmesi bu kompozisyonun daha yüksek mukavemet ve kırılma tokluğu vermesi sebebiyle optimum bir değer olarak düşünülmüştür Ekstrom, (1992). Bu çalışma kapsamında Şekil 7.1'de görülen diyagramda görülen β çizgisinde z=1'e göre hesaplanmış olan oranlarda Si₃N₄, Al₂O₃ ve AlN karışımına sinterlemeye yardımcı sıvı faz oluşturuvcu katkılar (MgO ve/veya Y₂O₃) koyularak daha düşük sıcaklıklarda sıvı faz sinterlemeyle yüksek yoğunluklu β -SiAlON elde edilmesine çalışılmaktadır. Burada AlN tozlarının yüzeyin %4 Al₂O₃ ve Si₃N₄'ün yüzeyinde bulunan %3,5 olduğu kabul edilen yüzey silikaları da hesaba katılmıştır. Hesaplanan oranlardaki farklı toz kompozisyonları diyagram üzerinden formüle göre belirlenerek Tablo 7.1'de detaylı olarak verilmiştir. Bu kompozisyonlardaki MgO yerine eş değerlikte MgF₂ ilavesiyle belirlenerek her bir kompozisyonun florür katkılı eş değerlik kompozisyonları da Tablo 7.1'de verilmiştir. 1 mol MgO = 1.55 MgF₂ ile eş değeriğe sahiptir.



Şekil 7.1. 1700°C'de Si₃N₄-SiO₂-AlN-Al₂O₃ faz diyagramı Jack (1976)

Tablo 7.1. $z=1$ değerlikli hesaplanan SiAlON kompozisyonlarının yoğunlaştırılabilmesi için seçilen kompozisyonlar (% ağı.)

Kod	Kompozisyonlar
M1	β - SiAlON ($z=1$) + %7Y ₂ O ₃ + %1,5 MgO
MF1	β - SiAlON ($z=1$) + %7Y ₂ O ₃ + %2,32 MgF ₂
M3	β - SiAlON ($z=1$) + %7Y ₂ O ₃ + %3MgO
MF3	β - SiAlON ($z=1$) + %7Y ₂ O ₃ + % 4,65 MgF ₂

β -SiAlON toz kompozisyonlarını daha düşük sıcaklıklarda, daha az katkı malzemesiyle sinterleme sonrası minimum tane sınır fazıyla daha yüksek mekanik özellikler elde etmek ve daha düşük sıcaklıklarda yoğunlaştırma sağlamak amacıyla farklı oranlarda sıvı faz oluşturuvcu katkıları kullanılarak Tablo 7.2 ve Tablo 7.3’de görülen oranlarda değişik toz kompozisyonları hazırlanmıştır.

Bu bölümde $z=1$ değerlikli yüksek yoğunluklu β - SiAlON seramiği elde etmek için β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z} formülündeki $z=1$ ’e göre önceden hesaplanmış olan oranlarda Si₃N₄, Al₂O₃ ve AlN karışımına sinterlemeye yardımcı sıvı faz oluşturuvcu katkıları (MgO ve Y₂O₃) koyularak daha düşük sıcaklıklarda sıvı faz sinterlemeyle yüksek yoğunluklu β - SiAlON elde edilmesine çalışılmaktadır.

Tablo 7.2. β - SiAlON $z=1$ başlangıç tozunun MgO ve/veya Y₂O₃ katkısıyla yoğunlaştırmak için farklı toz kompozisyonları (% ağı.)

Kodlar	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	AlN	MgO	Y ₂ O ₃	SiO ₂
M1	73,9175	8,0526	6,8424	1,5	7	2,68
M3	72,7125	7,93	6,72	3	7	2,635

β -SiAlON toz kompozisyonlarının sinterlenmesinde ilk defa kullanılan bir yöntem ise oksit (MgO) yerine Florür (MgF₂) kullanılarak sinterleme çalışmaları için Tablo 7.2’de görülen oksit katkılı toz kompozisyonlarının eş değerinde florür kompozisyonları hazırlanarak Tablo 7.3’de verilmiştir. Böylece daha düşük sıcaklıklarda sıvı faz oluşumu sağlanarak daha düşük sıcaklıklarda β - SiAlON’un sinterlenmesini sağlayacağı düşünülmektedir.

Tablo 7.3. β - SiAlON $z=1$ başlangıç tozunun MgF_2 katkısıyla yoğunlaştırmak için farklı toz kompozisyonları (% ağı.)

Kodlar	Si_3N_4	Al_2O_3	AlN	MgF_2	Y_2O_3	SiO_2
MF1	73,9175	8,0526	6,8424	2,32	7	2,68
MF3	72,7125	7,93	6,72	4,65	7	2,635

β -SiAlON ($z=1$) Kompozisyonunun Mg-Si-Al-O-N ve Mg-Si-Al-O-N-F katkı sistemleriyle sinterlenme çalışmaları

Si_3N_4 tozlarının sinterlenmesinde tekli oksit sistemlerinin çoğu için genellikle yüksek ötektik sıcaklıkları sebebiyle geleneksel yöntemlerle kullanımı tercih edilmez. Tek başlarına yüksek ergime sıcaklıklarına sahip olan oksitler birbirleriyle reaksiyona girerek düşük sıcaklıklarda sıvı faz oluşturacaklardır. Örneğin $MgO-SiO_2$ ötektik sıcaklığı $1543^\circ C$ 'de, $Al_2O_3-SiO_2$ ötektik sıcaklığı $1595^\circ C$, $Y_2O_3-SiO_2$ ötektik sıcaklığı $1650^\circ C$ 'dir. Bocanegra-Bernala (2009). Hampshire ve Jack (1981b). Ancak sıvı oluşumunda sisteme %1'lik Si_3N_4 'ün girmesi ötektik sıcaklıkları daha aşağı sıcaklıklara çekmektedir. $MgO-SiO_2-Si_3N_4$ sistemi için sıvı oluşum sıcaklığı $1390^\circ C$, $Al_2O_3-SiO_2$ sistemi için $1470^\circ C$, $Y_2O_3-SiO_2-Si_3N_4$ sisteminde ise $1480^\circ C$ 'dir. Alümina tek başına, Si_3N_4 tozlarının sinterlenmesinde tane sınırında yüksek vizkoziteli Si-Al-O-N amorf fazlarını vermesi sebebiyle silisyum nitrür için iyi bir yoğunlaştırma katkısı değildir. Silisyum nitrür için tekli oksit katkı kullanılması durumunda katkı oranı artırılmalı, sinterleme sıcaklığı artırılmalı veya sıcak presleme gibi yatırım maliyeti ve birim üretim maliyeti yüksek bir yöntem kullanılmalıdır. $Y_2O_3-MgO-SiO_2$ sisteminde ise en düşük cam bölgesi $1350^\circ C$ civarı olduğu düşünülmektedir Kuang (1994). Bu sistemde MgO daha çok düşük vizkoziteli bir sıvı oluşturup yoğunlaşmayı desteklerken, Y_2O_3 ise daha yüksek vizkozitesi sebebiyle yoğunlaşma yönünden zayıf ancak dönüşümü desteklemesi açısından önemli bir katkı olduğu görülmüştür Hampshire (1981b). Giachello ve ark. ve Demir ve ark yaptığı çalışmalarda da bu sistem denenmiş yoğunlaşma sıcaklığının düşme eğilimde olduğunu belirlemişlerdir Giachello (1980), Demir (2000). Bu sebeplerden ötürü uygun sinterleme katkısı sistemi olarak bu çalışmada $Y_2O_3-MgO-SiO_2-Si_3N_4$ sistemi tercih edilmiştir. Bu faz aynı zamanda kristallendirilebilir amorf tane sınırı fazı vermektedir Pomeroy (2003), Pomeroy (2005).

7.2. β -SiAlON kompozisyonlarının Y-Mg-Si-O-N ve Y-Mg-Si-O-N-F katkı sistemleriyle sinterlenmesi

Tüm kompozisyonlar 1450-1750°C sıcaklık ve 30–240 dk sinterleme sürelerinde sistematik olarak basınçsız sinterleme metoduyla sinterleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. β -SiAlON'un yoğunluğu 3.2–3.3 g cm⁻³ olarak kabul edilebilir. Nadir toprak elementleri kullanılmazsa teorik yoğunluk çok değişmemektedir. Bununla birlikte, sinterlenmiş yapıda tane sınırlarındaki safiyeti düşüren amorf faz sebebiyle yoğunluk değerleri de değişecektir. Sıvı fazı oluşturan katkılara göre değişen amorf faz yoğunluğunun yanı sıra amorf fazın özelliği genel yapının refrakterlik özelliklerini de etkileyebilmektedir.

Proses sırasında başlangıç silisyum nitrür tozundaki yüzey silikası oranı % 4 civarına ulaşmaktadır. Bununla birlikte cam yapısına giren yaklaşık %1 Si₃N₄'de cam sistemine girerek ötektik sıcaklığını aşağıya çeker Tatlı (2007). Bu çalışmada %7Y₂O₃ + %3 MgO + (z=1) β -SiAlON ve %7Y₂O₃ + %1,5 MgO + (z=1) β -SiAlON kompozisyonları ve aynı kompozisyonların florür katkıları olan %7Y₂O₃ + %4,65 MgF₂ + (z=1) β -SiAlON ve %7 Y₂O₃ + %2,32 MgF₂ + (z=1) β -SiAlON kompozisyonları kullanılmıştır. Yoğunluk hesaplamaları yapılırken dikkat edilmesi gereken bir diğer noktada \approx %1 oranında Si₃N₄'ünde cam sistemine girdiğidir. %4 SiO₂ ile birlikte %1 Si₃N₄ toplamda %5'lik bir miktar sabit kabul edilebilir.

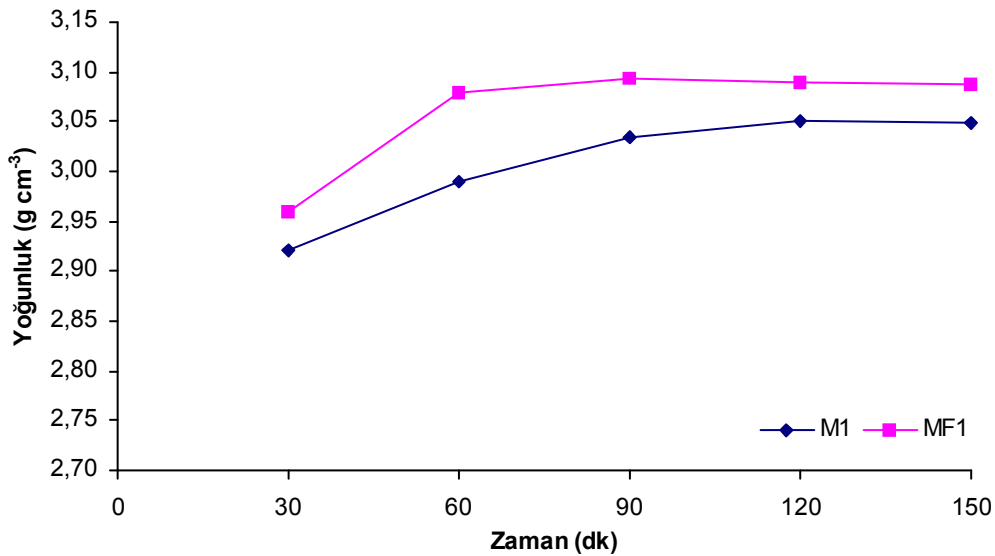
Tablo 7.4 ve 7.5'te 1450°C'de 30-150dk süreyle yapılan basınçsız sinterleme sonucu elde edilen yoğunluklar görülmektedir. Yoğunluk değerlerinin bu sıcaklık için 2.92–3.1g cm⁻³ aralığında olduğu bağlı yoğunluklarına bakıldığında ise %88-94 arasında bağlı yoğunluğun başarıldığı görülmektedir. Y₂O₃-MgO-SiO₂-Si₃N₄ sisteminde ötektik yaklaşık 1350°C civarında olduğu rapor edilmiştir. Buna göre sıvı fazın oluşması, vizkozitesinin 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 bileşenlerden 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 (MF1 için $3,09 \text{ g cm}^{-3}$, MF3 için $3,10 \text{ g cm}^{-3}$). MF1 ve MF3 kompozisyonları karşılaştırıldığında ise florür katkısı yüksek olan MF3 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 ötekiği düşürme etkisi sonucu beklenen daha önce yoğunlaşmaya başlama etkisi bu sıcaklık için Şekil 7.2 ve 7.3'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.

Tablo 7.4. M1, MF1, M3, MF3 kompozisyonlarının 1450°C'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

1450°C Kodu	30dk		60dk		90dk		120dk		150dk	
	Yoğ (g cm^{-3})	B.Y. (%)	Yoğ (g cm^{-3})	B.Y. (%)	Yoğ (g cm^{-3})	B.Y. (%)	Yoğ (g cm^{-3})	B.Y. (%)	Yoğ (g cm^{-3})	B.Y. (%)
M1	2,920	88,7	2,990	90,8	3,034	92,2	3,050	92,7	3,049	92,7
MF1	2,960	89,9	3,079	93,6	3,093	94,0	3,090	93,4	3,087	93,8

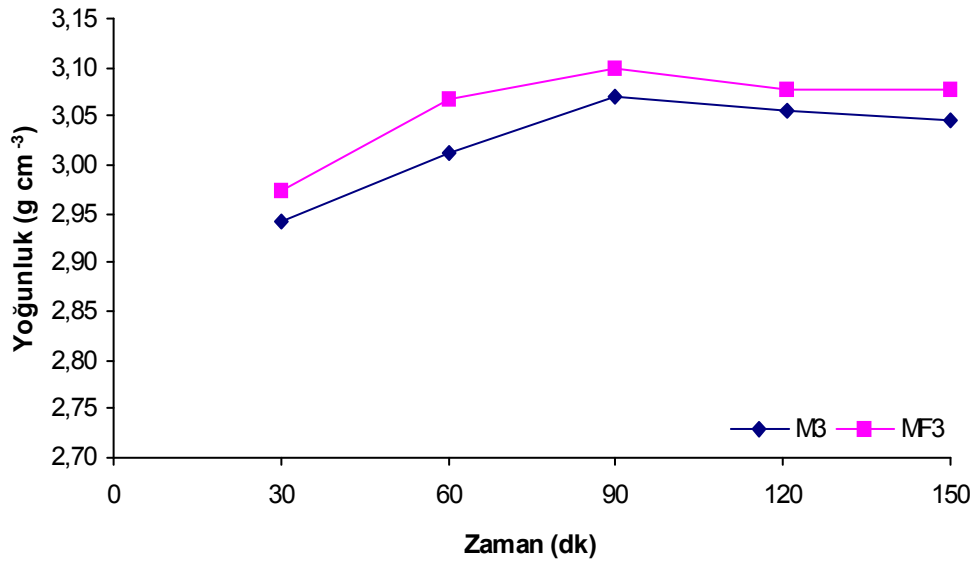
B.Y. : bağıl yoğunluk



Şekil 7.2. M1, MF1 kompozisyonlarının 1450°C'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk-zaman grafiği

Tablo 7.5. M3, MF3 kompozisyonlarının 1450°C'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

1450°C	30dk		60dk		90dk		120dk		150dk	
	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)
M3	2,941	89,6	3,012	91,8	3,069	93,5	3,056	93,2	3,080	93,9
MF3	2,973	90,6	3,068	93,5	3,100	94,5	3,077	93,8	3,081	93,9

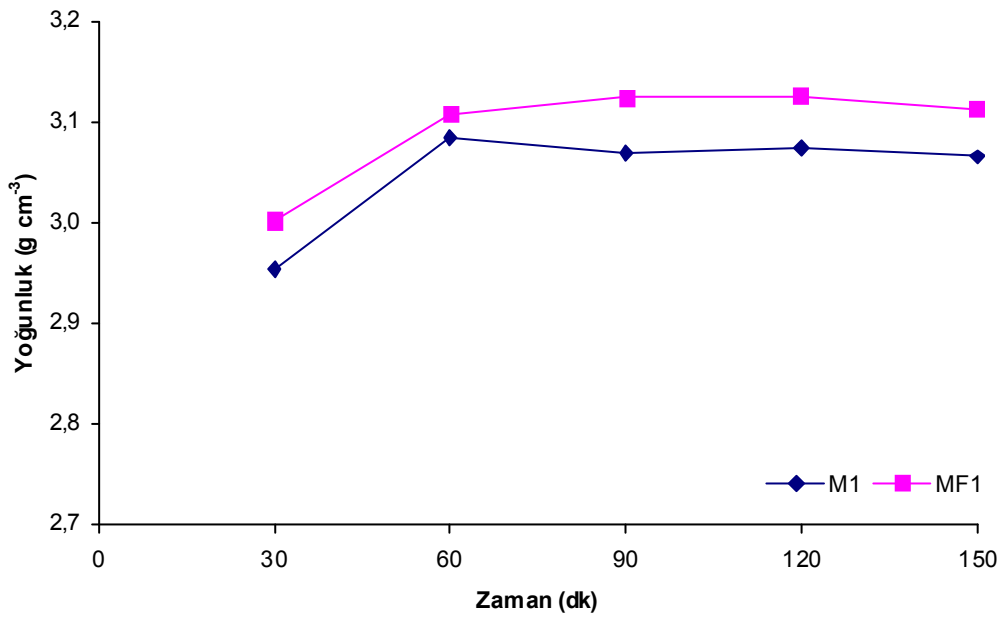


Şekil 7.3. M3, MF3 kompozisyonlarının 1450°C'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk-zaman grafiği

1500°C'de yapılan sinterleme işlemlerinde de Mg-Si-Al-O-N-F katkı sistemiyle sinterlenen kompozisyonlar Tablo 7.6-7.7'de daha yüksek yoğunluk değeri vermiştir. Şekil 7.4-7.5'de görüleceği gibi 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 (MF1 için 3,126 g cm⁻³, MF3 için 3,09 g cm⁻³). SEM resimlerin de görüleceği üzere ötektik oluştuktan sonra vizkoziteninde bir miktar azalarak yoğunlaşmanın önemli miktarlara ulaşmasına yardımcı olmuştur.

Tablo 7.6. M1, MF1 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

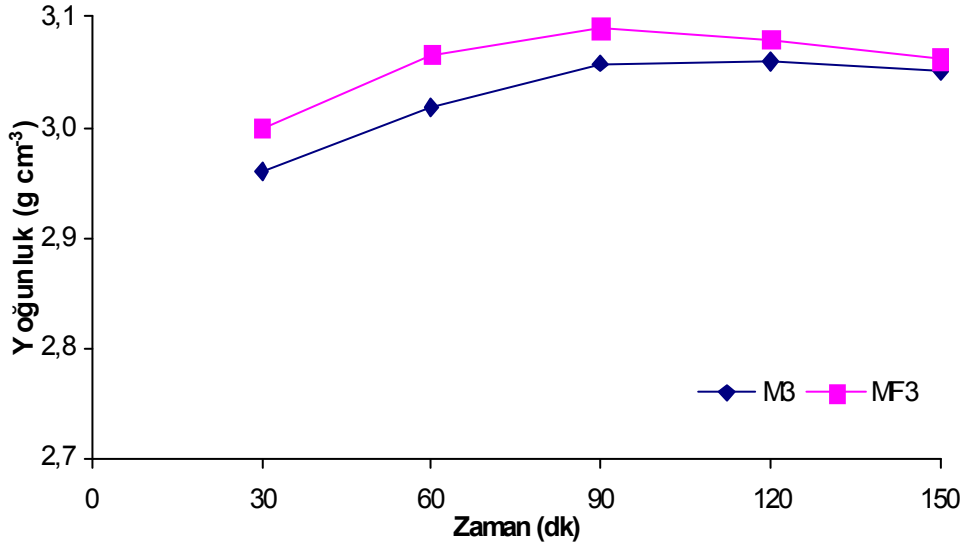
1500°C	30dk		60dk		90dk		120dk		150dk	
	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)
M1	2,953	89,7	3,084	93,7	3,068	93,25	3,074	93,4	3,065	93,1
MF1	3,002	91,2	3,107	94,4	3,124	94,9	3,126	95,0	3,112	94,5



Şekil 7.4. M1, MF1 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk-zaman grafiği

Tablo 7.7. M3, MF3 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

1500°C	30dk		60dk		90dk		120dk		150dk	
	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)
M3	2,960	90,2	3,019	92,0	3,058	93,2	3,059	93,2	3,015	91,9
MF3	3,000	91,4	3,066	93,4	3,090	94,2	3,080	93,9	3,024	92,2

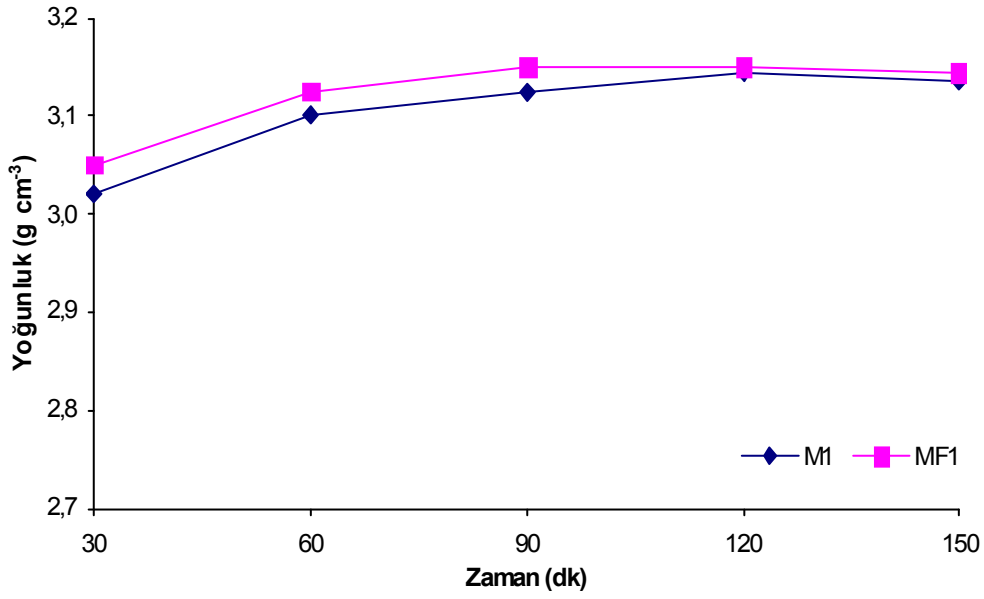


Şekil 7.5. M3, MF3 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk-zaman grafiği

Tablo 7.8-7.9’da 1550°C’deki sinterleme sonucu elde edilen yoğunluk sonuçları verilmiştir. Şekil 7.6’da M1 ve MF1 ve Şekil 7.7’de M3 ve MF3 kompozisyonlarının yoğunluk değişimlerini daha net görülmektedir. Şekil 7.7’de daha açık şekilde anlaşılacağı üzere 1550°C yoğunluk 3.169 g cm⁻³ (MF3 için) değerlerine ulaşmıştır. Benzer yoğunluklara eş değer oksit kompozisyonuyla ancak daha uzun sürelerde ulaşılabilmektedir (MF3 için 1550°C’de 90dk 3,169 g cm⁻³, M3 için 3,167 g cm⁻³). Buda florür katkı sistemiyle sinterleme süresinin kısaltmayı başarılabilmiş olduğunu göstermektedir. Yoğunluklar sinterleme süresiyle genel olarak artış göstermiştir. Ancak daha yüksek oranda florür içeren MF3 kompozisyonunun yoğunluk eğrisi 90dk sonrası düşüş eğilimindedir. Bu da sistemden florür katkısının kaybının başladığını göstermektedir. MF1 kompozisyonunda florür miktarı az olduğu için kayıp hacimsel çekme ile dengelendiğinden yoğunlukta belirgin bir düşüş olmamıştır.

Tablo 7.8. M1, MF1, M3, MF3 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

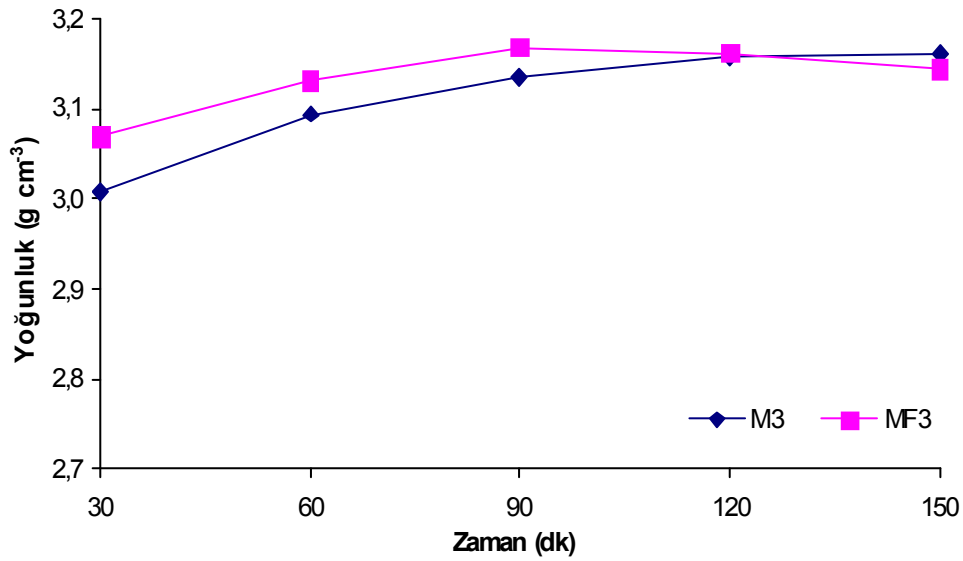
1550°C	30dk		60dk		90dk		120dk		150dk	
	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)
M1	3,020	91,8	3,101	94,2	3,125	60	3,143	95,5	3,141	95,4
MF1	3,050	92,7	3,125	95,0	3,149	60	3,149	95,7	3,136	95,3



Şekil 7.6. M1, MF1 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk-zaman grafiği

Tablo 7.9. M3, MF3 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

1550°C	30dk		60dk		90dk		120dk		150dk	
Kodu	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)
M3	3,007	91,6	3,094	94,3	3,134	60	3,157	96,2	3,162	96,4
MF3	3,069	93,5	3,132	95,5	3,169	60	3,162	96,4	3,144	95,8

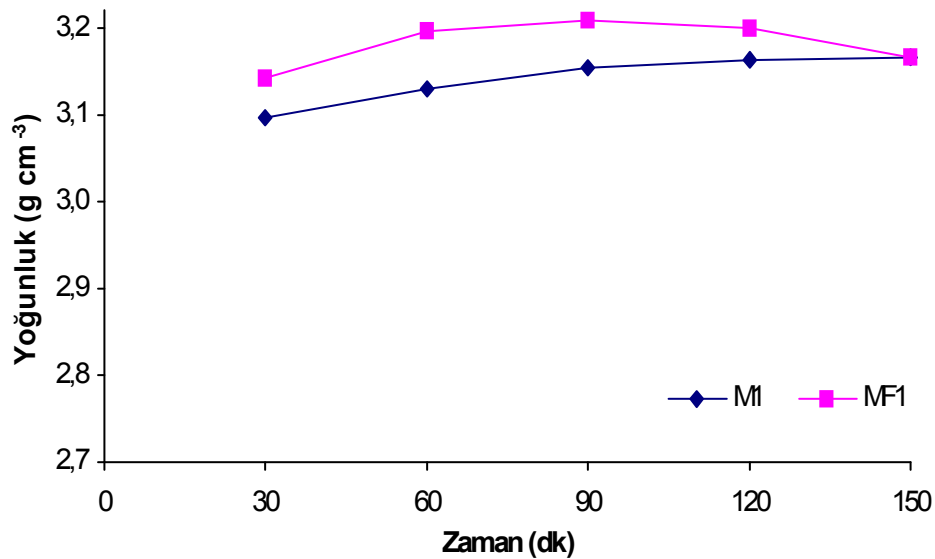


Şekil 7.7. M3, MF3 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk-zaman grafiği

Sinterleme sıcaklığı 1600°C'ye arttırıldığında yoğunluk değerleri 3.2 g cm⁻³'nin üzerine çıkmaya başlamıştır (Tablo 7.10-7.11) ki buda %98-99 bağıl 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 MF1 numuneler için artış gösterirken daha yüksek katkı içeren M3 ve MF3 kompozisyonlarında 120dk'dan sonra düşüşe geçmiştir. Şekil 7.8 ve 7.9'da sıcaklığı bir fonksiyonu olarak numunelerin yoğunluklarının değişimi görülmektedir. Bunun sebebi daha yüksek miktarda içerdikleri Mg metalinin ve SiO'in reaksiyonlar (bkz.Denklem 7.1-7.2) sonucu yapıdan uzaklaşması sebebiyledir. MF1 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 (MF1 için 90dk'da 3,207 g cm⁻³, MF3 için 90dk'da 3,247 g cm⁻³).

Tablo 7.10. M1, MF1, M3, MF3 kompozisyonlarının 1600°C'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

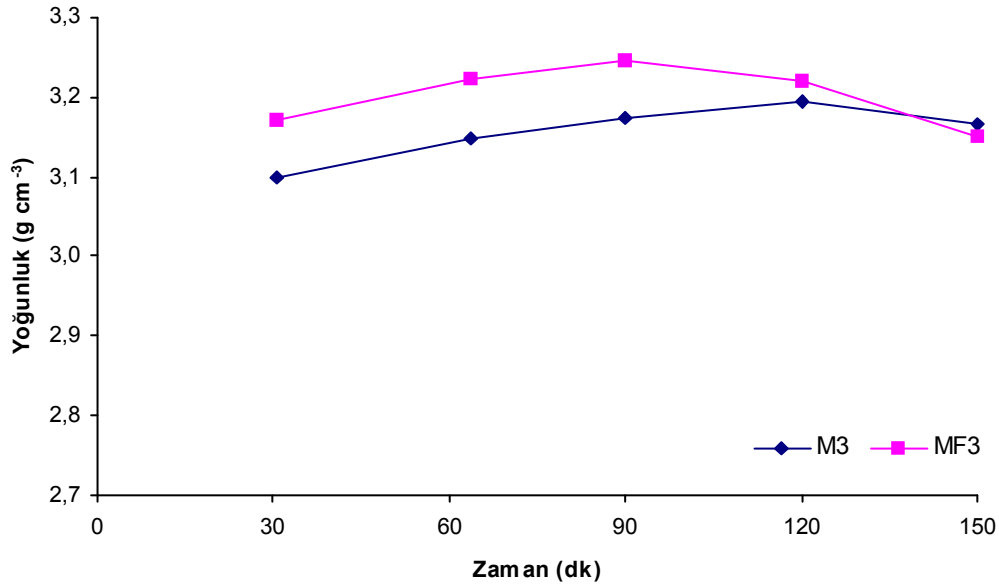
1600°C Kodu	30dk		60dk		90dk		120dk		150dk	
	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)
M1	3,096	94,1	3,13	95,1	3,152	95,8	3,164	96,2	3,165	96,2
MF1	3,142	95,5	3,196	97,1	3,207	97,5	3,200	97,2	3,165	96,2



Şekil 7.8. M1, MF1 kompozisyonlarının 1600°C'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk-zaman grafiği

Tablo 7.11. M3, MF3 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

1600°C	30dk		60dk		90dk		120dk		150dk	
	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)
M3	3,10	94,5	3,147	95,9	3,175	96,8	3,194	97,4	3,150	96,0
MF3	3,172	96,7	3,224	98,3	3,247	99,0	3,219	98,1	3,167	96,5

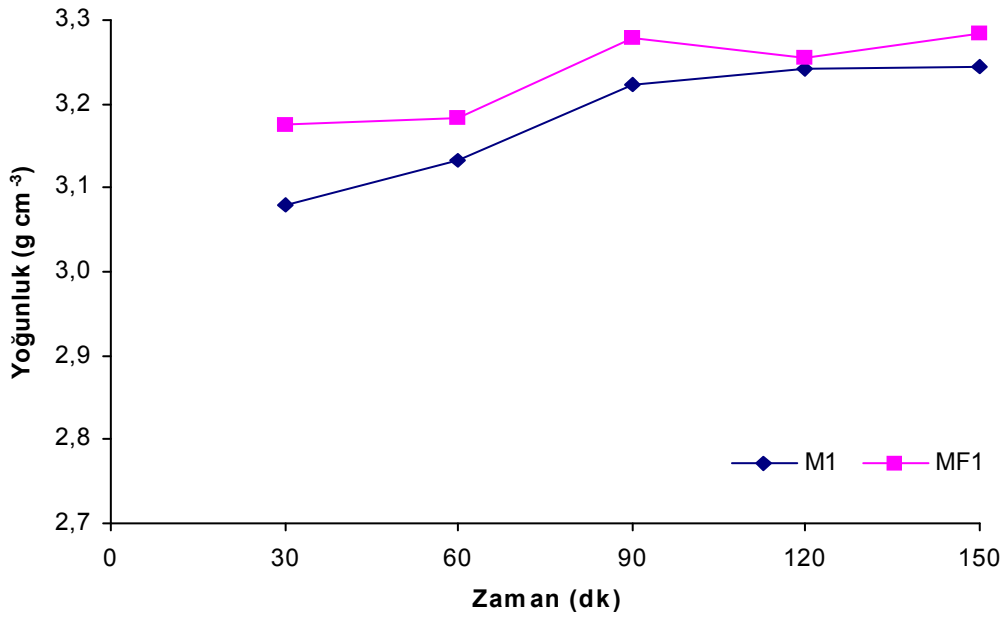


Şekil 7.9. M3, MF3 kompozisyonlarının 1600°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk-zaman grafiği

Sinterleme sıcaklığı 1650°C’ye arttırıldığında ise MF1 numunesi için 90dk ve 150dk’da tam yoğunluklar başarılabilmiştir. MF3 için de 120dk’da neredeyse tam yoğunluk elde edilebilmiştir (%99.6) (Tablo 7.12-7.13). Oksit katkılı numunelerde ise M1’ için en yüksek 150dk’da 3.245g cm⁻³’e ulaşırken M3 numunesi için 120dk’da 3.248g cm⁻³ değerine ulaşılabilmiştir. Sıcaklık artışıyla birlikte ilk olarak MF1 katkılı sistemde sinterlenen numuneler tam yoğunluğa ulaşabilmiştir (Şekil 7.10). 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 (Şekil 7.10-7.11). Ancak yoğunlaşmaya olan kuvvetli katkısı sebebiyle yüksek sıcaklıklara kadar bu kaybı önemli ölçüde karşılayabilmiştir.

Tablo 7.12. M1, MF1 kompozisyonlarının 1650°C'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

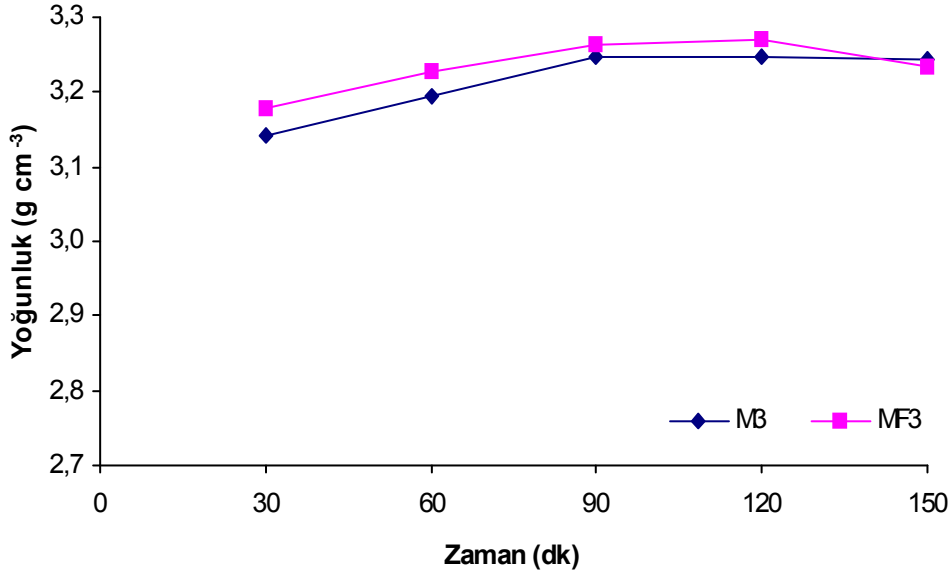
1650°C	30dk		60dk		90dk		120dk		150dk	
	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)
M1	3,080	93,6	3,134	95,2	3,223	97,9	3,242	98,5	3,245	98,6
MF1	3,183	96,7	3,149	95,7	3,280	99,7	3,256	98,9	3,285	99,8



Şekil 7.10. M1, MF1 kompozisyonlarının 1650°C'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk-zaman grafiği

Tablo 7.13. M3, MF3 kompozisyonlarının 1650°C'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

1650°C	30dk		60dk		90dk		120dk		150dk	
	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)
M3	3,143	95,8	3,194	97,4	3,247	99,0	3,248	99,0	3,245	98,9
MF3	3,177	96,8	3,227	98,4	3,265	99,5	3,270	99,7	3,235	98,6

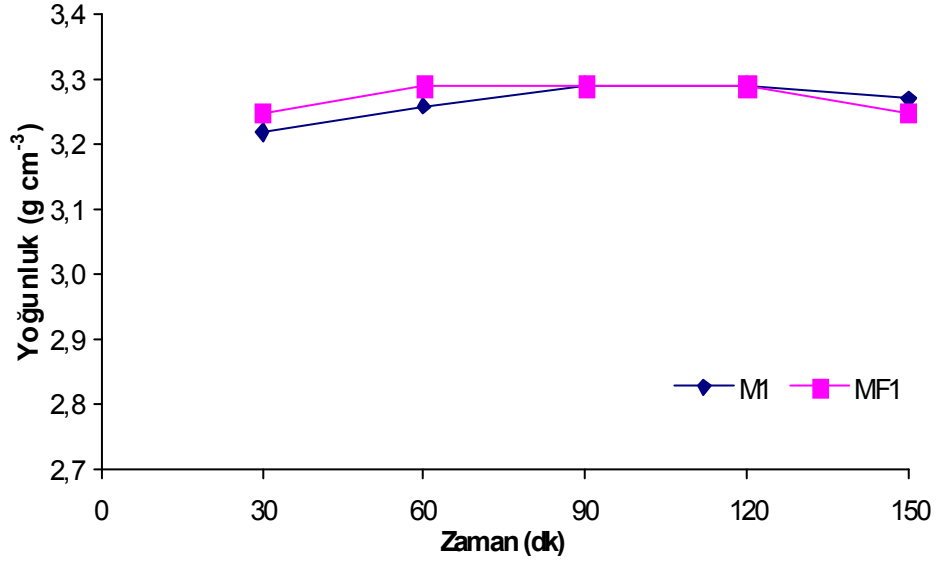


Şekil 7.11. M3, MF3 kompozisyonlarının 1650°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk-zaman grafiği

Şekil 7.12–7.13’te ise 1700°C’de oksit ve florür katkılı sistemdeki yoğunlaşma eğrileri üzerine etkisi görülmektedir. MF1 kompozisyonu 60dk’da ve MF3 kompozisyonu ise 90dk’da tam yoğunluğa ulaşmayı başarmıştır. Bu sıcaklıkta da genel olarak florür katkılı numuneler daha yüksek yoğunluk değerleri vermiştir (Tablo 7.14-7.15). 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.

Tablo 7.14. M1, MF1 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

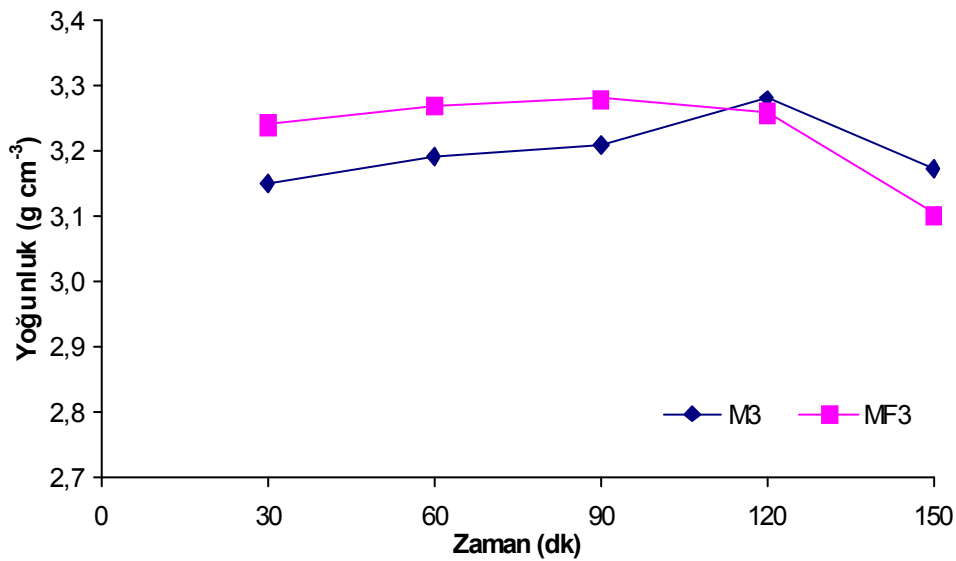
1700°C	30dk		60dk		90dk		120dk		150dk	
	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)
M1	3,22	97,9	3,26	99	3,29	100	3,29	98,1	3,24	99,4
MF1	3,25	98,8	3,29	100	3,29	100	3,29	98,1	3,25	98,7



Şekil 7.12. M1, MF1 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk-zaman grafiği

Tablo 7.15. M3, MF3 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

1700°C	30dk		60dk		90dk		120dk		150dk	
Kodu	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)
M3	3,15	96,0	3,19	97,2	3,21	97,9	3,28	100	3,17	96,6
MF3	3,24	98,8	3,27	99,7	3,28	100	3,26	99,1	3,10	94,5



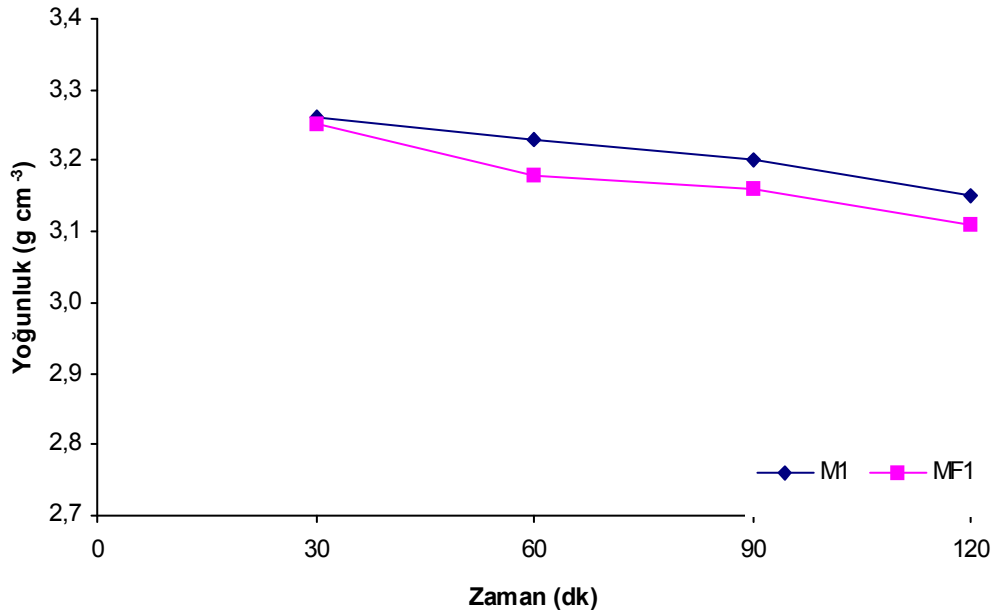
Şekil 7.13. M3, MF3 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk-zaman grafiği

Şekil 7.14-7.15’da 1750°C’de elde edilen yoğunluk sonuçları grafiksel olarak verilmiştir. 1750°C’de yapılan sinterlemelerde kayıp sıcaklığın bir fonksiyonu olarak şiddetlendiğinden kayıp miktarı artarak yoğunluk değerleri düşmüştür. Bu sebepten ötürü M1, MF1, M3 ve MF3 numuneleri için sürenin artmasıyla sistematik bir yoğunluk düşüşü söz konusudur. Elde edilen yoğunluk sonuçları Tablo 7.16-7.17’de verilmiştir. 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 kaybı da 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 tam yoğunluk değerleri zaten 1650°C ve 1700°C’ler de elde edilebilmiştir. Florürün cam sistemine katılmasıyla camın vizkozitesi düşürerek, hacmini arttırarak, ara bağlantıları zayıflatmasıyla ötektik noktasını daha aşağılara çektiği Hanifi (2007), Hampshire (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 MF1 kompozisyonunda 1450°C’de 90dk sinterleme süresinde ulaşılması başarılan 3,093 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 göstermiştir.

MF3 kompozisyonunda 1450°C’de 90dk sinterleme süresinde ulaşılması başarılan 3,1 g cm⁻³ (>%94 T.Y.) yoğunluk değerine oksitli eş değer olan M3 kompozisyonunda ancak 1600°C’de ulaşılabilmiştir. Florür katkısının arttırıldığı MF3 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 MgF₂ ilavesiyle β-SiAlON 100–150°C kadar daha düşük sıcaklıklarda sinterlenmesi başarılabilmiştir.

Tablo 7.16. M1, MF1 kompozisyonlarının 1750°C'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

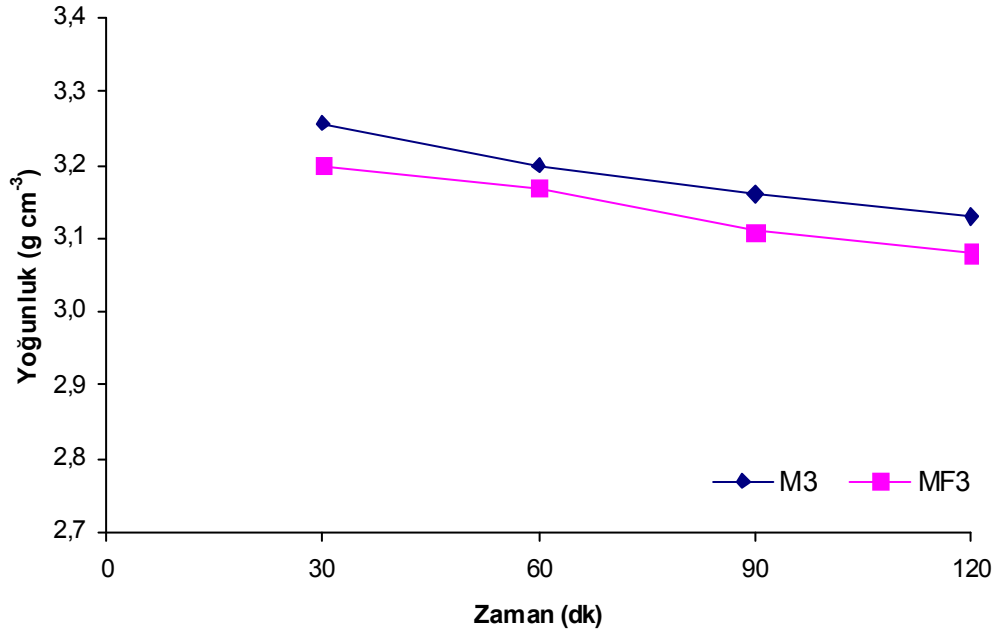
1750°C	30dk		60dk		90dk		120dk	
Kodu	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)
M1	3,26	99,1	3,23	98,2	3,20	97,3	3,15	95,7
MF1	3,25	98,8	3,18	96,6	3,16	96,0	3,11	94,5



Şekil 7.14. M1, MF1 kompozisyonlarının 1750°C'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk-zaman grafiği

Tablo 7.17. M3, MF3 kompozisyonlarının 1750°C'de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

1750°C	30dk		60dk		90dk		120dk	
Kodu	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)	Yoğ g cm ⁻³	B.Y. (%)
M3	3,26	99,4	3,20	97,5	3,16	96,3	3,13	95,4
MF3	3,20	97,5	3,17	96,6	3,11	94,8	3,08	93,9



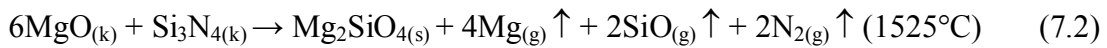
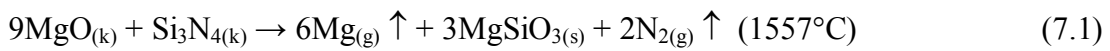
Şekil 7.15. M3, MF3 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk-zaman grafiği

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), Hanefi (2007). Bu çalışmada bu literatür bilgileriyle benzer olarak Si₃N₄ 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 katkılı 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 Si₃N₄, AlN ve Al₂O₃ tanelerinin etrafını saracaktır. Böylece Kingery modeline göre ilk aşama olan lineer hacimsel çekme gerçekleşerek önemli miktarda yoğunlaşma gerçekleşecektir. Yüksek sıcaklıklara çıkıldığında ise oksit katkılı 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 Al₂O₃ aynı zamanda sıvı faza da destek olmaktadır. Çözünen Si₃N₄ 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°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. Mg kaybı çeşitli reaksiyonlarla meydana gelmekle birlikte en olası kayıp reaksiyonları Denklem 7.1 ve 7.2'de verilmiştir Tatlı (2002).



Bu reaksiyonlarla birlikte cam fazı içerisinde serbest kalan Mg metali düşük ergime sıcaklığı (650°C) ve kaynama noktası (1090°C), yüksek buhar basıncı sebebiyle sistemden uzaklaşabilmektedir (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Magnezyum>).

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

Florür kayıp olmasından korunmak için alüminyumun florürle bağlanması gerekir. Si-F bağı oluşumunun desteklendiği şartlar altında florür kaybı oluşmaktadır. Florürün alüminyuma bağlanması cam eriyiğinden SiF₄ olarak florür kaybını engelleyebilir. Si-F yerine Al-F bağını desteklemek için Al:F oranı 1'den daha büyük olmalıdır Grene (2003). MgF₂ bir oksit olmayıp ve bir silikat şebekeye eklendiğinde, MgF₂ bir şebekeye yerleşecek katyon ve iki köprüleme yapmayan florür 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 cm⁻³ 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 buharlaşarak uzaklaşma bir miktar olacaktır. Sinterleme işlemleri sonunda özellikle yüksek sıcaklıklarda ve uzun sürelerde florürün yapıdan uçtuğu yoğunluk değerlerindeki düşüş (1650°C 150dk 3.23 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.

7.3. Sinterleme Sonrası Nihai Ürünlerin Karakterizasyonu

7.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemesi

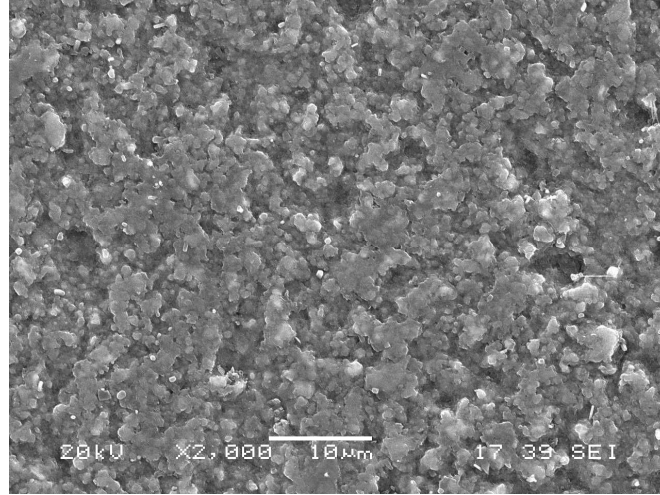
7.3.1.1. Sinterleme sonrası bulk numunelerin SEM-EDS analizleri

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. SEM cihazında mikro yapının elementel karakterizasyonu için yapılan EDS yapının çözümlenmesine yardımcı olarak farklı tekniklerle (line EDS, noktasal EDS, genel EDS) gerçekleştirilmiştir.

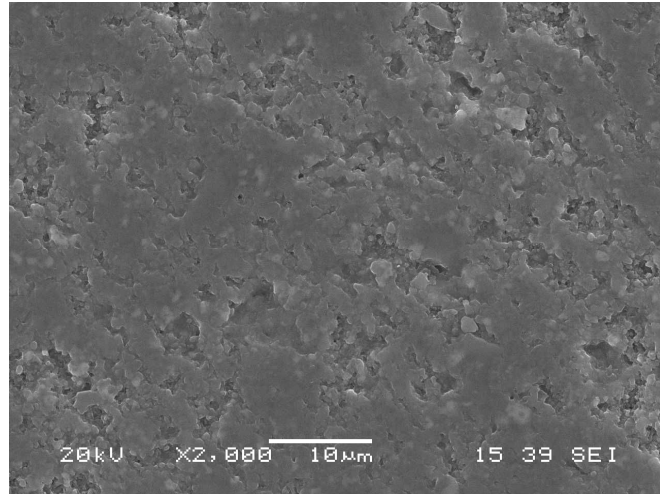
Camdaki florür içeriğindeki artış sıvının molar hacminde, termal genişleme katsayısında artışa sebep olduğu Grene ve Ark.(2003) yapmış olduğu çalışmada ortaya çıkarılmıştır. Buna paralel olarak bu çalışmada da artan florür katkısı içeriğiyle birlikte (MF1→MF3) özellikle düşük sıcaklıklarda (1450-1500°C) SEM fotoğraflarından da görüleceği üzere 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 Grene ve Ark.(2003), Hanefi ve Ark.(2007), Hampshire ve Ark. (2007), Genson ve Ark.(2007) '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 vizkozitesini düşürerek sıvı faz sisteminde daha düşük sıcaklıklarda yoğunlaşma başarılabilmiştir.

1450°C’de Şekil 7.16’da görülen oksit katkılı (M1) numunede henüz yeterli yoğunlaşmanın olmadığı Şekil 7.17’deki florür katkılı olan numunede (MF1) ise florürün amorf sıvı hacmini arttırması, vizkoziteyi düşürmesi sebebiyle yoğunlaşma oranının net bir şekilde daha yüksek olduğu görülmekte buda Si_3N_4 tanelerinin daha yüksek oranda ıslatılması demektir. Bununla birlikte henüz yeterli yoğunluk seviyelerine her iki kompozisyon içinde ulaşılmamıştır. Sıcaklığın artmasıyla azalan amorf faz vizkozitesiyle sıvı faz bu bölgelere kapiler etkisiyle yayılarak bu alanlarda da yoğunlaşmanın başlamasına ve ardından da dönüşüme imkan sağlayacaktır. Benzer etkiler oksit katkılı (M3) (Şekil 7.18) ve florür katkılı (MF3) (Şekil 7.19) numuneler içinde geçerli olup daha yüksek miktarda katkı içermesi sebebiyle daha yüksek yoğunlaşma görülmektedir.

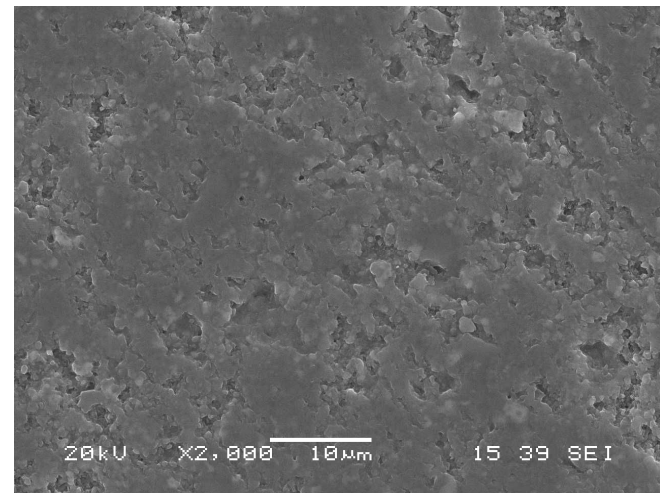
1500°C yapılan sinterleme sonucunda Şekil 7.20’deki oksitli numunede yoğunlaşmanın arttığı ancak sıcaklığında etkisiyle florür katkılı numunelerde (Şekil 7.21) vizkozite daha da düşerek daha yüksek yoğunlaşma sağlamakta ve açık porozitelerin olmadığı yoğunluk sonuçlarından anlaşılmaktadır. Oksit katkı için matriks yapısı halen poroziteler sergilemektedir. Daha yüksek katkı içeren oksit katkılı M3 ve florür katkılı MF3 numunelerinde ise daha yüksek katkı içeriğinden dolayı oluşan daha fazla amorf faz sebebiyle daha yüksek yoğunlaşma daha az miktarda porozite görülmüştür. 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 başlayan 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 $\approx 4\mu m$ civarıyken florür katkılı numune de gözenek büyüklüğü $\approx 1-2\mu m$ civarındadır. 1550°C–1600°C’de ise florür katkılı sistemde porozitelerin minimize olduğu yapının yüksek yoğunlaşma değerlerine ulaştığı görülmektedir (Şekil 7.25, 7.27, 7.29, 7.31). Oksit katkılı numunede ise hala gözenekler mevcuttur (Şekil 7.24, 7.26, 7.28, 7.30).



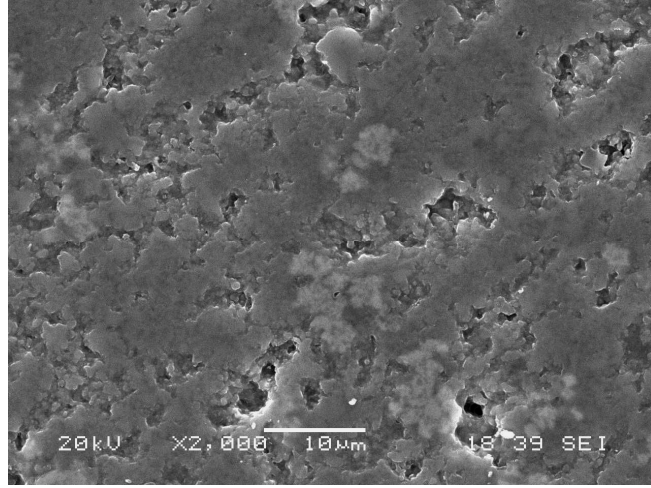
Şekil 7.16. M1 [% 91,5 SiAlON (z=1) + %7Y₂O₃ + %1,5MgO] kompozisyonunun 1450°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



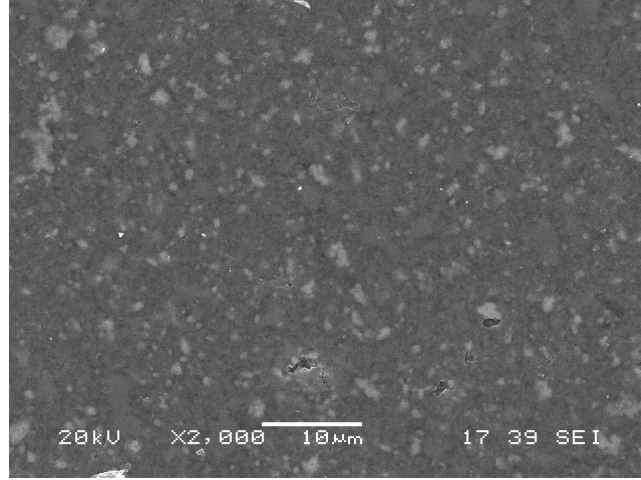
Şekil 7.17. MF1 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1) + %7Y₂O₃ + %2,32 ağı. MgF₂ (= %1,5MgO)] kompozisyonunun 1450°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



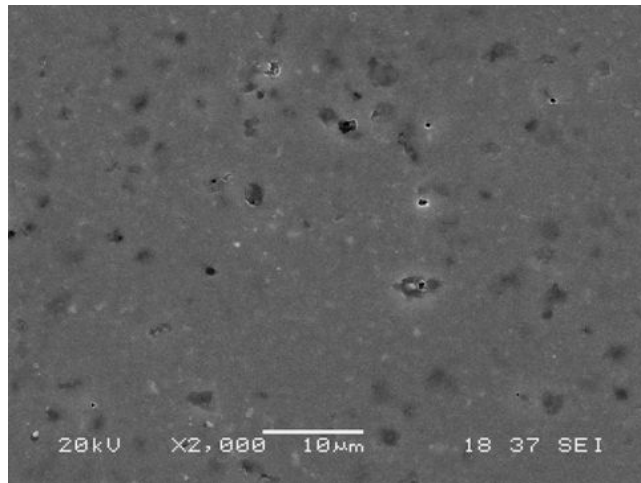
Şekil 7.18. M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1) + %7Y₂O₃ + %3MgO] kompozisyonunun 1450°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



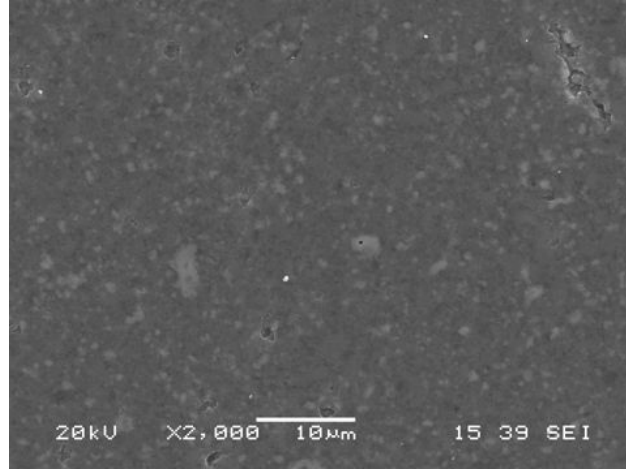
Şekil 7.19. MF3 kodlu [% 90SiAlON (z=1) + %7Y₂O₃ + %4,65 ađ. MgF₂ (= %3MgO)] kompozisyonunun 1450°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



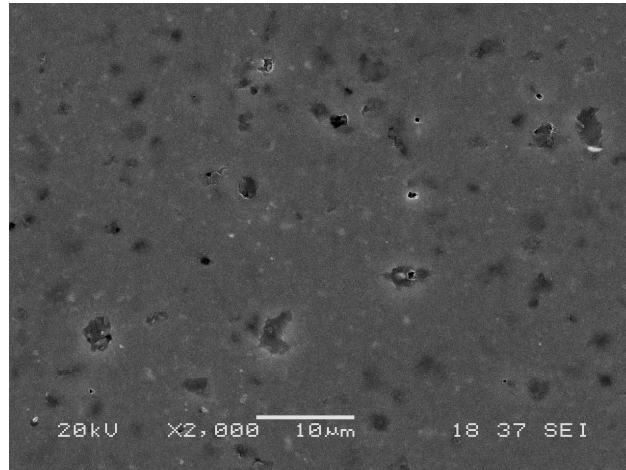
Şekil 7.20. M1 kodlu [% 91,5SiAlON (z=1) + %7Y₂O₃ + %1,5MgO)] kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



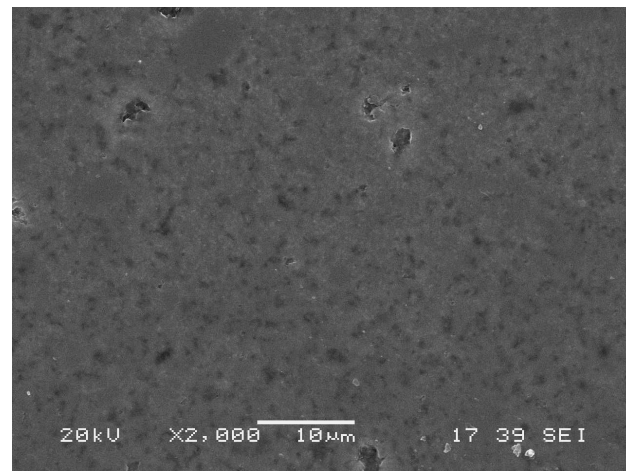
Şekil 7.21. MF1 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1) + %7Y₂O₃ + %2,32 ađ. MgF₂ (= %1,5MgO)] kompozisyonunun 1500°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



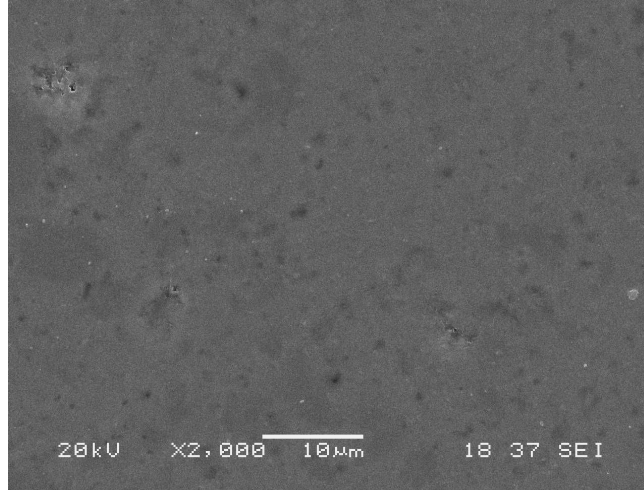
Şekil 7.22. M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1) + %7Y₂O₃ + %3MgO] kompozisyonunun 1500°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



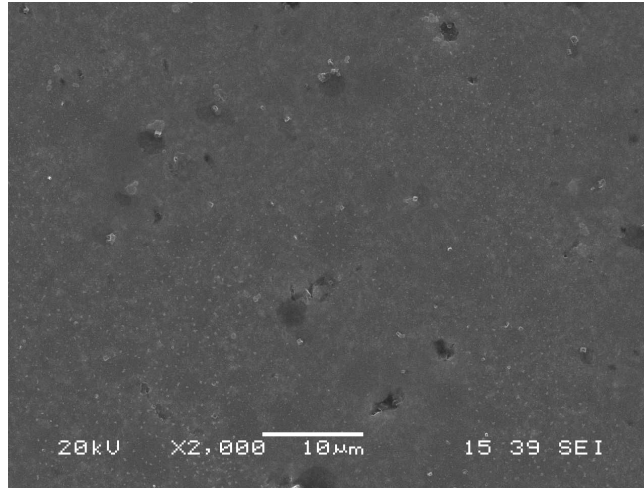
Şekil 7.23. MF3 kodlu [% 90SiAlON (z=1) + %7Y₂O₃ + %4,65 ağırlık. MgF₂ (= %3MgO)] kompozisyonunun 1500°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



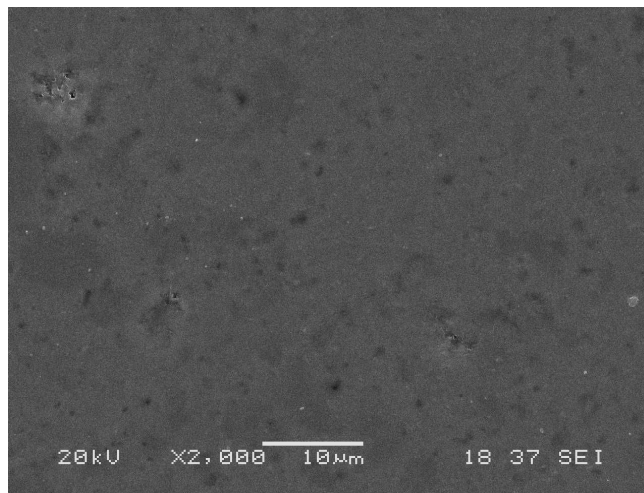
Şekil 7.24. M1 kodlu [% 91,5SiAlON (z=1) + %7Y₂O₃ + %1,5MgO] kompozisyonunun 1550°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



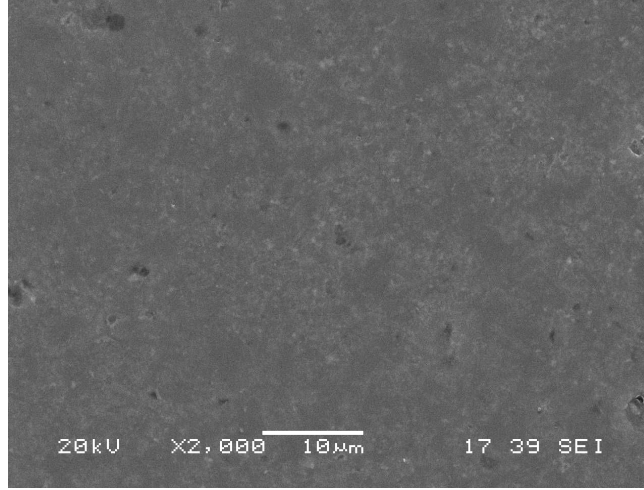
Şekil 7.25. MF1 kodlu [% 91,5 SiAlON ($z=1$) + %7Y₂O₃ +%2,32 ađ. MgF₂ (=1,5MgO)] kompozisyonunun 1550°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



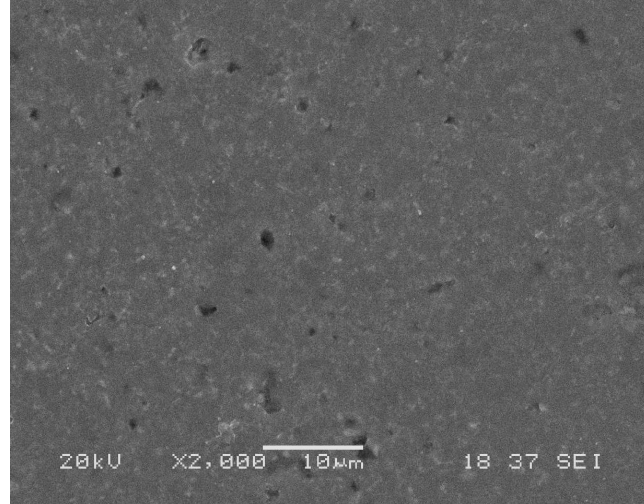
Şekil 7.26. M3 kodlu [% 90SiAlON ($z=1$) + %7Y₂O₃ + %3MgO] kompozisyonunun 1550°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



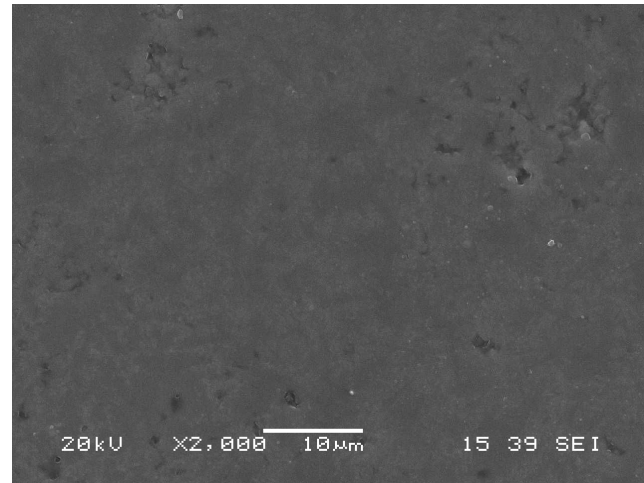
Şekil 7.27. MF3 kodlu [% 90SiAlON ($z=1$) + %7Y₂O₃ + %4,65 ađ. MgF₂ (=3MgO)] kompozisyonunun 1550°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



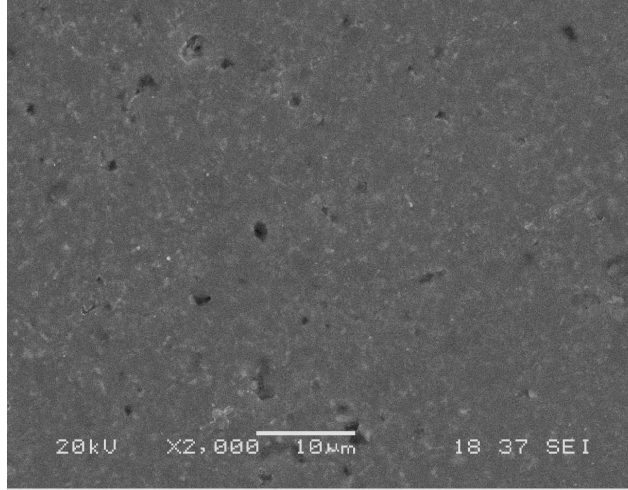
Şekil 7.28. M1 kodlu [% 91,5SiAlON (z=1) + %7Y₂O₃ + %1,5MgO] kompozisyonunun 1600°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



Şekil 7.29. MF1 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1) + %7Y₂O₃ +%4,65 ağırlık MgF₂ (= %1,5MgO)] kompozisyonunun 1600°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü

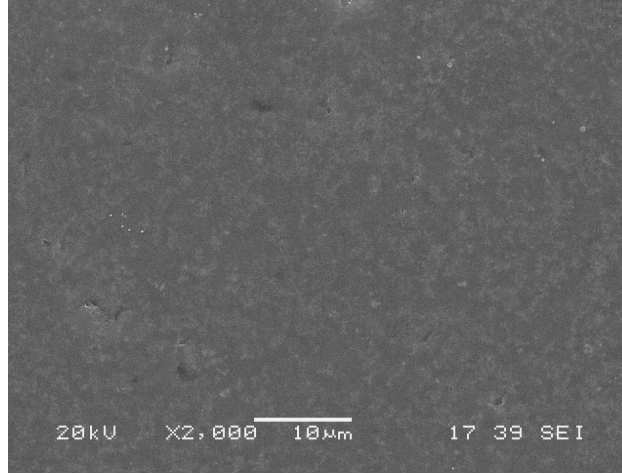


Şekil 7.30. M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1) + %7Y₂O₃ + %3MgO] kompozisyonunun 1600°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü

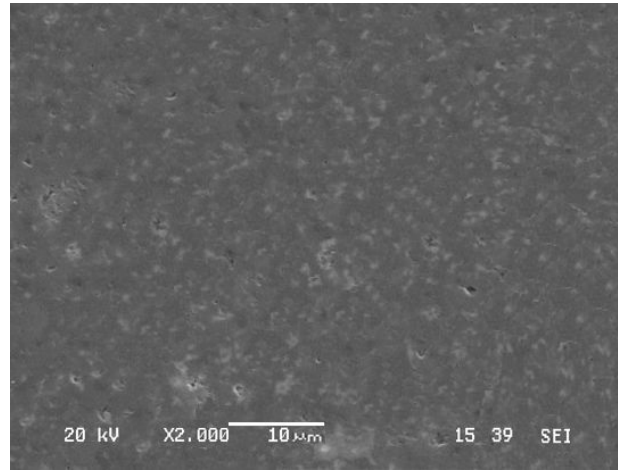


Şekil 7.31. MF3 kodlu [% 90SiAlON ($z=1$) + %7Y₂O₃ + %4,65 ağırlık MgF₂ (= %3MgO)] kompozisyonunun 1600°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü

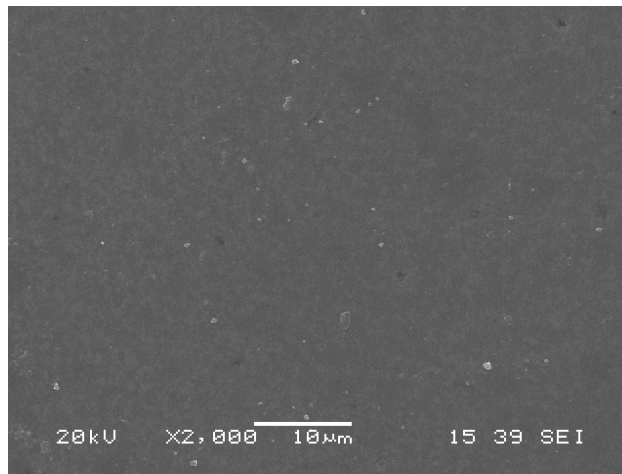
Sinterleme sıcaklığı olarak 1650°C’ye ulaşıldığında florür katkılı numune artık tam yoğunluğa ulaşmış kapalı yapıdaki kapalı gözeneklerde neredeyse tamamen kaybolmuştur (Şekil 7.33 ve 7.35). 1600-1650°C’de oksit katkılı kompozisyon sistemine göre daha yüksek yoğunluklu florür katkı sisteminden elde edilen SEM resimlerinde daha küçük çaplı ve daha az porozite içeren mikro yapı görülmektedir. Oksit katkı numune ise yüksek yoğunlaşma oranlarına ulaşsa da henüz kapalı porozitelerin kaybolması tamamen gerçekleşmemiştir. 1650°C ve 1700°C’de görülen mikro yapılar yoğunluk sonuçlarının paralelinde olup neredeyse tam yoğun bir yapı sergilemektedir. 1700°C’de her iki katkı sistemi de yeterince yoğun bir yapı sergilemektedir (Şekil 7.36, 7.39, 7.42 ve 7.45). Florür için tam yoğunluk değerleri 1700°C’de de stabil kalmıştır. Oksit katkılı numune için ise ancak 1700°C’de %99 yoğunluğa ulaşılabilmektedir. Florür düşük vizkoziteli bir sıvı faz verdiğiinden 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.



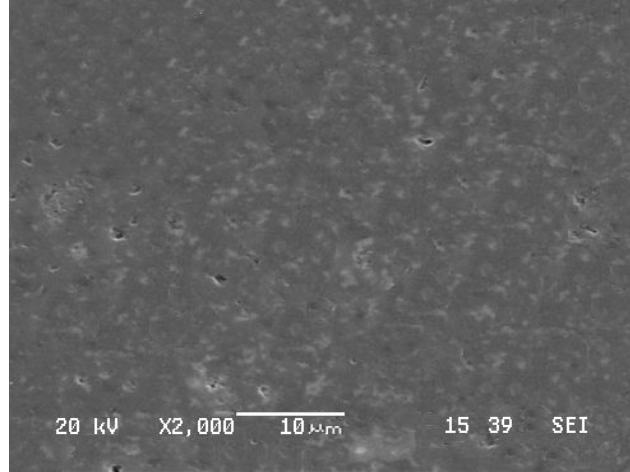
Şekil 7.32. M1 kodlu [% 91,5SiAlON (z=1) + %7Y₂O₃ + %1,5MgO] kompozisyonunun 1650°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



Şekil 7.33. MF1 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1) + %7Y₂O₃ +%2,32 ağırlık % MgF₂ (= %1,5MgO)] kompozisyonunun 1650°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



Şekil 7.34. M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1) + %7Y₂O₃ + %3MgO] kompozisyonunun 1650°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü

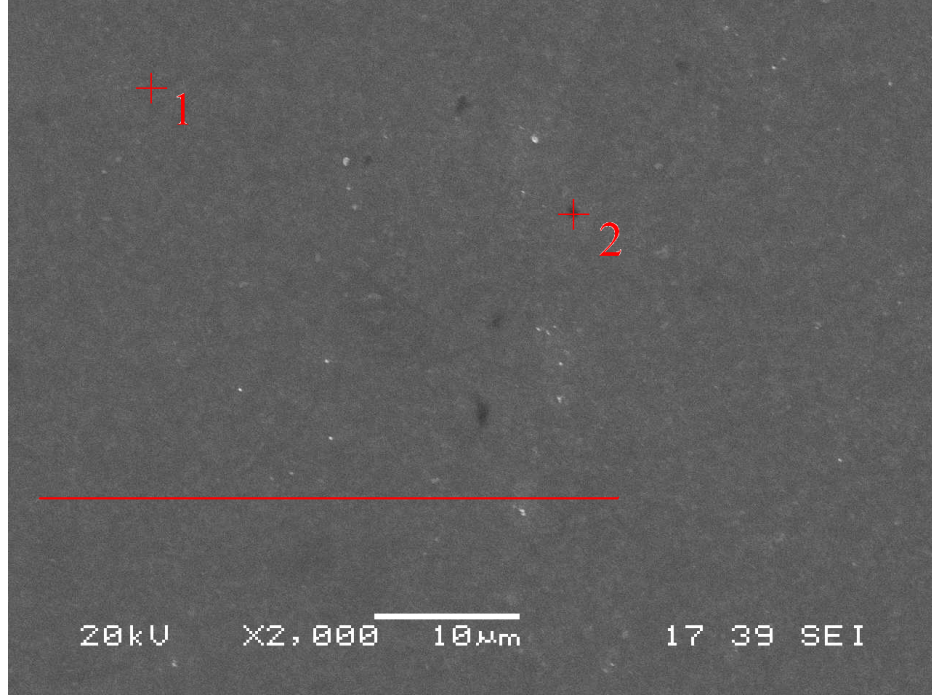


Şekil 7.35. MF3 kodlu [% 90SiAlON ($z=1$) + %7Y₂O₃ + %4,65 ağı. MgF₂ (= %3MgO)] kompozisyonunun 1650°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü

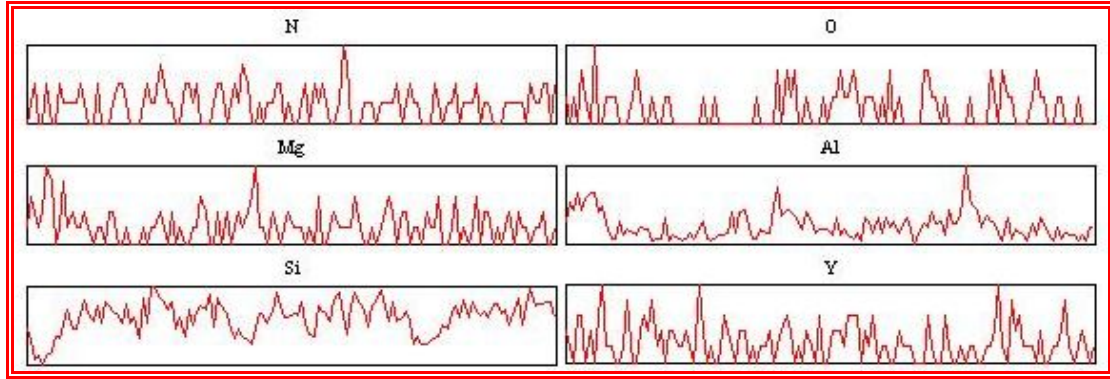
Yapı hakkında daha fazla bilgi edinmek için 1700°C’de numunelere EDS elementel analizi yapılarak elementel olarak daha ayrıntılı bir karakterizasyon işlemi yapılmıştır. 1700°C’de sinterlenmiş M1 (Şekil 7.36) ve MF1 (Şekil 7.39) numunelerinin çizgisel EDS’lerinde Si, Al, O ve N elementlerinin taneleri 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 amorf faz olduğu düşünülmektedir. M1 numunesinin 1700°C’de sinterlenmesi sonunda elde edilen mikro yapıdan alınan Şekil 7.36’da görülen SEM resmi üzerinden 1 ve 2 nolu noktalardan alınan noktasal EDS’lerde de β -SiAlON’u oluşturan ana elementler görülmektedir. Bu da 1 ve 2 noktalarında β -SiAlON tanesi olduğunu göstermektedir.

Şekil 7.39’da görülen MF1 numunesinin SEM resmi üzerinden alınan noktaların EDS’leri alınmıştır. 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 tanelerinin etrafında amorf faz olarak tane sınırlarında kalmaktadır. Bu elementler amorf faz bileşenleri olduğu için beyaz olarak görülen bu noktaların taneler arasında kalan yüksek sıcaklık refrakterlik özelliklerini etkileyen kalıntı amorf faz olduğunu anlaşılmaktadır. Demir (2000) ve Ghosh (1999) SiAlON’un katkılarla sinterlenmesi üzerine yaptıkları çalışmalarda benzer bölgeleri

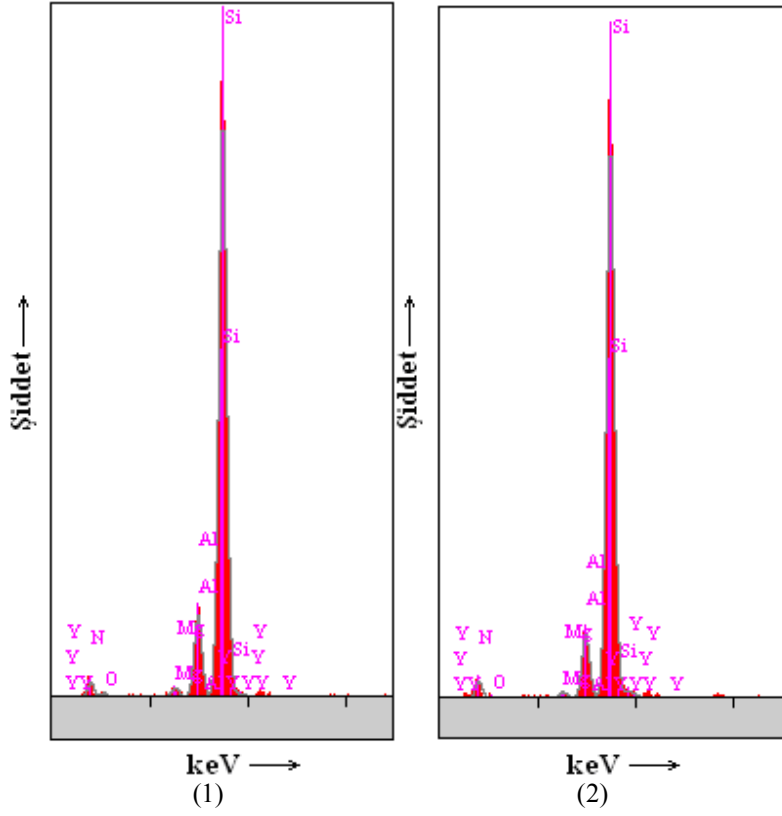
EDS (SEM veya TEM) ile karakterize ederek benzer sonuçlara ulaşmış ve bu noktaların amorf faz olduğunu ortaya koymuşlardır.



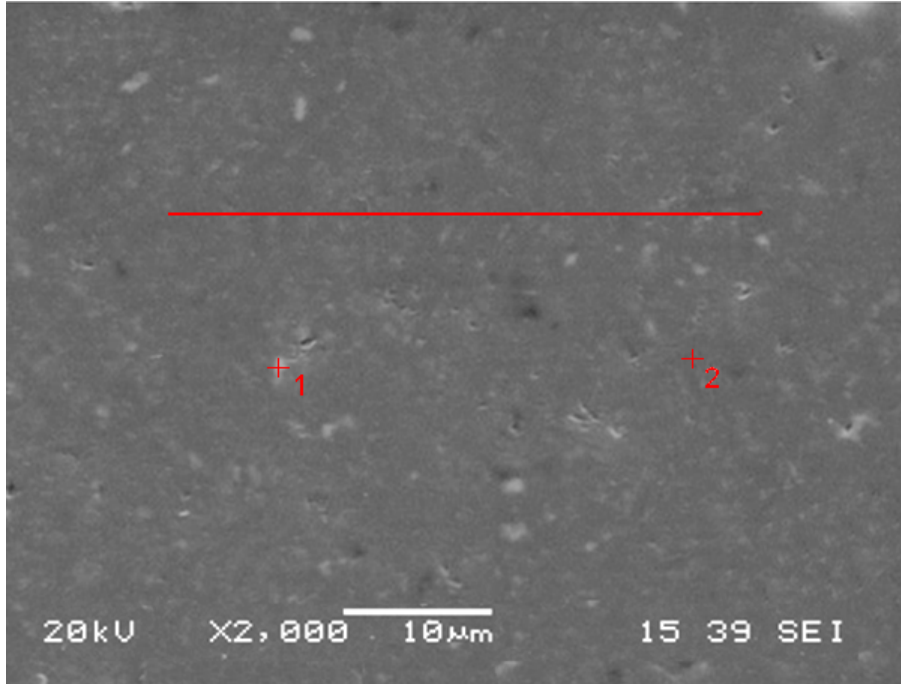
Şekil 7.36. M1 kodlu [% 91,5SiAlON (z=1) + %7Y₂O₃ + %1,5MgO] kompozisyonunun 1700°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



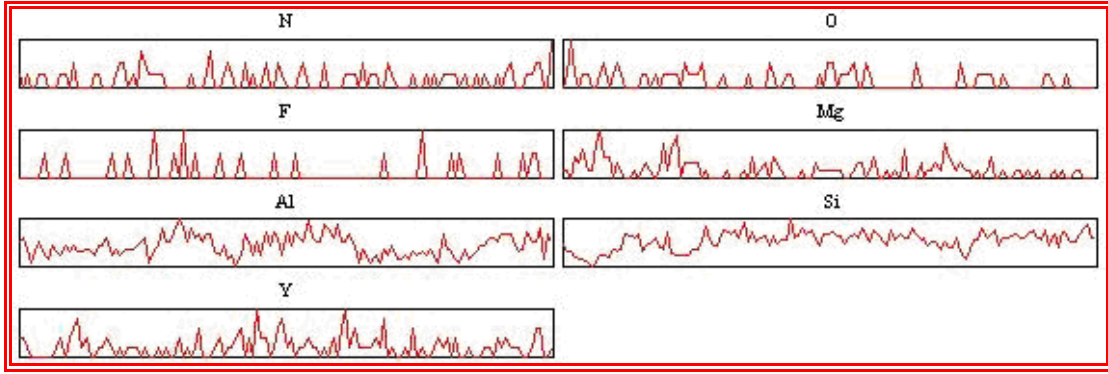
Şekil 7.37. Şekil 7.36'daki SEM resmi üzerindeki çizginin EDS analizleri



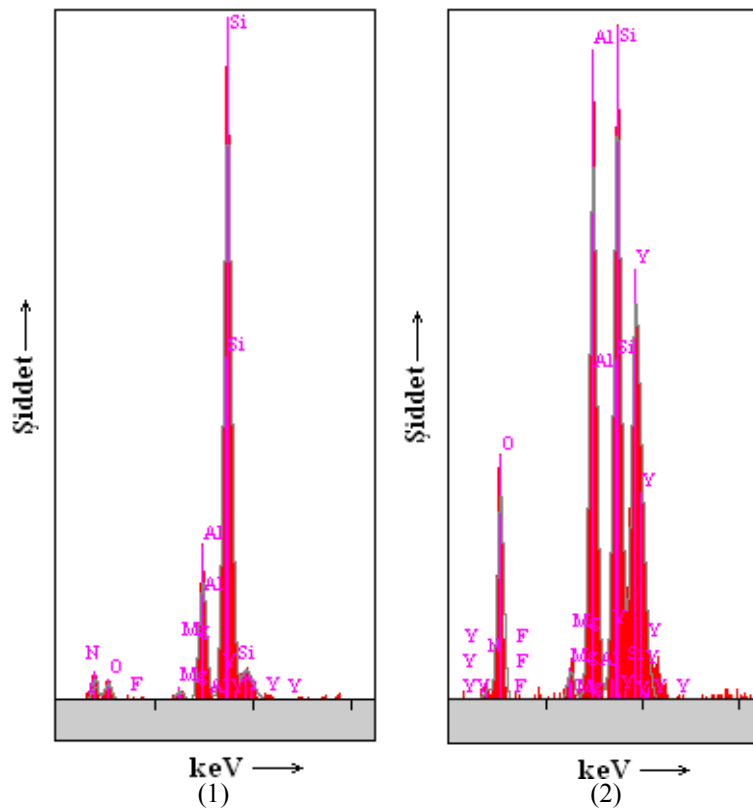
Şekil 7.38. Şekil 7.36'daki SEM resmi üzerindeki noktaların EDS analizleri



Şekil 7.39. MF1 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1) + %7Y₂O₃ +%2,32 ađ.MgF₂ (= %1,5MgO) kompozisyonunun 1700°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



Şekil 7.40. Şekil 7.39'daki SEM resminden alınan çizgisel EDS analizi

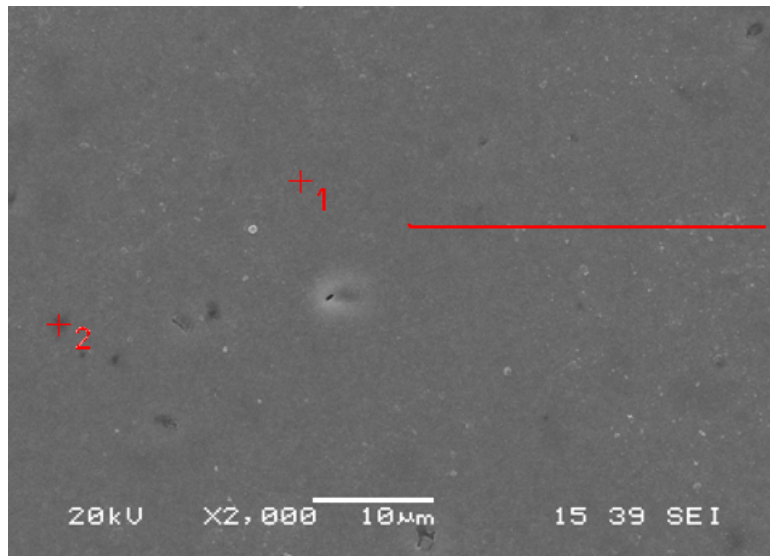


Şekil 7.41. Şekil 7.39'daki SEM resminden alınan noktaların EDS analizi

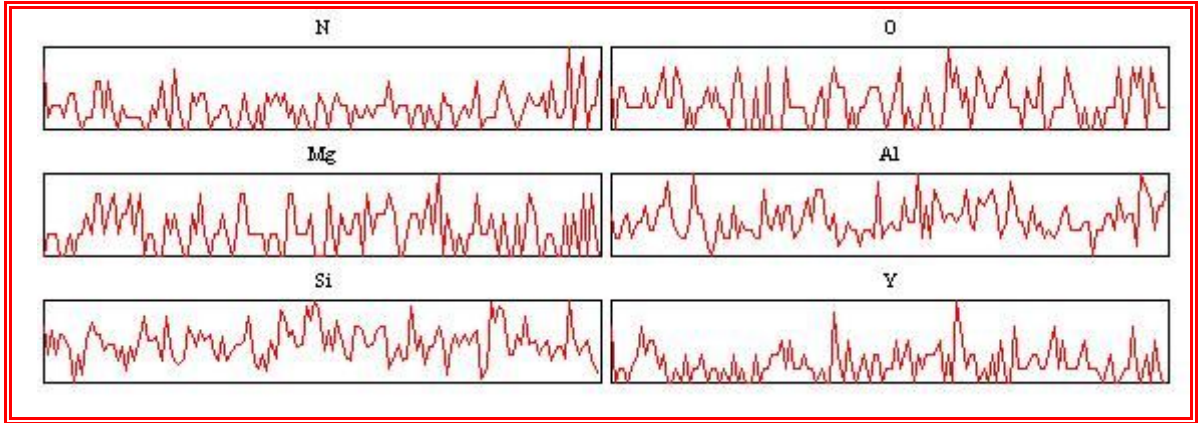
M3 numunesinin 1700°C'de sinterlenmesi sonunda elde edilen mikro yapıdan alınan Şekil 7.42-7.44'de görülen SEM, line EDS'ler ve 1 ve 2 nolu noktalardan alınan noktasal EDS'lerde de ana SiAlON'u oluşturan ana elementlerden oluştuğu için bu noktanın SiAlON tanesi olduğunu göstermektedir. 2 noktasının daha koyu gözükmesinin sebebi muhtemelen bu bölgenin yeni kapanmış bir kapalı porozite olmasından kaynaklanmıştır. Şekil 7.45-7.47'de görülen MF3 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. MF3 numunesinde elde edilen EDS’lerde 1 noktasıyla gösterilen beyaz bölgenin amorf fazın ana bileşenleri olan Y, Mg elementlerinin yüksek pikleri bu noktanın “triple point” olarak adlandırılan taneler tarafından sarılmış kalıntı amorf 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.

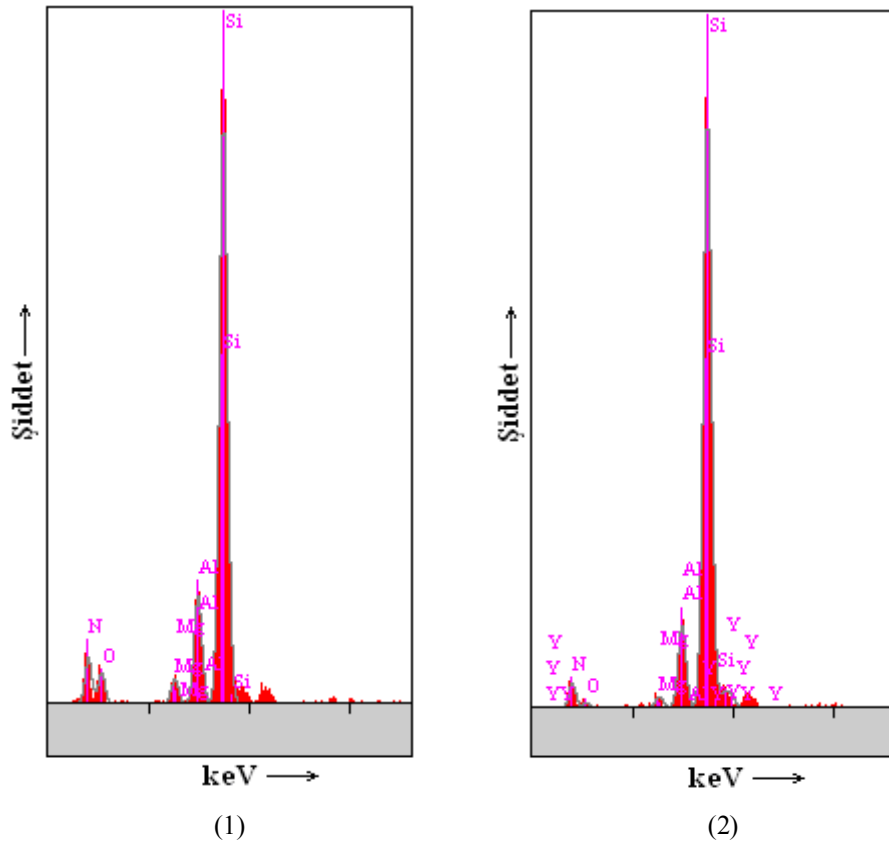
1700°C’de daha yüksek katkı içeren M3 ve MF3 numunelerinden alınan line EDS’lerde de belirgin olarak ta sıvı fazı oluşturan elementlerden olan Mg’un şiddetlendiği yerlerde SiAlON’u oluşturan ana elementlerden olan Si’un pik şiddetinin azalmıştır. Amorf fazı oluşturan elementlerle ana yapıyı oluşturan elementlerin pikler tamamen ters orantılı değildir. Çünkü ana yapıyı oluşturan Si amorf fazda da az da olsa vardır. Dolayısıyla Mg’un pik şiddetinin arttığı yerlerde Si tamamen kaybolmamaktadır. Mg ve Y sadece amorf fazda olduğu için daha ayırt edilebilir. Bununla birlikte, florürün piklerinin oldukça zayıf olması bir miktar florürün SiF₄ bileşiği oluşturarak yapıdan uzaklaştığını desteklemektedir. Grene (2003), Hampshire (2007), Hanefi (2009)’ın florür Si-Al-O-N cam sistemi üzerine yaptıkları çalışmalarda Si ve F’in SiF₂ bileşiği oluşturarak yapıdan uzaklaşabildiği ortaya çıkarılmıştır.



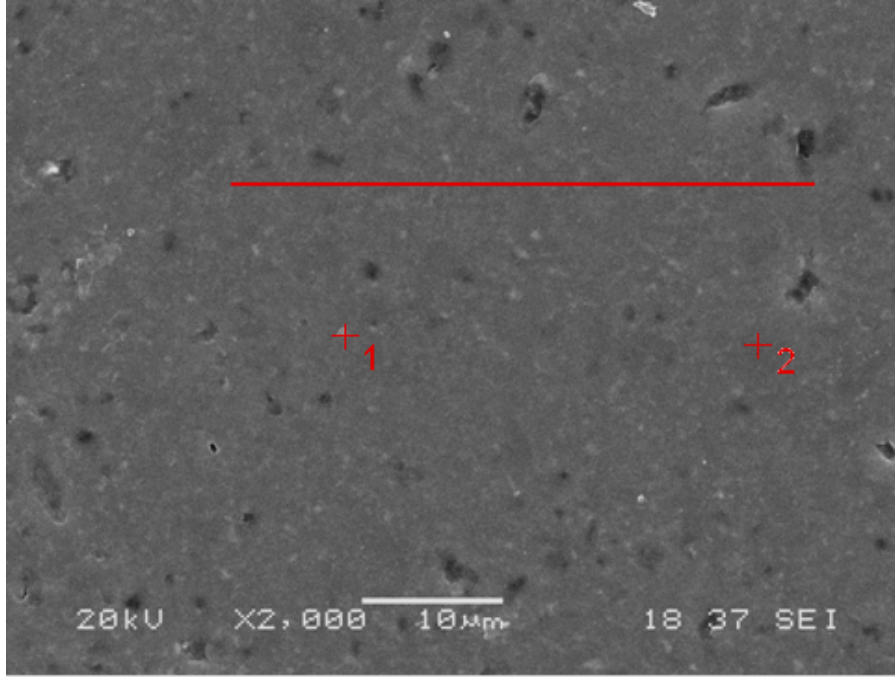
Şekil 7.42. M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1) + %7Y₂O₃ + %3MgO] kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



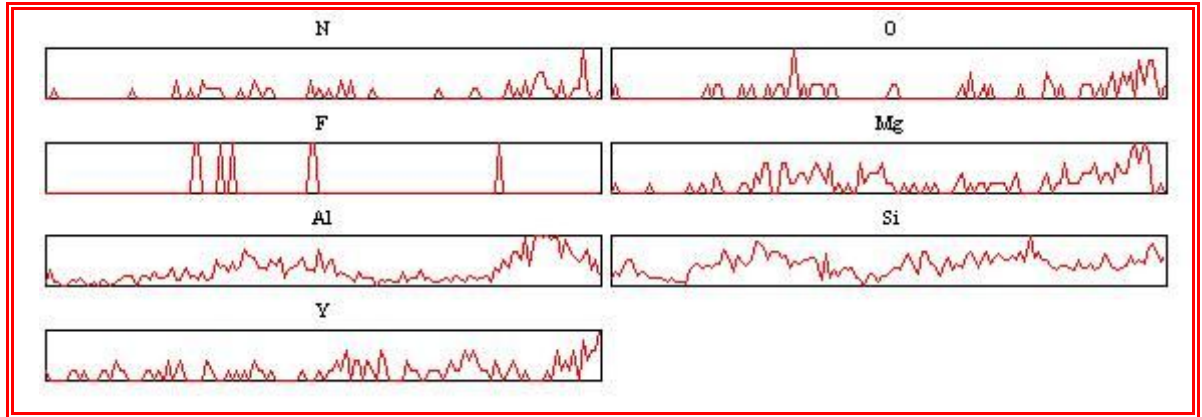
Şekil 7.43. Şekil 7.42'deki SEM resminden alınan çizgisel EDS analizi



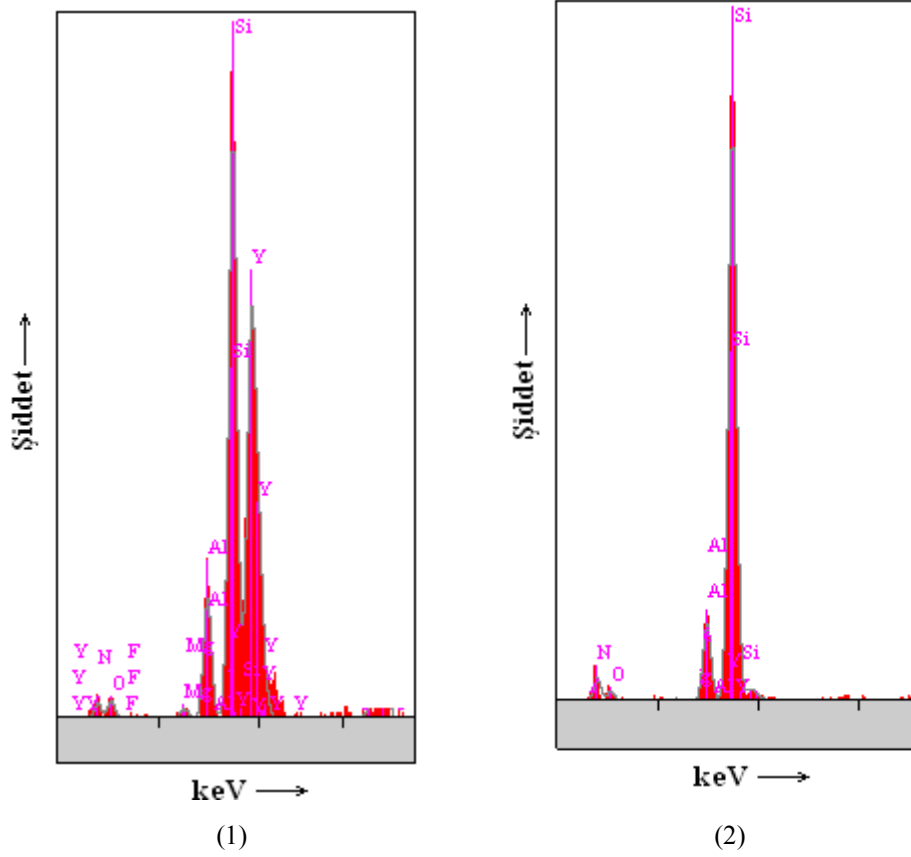
Şekil 7.44. Şekil 7.42'deki SEM resminden alınan noktasal EDS analizleri



Şekil 7.45. MF3 kodlu [% 90SiAlON (z=1) + %7Y₂O₃ + %4,65 ağırlık MgF₂ (= %3MgO)] kompozisyonunun 1700°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



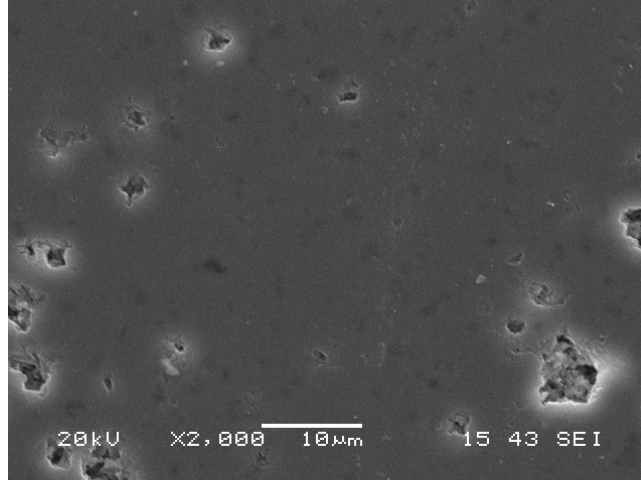
Şekil 7.46. Şekil 7.45'de görülen SEM resminden alınan çizgisel EDS analizi



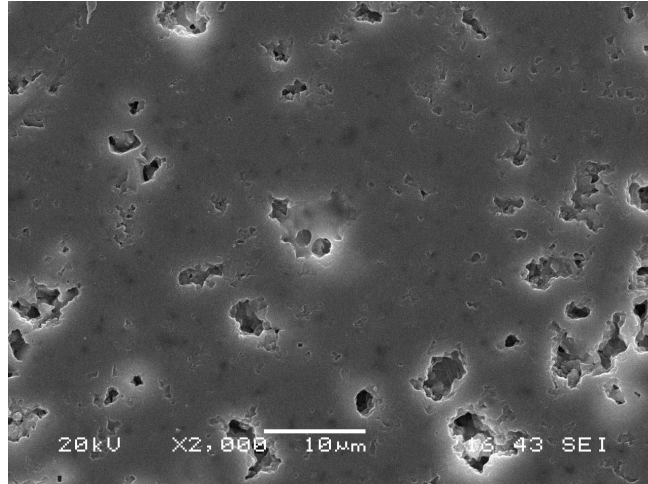
Şekil 7.47. Şekil 7.45’de görülen SEM resminden alınan noktasal EDS analizleri

1750°C’de yapılan 1 saat sinterleme sonunda M1 numunesinin mikro yapısı görülmektedir (Şekil 7.48). Şekil 7.49’daki MF1 numunesiyle karşılaştırılırsa florür katkıli numunede yüksek sıcaklıklarda sinterleme sırasında daha yüksek madde kaybı sebebiyle daha fazla gözenek içermektedir. Şekil 7.50’deki oksit katkıli (M3) ve 7.51’deki florür katkıli (MF3) sistem karşılaştırıldığında daha fazla katkı içermeleri sebebiyle daha fazla gözenek içermekle birlikte florür katkıli numunede bir miktar daha fazla gözenek mevcuttur.

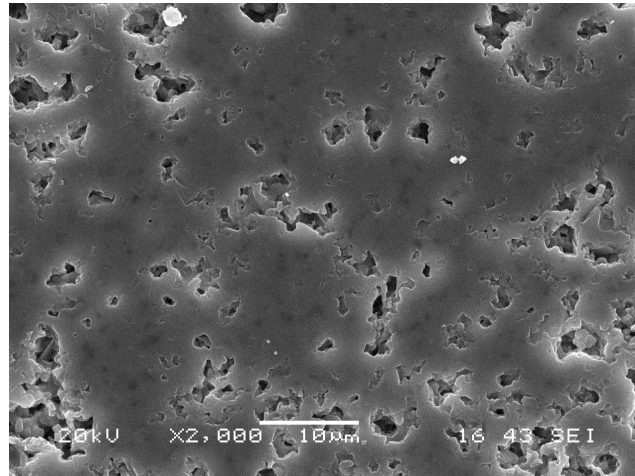
Genel olarak bakıldığında florür katkıli numunelerin SEM resimlerinde düşük sıcaklıklarda daha az porozite, daha az sıvı faz tarafından ıslatılmamış kuru bölge dolayısıyla daha yüksek yoğunluk elde edilmiştir.



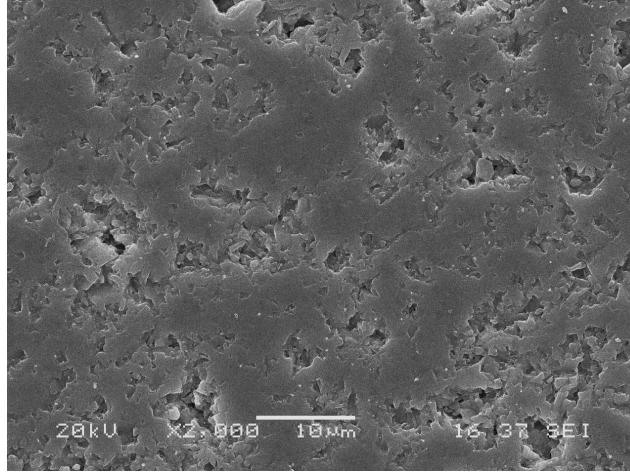
Şekil 7.48. M1 kodlu [% 91,5SiAlON (z=1) + %7Y₂O₃ + %1,5MgO] kompozisyonunun 1750°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



Şekil 7.49. MF1 kodlu [% 91,5 SiAlON (z=1) + %7Y₂O₃ +%2,32 ağı. MgF₂ (= %1,5MgO)] kompozisyonunun 1750°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü



Şekil 7.50. M3 kodlu [% 90SiAlON (z=1) + %7Y₂O₃ + %3MgO] kompozisyonunun 1700°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü

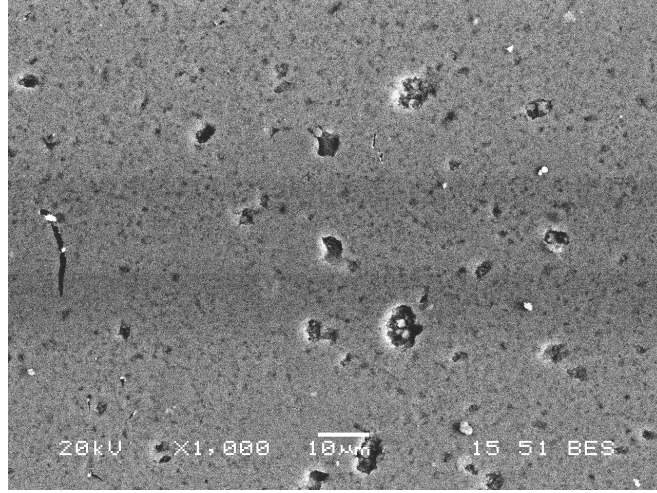


Şekil 7.51. MF3 kodlu [% 90SiAlON (z=1) + %7Y₂O₃ + %4,65 ağırlıkta MgF₂ (=3MgO)] kompozisyonunun 1750°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü

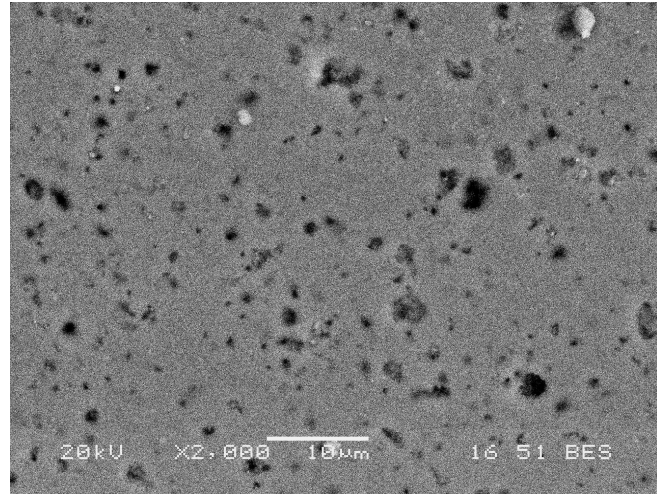
7.3.1.2. Taramalı elektron mikroskobu geri yansımali elektron (SEM-BEI) incelemeleri

Yüksek sıcaklıklarda sinterlenmiş malzemelerden alınan geri yansımali elektron resimleri (SEI) sayesinde dönüşüm oranları hakkında bilgi edinilmiştir. BEI tekniği, atom numarasına göre kontrast veren bu tekniğe göre yüksek oranda metal katyonu içeren faz daha yüksek atom ağırlığına sahip olacağından beyaz renkli gözükürken, ortalama atom ağırlığı düşük olan α -SiAlON fazı gri renkte, atom ağırlığı en az olan β -SiAlON ve politipoidleri ise siyah renkli olarak görülmektedir Chatfield (1986) Kurama (2003). XRD çalışmalarına desteklemek amacıyla SEM-BEI geri yansımali elektron resimleri çekilmiştir.

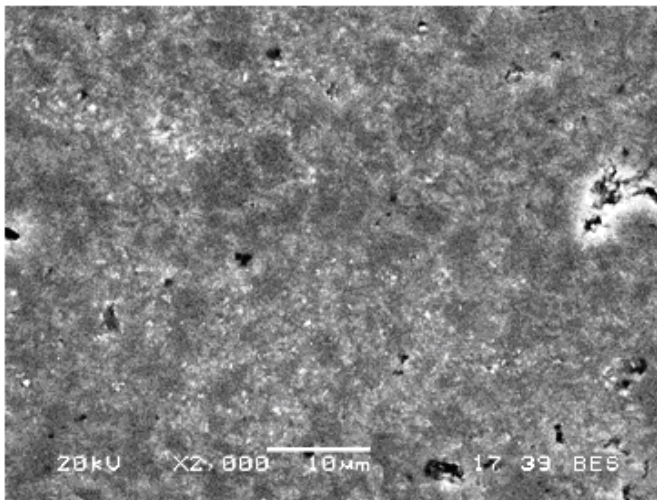
M1 ve MF1 numunelerinden alınan BEI resimlerinde düşük sıcaklıklarda (1550°C) koyu β -SiAlON tanelerinin çok az iken sıcaklığın bir fonksiyonu olarak arttığı görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda yapının çoğunluğunun β -SiAlON tanelerinden oluştuğu görülmektedir (>1650°C). Taneler arasındaki açık beyaz bölgeler β -SiAlON taneleri arasında kalan ‘triple point’ olarak adlandırılan üçgen bölgelerde hapsolan amorf fazlardır. Bu amorf fazların özellikleri üretilen SiAlON’ların özellikle yüksek sıcaklık/refrakterlik özelliklerini etkilemektedir. Bu yüzden bu çalışmada yüksek refrakterlik özelliği veren aynı zamanda kristallenebilme potansiyeline sahip Y₂O₃ katkısı kullanılmıştır.



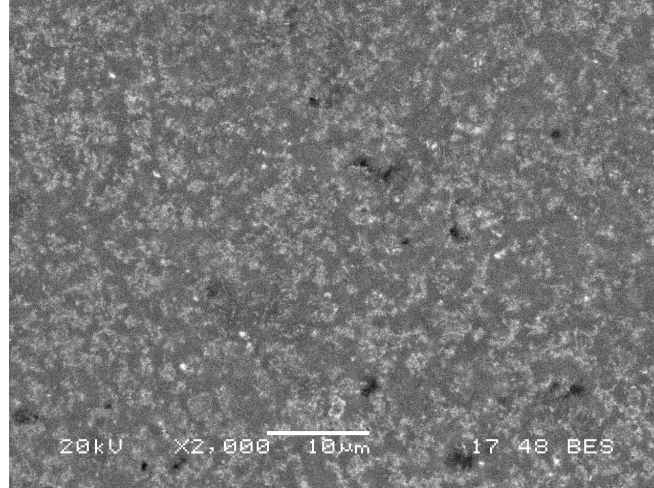
Şekil 7.52. M1 kompozisyonun 1500°C'de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü



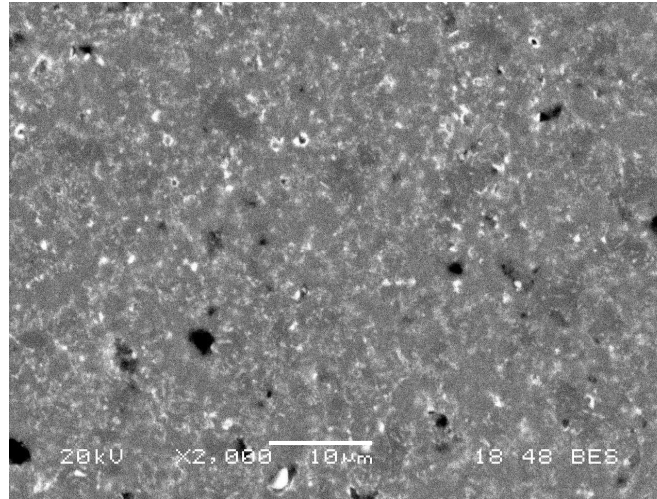
Şekil 7.53. MF1 kompozisyonun 1500°C'de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü



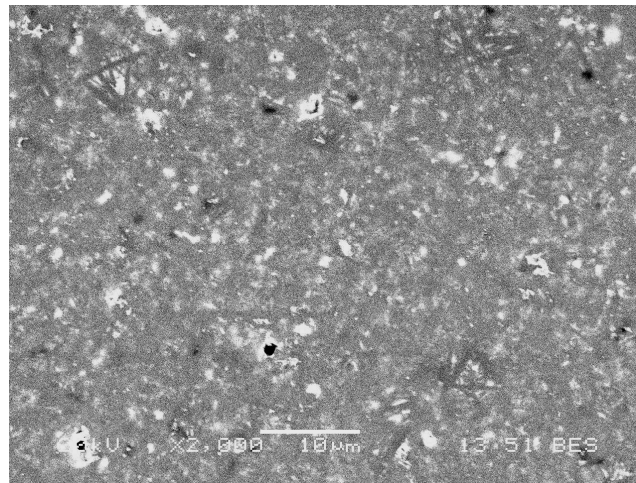
Şekil 7.54. M1 kompozisyonun 1600°C'de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü



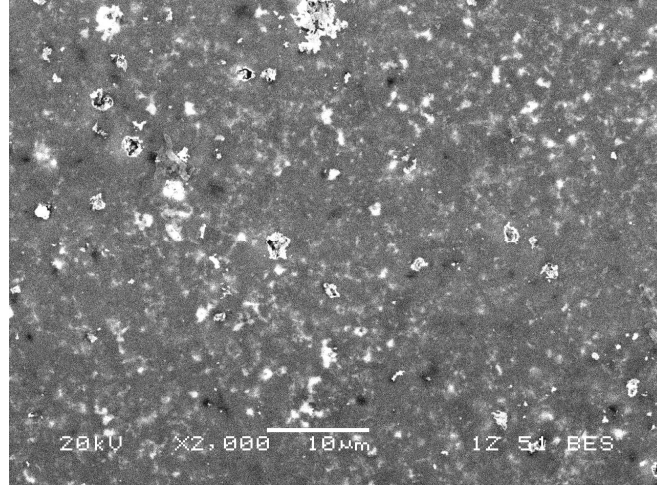
Şekil 7.55. MF1 kompozisyonun 1600°C'de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü



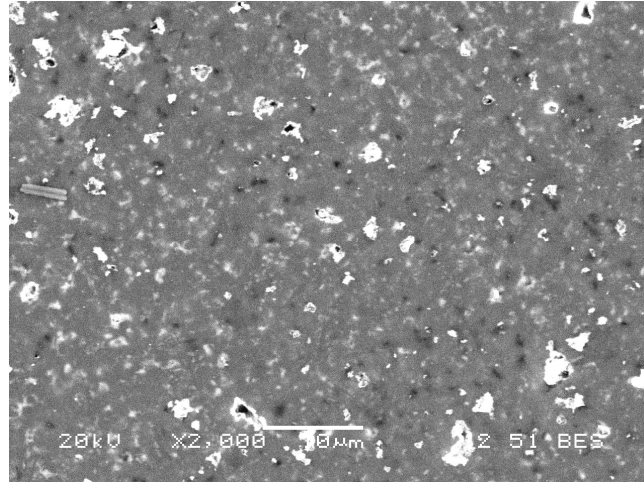
Şekil 7.56. M1 kompozisyonun 1650°C'de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü



Şekil 7.57. MF1 kompozisyonun 1650°C'de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü

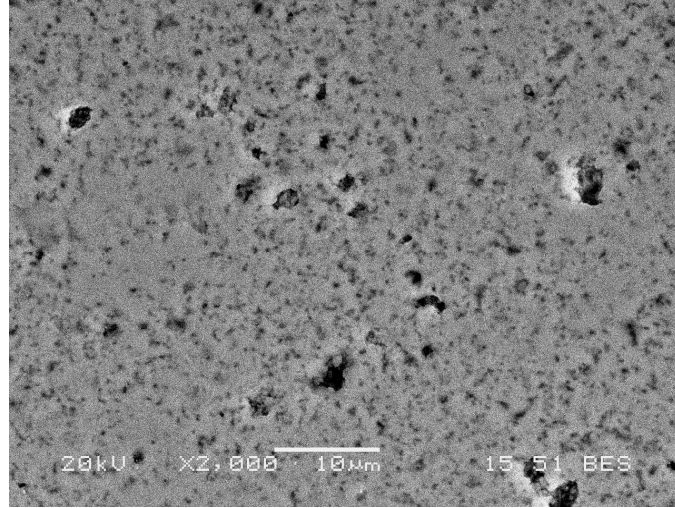


Şekil 7.58. M1 kompozisyonun 1700°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü

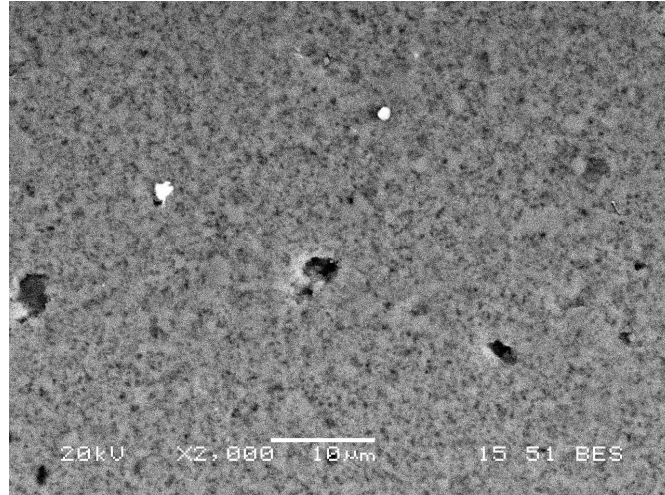


Şekil 7.59. MF1 kompozisyonun 1700°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü

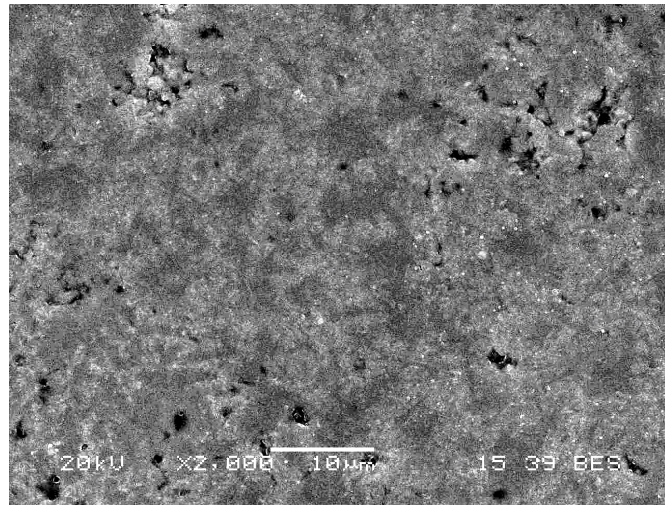
M3 ve MF3 numunelerinden alınan BEI resimlerinde de düşük sıcaklıklarda (1550°C) koyu β -SiAlON tanelerinin oranı düşük iken sıcaklığın artışıyla yükselme görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda (1700°C) yapının çoğunluğunun β -SiAlON tanelerinden oluştuğu görülmektedir. Genel olarak florür ve oksit katkı sistemine sahip kompozisyonlar karşılaştırıldığında elde edilen yoğunluk sonuçlarının ve XRD sonuçlarının paralelinde florür katkılı numunelerde daha yüksek dönüşüm oranlarını gösteren daha fazla β taneleri görülmüştür. Daha yüksek orandan florür içeren MF3 kompozisyonunda MF1’ye göre daha büyük taneler görülmektedir. Buda florür katkısının tane boyutuna etkisini ortaya koymaktadır. Bu etki Si-Al-O-N seramik sistemi için özellikle 1550°C ve 1600°C civarında yapılan sinterlemeler de bu etki daha açık görülmektedir.



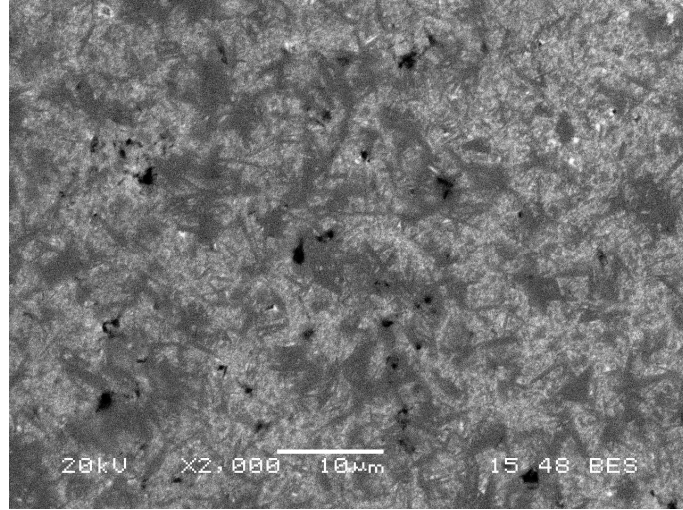
Şekil 7.60. M3 kompozisyonun 1550°C'de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü



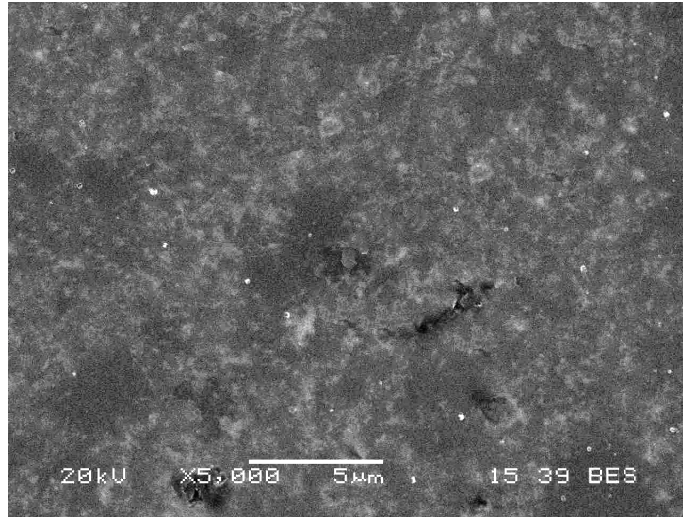
Şekil 7.61. MF3 kompozisyonun 1550°C'de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü



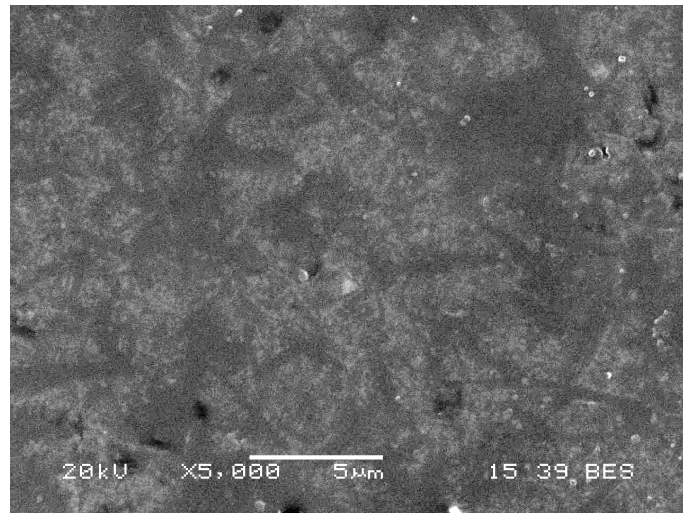
Şekil 7.62. M3 kompozisyonun 1600°C'de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü



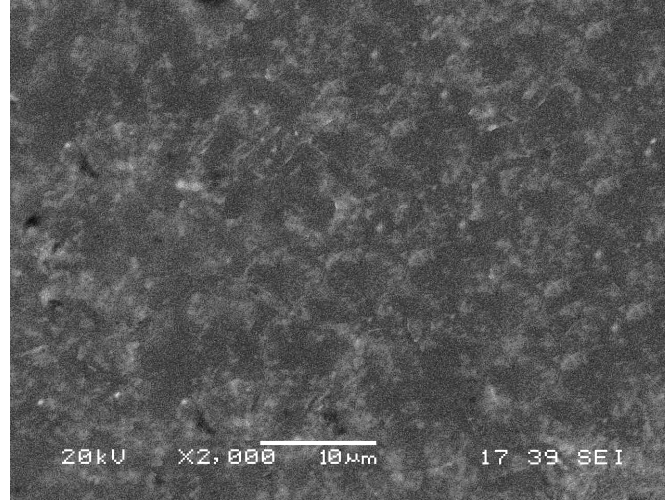
Şekil 7.63. MF3 kompozisyonun 1550°C'de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü



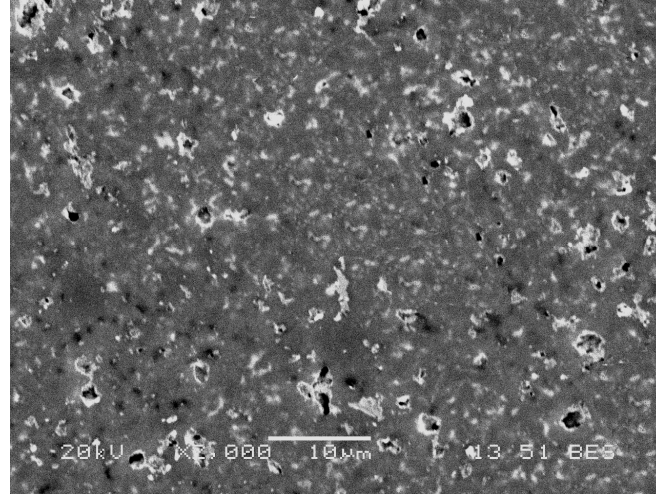
Şekil 7.64. M3 kompozisyonun 1650°C'de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü



Şekil 7.65. MF3 kompozisyonun 1650°C'de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü



Şekil 7.66. M3 kompozisyonun 1700°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü



Şekil 7.67. MF3 kompozisyonun 1700°C’de 90dk sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin geri yansımali elektron (BEI) görüntüsü

7.3.2. Sinterlenmiş numunelerin X-Işını analizleri

β - $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ formülündeki $z=1$ değerine göre hazırlanan kompozisyonların farklı oksit ve eş değerliği florür katkı kompozisyonlarıyla farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmesi sonucunda X-ışını analiziyle nihai ürünlerdeki fazların karakterizasyon işlemi gerçekleştirilmiş Tablo 7.18-7.31’de verilmiştir. 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. Şekil 7.68-7.75'deki grafiklerde görüleceği gibi bu sıcaklıklara kadar tüm kompozisyonlar için maksimum 1600°C'de en yüksek %32'lerde (MF3 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 olgusu 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), Chockalingam (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 olarak 1650°C'de MF1 için 150dk'da %55 MF3 için 150dk'da %59 oranında dönüşüm elde edilmiştir. Sıcaklığın artışıyla 1700°C'de 150dk'da MF1 için %67β, MF3 için %73β dönüşümü gerçekleşmiştir. 1750°C'de florür katkılı MF1 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 önce 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. Şekil 7.76'da M3 kompozisyonunun sıcaklığa göre α ve β piklerinin değişimleri örnek olarak gösterilmiştir.

Tablo 7.18. M1 ve MF1 kompozisyonlarının 1450°C’de farklı sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

	M1		MF1	
	$\% \alpha / (\alpha + \beta)$	<i>İkincil faz</i>	$\% \alpha / (\alpha + \beta)$	<i>İkincil faz</i>
30dk	3	C, Q	4	C, Q
60dk	4	C, Q	5	C, Q
90dk	7	Q, C	8	Q, C
120dk	9	C, X	11	C, X
150dk	11	C	13	C

Tablo 7.19. M3 ve MF3 kompozisyonlarının 1450°C’de farklı sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

	M3		MF3	
	$\% \alpha / (\alpha + \beta)$	<i>İkincil faz</i>	$\% \alpha / (\alpha + \beta)$	<i>İkincil faz</i>
30dk	3	21R	5	21R
60dk	4	21R	6	21R
90dk	8	C, Q	8	Q
120dk	10	Q, X	12	Q, X
150dk	11	Q, X	14	Q, X

Tablo 7.20. M1 ve MF1 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

	M1		MF1	
	$\% \alpha / (\alpha + \beta)$	<i>İkincil faz</i>	$\% \alpha / (\alpha + \beta)$	<i>İkincil faz</i>
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 7.21. M3 ve MF3 kompozisyonlarının 1500°C’de farklı sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

	M3		MF3	
	$\% \alpha / (\alpha + \beta)$	<i>İkincil faz</i>	$\% \alpha / (\alpha + \beta)$	<i>İkincil faz</i>
30dk	6	T	7	T
60dk	8	21R	10	21R
90dk	11	Q, 21R	14	Q, 21R
120dk	14	O', 21R	16	O', 21R
150dk	16		20	

Tablo 7.22. M1 ve MF1 kompozisyonlarının 1550°C’de farklı sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

	M1		MF1	
	$\% \beta / (\alpha + \beta)$	<i>İkincil faz</i>	$\% \beta / (\alpha + \beta)$	<i>İkincil faz</i>
30dk	7	Q	9,2	Q
60dk	11	F, H	12	F, H
90dk	10,9	E	17	E
120dk	20,6	-	24	-
150dk	21,6	-	25,6	-

Tablo 7.23. M3 ve MF3 kompozisyonlarının 1550°C'de farklı sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

	M3		MF3	
	$\% \beta / (\alpha + \beta)$	<i>İkincil faz</i>	$\% \beta / (\alpha + \beta)$	<i>İkincil faz</i>
30dk	8	Q	9	Q
60dk	12	Y	16	Y, L
90dk	18	D, Q	21	D, Q
120dk	20	-	25	-
150dk	21	Q	25	Q

Tablo 7.24. M1 ve MF1 kompozisyonlarının 1600°C'de farklı sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

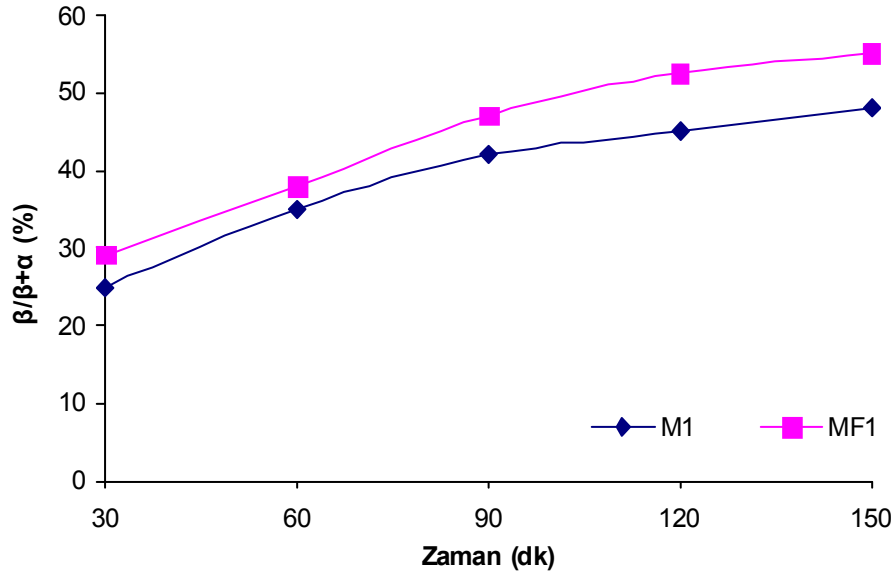
	M1		MF1	
	$\% \beta / (\alpha + \beta)$	<i>İkincil faz</i>	$\% \beta / (\alpha + \beta)$	<i>İkincil faz</i>
30dk	9	Q	12	Q
60dk	14	M	16	M
90dk	20	M	23	M
120dk	24	21R	26,9	21R
150dk	26	-	29	-

Tablo 7.25. M3 ve MF3 kompozisyonlarının 1600°C'de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

	M3		MF3	
	$\% \beta / (\alpha + \beta)$	<i>İkincil faz</i>	$\% \beta / (\alpha + \beta)$	<i>İkincil faz</i>
30dk	12	Q	13	H
60dk	18	F	22	G, F
90dk	23	Y	27,4	Y
120dk	25	Q	31,3	-
150dk	26	Y	32	Y

Tablo 7.26. M1 ve MF1 kompozisyonlarının 1650°C'de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

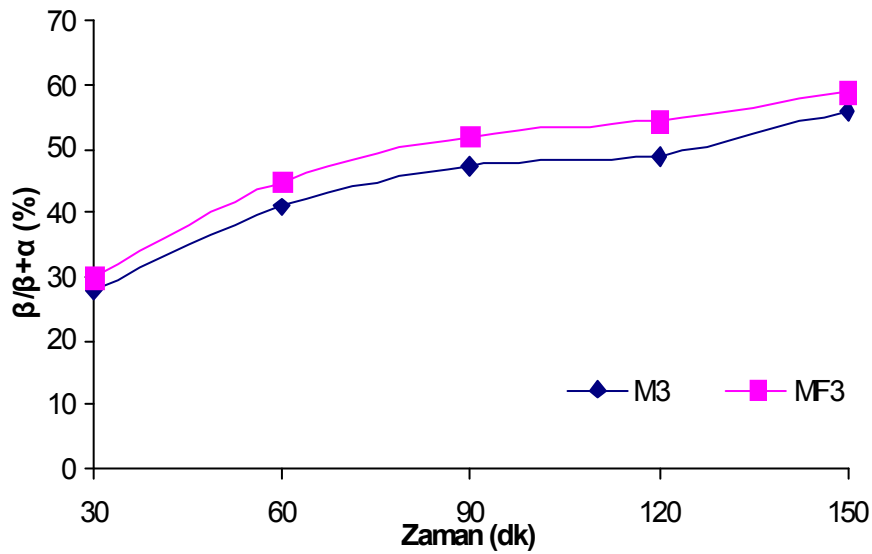
	M1		MF1	
	$\% \beta / (\alpha + \beta)$	<i>İkincil faz</i>	$\% \beta / (\alpha + \beta)$	<i>İkincil faz</i>
30dk	25	C	29,2	C
60dk	35	12H	38	L
90dk	42	Q	47,1	-
120dk	45	-	52,6	L
150dk	48	G	55,1	G



Şekil 7.68. 1650 °C de değişik sürelerde sinterlenen M1 ve MF1 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği

Tablo 7.27. M3 ve MF3 kompozisyonlarının 1650°C'de farklı sürelerde (30-150dk) sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

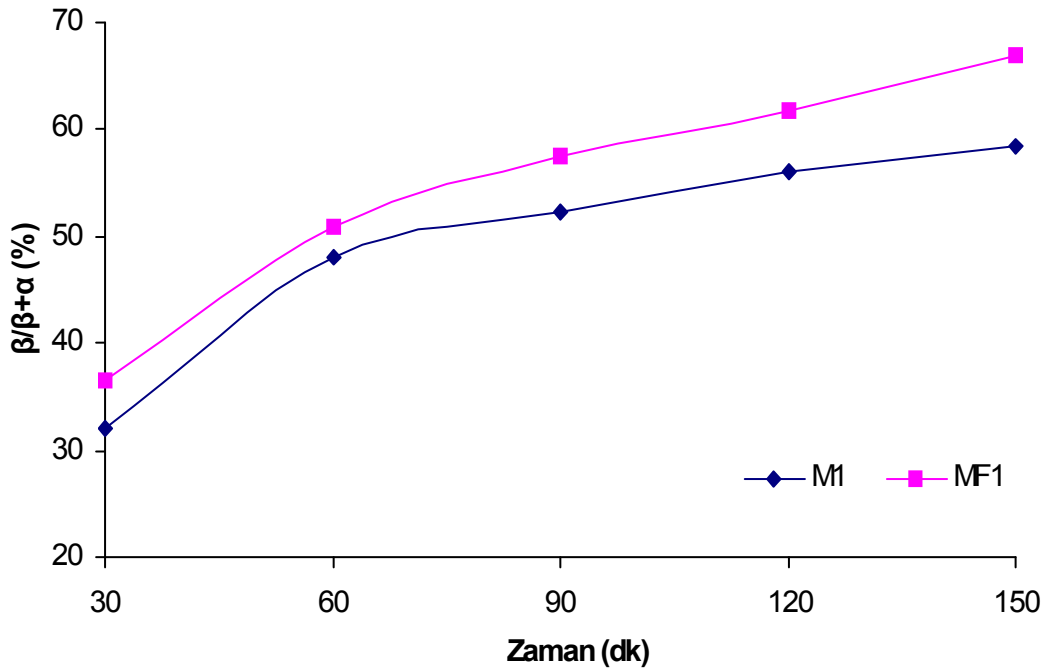
	M3		MF3	
	% $\beta / (\alpha+\beta)$	İkincil faz	% $\beta / (\alpha+\beta)$	İkincil faz
30dk	28	Q	30	Q
60dk	41	E	45	L, E
90dk	47,4	M	52	M
120dk	49	-	54,5	Q, L
150dk	56	N	59	N



Şekil 7.69. 1650 °C de değişik sürelerde sinterlenen M3 ve MF3 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği

Tablo 7.28. M1 ve MF1 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

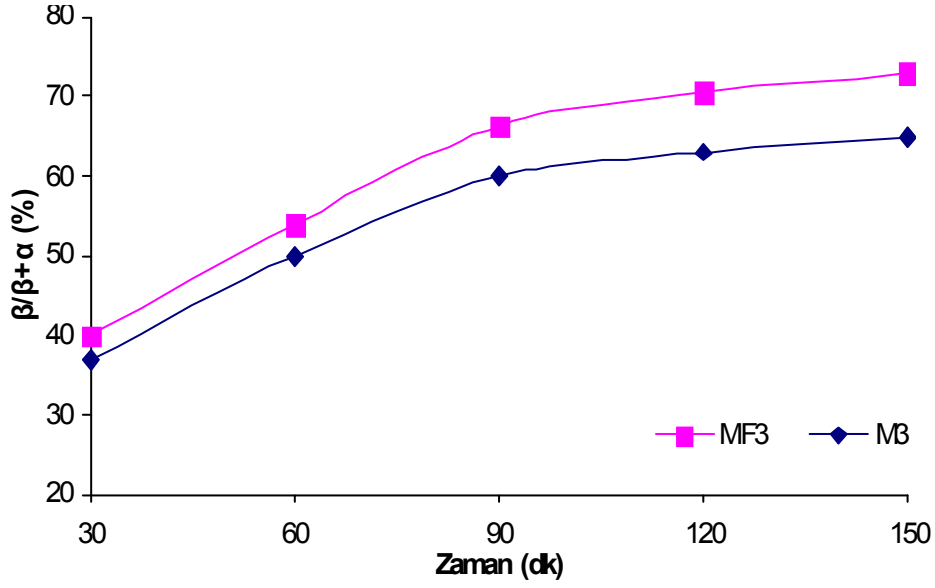
	M1		MF1	
	% β / ($\alpha+\beta$)	İkincil faz	% β / ($\alpha+\beta$)	İkincil faz
30dk	32	12H	36,6	12H
60dk	48	T	51	T, L
90dk	52,3	-	57,5	-
120dk	56	T	61,7	T
150dk	58,5	21R	67	21R



Şekil 7.70. 1700 °C de değişik sürelerde sinterlenen M1 ve MF1 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği

Tablo 7.29. M3 ve MF3 kompozisyonlarının 1700°C’de farklı sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

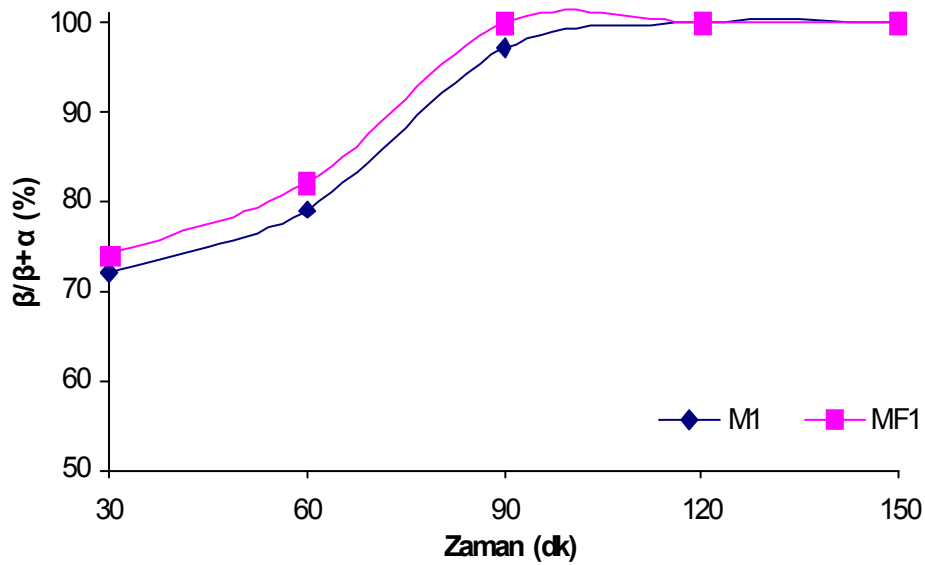
	M3		MF3	
	% β / ($\alpha+\beta$)	İkincil faz	% β / ($\alpha+\beta$)	İkincil faz
30dk	37	Q	40	Q
60dk	50	C, Q	54	C, Q
90dk	60	Q	66,3	Q
120dk	63	-	70,5	-
150dk	65	-	72,9	-



Şekil 7.71. 1700 °C de değişik sürelerde sinterlenen M3 ve MF3 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği

Tablo 7.30. M1 ve MF1 kompozisyonlarının 1750°C'de farklı sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

	M1		MF1	
	% β / (α+β)	İkincil faz	% β / (α+β)	İkincil faz
30dk	72	Q	74	Q
60dk	79	-	82	-
90dk	97	-	100	-
120dk	100	-	100	-
150dk	100	-	100	-



Şekil 7.72. 1750 °C de değişik sürelerde sinterlenen M1 ve MF1 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği

Tablo 7.31. M3 ve MF3 kompozisyonlarının 1750°C’de farklı sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

	M3		MF3	
	% β / ($\alpha+\beta$)	İkincil faz	% β / ($\alpha+\beta$)	İkincil faz
30dk	80	-	83	-
60dk	85	-	90	-
90dk	100	-	100	-
120dk	100	-	100	-
150dk	100	-	100	-

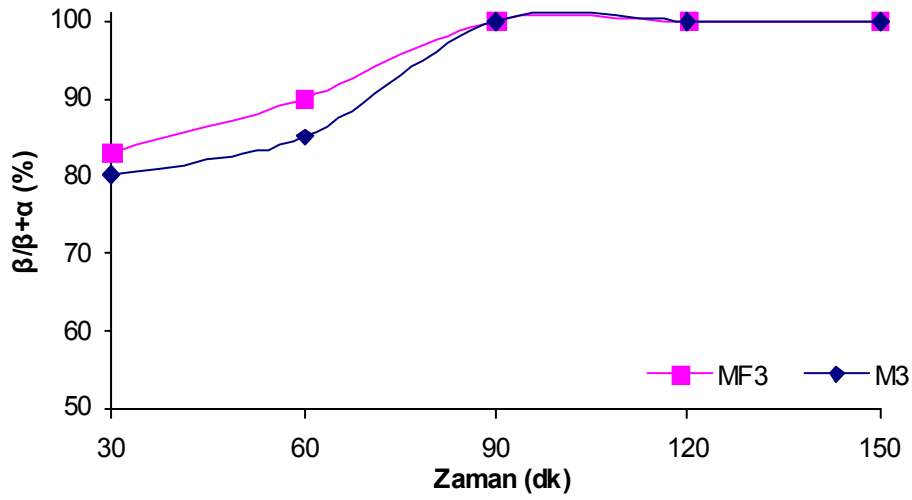
β -SiAlON sisteminde oluşan ara fazlar ve kısaltmaları:

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: $\text{SiAl}_5\text{O}_2\text{N}_5$

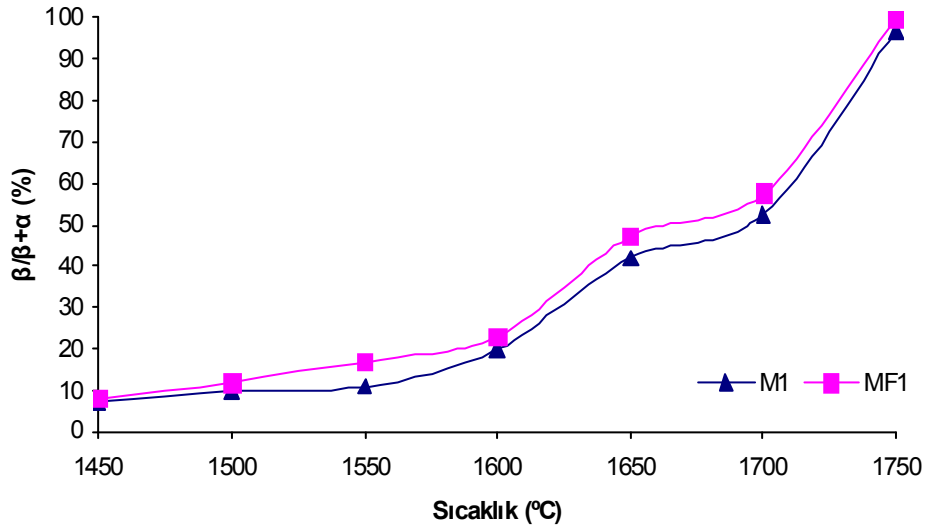
C: $\text{Al}_6\text{O}_3\text{N}_4$ E: $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ M: $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (mullit) L: AlF_2 QZ: SiO_2

D: $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ G: $\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$ Y: YAlO_3 X: $\text{Al}_6\text{O}_3\text{N}_8$ P: $\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$

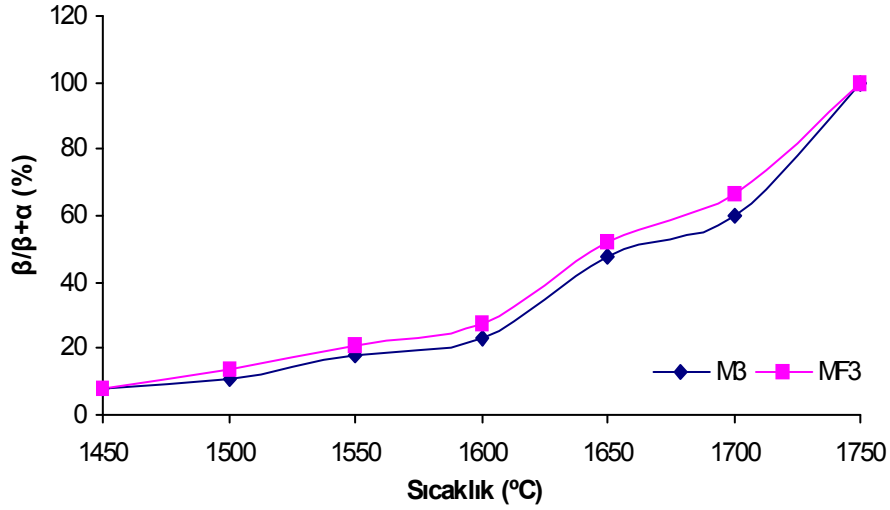
F: Mg_2SiO_4 (Forsterite) N: $\text{Mg}_5\text{Y}_6\text{Si}_5\text{O}_{24}$ H: MgSiN_2



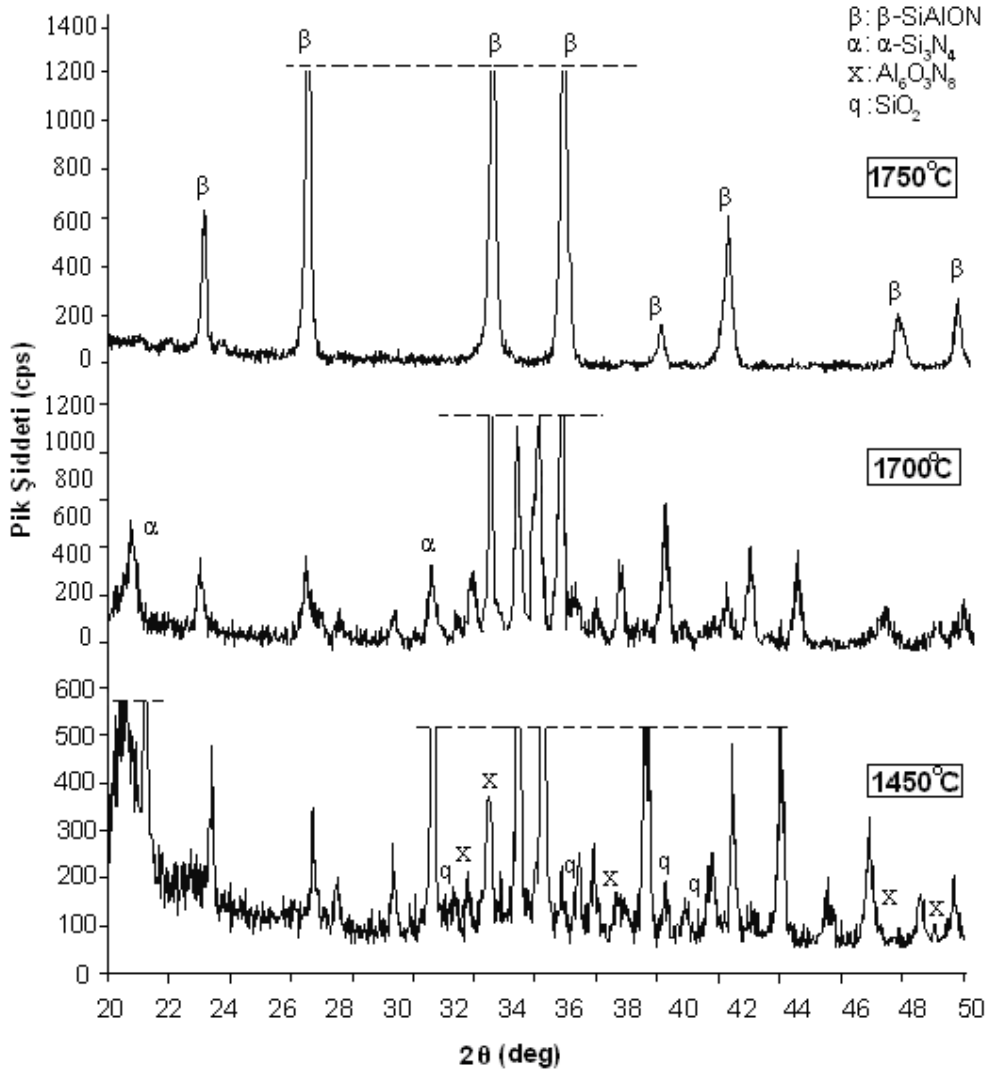
Şekil 7.73. 1750 °C de değişik sürelerde sinterlenen M3 ve MF3 kompozisyonlarının % β dönüşüm grafiği



Şekil 7.74. Farklı sıcaklıklarda M1 ve MF1 kompozisyonlarının 90dk sinterlenmesi sonucu gerçekleşen β dönüşüm oranları



Şekil 7.75. Farklı sıcaklıklarda M3 ve MF3 kompozisyonlarının 90dk sinterlenmesi sonucu gerçekleşen β dönüşüm oranları



Şekil 7.76. M3 kompozisyonunun farklı sıcaklıklarda 120dk süreyle sinterleme sonunda elde edilen XRD grafiği

7.3.3. Mekanik özelliklerin belirlenmesi

β -SiAlON($z=1$) formülüne göre hazırlanan M1, MF1 ve M3, MF3 kompozisyonları 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.

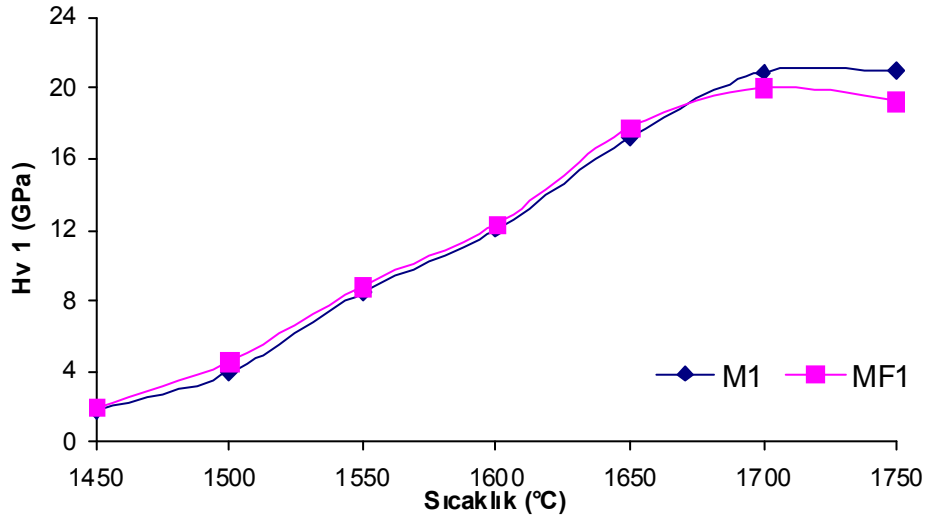
M1 ve MF1 numunelerinin sertlik ve tokluk sonuçları Tablo 7.32’de M3 ve MF3 numunelerinki ise Tablo 7.33’te verilmiştir. Genel olarak tüm numuneler için sıcaklığın artışıyla sertlik ve kırılma tokluğu değerlerinde sistematik bir artış eğilimi görülmüştür. Bununla birlikte, her kompozisyon için maksimum sertlik ve toklukta sonraki düşüş eğilimi gösterdiği sıcaklık farklı olmuştur (Şekil 7.77-7.80). 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 7.78 ve Şekil 7.80’da gözüktüğü gibi gittikçe yükselmiştir. Bununla birlikte sertlik değerleri düşük katkı M1 ve MF1 numuneleri için yüksek sıcaklıklarda (>1700°C) durağanlığa geçmiş, yüksek katkı M3 ve MF3 numunelerinde ise bir miktar düşüş görülmüştür. Bunun sebebi tane sınırlarında bulunan amorf faz içerisindeki 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 boylamsal uzamış tanelerin oranının artmasıdır. Yüksek katkı içeren

kompozisyonlar düşük katkılı 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: $6,55 \text{ MPa m}^{1/2}$ MF1: $6,9 \text{ MPa m}^{1/2}$ M3: $8,2 \text{ MPa m}^{1/2}$, MF3: $8,33 \text{ MPa m}^{1/2}$) literatür çalışmalarıyla uyumlu olup daha da geliştirilmiştir [Jansen (2001) ($4,5 \text{ MPa m}^{1/2}$); Lin (2003) ($6 \text{ MPa m}^{1/2}$), Pettersson (2006) ($4-5 \text{ MPa m}^{1/2}$)].

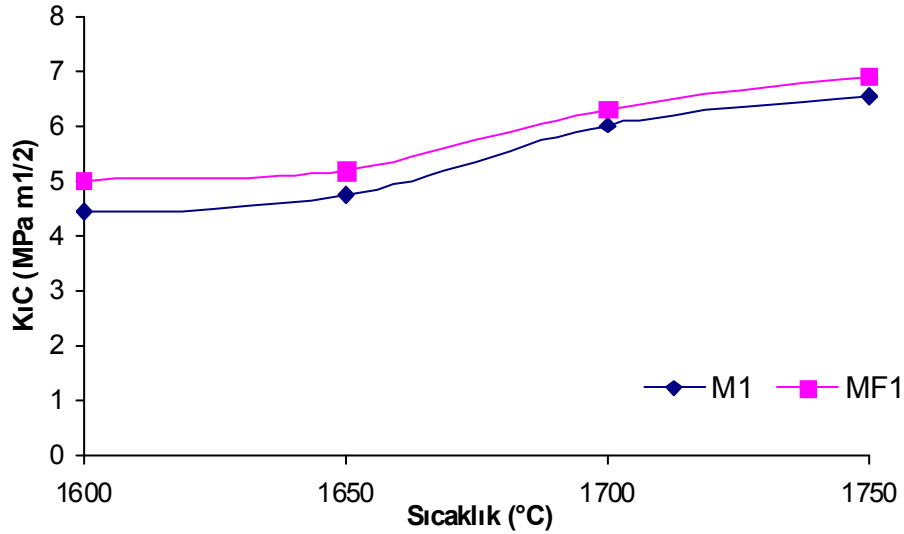
Mg-Y-Si-Al-O-N katkı sistemiyle sinterlenen numunelerde en yüksek sertlik değerleri M1 için elde edilen maksimum Vickers sertlik değerleri 1750°C 'de 21 GPa, M3 için ≈ 22 GPa, Mg-Y-Si-Al-O-N-F katkı sistemi kullanılarak yoğunlaştırılan eş değer kompozisyondaki numunelerde ise bir miktar daha düşük sertlik değerleriyle birlikte 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 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 amorf 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 amorf faz miktarı nispeten daha yüksektir.

Tablo 7.32. M1 ve MF1 numunelerinin farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen mikro sertlik ve kırılma tokluğu sonuçları

Sıcaklık (°C)	M1		MF1	
	Hv 1 (GPa)	Kıç (MPa m ^{1/2})	Hv 1 (GPa)	Kıç (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	-



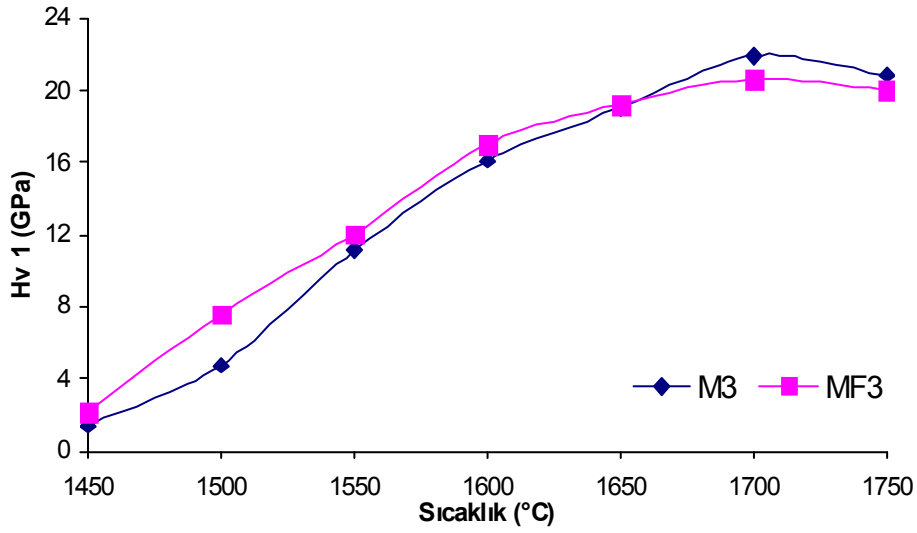
Şekil 7.77. M1 ve MF1 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesi sonucu elde edilen sertlik değerlerinin grafiksel gösterimi



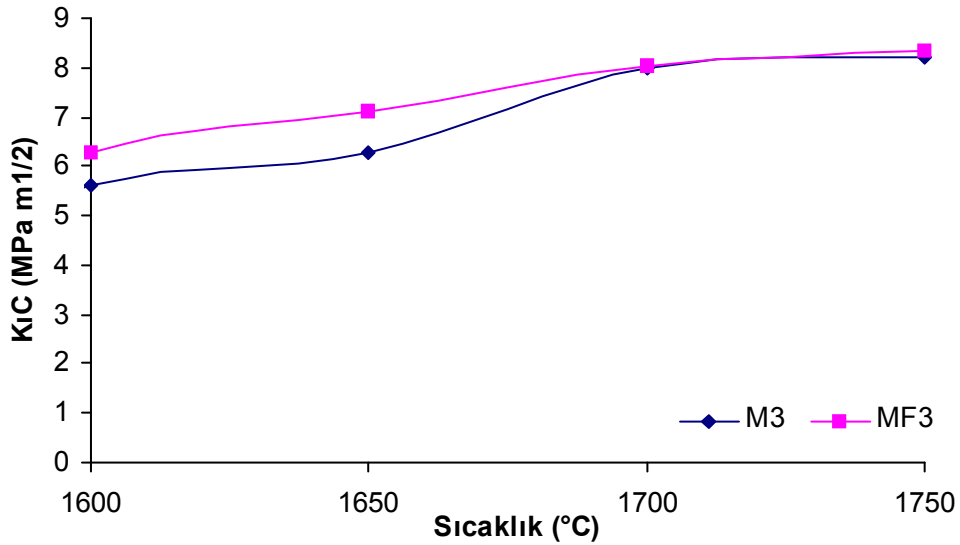
Şekil 7.78. M1 ve MF1 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesi sonucu elde edilen kırılma tokluğu değerlerinin grafiksel gösterimi

Tablo 7.33. M3 ve MF3 numunelerinin farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesiyle elde edilen mikro sertlik ve kırılma tokluğu sonuçları

Sıcaklık (°C)	M3		MF3	
	Hv 1 (GPa)	KıC (MPa m ^{1/2})	Hv 1 (GPa)	KıC (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	-



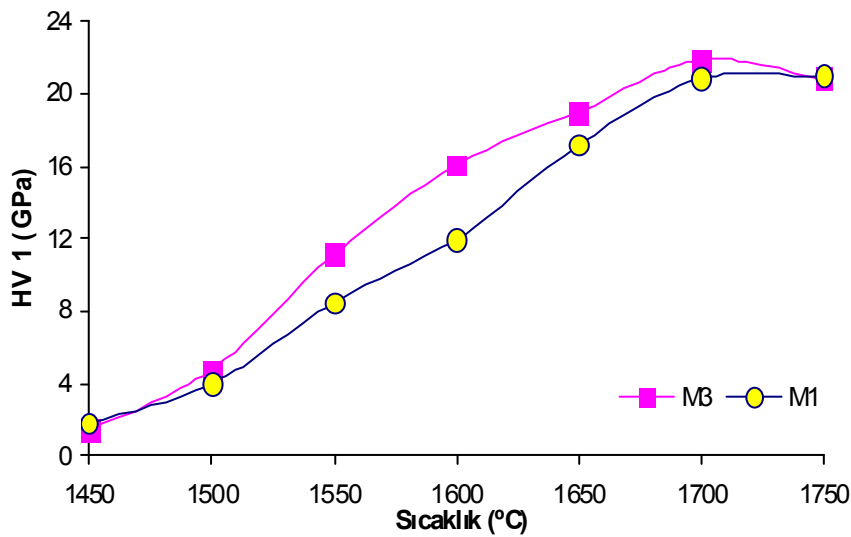
Şekil 7.79. M3 ve MF3 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesi sonucu elde edilen sertlik değerlerinin grafiksel gösterimi



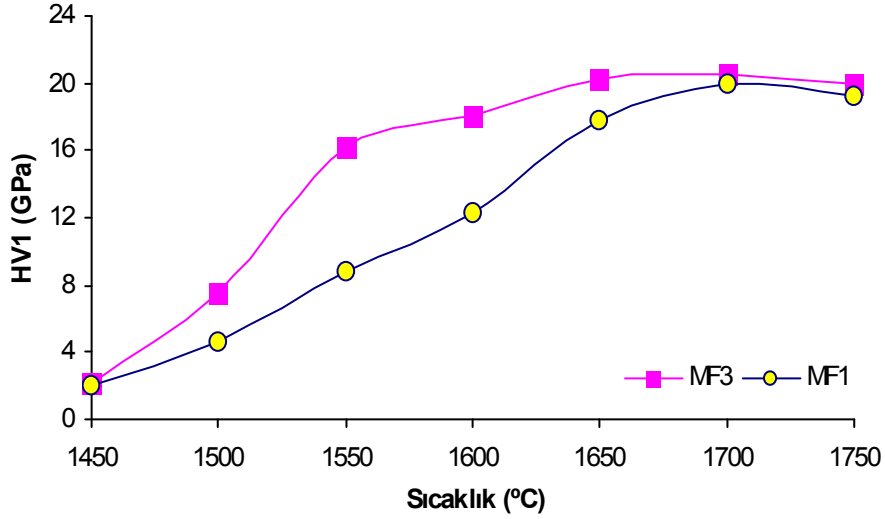
Şekil 7.80. M3 ve MF3 kompozisyonlarının farklı sıcaklıklarda 90dk süreyle basınçsız sinterlenmesi sonucu elde edilen kırılma tokluğu değerlerinin grafiksel gösterimi

7.3.3.1. Farklı katkı oranlarının sertlik ve kırılma tokluğu üzerine etkisi

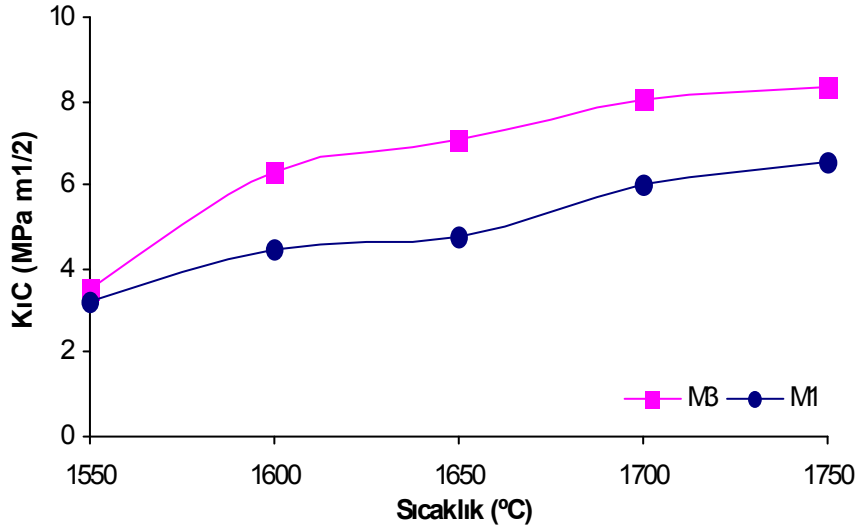
Katkı miktarına göre sertlik ve tokluk değerlerindeki değişimine bakıldığında Şekil 7.81-7.82'de sadece oksit katkılı olan sistemde sıvı faz oluşturucu katkı miktarı arttıkça başlarda önemli ölçüde yüksek katkılı olan sistem daha yüksek sertlik değeri vermiş düşük katkılı olan ise sıcaklığın artışıyla ise daha yavaş fakat stabil bir şekilde sertlik artışı göstermiştir. M3 numunesinin sertliği 1700°C'den sonra içerdiği daha yüksek miktardaki amorf faz oluşturucu katkı sebebiyle düşüğe geçmiştir. Bununla birlikte daha yüksek sertlik değerleri 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 değerlerinde ise Şekil 7.83-7.84'de görülebileceği gibi genel olarak katkı miktarı arttıkça kırılma tokluğu net bir şekilde artış göstermiştir. Bununla birlikte, her iki katkı sistemi için sıcaklığın 1750°C'ye çıkmasıyla daha fazla amorf faz içeren numuneler 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.



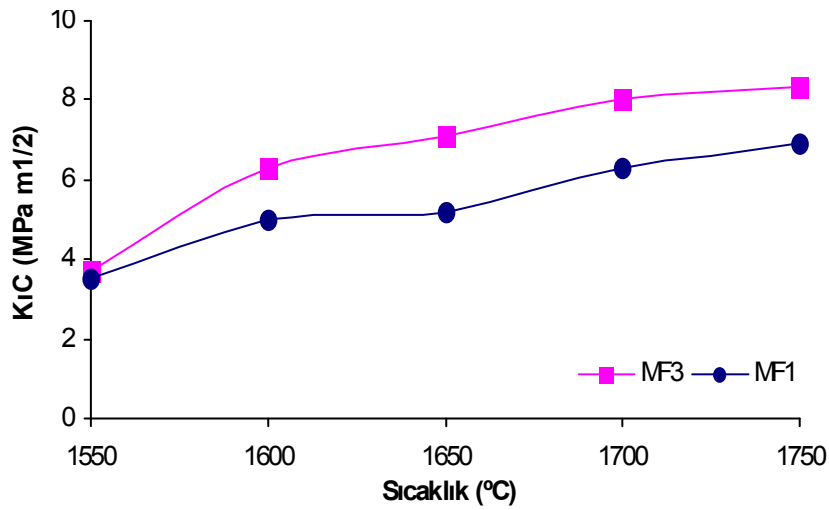
Şekil 7.81. Farklı oksit katkı oranlarına sahip M1 ve M3 numunelerinin 90dk süreyle sinterleme sonucu sıcaklığın fonksiyonu olarak sertlik değerlerinin değişimi



Şekil 7.82. Farklı oksit + florür katkı oranlarına sahip MF1 ve MF3 numunelerinin 90dk süreyle sinterleme sonucu sıcaklığın fonksiyonu olarak sertlik değerlerinin değişimi



Şekil 7.83. Farklı oksit katkı oranlarına sahip M1 ve M3 numunelerinin 90dk süreyle sinterleme sonucu sıcaklığın fonksiyonu olarak kırılma tokluğu değerlerinin değişimi



Şekil 7.84. Farklı oksit + florür katkı oranlarına sahip MF1 ve MF3 numunelerinin 90dk süreyle sinterleme sonucu sıcaklığın fonksiyonu olarak kırılma tokluğu değerlerinin değişimi

Genel Sonuçlar:

β -SiAlON toz kompozisyonlarının sinterlenmesinde ilk defa bu çalışmada oksit (MgO) yerine Florür (MgF_2) kullanılmıştır. Y_2O_3 -MgO/ MgF_2 -SiO₂-Si₃N₄ sisteminde düşük ötektik sıcaklığı sebebiyle iyi bir katkı sistemi olarak bu çalışmada kullanılmıştır. Yoğunlaşma davranışı açısından bu iki katkı sistemi karşılaştırıldığında genel olarak florür katkılı sistemler daha yüksek yoğunluk değerleri vermiş, eş değer kompozisyonla ulaşılan yoğunluk değerlerine neredeyse 100-150°C daha düşük sıcaklıklarda veya oksit katkı sisteminde uzun sürelerde elde edilen değerler florür katkı sistemiyle kısa sürelerde ulaşılabilmektedir.

Sinterleme sıcaklığının ve süresinin artışıyla $\alpha \rightarrow \beta'$ dönüşüm miktarı artmış olup florür katkılı numunelerde dönüşüm miktarı oksit katkı sistemiyle sinterlenen numunelerden genel olarak yüksektir. Yani florür katkısıyla $\alpha \rightarrow \beta'$ dönüşümü daha hızlı ve daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. Bununla birlikte daha yüksek oranda florür içeren MF3 kompozisyonu MF1'ye göre daha büyük taneler görülmüştür. Buda florür katkısının tane boyutuna etkisini ortaya koymuştur.

Katkı sisteminin ve miktarının mekanik özelliklere etkisine bakıldığında florür katkılı kompozisyonlar sinterlemeden sonra sertlik açısından oksit katkılılara benzer değerler vermiş, bununla birlikte, kırılma tokluğunu bir miktar daha (~%15 maks.) geliştirmiştir. Elde edilen değerler literatür çalışmalarıyla uyumlu olup daha da gelişmiştir [Jansen (2001) (4,5 MPa m^{1/2}); Lin (2003) (6 MPa m^{1/2}), Pettersson (2006) (4-5 MPa m^{1/2})].

Uygulama potansiyeli:

β -SiAlON seramikleri en ekonomik yöntemlerden biri olan basınçsız sinterleme yöntemiyle üretilerek daha ekonomik olarak diğer üretim yöntemleriyle (HP, HIP) üretilen β -SiAlON seramikleriyle rekabet edebilecek (bazı yönlerden daha gelişmiş) seramik malzemeler üretilebilmiştir. Düşük maliyetin yanı sıra bu yöntem için kompleks şekilli parçaların üretimi de mümkündür.

Bu çalışmada asıl geliştirilen kısım olan β -SiAlON kompozisyonunun yüksek yoğunluklara sinterlenmesi için katkı sisteminin florür ilavesiyle modifiye edilerek

üretim prosesinin geliştirilmesidir. Böylece daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürelerde üretilen β -SiAlON seramik malzemeleri üretim maliyeti daha düşük olup endüstriyel olarak daha cazip hale gelmiştir. Bununla birlikte, florür katkısının kırılma tokluğunu arttıran fibersi tanelerin aspekt oranını arttırıcı yönde desteklemesi sebebiyle gelişen kırılma tokluğu değerleri üretilen malzemeleri daha üstün hale getirmiştir. Üretilen β -SiAlON seramik parçaların daha düşük birim maliyetleri daha da gelişen kırılma tokluğu sebebiyle daha fazla ilgi çekebilir. Bunun yanında daha düşük sıcaklıklarda üretim imkanı aynı zamanda daha az kompleks bir fırın tasarımının kullanımını da mümkün kılar. Yüksek sertlik ve gelişmiş kırılma tokluğu (florür katkısının etkisiyle), termal ve kimyasal kararlılık, yüksek termal şok direnci, yüksek spesifik modül gibi özellikleri sebebiyle üretilen β -SiAlON seramik malzemesi özellikle demirdışı metallere karşı direnci sebebiyle refrakter olarak, yüksek sertlik, aşınma dirençleri sebebiyle aşınma parçalarında, yine sertlik aşınma direnci ve tokluk özellikleri sebebiyle kesici takım olarak kullanımı (yüksek tokluk özelliği=daha uzun ömür), termal şok dayanımı sebebiyle de tornalama ve frezeleme sırasında soğutulma imkanı vermesi bu gibi alanlarda kullanım potansiyeli sunmaktadır.

Ayrıca, Si_3N_4 bazlı malzemelerin canlı dokuyla etkileşimlerinin kimyasal olarak inert malzemelerdir Neumann (2003). Bununla birlikte nihai malzemenin taneler sınırlarında florürlü amorf faz kalacaktır. Genson ve Hampshire'ın (2005) florürlü cam sistemleri üzerine yaptıkları çalışmalarda bu florürlü cam malzemenin biyo uyumlu apatit fazı oluşturabildiği ve vücutla biyolojik uyumunun olduğunu ortaya çıkarmışlardır. Bu çalışmada üretilen seramiklerde de benzer etki göstermesi beklenmektedir. Kimyasal kompozisyonu alüminaya benzemekle birlikte Al_2O_3 'dan daha sert, daha yüksek kırılma tokluğu ve daha düşük yoğunluğu ve florür katkısıyla basınçsız sinterlemesi sonucu ekonomik olarak üretilebilen β -SiAlON Al_2O_3 'e alternatif olarak önerilebilir. Ayrıca üretilen β -SiAlON kırılma tokluğu açısından sadece Al_2O_3 'den değil SiC gibi seramiklerden de daha yüksektir.

BÖLÜM 8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

8.1. Sonuçlar

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar 2 farklı kısımda değerlendirilmiştir. İlki oksit ve florür katkı sistemleri kullanılarak β -Si₃N₄ seramiği üretim çalışmalarıdır. İkincisi oksit ve florür katkı sistemleri kullanılarak β -SiAlON seramiği üretim çalışmalarıdır.

Silisyum nitrürün sinterlenmesinde yeni kullanılan bir yöntem oksit katkı (MgO) yerine florür (MgF₂) katkı kullanılmasıyla sıvı faz sisteminin modifiye edilerek yoğunlaştırma işlemidir. Bu çalışma kapsamında florür katkısıyla β -Si₃N₄ ve β -SiAlON seramikleri üretimi gerçekleştirilmiştir. Si₃N₄ tozlarının sinterleme katkısı olarak oksit tozları kullanılmasıyla yapılan basınçsız sinterleme işlemleriyle yüksek yoğunluklar elde edilebilmiştir. Yoğunluk değerleri sıcaklığın artmasıyla 1750°C'lere kadar büyük oranda korunmuştur. Elde edilen sonuçlar literatürde verilen değerlere göre iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bununla birlikte alternatif olarak oksit + florür katkısı ile hazırlanan kompozisyonların sinterlenmesi ile oksit katkılılara göre daha düşük sıcaklıklarda yoğunlaşma gerçekleşmiştir (1600–1650°C).

Düşük sıcaklıklarda en iyi yoğunluklar düşük sürelerde ötektige daha yakın olduğu için daha hızlı bir şekilde sıvılaşıp S2 ve FS2 kompozisyonları için elde edilirken uzun sürelerde daha yüksek katkı içeren S4 ve FS4 kompozisyonları ötektik noktaya yaklaşmaları ve daha fazla sıvı faz içermeleri sebebiyle daha yüksek yoğunluk değerleri vermiştir. 1650°C'de tüm kompozisyonlar yeterince vizkoz bir hale geldiğinden yüksek miktarda sıvı faz içeren kompozisyonlar daha yüksek yoğunlaşma değerleri vermiştir. FS4 numunesi için tam yoğunluğa ulaşılmıştır. 1700°C'de yapılan sinterleme sonunda kısa sürelerde florür katkılı numuneler daha hızlı bir şekilde yoğunlaşarak tüm florür katkılı kompozisyonlar tam yoğunluğa

ulaşmıştır. Bu sıcaklıkta diğer süreler içinde %99 üzeri bağıl yoğunluklar elde edilmiştir. 1750°C’de kısa süreler için (30 ve 60dk) için en iyi yoğunluklar elde edilmiş, elde edilen yoğunluklar neredeyse aynı olmakla birlikte florür katkıları bir miktar daha yüksek yoğunluklar vermiştir. Si₃N₄ tozlarının yoğunlaştırılmasında genel olarak florür katkılı numunelerin daha yüksek yoğunluklar sergilediği, daha düşük sıcaklıklarda ve daha hızlı bir yoğunlaşma sağlayarak yüksek yoğunluk değerleri vermiştir. Florür ve oksitli numuneler arasında en yüksek yoğunluk farkı ≈%5.5 B.Y. olarak 1450°C’de FS2 ve S2 numuneleri arasında elde edilmiştir. Florür ve oksit katkılı numuneler karşılaştırıldığında yoğunlaşma sıcaklığı yaklaşık 100-150°C aşağı çekilmesi başarılabilmektedir.

İncelenen mikro yapılar ve XRD sonuçlarında 1700°C’nin altında sistemde termal açıdan kararsız Mg α SiAlON + β-Si₃N₄ yapısı ve bazı ikincil fazlar mevcut iken 1700°C ve üzerinde yapı kararlı β-Si₃N₄ yapısına dönüşmeye başlamış ikinci faz olarak ta bir SiAlON politipoidi olan 15R fazı oluşmuştur. Si₃N₄-Al₂O₃-MgO sistemiyle hazırlanan Si₃N₄ toz kompozisyonlarında 1750°C’de sinterlenmesiyle süreye bağlı olarak β dönüşümünde artış gerçekleşmiş florür katkıları için >90dk ise sistem tek faz Si₃N₄ tanelerinden oluşmaktayken oksitliler için ise ≥120 dk %100 β dönüşümü gerçekleşmiş tek fazlı olarak Si₃N₄ seramiği üretimi başarılabilmektedir. Florür ilavesi ise genel olarak sistemde β yapısının oluşumunu desteklemiş, yoğunlaşma üzerine olan etkisi gibi oksit katkılı olanlara göre daha yüksek β oranı vermiştir. En yüksek aspekt oranına florür katkılı FS4 numunesinde 6-8 arasında elde edilmiştir (1750°C). Katkı miktarının artmasıyla aspekt oranında da belirgin bir artış görülmüştür. Ayrıca florür katkılı numuneler daha ince taneli yapı verirken aynı zamanda daha dar aralıkta tane boyut dağılım aralığı vermiştir.

Oksit katkılı numunelerden elde edilen sertlik değerlerine bakıldığında S2 numunesi için en yüksek 17.3 GPa (1700°C), S3 numunesi için 17.55 GPa (1700°C), S4 numunesi için 17.78 GPa (1700°C) elde edilmiştir. Bu değerlere β-Si₃N₄ yapılmış olan benzer çalışmalarla uyumludur. Elde edilen sertlik aralığı 16-18 GPa aralığındadır. Oksit katkı sistemiyle elde edilen değerler iyi sonuçlar olarak kabul edilebilir. Eş değer florür katkılı numunelerde FS2 için 17 GPa (1750°C), FS3 için 18.91 GPa (1700°C), FS4 16.25 GPa (1750°C) elde edilmiştir. Sıcaklık artışıyla FS3

numunesinde ise en yüksek sertlik değerleri elde edilmiştir (≈ 19 GPa Hv1). Katkı miktarının kırılma tokluğuna etkisine bakıldığında en az katkı içeren S2 numunesinin en düşük kırılma tokluğuna, S4'ün daha iyi kırılma tokluğuna S3 numunelerinin ise en iyi kırılma tokluğu değerleri verdiği görülmektedir. Florür katkılılarda ise kırılma tokluğu değerleri FS2<FS3<FS4 şeklindeyken yüksek sıcaklıklarda FS2<FS4<FS3 şeklinde olmuştur. En yüksek kırılma tokluğu değer olarak florür katkılı sistemlerde FS3 için $7.2 \text{ MPa m}^{1/2}$ olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak, FS3 kompozisyonu mekanik özellikler açısından optimum olarak seçilmiştir.

Bu çalışmadaki diğer bir konu olan oksit katkı ve florür katkı sistemleriyle tek faz β -SiAlON yapısını elde etmek için Si_3N_4 , Al_2O_3 , AlN ve SiO_2 dörmlü 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.

Bu çalışmada florür katkılı kompozisyonlar oksit katkılı olanlarla karşılaştırıldığında MF1 kompozisyonunda 1450°C 'de 90dk sinterlemede ulaşılması başarılan $3,093 \text{ g cm}^{-3}$ (>93 T.Y.) yoğunluk değerine oksitli eş değeri M1 kompozisyonunda ancak 1550°C 'de ulaşılabilmiş, sinterleme sıcaklığı $\approx 100^\circ\text{C}$ aşağı çekilebilmiştir. 1550°C yoğunluk 3.169 g cm^{-3} (MF3 için) değerlerine ulaşmıştır. Benzer yoğunluklara eş değer oksit kompozisyonuyla ancak daha uzun sürelerde ulaşılabilmiştir (MF3 için M3 için $3,167 \text{ g cm}^{-3}$). MF3 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 MF3 kompozisyonunda ise sinterleme sıcaklığı yaklaşık olarak 150°C aşağı çekilmesi başarılmıştır. Buda florür katkı sistemiyle sinterleme süresinin kısaltmayı başarabildiğinin göstermiştir. Yoğunluklar sinterleme süresiyle genel olarak artış göstermiştir. Sinterleme sıcaklığı 1600°C 'ye arttırıldığında yoğunluk değerleri 3.2 g cm^{-3} 'nin üzerine çıkmaya başlamıştır. Buda %98-99 bağıl yoğunluk değerlerine

tekabül etmektedir. %99 ve üzeri yoğunluklar fonksiyonel parça üretimi için kabul edilebilir değerlerdir. Bu sıcaklık için yine en yüksek değerler MgF_2 içeren numunelerde elde edilmiştir (MF1 için 90dk'da $3,207 \text{ g cm}^{-3}$, MF3 için 90dk'da $3,247 \text{ g cm}^{-3}$). Sinterleme sıcaklığı 1650°C 'ye arttırıldığında ise MF1 numunesi için 90dk ve 150dk'da tam yoğunluklar başarılabilmıştır. MF3 için de 120dk'da neredeyse tam yoğunluk elde edilebilmiştir (>99.6). Yapılan SEM çalışmaları elde edilen yoğunluk değerlerini desteklemiştir.

Sinterleme süresinin artmasıyla $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşüm miktarı artmıştır. 1600°C 'nin üzerinde tüm kompozisyonlar için hızlı bir dönüşüm gerçekleşmiş, 1650°C 'de en yüksek MF1 için 150dk'da %55 MF3 için 150dk'da %59 β dönüşümü elde edilmiştir. 1750°C 'de florür katkılı MF1 kompozisyonu için 90dk'da tam dönüşüm gerçekleşirken oksit katkılı M1 kompozisyonu için bu 120dk'da gerçekleşmiştir. Tüm kompozisyonlar 1750°C 120dk'da tam dönüşüm gerçekleşirken genel olarak bakıldığında tüm sıcaklık ve sürelerde florür katkılı numuneler daha önce ve hızlı yoğunlaşmasına ek olarak daha hızlı dönüşüm oranları verdiği, dönüşümü olumlu anlamda desteklemiş ve monolitik bir β -SiAlON üretilmiştir. Daha yüksek oranda florür içeren MF3 kompozisyonunda MF1'ye göre daha büyük taneler görülmektedir. Buda florür katkısının tane boyutuna etkisini ortaya koymuştur.

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. MgF_2 ilave edilerek cam sisteminde yapılan değişikliklerle avantajlar sunduğu belirlenen florür katkısı kırılma tokluğunda da artış sağlamıştır. Elde edilen değerler (M1: $6,55 \text{ MPa m}^{1/2}$ MF1: $6,9 \text{ MPa m}^{1/2}$ M3: $8,2 \text{ MPa m}^{1/2}$, MF3: $8,33 \text{ MPa m}^{1/2}$) literatür çalışmalarıyla uyumlu olup daha da geliştirilmiştir [Jansen, 2001 ($4,5 \text{ MPa m}^{1/2}$); Lin, 2003 ($6 \text{ MPa m}^{1/2}$), Pettersson, 2006 (4 - $5 \text{ MPa m}^{1/2}$)].

Mg-Y-Si-Al-O-N katkı sistemiyle en yüksek sertlik değerleri M1 için 1750°C 'de 21 GPa , M3 için $\approx 22 \text{ GPa}$, 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) (≈ 18 GPa), Pettersson (2006) (15-17 GPa), Ziegler (1987) (18-19 GPa) 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.

8.2. Öneriler

- Bu çalışmada üretilen β -Si₃N₄ ve 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 Al₂O₃'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 -Si₃N₄ ve β -SiAlON seramikleri düşük birim üretim maliyetleriyle öne çıkmaktadır. İçerdiği tane sınırı amorf fazından dolayı 1100°C'nin altındaki uygulamalar için kullanımı önerilebilir.
- Farklı florür kaynaklarının ayrı ayrı veya birlikte kullanılmasıyla (CaF₂ve/veya MgF₂) SiAlON kompozit (α + β) sistemi oluşturma potansiyeli incelenebilir.
- Magnezyum Florür ilavesiyle sinterlenen Silisyum Nitrür ve β -SiAlON numunelerin apatite fazının oluşum imkânı sebebiyle biyoaktivite açısından incelenebilir.

- Üretilen yoğun florür katkılı silisyum nitrür ve SiAlON seramiklerinin kesici takım formunda üretilip performans testleri yapılabilir. Ayrıca çeşitli fonksiyonel parçalar üretilip yine performans testleri yapılabilir.
- 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 dördü 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 refrakter uygulamalarında kullanımı incelenebilir.

KAYNAKLAR

ADAMSON, A.W., GAST, A. P., Physical Chemistry of Surfaces, Wiley-Interscience, New York, p.6, 1997

ANSTIS, G.R., CHANTIKUL, P., LAWN, B.R., A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements, J. American Ceramic Society, Vol.64, No.9, p.533-538, 1981

AVNIR, D., The Fractal Approach to heterogeneous Chemistry, Surfaces, Colloids, Polymers, Edition, John Wiley Ltd, p.131-160, 1989

BENCO, L., HAFNER, J., LENCES, Z., SAJGALIK, P., Density functional study of structures and mechanical properties of Y-doped α -SiAlONs, Journal of the European Ceramic Society 28, p.995–1002, 2008

BILLY, M., BOCH, P., DUMAZEAU, C., GLANDUS, J.C., GOURSAT, P., Preparation and Properties of Silicon Oxynitride–Based Ceramics, Ceram. Int., 7, p.13-18, 1981

BISSON, R. E., ANDERSON, W. J., Tech. Report No. NASA-SP-38, Office of Scientific and Technical Information, 1964

BOCANEGRA-BERNALA, M.H., MATOVICB, B., Dense and near-net-shape fabrication of Si_3N_4 ceramics, Materials Science and Engineering: A, Vol. 500, Issues 1-2, 25, p.130-149, 2009

BOCH, P., GLANDUS, J.C., Elastic properties of silicon oxynitride, J. Mater. Sci. 14, p.379-85, 1979

BOWEN, L.J., WESTON, R.J., CARRUTHERS, T.G., BROOK, R.J., Hot-pressing and an α - β phase transformation in silicon nitride, J. Mater. Sci., 13, p.341–350, 1978

BRAUNIGER, T., KEMPGENS, P., HARIS, R., HOWES, A., LIDDELL, K., THOMPSON, D. P., A combined $^{14}\text{N}/^{27}\text{Al}$ nuclear magnetic resonance and powder X-ray diffraction study of impurity phases in β -sialon ceramics, Solid State Nucl. Magn. Reson. 23, p.62-76, 2008

BROOK, R. S., CARRUTHERS, T. G., BOWEN, L. J., WESTON, R. J., Mass Transport in the Hot-Pressing of Alpha Silicon Nitride, in Nitrogen Ceramics, Riley F. L.(ed), p.383-90, 1977

- 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, p.3804–3808, 2005
- BURDEN, S. J., *Ceramic Cutting Tools*, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 3(7-8), p.35-36, 1982
- BYONG-TAEK, L., HAI-DOO, K., Effect of sintering additives on nitridation behaviour, *Materials Science and Engineering A*, 364 p.126-131, 2004.
- CAO, G. Z., METSELAAR, R., ZIEGLER, G., Microstructure and properties of mixed α - β sialons. In 4th international Symposium on Ceramic Materials and Componentes for Engines, ed.E. Carlsson, T, Johansson and L, Kahlman. Elsevier Applied Science Publishers, London, p.188, 1992
- CAO, G., Ph. D. Thesis, Technical University of Eindhoven, The Netherlands, 1991a
- CAO, G. Z., METSELAAR, R., α -Sialon Ceramics: A Review *Chem. Mater.*, 3, p.242-252, 1991b
- CHATFIELD, C., EKSTROM, T., MIKUS, M., Microstructural investigation of alpha-beta yttrium sialon materials *Journal Of Materials Science* 21, p.2297-2307, 1986
- CHAWLA, K., *Ceramic Matrix Composites*, 21-26p, Chapman and Hall, London, 1993
- CHOCKALINGAM, S., EARL, D.A., VASANTHA, R. W., Phase Transformation and Densification Behavior of Microwave-Sintered Si_3N_4 - Y_2O_3 - MgO - ZrO_2 System, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 6 [1], p.102–110, 2009
- COE, R. F., LUMBY, R. J., PAWSON, M. F., in; *Special Ceramics 5: Popper, P., (Ed.)*. Stoke-on-Trent: Br. Ceramic Research Association, p.361–376, 1972a.
- COE, R. F., LUMBY, R. J., PAWSON, M. F., in; *Some applications of hot-pressed silicon nitride*, *Special Ceramics 5* British Ceramic Research Association, p.377–84, 1972b
- COLLINS, J. F., GERBY, R. W., *New Refractory Uses for Silicon Nitride Reported*, *J. Metals*, 7, p.612-615, 1955
- ÇALIŞKAN, F., TATLI, Z., HAMPSHIRE, S., SÖNMEZ, H., DEMİR, V., *Fabrication of silicon nitride with MgO/MgF_2 using pressureless sintering*”, The 11th Conference of the European Ceramic Society, B-O-58, Krakow, Poland, June 21-25, 2009a,

ÇALIŞKAN, F., TATLI, Z., HAMPSHIRE, S., Effect of Floride as Sintering Additive for Silicon Nitride Based Ceramics, 6th International Conference on Nitrides and Related Materials (ISNT 2009), Karlsruhe, GERMANY, March 15-18, 2009b

ÇALIŞKAN, F., Çanakkale Kaolen Kil Mineralinin Teknoloji Seramiğine Dönüşüm Potansiyelinin İncelenmesi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2005

DAS, G., MENDIRATTA, M.G., CORNISH, G.R., Microstructures and sub-critical crack growth in oxidized hot-pressed Si_3N_4 . Journal of Material Science, 17, p.2486–2494, 1982

DEELEY, G.G., HERBERT, J.M., MOORE, N.C, Dense Silicon Nitride, Powder Metallurgy, Vol 8, p.145–151, 1961

DEMİR, A., Silicon Carbide Fibre Reinforced β -SiAlON Ceramics, Ph.D. Thesis, University of Newcastle, U.K., 1998.

DEMİR, V., THOMPSON D., P., Pressureless sintering of Si_3N_4 ceramics with oxide additives in different packing powder, Journal of Materials Science, 40, p.1763–1765, 2005

DOĞAN, Ş., Seramik Teknolojisi, Birsen Yayınları, s.7-24, 29-44, 2000

DRESSIER, W., RIEDEL, R., Progress in Silicon-Based Non-Oxide Structural Ceramics, Intl. J. Refractory Met. Hard Mater., 15, p.13-47, 1997

DREW, P., LEWIS, M. H., The microstructure of silicon nitride ceramics during hot-pressing transformations, J. Mater. Sci., 9(2): 261-269, 1974

DREW, R.A.L., HAMPSHIRE, S., JACK, K.H., Nitrogen Glasses, Proceedings of the British Ceramics Society , Special Ceramics”, 31: p.119-132, 1981

EKSTRÖM, T., INGELSTRÖM, I., Characterization and properties of sialon ceramics. In proc. of the Inter. Conf. Non-Oxide Technical and Engineering Ceram, ed. by S. Hampshire. Elsevier Applied Sciece Publishers. London, p.231, 1986

EKSTROM, T., NYGREN, M., SiAlON ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 75(2), p.256 – 276, 1992

EKSTRÖM, T., SiAlON ceramics sintered with yttria and rare earth oxides. In materials research Society Symposium proceedings, ed. I-W. Chen P.F.Becher, M. Mitomo, G. Petzow and T.S.Yen. MRS, Pittsburgh, p.121, 1993

EVANS, A.G., CHARLES, E.A., Fracture Toughness Determinations by Indentation, J.Am.Ceram.Soc. 59, p.371, 1976

EVANS, J.R.G., MOULSON, A. J., On the use of powder beds in the nitridation and subsequent densification of RBSN, *Journal of Materials Science Letters*, 2, p.236-238, 1983

FALK, L.K.L., Imaging and microstructural analysis of liquid phase sintered silicon-based ceramic microstructures, *J Mater Sci* 39, p. 6655–6673, 2004

FALK, L.K.L., Microstructural development during liquid phase sintering of silicon carbide ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 17, p. 983–994, 1997

FORGENG, W.D., B.F. DECKER, Nitrides of Silicon, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 212, p.343-348, 1958

GAUCKLER, L.J., LUKAS, H.L., PETZOW, G., Contribution to the Phase Diagram $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.58, p.346–347, 1975

GAZZA, G.E., Hot Pressed Si_3N_4 , *Journal of the American Ceramics Society*, 56: p.662, 1973

GEÇKİNLİ, E., İleri Teknoloji Malzemeleri, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi Teknik Üniversite Matbaası, İstanbul, 1-9, s.121-126, 1992

GENSON, A., HAMPSHIRE, S., “Effect of Nitrogen and fluorine on Properties and Crystallisation of Ca-Si-Al-O-N-F Glasses” titled project founded by Science Foundation Ireland, University of Limerick, 2005

GENSON, A., HANIFI, A.R., POMEROY, M.J., HAMPSHIRE, S., Effect of fluorine and nitrogen anions on properties of Ca-Si-Al-O-N-F glasses. *Materials Science Forum*, 554: p.31–35, 2007

GIACHELLO, A., MARTINENGO, P.C., TOMMASINI, G., POPPER, P., Sintering and properties of silicon nitride containing Y_2O_3 and MgO ” *Ceram. Bull.* 59, p. 1212–1215, 1980

GIACHELLO, A., ve ark., Sintering of silicon nitride in a powder bed, *Journal of Materials Science* 14, p.2825-2830, 1979

GHOSH, G., VAYNMAN, S., FINE, M.E., Microstructure and ambient properties of a sialon composite prepared by hot pressing and reactive sintering of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ coated with Al_2O_3 , *J Mater Res* 14, p. 881–890, 1999

GRENE, K., POMEROY, M.J., HAMPSHIRE, S., HILL, R., Effect of composition on the properties of glasses in the $\text{K}_2\text{O-BaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MgF}_2$ system, *Journal of Non-Crystalline Solids* 325, p.193–205, 2003

GROZA, J.R., ZAVALIANGOS, A., Sintering activation by external electrical field. *Materials Science and Engineering A*, 287: p.171–177, 2000

GUGEL, E., PETZENHAUSER, I., FICKEL, A., X-Ray Investigation on the System $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ (On the Question of a "Second" Phase in the System Al-Si-O-N), Powder Metallurgy International Vol. 7, No. 2, 1975

HAMPSHIRE, S., Silicon Nitride Ceramics, Materials Science Forum Vol. 606, p.27–41, 2009

HAMPSHIRE, S., Oxynitride Glasses, Journal of the European Ceramic Society 28, p.75–1483, 2008

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., Nitride Ceramics, Materials Science and Technology; A Comprehensive Treatment, Edited by M. Swain, 11: p.121–171, 2006

HAMPSHIRE, S., Oxynitride glasses, their properties and crystallization – A review. Journal of Non-Crystalline Solids, 316: p.64–73, 2003

HAMPSHIRE, S., JACK, K.H., Nitrogen glasses : in special ceramics 7, Proc. Br. Ceram. Soc. 31, p. 37–49, 1981a

HAMPSHIRE, S., JACK, K., H., The Kinetics of Densification and Phase Transformation of Nitrogen Ceramics, Proc. Br. Ceram. Soc., 1981b

HAMPSHIRE, S., PARK, H. K., THOMPSON, D. P., JACK, K. H., α -SiAlON ceramics. Nature, 274, p.880, 1978

HANIFI, A. R., GENSON, A., POMEROY, M. J., HAMPSHIRE, S., An Introduction to the Glass Formation and Properties of Ca-Si-Al-O-N-F Glasses, Materials Science Forum, Vol. 554, p. 17–23, 2007

HARDIE, D., JACK, K.H., Crystal Structures of Silicon Nitride, Nature, 180, p.332–333, 1957

HARIS, R.K., LEACH, M.J., THOMPSON, D.P., Nitrogen-15 and oxygen-17 NMR spectroscopy of silicates and nitrogen ceramics, Chem. Mater. 4, p.260–267, 1992

HATTORI, Y., TAJIMA, Y., YABUTA, K., MATSUO, Y. & KAWAMURA, M. & WATANABE, T., In Ceramic Materials and Components for Engines, eds W. Bunk & H.Hausner. German Ceramic Society, p.165–172, 1986

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, 34:F p.1767–1774, 1999

HOFFMANN, M. J., PETZOW, G., Tailored microstructures of silicon nitride, Ceramics Pure & Appl. Chem., Vol. 66, No. 9, p.1807–1814, 1994

- HOON, S. L., RIXECKER, G., ALDINGER, F., CHOI, S.C., AUH, K.H., Effects of powder bed conditions on liquid phase sintering of Si_3N_4 , *J. Mater. Res.* 17, p.465–472, 2002
- IDRESTEDT I., BROSSET C., Structure of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, *Acta Chem. Scand.* 18 Vol p.1879–1886, 1964
- IZHEVSKIY, V.A. GENOVA, L.A. BRESSIANI, J.C., ALDINGER, F., Progress in SiAlON ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 20, p.2275-2295, 2000
- IZUMI, F., MITOMO, M., SUZUKI, J., Structure refinement of yttrium α -sialon from X-ray powder profile data, *J. Mater. Sci. Lett.* 1, p. 533, 1982
- JACK, K.H., *Sialons: A Study in Materials Development, Non-Oxide Technical and Engineering Ceramics*, Edited by Stuart Hampshire, London and New York, p.1–30, 1986
- JACK, K.H. in: F.L. Riley (ed.), *Progress in Nitrogen Ceramics*, Martinus Nijhoff Publishers, Boston, p.45–60, 1983
- JACK, K. H., Review: Sialons and Related Nitrogen Ceramics,. *Journal of Materials Science*, 11, p.1135, 1976
- JACK, K.H., WILSON, W.I., Ceramics based on the Si-Al-O-N and related systems, *Nature (London), Phys. Sci.* 238(80), p.28–29, 1972
- JAMA, S.A.B., THOMPSON, D. P. & JACK, K. H., The Lithia-Silicon Nitride-Alumina System, *Special Ceramics Volume 6*, (ed. Popper, P.), British Cer. Res. Ass. Stoke-on-Trent, p. 299, 1975.
- JENNINGS, H. M., RICHMAN, M. H., Structure, formation mechanisms and kinetics of reactionbonded silicon nitride. *J. Mater. Sci.* 11, p.2087–2098, 1976
- KAYALI, S., ENSARİ, C., DİKEÇ, F., *Mekanik Malzemelerin Mekanik Deneyleleri*, İTÜ Kimya Met. Fak. Ofset Atölyesi, 1996
- KIM, J., ROSENFLANZ, A., CHEN, I-WEI, Microstructure control of In- Situ toughened α -SiAlON ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, p.1819, 2000
- KINGERY, W. D., *Introduction to Ceramics*, John Wiley, New York, p.288-386, 1960
- KINGERY, W.D., Densification during sintering in the presence of a liquid phase, *J. Appl. Phys.*, 30: p.301-306, 1959
- KUANG, S., HOFFMANN, M. J., LUKAS, H. L., PETZOW, G., Experimental Study and Thermodynamic Calculations of the $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System, *Key Engineering Materials Vols. 89–91*, p.399–404, 1994

- JANSEN, K., HINTZEN, H.T., METSELAAR, R., The Influence of green processing on the sintering and mechanical properties β -SiAlON, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, p.2153–2160, 2001
- KURAMA, S., α -SiAlON faz bölgesinin tespiti ve mikroyapısının karakterizasyonu, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, 2003
- LANGE, F. F., Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability, *Journal of American Ceramic Society*, 72 (1), p.3-15, 1989
- LANGE, F.F., Eutectic Studies in the System Si_3N_4 - $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ - Mg_2SiO_4 , *J. Am. Ceram. Soc.*, 63 [3– 4], p.231, 1980
- LANGE, F. F., Phase relations in the system Si_3N_4 - SiO_2 - MgO and their interrelation with strength and oxidation, *J. Am. Ceram. Soc.*, 61 (1-2), p.53-56, 1978
- LARKER, H. T., Progress in Nitrogen Ceramics, in F.L. Riley (ed.), Martinus Nijhoff Publishers, Boston, p.717-724, 1983.
- LARKER, H. in High-Pressure Science and Technology, vol. 2, Plenum Publishing Corporation, edited by Timmerhaus, K. D. ve Barber, M. S., p.651–655, 1979
- LEE, S. H., RIXECKER, G., ALDINGER, F., CHOI, S. C., Effects of powder bed conditions on the liquid-phase sintering of Si_3N_4 , *Journal of Materials Research*, Volume 17, Issue 2, February, p.465-472, 2002
- LEE, J.G., CUTLER, I. B., Sinterable SiAlON powder by reaction of clay with carbon and nitrogen, *Ceram. Bull.*, 58, p.869, 1979
- LEHNER, W., KLEEBE, H. J., ZIEGLER, G., Variation of sintering parameters at an early stage of densification affecting β - Si_3N_4 -microstructure, *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 26, Issues 1-2, p.201-208, 2006
- LENG-WARD, G., WILD, S., Diffraction studies of β -magnesium sialon, *Journal of materials science*, 19, p.1726-1736, 1984
- LEWIN, E.M., ROBBINS, C.R., MCMURDIES, H.F., Phase Diagrams for Ceramists, *Am. Ceram. Soc.*, Vol. 5, New York, 1964
- LEWIS, M. H., HEATH, G. R., WINDER, S. M., LUMBY, R. J., in, Non-oxide Technical and Engineering Ceramics, ed. by Hampshire (Elsevier) p.175-190, 1986
- LEWIS, M. H., POWELL, B. D., DREW, P., LUMBY, R. J., NORTH, B., TAYLOR, A., The Formation of Single-Phase Si-Al-O-N. *Ceramics: Journal of Materials Science*, vol. 12, issue 1, p.61–74, 1977
- LIDDELL, K, X-ray Analysis of Nitrogen Ceramic Phases, MSc thesis, University of Newcastle Upon Tyne, UK, 1979

- LIN, M.T., JIANG, D.Y., LI, L., LU, Z.L., LAI, T.R., SHI, J.L., The effect of creep deformation of a β sialon on Vickers hardness, fracture toughness and Weibull modulus, *Materials Science and Engineering*, A351, p.9-14, 2003
- LING, G., YANG, H., Pressureless sintering of silicon nitride with Magnesia and Yttria, *Mater. Chem. and Phy.*, 90, p.31-34, 2005
- LIU, X., SUN, J., ZHANG, X.W., PU, J.J., GE, X.P., Q.M & HUANG, L. P., Fabrication of β -Sialon Powder From Kaolin, *Materials Research Bulletin*, 1948, p. 38, 2003
- LIU, X. J., HUANG, Z. Y., GE, Q. M., SUN, X. W., HUANG, L. P., Microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics prepared by pressureless sintering with MgO–Al₂O₃–SiO₂ as sintering additive, *Journal of the European Ceramic Society* 25, p.3353–3359, 2005
- LUMBY, R.J., COE, R.F., The influence of some process variables on the mechanical properties of hot-pressed silicon nitride, *Proceeding British Ceramic Society*, 15, p.91-101, 1970
- MANDAL, H. New Developments in α -SiAlON Ceramics, *Journal of European Ceramic Society*, 19, p.2349–2357, 1999
- MANDAL, H., THOMPSON, D.P., EKSTRÖM, T., Reversible $\alpha \leftrightarrow \beta$ -SiAlON transformation in heat treated sialon ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 12, p.421–429, 1993
- MAEDA, T., MATSUYA, S., OHTA, M., Effects of CaF₂ addition on the structure of CaO-Al₂O₃-SiO₂ glasses, *Dental Materials Journal*, 17(2): p.104-114, 1998
- MAMEDOV, V., Spark Plasma Sintering as advanced PM sintering method. *Powder Metallurgy*, 45-4: p.322-328, 2002
- MATSUOKA, H., KAWAMURA, H. & TOEDA, S., Development of ceramic pre-combustion chamber for the automotive diesel engine, *SAE Paper* 840426, 1984
- MESSIER, D. R. RILEY F. L., BROOK, R. J., The Silicon Nitride Phase Transformation, *J. Mater. Sci.*, 13, p.1199, 1978
- MESSIER, D.R., CROFT, W.J., in *Preparation and Characterization of Materials* (eds J. M. Honig and C.N.R Rao), New York, 1981
- NEGITA, K., Effective sintering aids for Si₃N₄ ceramics, *J. Mater. Sci. Lett.* 4, p. 755–758, 1985
- NEUMANN, A., RAGOß, C., MAIER, H.R., Biocompatibility features of silicon nitride ceramics and possible application for osteosynthesis Systems, 6th Interdisciplinary Essen-Symposium of the Working Group On “Biomaterials and Tissue Compatibility” Essen, Germany, October 8th – 10th, 2003

NYA, C.C., HENDRY, A., Hardness, indentation fracture toughness and compositional formula of X- phase SiAlON, *J. Mater. Sci.*, 29, p.527, 1994

OKAMOTO, Y., HIROSAKI, N., AKIMUNE, Y., MITOMO, M., Influence of α to β phase transformation on grain growth rate of silicon nitride, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 105, p. 476–478, 1997

OMORI, M., Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering A*, 287: p.183–188, 2000.

OYAMA, Y., Solid solution in the ternary system $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3$, *Jpn. J. App. Phys.*, 10, p1687, 1971

PRAJAPATI, P., L., Conservation of Documents-Problems and Solutions, Published by Mittal Publication, India, 2005

PETTERSSON, P., SHEN, Z., JOHNSON, M., NYGREN, M., Thermal shock properties of β -sialon ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 22, p.1357–1365, 2002

PETZOW, G., HERRMANN, M., Structure and Bonding, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 102, p.51, 2002

PETZOW, G., SERSALE, R., Characterization of Si_3N_4 Powders, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 59, No. 12, p.1673—1680, 1987

POMEROY, M., HAMPSHIRE, S., Oxidation Processes in Silicon Nitride based Ceramics, *Materials Science and Engineering*, A109, p.389-394, 1989

POMEROY, M. J., NESTOR, E., RAMESH, R., HAMPSHIRE, S., Properties and crystallisation of rare earth SiAlON glasses containing mixed trivalent modifiers. *J. Am. Ceram. Soc.*, 88(4), p.875–881, 2005

POMEROY, M. J., MULCAHY, C., HAMPSHIRE, S., Independent effects of nitrogen substitution for oxygen and magnesium substitution by yttrium on the properties of Mg–Y–Si–Al–O–N glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 86(3), p.458–464, 2003

POPPER, P., Sintering of Silicon Nitride, *Progress in Nitrogen Ceramics*, Riley F.L. (ed), 1983

POWELL, B. D., DREW, P., The Identification of a Grain Boundary Phase in Hot-Pressed Silicon Nitride by Auger Electron Spectroscopy, *J. Mater. Sci. J. Mater. Sci.*, 9, p.1867–70, 1974

PULLUM, O.J., LEWIS, M.H., The effect of process atmosphere on the intergranular phase in silicon nitride ceramics. *Journal of the European Ceramics Society*, 16: p.1271–1275, 1996

QIU, Y., TATAMI, J., KOMEYA, K., WATARI, K., MEGURO, T., Formation Process and α - β transformation of SiAlON prepared Mineral, Journal of the Cer. Soc. Japan, supplement 112, PacRim 5 Special Issue 112[5] p.1148-1152, 2004

RABINOVITCH, E.M., On the structural role of fluorine in silicate glasses. Physics and Chemistry of Glasses, 26(5), p.157-165, 1983

REDINGTON, M., Ph. D. Thesis, University of Limerick, Limerick, 1989

REDINGTON, M., O'REILLY, K., HAMPSHIRE, S., On the relationships between composition and cell dimension in α -sialons, J. Mater. Sci. Lett. 10, p.1228, 1991

RILEY, F. L., Silicon Nitride and Related Materials J. Am. Ceram. Soc., 83 [2] p.245-65, 2000

ROBERT, W. C., Materials Science and Technology: Structure and Properties of Ceramics, Volume III, Cahn, R. W., Haasen, P., Kramer, E. J. (ed), published by VCH, Michigan University, 1999

ROSENFLANZ, A., CHEN, I-WEI, Phase relations and stability of α - SiAlON. J. Am. Ceram. Soc., 82, p.1025, 1999a

ROSENFLANZ, A., Silicon nitride and sialon ceramics, Current Opinion in Solid State Materials Science, 4, p.453-459, 1999b

SCHUMB, LEFEVER, The Ammonolysis of Hexachlorodisiloxane, J. Am. Chem. Soc. 76 Vol, p.5882-84, 1954

SCHWARZ, M., ZERR, A., KROKE, E., MIEHE, G., CHEN, I-WEI, HECK, M., THYBUSCH, B., POE, B.T., RIEDEL, R., Spinel sialons, Angew. Chem. Int. Ed., 41, p.789, 2002

SEEBER, A. J. CHENG, Y. B., Thermal stability of mixed-cation α -sialon ceramics Materials Science and Engineering A, Volume 339, Issues 1-2, p.115-123, 2003

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

SHAW, N.J., Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of the models. I. Densification, Powder Metall. Int. 21, p.16-21, 1989

SHEN, Z., PENG, H., PETERSON, P., NYGREN, M., Self-reinforced α - SiAlON ceramics with improved damage tolerance developed by a new processing strategy. J. Am. Ceram. Soc., 85, p.2876, 2002

SHIMADA, S., TANAKA, M., KIYONO, H., MACKENZIE, J. D., Microstructure and properties of various fluorine-containing SiAlON ceramics synthesized by HIPing, Journal of the European Ceramic Society 21, p.2811-2819, 2001

SLASOR, S., THOMPSON, D. P., Preparation and Characterization of Yttrium α' -sialons, in *Non-Oxide Technical and Engineering. Ceramics*. Ed. Hampshire, p.223–30, 1986

SMRCOK, L., SALAMON, D., SCHOLTZOVA, E., RICHARDSON, J.W., Time-of-flight Rietveld neutron structure refinement and quantum chemistry study of Y- α -sialon, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26, p.3925–3931, 2006

SORRELL, C.C., MCCARTNEY, E.R., *Engineering Nitrogen Ceramics: Silicon Nitride, β -SiAlON and Cubic Boron Nitride*, Materials Forum, p.148–161, 1986

SPACIE, C. J., JAMEEL, N. S., THOMPSON, D. P., “The Fabrication of two phase β -SiAlON-YAG Ceramics” *Proc. of International Symposium on Ceramic Components for Engine*, Japan, 1983

STANTON, K., *The Effect of Flourine on Microstructural Development in Apatite-Mullite Glass-Ceramics*, PhD thesis – University of Limerick: Limerick, 2000

SUGANUMA, M., KITAGAWA, Y., Pulsed Electric Current sintering of Silicon Nitride *Journal of the American Ceramics Society*, 86: p.387-394, 2003

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

TATLI, Z., THOMPSON, D.P., Low temperature densification of silicon nitride materials *Journal of the European Ceramic Society* Vol. 27, Issues 2–3, p.791–795, 2007a

TATLI, Z., THOMPSON, D.P., The use of MgO-coated SiC powders as Low Temperature Densification Materials, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, p.1313–1317, 2007b

TATLI, Z., *Silicon Nitride and Silicon Carbide Fabrication Using Coated Powders*, Ph.D. Thesis, University of Newcastle, U.K., 2002

TERWILLIGER, G. R., LANGE, F. F., Pressureless sintering of silicon nitride, *J. Mater. Sci.* 10 (7), p.1169–1174, 1975

THOMPSON, D.P., KORGUL, P., HENDRY, A., The structural characterization of SiAlON polytypoids, in *Progress in nitrogen ceramics*, ed. F. Riley, Martinus Nijhof Publ., Boston, p.61, 1983

THOMPSON, D. P., The crystal chemistry of nitrogen ceramics. *Mater. Sci. Forum*, 47, p.21–42, 1989

THOMAS, M., Trimethylsilylation analysis of the silicate structure of fluoro-alumino-silicate glasses and the structural role of flourine. *Journal of materials Science*, 34:F p.1767–1774, 1999

TOKITA, M., Trends in advanced SPS systems and technology, J. powder technology, Japan, vol. 30, no. 11, p.790–804, 1993

TRIGG, M.B., JACK, K.H., Solubility of aluminium in silicon oxynitride. J. Mater. Sci. Lett, 6, p.481, 1988

TSUKAWAKI, Y., SHIMONO, K. & SHIGETU, M., OGAWA, Y., OGSAWARA, T., Development of all ceramic swirl chamber of indirect diesel engines, Materials Engineering, SAE Paper 861408, 1986

TURKDOGAN, E.T., BILLS, P.M., TIPPETT, V.A., Silicon nitrides: some physico-chemical properties, J.Appl. Chem. 8, p.296–302, 1958

VASSILIOU, B., WILDE, F.G., Hexagonal Form of Silicon Nitride. Nature, 179(4556): p. 435–436, 1957

VLEUGELS, J., BIEST, O., Development, characterization and oxidation behavior of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ ceramics, J. Eur. Ceram. Soc.13, 529–544, 1994

VICSEK, T., Fractal Growth phenomena, 2nd edition, Published by World Scientific, Singapore, 1992

WALLS, P.A., THOMPSON, D.P., Reaction Mechanisms in the Formation of Calcium and Yttria $\alpha - \beta$ Sialon Composites, British Ceram. Proceedings, Special Ceramics 8, The Institute of Ceramic Shelton House, 1985

WANG, P. L., LI, Y. W., SUN, W. Y., YAN, D. S., Effect of dual elements (Ca, Mg) and (Ca, La) on cell dimensions of multication α -sialons. J. Eur. Ceram. Soc., 20, p.1333–1337, 2000a

WANG, P. L., LI, Y. W., YAN, D. S., Effect of amount and atomic ratio of dual modifiers Ca and Mg on phase formation and mechanical properties of Ca, Mg-Sialons, J. Mater. Sci., 35, p.1585 – 1588, 2000b

WANG, P. L., ZHANG, C., SUN, W. Y., YAN, D. S., Formation behavior of multication α -sialons containing calcium and magnesium, Materials Letters, Vol. 38, Issue 3, p.178–185, 1999

WANG, C., M., PhD Thesis School of Materials, University of Leeds, Leeds, UK 1993

WEISS, J., KAYSER, W.A., Liquid Phase Sintering, Progress in Nitrogen Ceramics, Riley F.L. (ed), 1983

WILD, S., GRIEVESON, P., JACK, K. H., in "Special Ceramics 5", edited by P. Popper (The British Ceram. Res. Ass., Stoke-on-Trent, p.385–395, 1972a

WILD, S., GRIEVESON, P., JACK, K., H., in: Special Ceramics 5: Popper, P. (Ed.) Stoke-on-Trent: br. Ceram. Res. Assoc. p.271–287, 1972b

WINN, E. J., CLEGG, W.J., Densification of Silicon Carbide Sintered with Yttria and Alumina Additives, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [12], p.3466–3470, 1999

WISNUDEL, M., TIEN, T.Y., Solid-Liquid Reactions in the System Si_3N_4 - β -SiAlON- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, *J. Am. Ceram. Soc.* 77(10) p.2653–56, 1994

WOOD, D., HILL, R., Glass ceramic approach to controlling the properties of a glass-ionomer bone cement. *Biomaterials*, 12: p.164–170, 1991

WÖTTING, G., ZIEGLER, G., Gas Pressure Sintering of Silicon Nitride Part I. *Ceramic Forum International*, 65-10: p.365-368, 1988a

WÖTTING, G., ZIEGLER, G., Gas Pressure Sintering of Silicon Nitride Part II. *Ceramic Forum International*, 65-11/12: p.471-475, 1988b

WÖTTING, G., HAUSNER, in: F.L. Riley (ed.), “Progress in Nitrogen Ceramics” Martinus Nijhoff Publishers, Boston, p.211-218, 1983

XIONG, Y., FU, Z.Y., WANG, H., WANG, Y.C., ZHANG, J.Y., ZHANG, Q.J., Microstructure and properties of translucent Mg-sialon ceramics prepared by spark plasma sintering, *Materials Science and Engineering A* 488, p.475–481, 2008

YAN, D. S., Enhancing materials design capability through understanding multicomponent phase relationships, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 70, No. 2, p.509–515, 1998

YU, J., JUNICHI, Q., Formation Process and α - β Transformation of SiAlON prepared from Mineral, *J. Ceram. Soc. Japan*, Supplement 112, special Issue 112[5] 1148–1152, 2004

YU, L., XIAO, H., CHENG, Y., Influence of magnesia on the structure and properties of MgO- Al_2O_3 - SiO_2 -F glass-ceramics, *Ceram. Inter.*, 34, p.63–68, 2008

ZACHARIASEN, W.H., The Atomic Arrangement in Glass, *J. Am. Ceram. Soc.*, p.3841–3851, 1932

ZHANG, D., FU, Z., YUAN, R., GUO, J., Spark Plasma Sintering: A promising new technique and its mechanism. *Multiphased ceramic materials: Processing and Potential*, 66: p.65–75, 2004

ZHANG, J., ZAVAIANGOS, A., GROZA, J. R., Field Activated Sintering Techniques: A comparison and contrast. *PM Sci. and Tech. Briefs*, 5–4: p.5–8, 2003

ZHANG, C., KOMEYA, K., TATAMI, J., MEGURO, T., CHENG, Y., Synthesis of Mg- α SiAlON powders from talc and halloysite clay minerals, *Journal of the European Ceramic Society* 20, p.1809-1814, 2000

ZHANG, Y., CHENG, Y.B., LATHABAI, S., Influence of microstructure on the erosive wear behaviour of Ca α -sialon materials, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, p.2435–45, 2001

ZHU, X., ZHOU, Y., HIRAO, K., Effects of processing method and additive composition on microstructure and thermal conductivity of Si₃N₄ ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 26, p.711–718, 2006

ZIEGLER, A., KISIELOWSKI, C., RITCHIE, R.O., Imaging of the crystal structure of silicon nitride at 0.8Å resolution, Acta Materialia, 50, p.565–574, 2002

ZIEGLER, G., HEINRICH, J., WÖTTING, G., Review relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride, J. of Mater. Sci., Vol. 22, p.3041–3086, 1987

http://www.mta.gov.tr/v1.0/daire_baskanliklari/mat/index.php?id=min-pet Ocak 2008

http://www.biomaterials.itu.edu.tr/termal_analiz_cihaz.html = Ocak 2008

<http://www.astm.org/Standards/C373.htm> Aralık 2007

<http://www.dl.getdropbox.com/u/794140/Malzeme%20201/Seramikler.ppt> Mart 2008

<http://www.syalons.com/> Mart 2008

<http://www.shinagawa.co.jp/English/Products/index5.html> Aralık 2007

<http://www.hitachimetals.com/product/ceramics> Mayıs 2007

http://www.en.wikipedia.org/wiki/Boron_nitride Eylül 2007

<http://www.tr.wikipedia.org/wiki/Magnezyum> Kasım 2008

http://www.crcr.polymtl.ca/fact/documentation/FToxid/FToxid_Figs.htm Mart 2009

<http://www.ube.com/content.php?pageid=134> Aralık 2006

<http://www.www accuratus.com/alumox.html> Nisan 2009

<http://www.mechanicaldesign101.com/page/3/> Ocak 2010

<http://www.tr.wikipedia.org/wiki/Zirkonya> Ocak 2010

<http://www.lionminister.comoj.com/malzeme/Polimer-Yapilar.pdf> Aralık 2009

EKLER

EK A

Bölüm 6'daki yoğunluk hesaplamaları yapılırken dikkat edilmesi gereken bir noktada $\approx\%1$ oranında Si_3N_4 'ünde cam sistemine girdiğidir. $\%4 \text{SiO}_2$ ile birlikte $\%1 \text{Si}_3\text{N}_4$ toplamda $\%5$ 'lik bir miktar sabit kabul edilebilir.

$\%3 \text{MgO} + \%2 \text{Al}_2\text{O}_3 + \%4 \text{SiO}_2 + \approx\%1 \text{Si}_3\text{N}_4 \Rightarrow \sim\%10$ amorf faz

$\%6 \text{MgO} + \%3 \text{Al}_2\text{O}_3 + \%4 \text{SiO}_2 + \approx\%1 \text{Si}_3\text{N}_4 \Rightarrow \sim\%14$ amorf faz

$\%8 \text{MgO} + \%4 \text{Al}_2\text{O}_3 + \%4 \text{SiO}_2 + \approx\%1 \text{Si}_3\text{N}_4 \Rightarrow \sim\%17$ amorf faz

$\approx\%8$ amorf faz içeren Si_3N_4 ($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ katkı sisteminde) $\Rightarrow \sim 3,17\text{-}3,18 \text{g cm}^{-3}$

$\approx\%10$ amorf faz içeren Si_3N_4 ($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ katkı sisteminde) $\Rightarrow \sim 3,16\text{-}3,17 \text{g cm}^{-3}$

$\approx\%14$ amorf faz içeren Si_3N_4 ($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ katkı sisteminde) $\Rightarrow \sim 3,15 \text{g cm}^{-3}$

$\approx\%20$ amorf faz içeren Si_3N_4 ($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ katkı sisteminde) $\Rightarrow \sim 3,13 \text{g cm}^{-3}$

Bölüm 7'deki yoğunluk hesapları ise aşağıdaki şekilde yapılmıştır.

$\beta\text{-SiAlON (z=1)} + \%7 \text{Y}_2\text{O}_3 + \%1,5 \text{MgO} + \%4 \text{SiO}_2 + \approx\%1 \text{Si}_3\text{N}_4 \Rightarrow \sim\%13,5$
amorf faz

$\beta\text{-SiAlON (z=1)} + \%7 \text{Y}_2\text{O}_3 + \%3 \text{MgO} + \%4 \text{SiO}_2 + \approx\%1 \text{Si}_3\text{N}_4 \Rightarrow \sim\%15$ amorf faz

$\beta\text{-SiAlON (z=1)} + \%5 \text{Y}_2\text{O}_3 + \%5 \text{MgO} \Rightarrow \sim\%15$ amorf faz $3,28 \text{g cm}^{-3}$

$\beta\text{-SiAlON (z=1)} + \%7 \text{Y}_2\text{O}_3 + \%1,5 \text{MgO} \Rightarrow \sim\%13,5$ amorf faz $3,29 \text{g cm}^{-3}$ (Zhu, 2006)

ÖZGEÇMİŞ

Fatih Çalışkan, 1981 yılında Adana'nın Karaisalı ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini burada tamamladı. 2000 yılında Sakarya Üniversitesi Metal İşleri öğretmenliği Bölümünü kazandı ve 2004 Haziran'da dereceyle mezun oldu. 2004 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladı ve 2005 yılında birinci olarak bitirdi. 2006 yılında aynı bölümde doktora eğitimine girdi. 2005 yılında Almanya'da HWK kuruluşunda Kaynak Teknolojisi üzerine 3 ay eğitim gördü. 2005–2006 yıllarında 304M312 kodlu TÜBİTAK projesinde çalıştı. 2006 Aralıkta Sakarya Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. 2008 ve 2009 yıllarında İrlanda'nın Limerick Üniversitesi, Material Science and Surface Institute bölümünde Silisyum nitrür ve SiAlON seramikleri üzerine 2 ay ders verdi. Aynı zamanda 2009 yılından beri 108M461 kodlu TÜBİTAK projesinde de çalışmaktadır. Halen SiAlON ve Si₃N₄ konularında çalışmalarını sürdürmektedir.