

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SİLİSYUM NİTRÜR TOZUNUN Al_2O_3, MgO, MgF_2
SİNERLEME İLAVELERİ KULLANILARAK
SİNERLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet AKBULUT

Enstitü Anabilim Dalı : METAL EĞİTİMİ

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Zafer TATLI

Şubat 2009

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

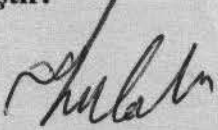
**SİLİSYUM NİTRÜR TOZUNUN Al_2O_3 , MgO, MgF_2
SİNERLEME İLAVELERİ KULLANILARAK
SİNERLENMESİ**

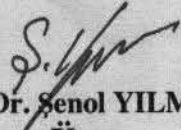
YÜKSEK LİSANS TEZİ

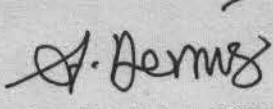
Ahmet AKBULUT

Enstitü Anabilim Dalı : METAL EĞİTİMİ

Bu tez 07 / 01 /2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Yrd. Doç. Dr. Zafer TATLI
Jüri Başkanı


Doç. Dr. Şenol YILMAZ
Üye


Doç. Dr. Adem DEMİR
Üye

TEŞEKKÜRLER

Öncelikle bilimsel çalışmalarında benden hiçbir yardımı esirgemeyen ve benim çalışmalarında daima yol gösteren danışmanım Yrd. Doç. Dr. Zafer TATLI'ya çok teşekkür ederim. Çalışmalarımın başından bu yana bana laboratuvar çalışmalarında ve tez araştırmam sırasında verdiği desteklerden dolayı Arş. Gör. Fatih ÇALIŞKAN'a çok teşekkür ederim.

Yaptığım çalışmalarda bana destek olan hocalarım Doç. Dr. Adem DEMİR ve Doç. Dr. Şenol YILMAZ' a teşekkür ederim. Analizler sırasında bana yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Uğur ŞEN hocama çok teşekkür ederim. Tez çalışmam sırasında bana her türlü desteği veren metal eğitimi bölümü öğretim üyelerine teşekkürü bir borç bilirim. Tez çalışmam sırasında bana daima yardımlarını esirgemeyen sevgili dostum Gökhan YAKUT 'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY.....	xiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	2
BÖLÜM 2.	
MÜHENDİSLİK SERAMİKLERİ.....	3
2.1. Silisyum Nitrür Seramikleri.....	4
2.2. Si ₃ N ₄ 'ün Yapısı.....	5
2.3. Silisyum Nitrürde $\alpha \rightarrow \beta$ Faz Dönüşümü.....	8
2.4. Silisyum Nitrür Seramiklerin Sinterlenmesi.....	8
2.5. Silisyum Nitrür Seramiklerinde florürün etkisi.....	9
2.6. Sıvı Faz Sinterlemesi.....	12
2.7. SiAlON Seramikler.....	15
2.8. Silisyum Nitrür Bazlı Seramiklerin Kullanım Alanları.....	16
BÖLÜM 3.	
SİNERLEME METODLARI.....	18
3.1. Reaksiyon Bağlamalı Silisyum Nitrür (RBSN).....	18
3.2. Sıcak Presleme (HPSN).	19
3.3. Sinterlenmiş Silisyum Nitrür.....	19
3.4. Sıcak İzostatik Presleme (HIPS).....	20

BÖLÜM 4.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	21
4.1. Kompozisyon Hazırlama.....	22
4.2. Tozların Karıştırılması.....	22
4.3. Kuru Presleme.....	23
4.4. Soğuk İzostatik Presleme.....	23
4.5. Sinterleme	24
.....	
4.6. Yoğunluk Ölçümü.....	24
BÖLÜM 5.	
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	25
5.1. Yoğunluk Değerleri ve Karşılaştırılması.....	25
5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi(SEM).....	38
5.3. X Işınları Difraksiyonu Analizi(XRD)	57
5.4. Sertlik ve Kırılma Tokluğu.....	62
5.5. Genel Değerlendirme.....	65
KAYNAKLAR.....	66
ÖZGEÇMİŞ.....	69

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Silisyum nitrürün kristal yapısı.....	6
Şekil 2.2	Si-N tabakalarının (a) α - Si ₃ N ₄ , (b) β - Si ₃ N ₄	7
Şekil 2.3.	Silikat camlarda Mg'un yapısal rolü.....	10
Şekil 2.4.	Silikat camlarında şebekemodifiye edici olarak florürün yapısal rolü.....	11
Şekil 2.5.	Alümina-silikat camında florürün rolü.....	11
Şekil 2.6.	Si ₃ N ₄ fazının sıvı faz sinterleme aşamaları.....	12
Şekil 2.7.	Si ₃ N ₄ 'ün sıvı faz sinterleme aşamaları.....	14
Şekil 2.8.	Si-Al-O-N sisteminin tetrahedral gösterimi.....	15
Şekil 4.1.	DeneySEL çalışmalarda izlenen yol.....	21
Şekil 4.2.	Manuel hidrolik pres.....	23
Şekil 4.3.	(CİP)Soğuk izostatik presleme	23
Şekil 4.4.	Yüksek sıcaklık grafit fırını	24
Şekil 5.1.	1450 °C 'de 1 ve 2 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması.....	25
Şekil 5.2.	1450 °C 'de 3 ve 4 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması.....	26
Şekil 5.3.	1450 °C 'de 5 ve 6 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması.....	26
Şekil 5.4.	1500 °C 'de 1 ve 2 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması.....	27
Şekil 5.5.	1500 °C 'de 3 ve 4 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması.....	28
Şekil 5.6.	1500 °C 'de 5 ve 6 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması.....	28
Şekil 5.7.	1550 °C 'de 1 ve 2 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması.....	29
Şekil 5.8.	1550 °C 'de 3 ve 4 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması.....	30

Şekil 5.9.	1550 °C 'de 5 ve 6 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması.....	30
Şekil 5.10.	1600 °C 'de 1 ve 2 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması.....	31
Şekil 5.11.	1600 °C 'de 3 ve 4 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması.....	32
Şekil 5.12.	1600 °C 'de 5 ve 6 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması.....	32
Şekil 5.13.	1650 °C 'de 1 ve 2 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması.....	33
Şekil 5.14.	1650 °C 'de 3 ve 4 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması.....	34
Şekil 5.15.	1650 °C 'de 5 ve 6 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması.....	34
Şekil 5.16.	1700 °C 'de 1 ve 2 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması.....	35
Şekil 5.17.	1700 °C 'de 3 ve 4 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması.....	36
Şekil 5.18.	1700 °C 'de 5 ve 6 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması.....	36
Şekil 5.2.1.	1(%3MgO+%1,5Al ₂ O ₃) kodlu numunenin yoğunluk sıcaklık grafiği.....	39
Şekil 5.2.2.	1450 °C'de 1saat sinterlenmiş 1 kodlu numunenin X5000-X2000boyutundaki (SEM) görüntüsü.....	40
Şekil 5.2.3.	1500 °C'de 1saat sinterlenmiş 1 kodlu numunenin X5000-X2000boyutundaki (SEM) görüntüsü.....	40
Şekil 5.2.4.	1550 °C'de 1saat sinterlenmiş 1 kodlu numunenin X5000-X2000boyutundaki (SEM) görüntüsü.....	41
Şekil 5.2.5.	1600 °C'de 1saat sinterlenmiş 1 kodlu numunenin X5000-X2000boyutundaki (SEM) görüntüsü.....	41
Şekil 5.2.6.	1650 °C'de 1saat sinterlenmiş 1 kodlu numunenin X5000-X2000boyutundaki (SEM) görüntüsü.....	42
Şekil 5.2.7.	1700 °C'de 1saat sinterlenmiş 1 kodlu numunenin X5000-X2000boyutundaki (SEM) görüntüsü.....	42
Şekil 5.2.8.	2(%3MgF ₂ +%1,5Al ₂ O ₃) kodlu numunenin yoğunluk sıcaklık grafiği.....	43

Şekil 5.2.9.	1450 °C’de 1saat sinterlenmiş 2(%3MgF ₂ +%1,5Al ₂ O ₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobunda x5000-x2000 boyutundaki görüntüsü.....	44
Şekil 5.2.10.	1500 °C’de 1saat sinterlenmiş 2(%3MgF ₂ +%1,5Al ₂ O ₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobunda x5000 - x2000 boyutundaki görüntüsü.....	44
Şekil 5.2.11.	1550 °C’de 1saat sinterlenmiş 2(%3MgF ₂ +%1,5Al ₂ O ₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobunda 5000x - 2000x boyutundaki görüntüsü.....	45
Şekil 5.2.12.	1600 °C’de 1saat sinterlenmiş 2(%3MgF ₂ +%1,5Al ₂ O ₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobunda x5000 - x2000 boyutundaki görüntüsü.....	45
Şekil 5.2.13.	1650 °C’de 1saat sinterlenmiş 2(%3MgF ₂ +%1,5Al ₂ O ₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobunda x5000 - x2000 boyutundaki görüntüsü.....	46
Şekil 5.2.14.	1700 °C’de 1saat sinterlenmiş 2(%3MgF ₂ +%1,5Al ₂ O ₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobunda x5000 - x2000 boyutundaki görüntüsü.....	46
Şekil 5.2.15.	3(%3MgO+%2Al ₂ O ₃) kodlu numunenin yoğunluk sıcaklık grafiği.....	47
Şekil 5.2.16.	1450 °C’de 1saat sinterlenmiş 3(%3MgO+%2Al ₂ O ₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobunda x5000 - x2000 boyutundaki görüntüsü.....	48
Şekil 5.2.17.	1500 °C’de 1saat sinterlenmiş 3(%3MgO+%2Al ₂ O ₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobunda x5000 - x2000 boyutundaki görüntüsü.....	48
Şekil 5.2.18.	1550 °C’de 1saat sinterlenmiş 3(%3MgO+%2Al ₂ O ₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobunda x5000 - x2000 boyutundaki görüntüsü.....	49
Şekil 5.2.19.	1600 °C’de 1saat sinterlenmiş 3(%3MgO+%2Al ₂ O ₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobunda x5000 - x2000 boyutundaki görüntüsü.....	49
Şekil 5.2.20.	1650 °C’de 1saat sinterlenmiş 3(%3MgO+%2Al ₂ O ₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobunda x5000 - x2000 boyutundaki görüntüsü.....	50
Şekil 5.2.21.	1700 °C’de 1saat sinterlenmiş 3(%3MgO+%2Al ₂ O ₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobunda x5000 - x2000 boyutundaki görüntüsü.....	50

Şekil 5.2.22.	4 kodlu numunenin yoğunluk sıcaklık grafiği.....	51
Şekil 5.2.23.	1450 °C'de 1saat sinterlenmiş 4 kodlu numunenin X5000-X2000boyutundaki (SEM) görüntüsü.....	52
Şekil 5.2.24.	1500 °C'de 1saat sinterlenmiş 4 (%3MgF ₂ +%2Al ₂ O ₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda x5000 - x2000 boyutundaki görüntüsü.....	52
Şekil 5.2.25.	1550 °C'de 1saat sinterlenmiş 4(%3MgF ₂ +%2Al ₂ O ₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda x5000 - x2000 boyutundaki görüntüsü.....	53
Şekil 5.2.26.	1600 °C'de 1saat sinterlenmiş 4(%3MgF ₂ +%2Al ₂ O ₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda x5000 - x2000 boyutundaki görüntüsü.....	53
Şekil 5.2.27.	1650 °C'de 1saat sinterlenmiş 4(%3MgF ₂ +%2Al ₂ O ₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda x5000 - x2000 boyutundaki görüntüsü.....	54
Şekil 5.2.28.	1700 °C'de 1saat sinterlenmiş 4(%3MgF ₂ +%2Al ₂ O ₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda x5000 - x2000 boyutundaki görüntüsü.....	54
Şekil 5.2.29.	5 kodlu numunenin yoğunluk sıcaklık grafiği.....	55
Şekil 5.2.30.	1450 °C'de 1saat sinterlenmiş 5(%6MgO+%3Al ₂ O ₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda x5000 - x2000 boyutundaki görüntüsü.....	56
Şekil 5.2.31.	1500 °C'de 1saat sinterlenmiş 5(%6MgO+%3Al ₂ O ₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda x5000 - x2000 boyutundaki görüntüsü.....	56
Şekil 5.2.32.	1550 °C'de 1saat sinterlenmiş 5(%6MgO+%3Al ₂ O ₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda x5000 - x2000 boyutundaki görüntüsü.....	57
Şekil 5.2.33.	1600 °C'de 1saat sinterlenmiş 5(%6MgO+%3Al ₂ O ₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda x5000 - x2000 boyutundaki görüntüsü.....	57
Şekil 5.2.34.	1650 °C'de 1saat sinterlenmiş 5(%6MgO+%3Al ₂ O ₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda x5000 - x2000 boyutundaki görüntüsü.....	58
Şekil 5.2.35.	1700 °C'de 1saat sinterlenmiş 5(%6MgO+%3Al ₂ O ₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda x5000 - x2000 boyutundaki görüntüsü.....	58

Şekil 5.2.36.	6(%6MgF ₂ +%3Al ₂ O ₃) kodlu numunenin yoğunluk sıcaklık grafiği.....	59
Şekil 5.2.37.	1450 °C'de 1saat sinterlenmiş 6(%6MgF ₂ +%3Al ₂ O ₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda x5000 - x2000 boyutundaki görüntüsü.....	60
Şekil 5.2.38.	1500 °C'de 1saat sinterlenmiş 6(%6MgF ₂ +%3Al ₂ O ₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda x5000 - x2000 boyutundaki görüntüsü.....	60
Şekil 5.2.39.	1550 °C'de 1saat sinterlenmiş 6(%6MgF ₂ +%3Al ₂ O ₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda x5000 - x2000 boyutundaki görüntüsü.....	61
Şekil 5.2.40.	1600 °C'de 1saat sinterlenmiş 6(%6MgF ₂ +%3Al ₂ O ₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda x5000 - x2000 boyutundaki görüntüsü.....	61
Şekil 5.2.41.	1650 °C'de 1saat sinterlenmiş 6(%6MgF ₂ +%3Al ₂ O ₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda x5000 - x2000 boyutundaki görüntüsü.....	62
Şekil 5.2.42.	1700 °C'de 1saat sinterlenmiş 6(%6MgF ₂ +%3Al ₂ O ₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda x5000 - x2000 boyutundaki görüntüsü.....	62
Şekil 5.3.1.	1450 °C'de 160 dakika sinterlenen 5 kodlu numunenin xrd analiz sonuçları.....	63
Şekil 5.3.2.	1500 °C'de 160 dakika sinterlenen 5 kodlu numunenin xrd analiz sonuçları.....	64
Şekil 5.3.3.	1550 °C'de 160 dakika sinterlenen 5 kodlu numunenin xrd analiz sonuçları.....	64
Şekil 5.3.4.	1600 °C'de 160 dakika sinterlenen 5 kodlu numunenin xrd analiz sonuçları.....	65
Şekil 5.3.5.	1650 °C'de 160 dakika sinterlenen 5 kodlu numunenin xrd analiz sonuçları.....	65
Şekil 5.3.6.	1700 °C'de 160 dakika sinterlenen 5 kodlu numunenin xrd analiz sonuçları.....	66

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Mühendislik seramiklerinin sınıflandırılması.....	3
Tablo 2.2.	α ve β -Si ₃ N ₄ yapılarının kristalografik özellikleri.....	7
Tablo 2.3.	Si ₃ N ₄ Seramiklerinin Uygulama Alanları.....	14
Tablo 4.1.	Kullanılan malzemeler ve özellikleri.....	19
Tablo 4.2.	Kodlanan numunelerin % bileşimleri.....	20
Tablo 5.1.	1450 °C’de sinterlenmiş numunelerin yoğunluk tablosu.....	23
Tablo 5.2.	1500 °C’de sinterlenmiş numunelerin yoğunluk tablosu.....	25
Tablo 5.3.	1550 °C’de sinterlenmiş numunelerin yoğunluk tablosu.....	27
Tablo 5.4.	1600 °C’de sinterlenmiş numunelerin yoğunluk tablosu.....	29
Tablo 5.5.	1650 °C’de sinterlenmiş numunelerin yoğunluk tablosu.....	31
Tablo 5.6.	1700 °C’de sinterlenmiş numunelerin yoğunluk tablosu.....	33
Tablo 5.7.	60 dakika sürele sinterlenen 1,2,3,4,5,6 kodlu numunelerin yoğunluk tablosu.....	36

ÖZET

Anahtar kelimeler: Silisyum nitrür, Sıvı faz sinterlemesi

Silisyum nitrür(Si_3N_4) seramikleri sertlik, aşınma direnci, oksidasyon direnci, mükemmel ısı şok direnci gibi özelliklerinden ve yüksek sıcaklıklarda bu özelliklerini korumalarından dolayı birçok alanda tercih edilen malzemelerdir. Si_3N_4 güçlü kovalent bağ yapısına sahip olması nedeniyle difüzyon katsayısı düşüktür. Bu nedenden dolayı Si_3N_4 saf halde sinterlenmesi oldukça zordur. Si_3N_4 esaslı seramiklerin özellikleri; sinterleme öncesi izlenen yola, sinterleme ilavelerine ve sinterleme tekniğine bağlı olarak değişmektedir. Si_3N_4 tozları Al_2O_3 , MgO gibi sinterleme ilâveleri kullanılarak basınçlı sinterleme yöntemi ile tam yoğun malzemeler üretildiği bilinmektedir. Ancak basınçsız sinterleme diğer yöntemlere göre ucuz ve karmaşık şekillerin sinterlenmesine olanak sağlayan bir tekniktir.

Bu çalışmada farklı sıcaklıklarda MgO , Al_2O_3 , MgF_2 sinterleme ilavesiyle çeşitli kompozisyonlarda azot atmosferinde grafit fırın kullanılarak sinterleme yapılmıştır. Si_3N_4 tozları MgO , Al_2O_3 , MgF_2 katkı maddeleri ile basınçsız olarak sinterlenmiş ve tam yoğunluğa yakın sonuçlar elde edilmiştir. Sonuçta elde edilen Si_3N_4 seramikleri, arşimet yoğunluk, X-ışınları difraksiyonu(XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

PRESSURELESS SINTERING OF SILICON NITRIDE POWDERS WITH Al_2O_3 , MgO , MgF_2 SINTERING AIDS

SUMMARY

Keywords: Silicon nitride, Liquid phase sintering

Silicon nitride based ceramics are of some specific characteristics, that is to say, hardening, abrasion resistance, oxidation resistance, perfect thermal shock resistance and they retain these properties at high temperatures. Thus, they are preferred in some specific areas. Due to the fact that Si_3N_4 ceramics have strong covalent bonds, their diffusion coefficient is low. Due to this reason, it is difficult to sinter pure silicon nitride. The properties of Si_3N_4 based ceramics change depending on preparation before sintering, additive, and sintering method. It is known that Si_3N_4 can be produced in full density using pressureless sintering method with various additives. However, pressureless sintering is both cheaper techniques and provides more complex result product comparing to other methods sintering methods.

At this study, Silicon nitride powders were sintered with the addition of MgO , Al_2O_3 , MgF_2 at various temperatures and different compositions in nitrogen atmosphere using graphite furnace. Si_3N_4 powders were sintered with pressureless sintering technique with additives of MgO , Al_2O_3 , MgF_2 and nearly full dense results were achieved. The sintered Si_3N_4 ceramics density measurements were characterized by using archimedes method. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) studies were also carried out.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Seramikler, metalik ve metal olmayan atomların, birbirleri ile iyonik, kovalent veya iyonik/kovalent karışımı bağlarla bağlı inorganik malzemeler olarak tanımlanırlar. Seramikler metaller ve polimerlere göre yüksek sıcaklık, asidik ve bazik ortamlara karşı daha yüksek dayanım özellikleri sağlarlar. Seramik malzemelerin özelliklerini bileşimindeki fazlar, mevcut porozite miktarı, dağılımı ve sinterlenebilirliği önemli ölçüde etkilemektedir[1].

Silisyum nitrür (Si_3N_4), oksit dışı nitrür seramikler içerisinde yer alan üstün özellikleri olan bir teknolojik seramik malzemedir. Si_3N_4 sahip olduğu sertlik, aşınma direnci, düşük ısıl genleşme katsayısı, mükemmel ısıl şok direnci gibi özellikleri ve bu özelliklerini yüksek sıcaklıklarda da korumasından dolayı yüksek performans gerektiren uygulamalar için aranan bir malzeme konumundadır.

Saf Silisyum nitrürün güçlü kovalent bağından dolayı standart toz metalürjisi veya geleneksel seramik sinterleme metotları ile yüksek yoğunlukta sinterlenmesinin güç olduğunun farkına varılmış ve metal-silikon oksinitrür esaslı sıvı faz yardımı ile alternatif üretim tekniği olan sıvı faz sinterleme tekniği kullanılmaya başlanmıştır. Bu teknikte sıvı faz oluşumu için silisyum nitrüre küçük bir miktar metal oksit karıştırılarak silisyum nitrür yüzeyinde kendiliğinden bulunan (%3-4) SiO_2 ve sinterleme ilaveleri sinterleme sıcaklığını aşağı çekmektedir. Daha sonra sıvı faz taneciklerin yeniden düzenlenip paketlenmesi, sonrada çözünme ve çökeltme prosesi ile sinterlenme tamamlanmaktadır.

Yüksek sıcaklıklarda ki malzemelerin özelliklerini sinterleme katkı maddeleri belirlemektedir. Si_3N_4 seramiklerinin üretiminde üç basit basamak vardır: katkı maddelerinin karıştırılması, presleme ve sinterleme yöntemidir. Bu sebepten

sinterleme öncesi tozların karıştırılması, presleme ve sinterleme sırasında titizlikle çalışmalıdır.

Bu çalışmada Pistonlar, Ateşleyiciler, Pervaneler, Nozullar, Kesici uçlar gibi birçok önemli alanda tercih edilen Si_3N_4 seramikleri, MgO , Al_2O_3 ve MgF_2 sinterleme ilaveleri kullanılarak basınçsız sinterleme gibi ekonomik ve karmaşık şekillerin sinterlenmesine olanak sağlayan basit bir yöntem kullanılarak üretilmiş ve iyi sonuçlar alınmıştır.

BÖLÜM 2. MÜHENDİSLİK SERAMİKLERİ

Son yıllarda yapılan araştırmalar üstün özelliklere sahip mühendislik seramikleri üretimi konusunda artış göstermektedir. Bu seramikler diğer malzemelere oranla daha yeni bir sınıftır. Üstün özellikleri sayesinde uygulama alanları her geçen gün artmaktadır. Bu uygulama alanları tablo 2.1’ de sınıflandırılmıştır.

Tablo 2.1. Mühendislik seramiklerinin sınıflandırılması

<i>Fonksiyonları</i>	<i>Özellikleri</i>	<i>Uygulama Alanları</i>
<i>Biyolojik/ Kimyasal</i>	Biyolojik uygunluk Adsorpsiyon Katalizör Korozyona dirençli	Kemik Diş Katalizör taşıyıcı Kimyasal ekipmanlar
<i>Mekanik</i>	Yüksek mukavemet Aşınma direnci Düşük ısıl genleşme Yağlayıcılık	Kesici uçlar Aşındırıcılar Türbin pervaneleri Katı yağlayıcı
<i>Isıl</i>	Refrakterlik Yalıtım Isı toplama Isıl iletkenlik	Yüksek sıcaklık endüstri fırınlarında tuğla Elektrot malzemesi Elektronik parçalar için ısı kalkanı
<i>Nükleer</i>	Radyasyon direnci Refrakterlik Yüksek sıcaklık mukavemeti	Nükleer yakıt Kontrol malzemesi Reaktör tuğlaları
<i>Optik</i>	Optik odaklama Floresans özellik Geçirgenlik Optik iletkenlik	Lazer diodları Isıya dayanıklı geçirgen porselenler Optik fiber
<i>Elektrik ve Manyetik</i>	Elektriksel yalıtıcılık Elektriksel iletkenlik Piezoelektrik Dielektrik	Rezistans ısıtıcı elemanı Varistör Sensör Hafıza elemanı

Bu üstün özelliklerden en çok kullanılan elastik modül, özel modül olarak da tanımlanır ve bir malzemenin elastik modülünün malzemenin özgül ağırlığına bölünmesi ile bulunur. Diğer bir deyişle, özel modül birim ağırlık başına düşen mukavemet olarak da tanımlanabilir. Elastik modülün en yüksek değeri ancak yüksek bağlanma enerjisine sahip atomlarla sağlanabilir. Diğer gerekli özellikler, kimyasal kararlılık, düşük elektriksel iletkenlik, yüksek oksidasyon ve sürünme direncidir. Bu kriterleri sağlayan, mühendislik seramikleri bünyesine girebilecek elementler, borürler, karbürler, nitrürler, metal oksitlerden silisyumu, alüminyumu, ayrıca geçiş elementlerinden titanyumu ve zirkonyumu içerir[2].

2.1. Silisyum Nitrür (Si_3N_4) Seramikler

Silisyum nitrür, azot seramikleri içerisinde en yaygın kullanım alanı olan mühendislik malzemelerinden biridir. Yaklaşık 50 yıldır üzerinde yoğun çalışmalar yapılan bu malzemeyi mühendislik amaçlı uygulamalarda kullanılabilir kılan, mükemmel mekaniksel ve termal özelliklerdir. Si ve N atomları arasında kuvvetli kovalent bağ mevcuttur. Sert ortam şartlarına ve ağır yüklere karşı, metallerin ve polimerlerin kötü sonuç verdiği sıcaklıklarda dayanıklıdır[3].

Silisyum nitrür seramikleri geniş oranda araştırılmış bir seramik malzeme grubudur. Özellikle içten yanmalı motorların iç kısımlarının seramik malzemelerden yapılmasıyla ve silisyum nitrür seramiklerinin bu amaca uygun olması, bu seramikler üzerinde birçok araştırmanın yapılmasına neden olmuştur. Silisyum nitrür seramiklerin yüksek sertlik, aşınma ve korozyon dirençleri onları kesici uç, öğütme bilyesi, yanma ve kaynak ağızlıkları gibi parçaların yapımında kullanılmaya yöneltmiştir [4].

Saf Si_3N_4 seramiklerinin sıvı faz sinterlenmesi ile çok büyük gelişmeler elde edilmiştir. Sinterleme sırasında birçok katkı maddesi sinterlemeyi kolaylaştırmak için (MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3 ve BeSiN_2) kullanılmaktadır [5].

2.2. Silisyum Nitrürün Yapısı

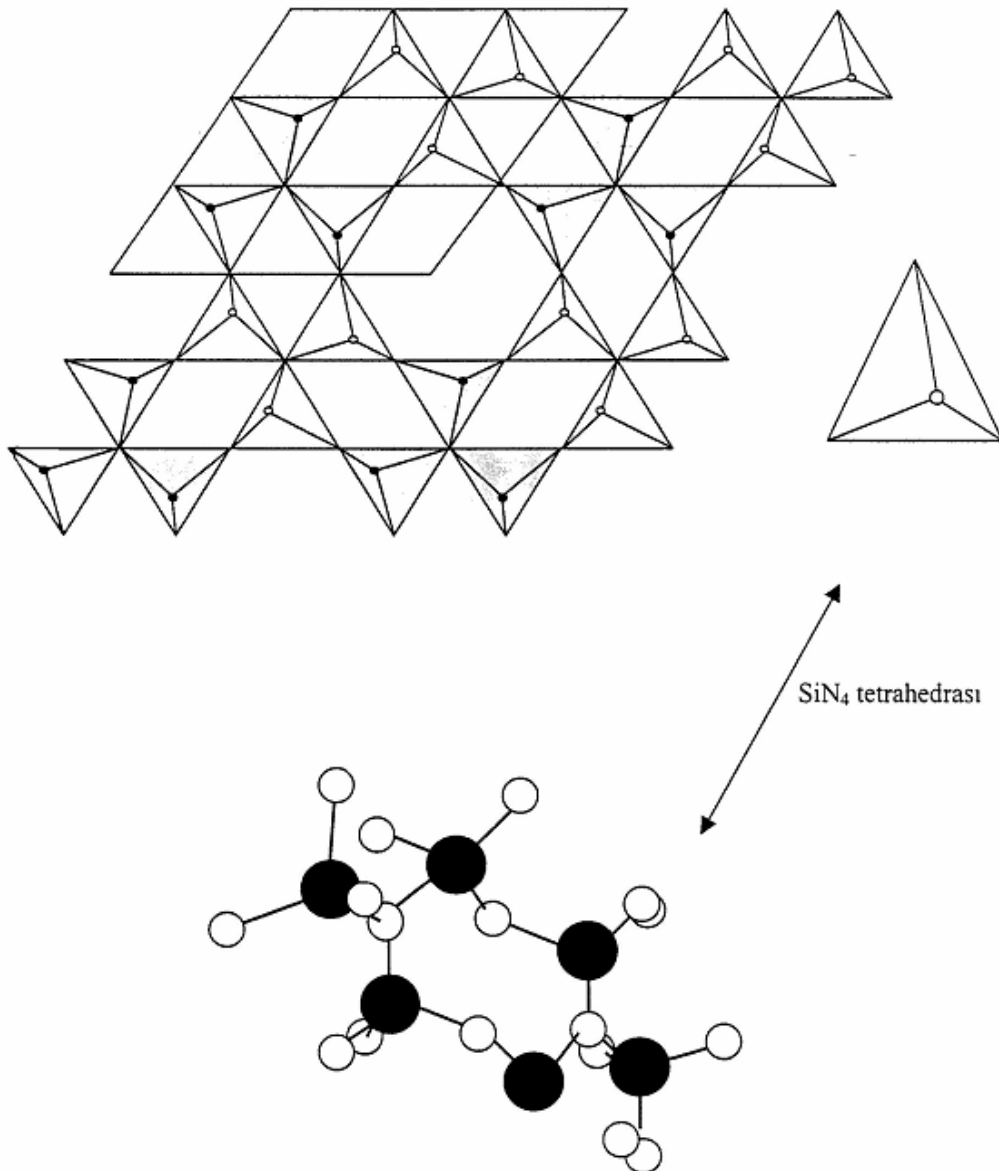
Silisyum nitrürün sinterlenmiş ve reaksiyon bağılı olmak üzere temelde iki formu mevcuttur. Ayrıca ince film şeklinde ve amorf formları da vardır. Her bir form kendine özgü üretim yöntemi, kompozisyon, yapı ve özellikler göstermektedir. Bu formlar temelde Si_3N_4 'ün fiziksel ve kimyasal özelliklerini taşımaktadırlar. Yer kabuğunun oluşumu sırasında atmosfer kimyasal olarak indirgeyici olduğundan büyük oranda silisyum ve diğer nitrürler bulunmakta idi.

Si_3N_4 üzerinde yapılan ilk çalışmalar α - Si_3N_4 (nitrit) oluşumunu ortaya koymuştur. Deville ve Wöhler 1859 yılında dünyanın oluşumu sırasında silisyum ve azotun reaksiyona girdiğini savunmuşlardır. 1896 yılında SiO_2 'nin karbotermal indirgenmesi ile Si_3N_4 üretimi konusunda bir alman patenti ortaya konulmuştur. Weiss ve Engelhand 1910 yılında Si_3N_4 yapısında Si ve N 3/4 stoikometrik oranında oluştuğunu belirlemişlerdir. Başlangıçta SiO_2 'nin azot ile etkileşiminde SiN_2 , Si_2N_2 ve Si_3N_4 fazları gözlenmiştir. 1950'lerdeki x-ışınları analizlerinde, her ikisi de hegzagonal forma sahip α ve β şeklinde iki formu olduğu ortaya konmuştur. Genel olarak Si_3N_4 seramiklerinin yapısı Şekil 2.1.'de verilmektedir. Buradan görüldüğü gibi yapı Si_3N_4 tetrahedralarından oluşmaktadır [6].

β - Si_3N_4 fazı, fenasit (Be_2SiO_4) yapısı oluşturmaktadır. Burada Be, Si ile O ile N yer değiştirir. Bu yüzden oksit dışı bir seramiğin böyle bir oksit yapısında bulunması o kadar tanımlanması zor olan bir olay değildir. Şekil 2.2. α ve β - Si_3N_4 'ün kristal yapısını göstermektedir. Buradan görüldüğü gibi c-ekseni boyunca β - Si_3N_4 için ABAB.... ve α - Si_3N_4 için ABCDABCD..... şeklinde atomlar sıralanırlar [7].

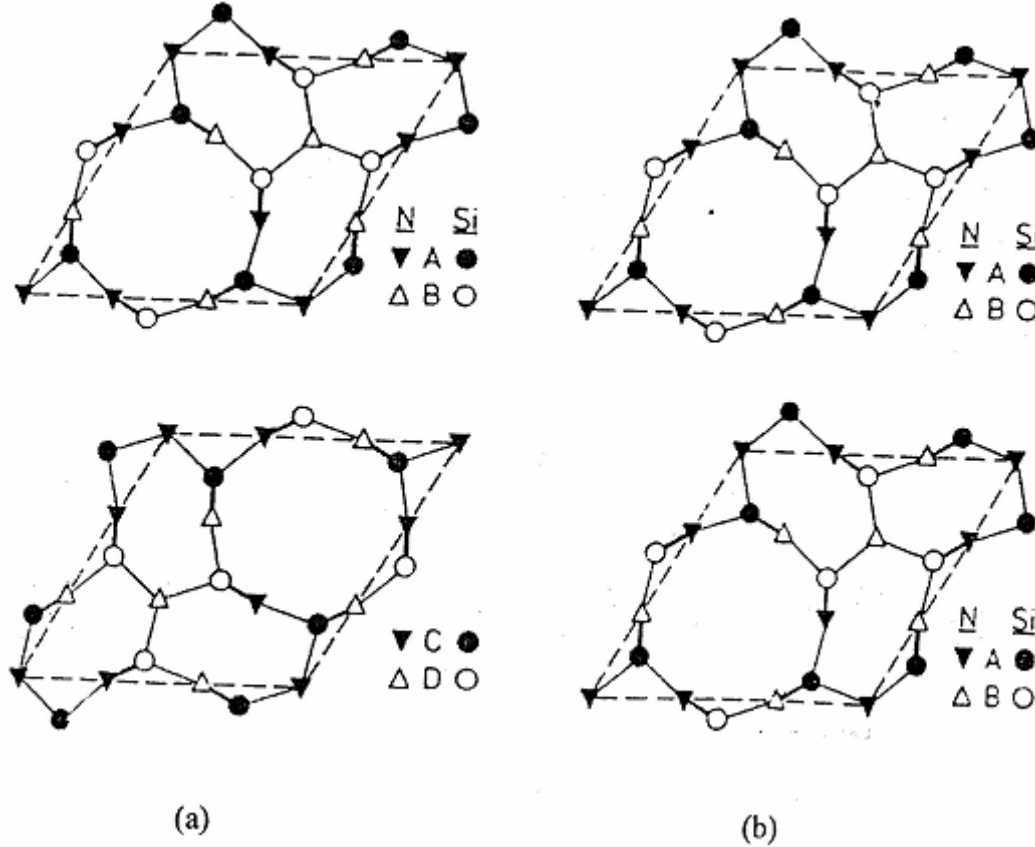
α - Si_3N_4 yapısında, her bir silisyum tetrahedralin merkezinde bulunur ve her azot trigonal içinde yer alır. Her üç silisyum ile düzlemsel koordinasyon oluşur ve böylece üç Si_3N_4 tetrahedrası ile bağlanır.

Yapı ayrıca sekiz üyeli Si-N bağları ile bağlanmış plakalardan ve Si-N köprülerinden oluşur. β - Si_3N_4 birim hücresi Si_6N_8 ile $P6_3/m$ uzay grubundan oluştuğu belirlenmiştir. α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 'ün aynadaki ters görüntüsünü içerir. Ayrıca c-ekseni β - Si_3N_4 'ün iki katıdır. α - Si_3N_4 'ün birim hücresi $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$, ($P3_1c$) uzay grubu yapısından oluşur [7].



Şekil 2.1. Silisyum nitrürün kristal yapısı [8].

β - Si_3N_4 Yapısında c-ekseninde 300 pm'lik bir boşluk çapı oluşur. α - Si_3N_4 yapısında c-kayma yüzeyinde 140 pm çapında tünellerle bağlanmış büyük arayer atom boşlukları oluşur. X-ışınları çalışmaları α -fazının bağ uzunluğunun β 'ya göre daha değişken olduğunu ortaya koymuştur [5]. Tablo 2.2. her iki formun özelliklerini ortaya koymaktadır.



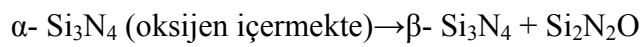
Şekil 2.2. Si-N tabakalarının (a) α - Si_3N_4 , (b) β - Si_3N_4 [6].

Tablo 2.2. α ve β - Si_3N_4 yapılarının kristalografik özellikleri [9].

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

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

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



2.4. Silisyum Nitrür Seramiklerin Sinterlenmesi

Silisyum nitrür güçlü kovalent bağı olması sebebiyle yüzeyden sinterlenmesi latis difüzyonu ve tane sınırı difüzyonu ile malzeme taşınımı gerçekleşmesi zordur. Silisyum nitrür güçlü kovalent bağı nedeniyle düşük difüzyon katsayısı demektir. Bu nedenle sinterleme başlaması için yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekmektedir. Sinterleme sıcaklığı difüzyon oluşacak kadar yükseldiğinde ise silisyum nitrürün yapısı bozunmaya başladığından iyi sonuçlar elde etmek için sıvı faz sinterlemesi ile sinterlenmektedir. Sıvı faz sinterlemesinde katılan sinterleme ilaveleri ile oluşan sıvı faz sinterleme sıcaklığını düşürelere sinterlenmeye katkıda bulunmaktadır.

Silisyum nitrürün çeşitli sinterleme ilaveleri kullanılarak sıvı fazla sinterlenmesindeki temel amaç, difüzyon katsayısını çok düşük olmasından dolayı kütle taşınımının, bu sinterleme katkıları ve yüzey silikasından oluşan sıvı fazla gerçekleştirilmesine imkân tanımak ve böylece sinterleşmeyi sağlamaktır[12].

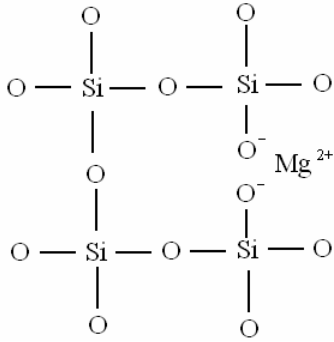
2.5. Silisyum Nitrür Seramiklerinde florürün etkisi

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 [13]. 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 [14].

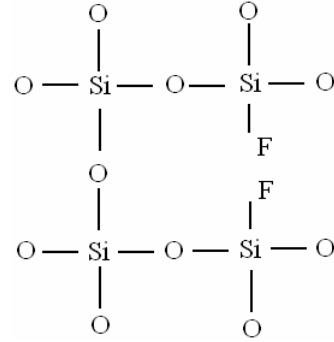
Konuyla ilgili yapılan bir çalışmada Si_3N_4 , SiO_2 , Al_2O_3 , AlN , or Y_2O_3 tozları ve florür kaynağı olarak AlF_3 ve topaz ($Al_2SiO_4(F,OH)_2$)'ın kullanılarak $SiAlON$ 'un $1500-1800^\circ C$ 'de sıcak izostatik preste sinterlemesi çalışılmıştır. HİP(sıcak izostatik pres) cihazında basınç ve sıcaklık şartlarında yapılan sinterleme sonucunda bu sıcaklık değerlerinde çok az miktarda müllitle birlikte β - $SiAlON$ elde edilebilmiştir. Bununla birlikte Florün $SiAlON$ 'un yapısına değil camsı fazın içine girdiğini ve Florür katkısının çubuksu yapıya sahip β - $SiAlON$ tanelerinin aspekt oranını artmasını destekleyici bir etkisi de rapor edilmiştir [15].

Bu çalışmada sıvı faz oluşturucu katkı olarak $Mg-Si-Al-O-F$ sistemlerinde oksifloronitrür camlarının oluşturulması hedeflenmektedir. Silikat camlarda, Si daima tetrahedral olarak 4 oksijen atomuyla koordinelidir ve cam yapısının temelini oluşturur. Bu yüzden şebeke yapıcıdır. Cam yapısında şebeke modifiye edicileri silisyumdan daha büyük katyonlardır ve daha küçük yükler taşırlar (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} gibi). SiO_4 yapısına girince doğrudan oksijenle kovalent bağ oluşturmazlar. Ağ modifiye edicileri Si-O-Si arasındaki köprüyü kırarlar. Ağ modifiye ediciler-oksitlerin birleşiminin etkisi, cam geçiş sıcaklığının azalması

ergime sıcaklığının azalması ve camın viskozitesinin azalması şeklinde olacaktır. Ayrıca, çözünürlük, hacim, termal genleşme katsayısı artacaktır. Mg-Si-Al-O-F sistemlerinde MgO katkının silikat yapıdaki rolü Şekil 2.3’de görülmektedir [16-17]. Silikat camlarda florürün yapısal rolü ise Şekil 2.4’de görülmektedir. Şekilde de görülebileceği gibi 2 F⁻ iyonu ile 1 O²⁺ yer değiştirebilir. Buda camın şebeke yapısını önemli şekilde bozmaktadır ve Mg²⁺ gibi şebeke modifiye edici katyonlarınkine benzer etkilere sahiptir. [18-19].



Şekil 2.3. Silikat camlarda Mg’un yapısal rolü



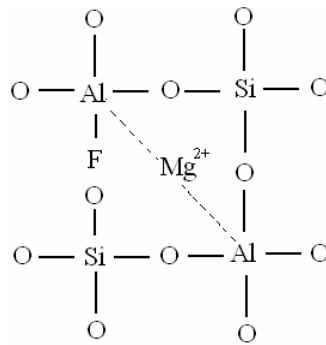
Şekil 1.4 Silikat camlarında şebekemodifiye edici olarak florürün yapısal rolü

Silikat camlarda florür genel olarak üç şekilde sınıflandırılabilir;

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

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

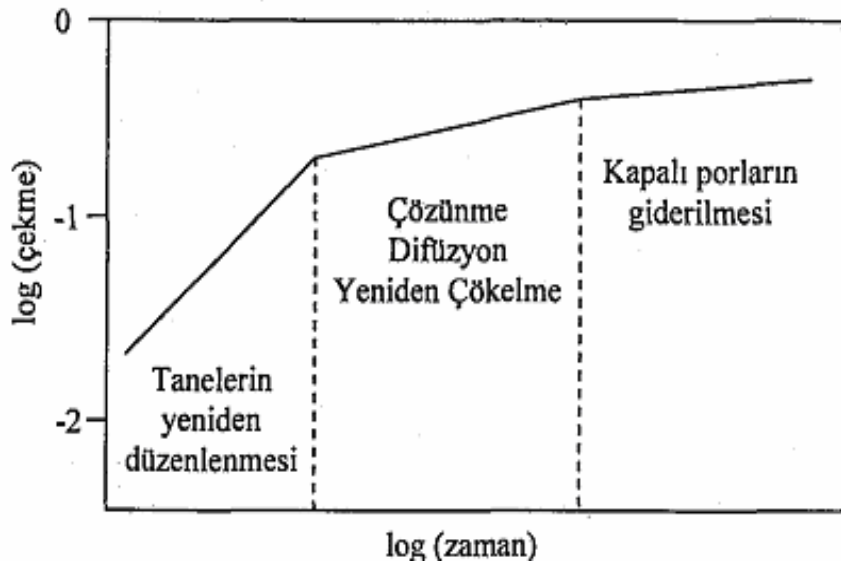
Florür ilavesi, cam şebekesinde köprüleme oksijenlerinin miktarında bir artışa sebep olur. Mg^{2+} 'in şebeke modifiye edici olarak rolü florür ile bağlanması sonucunda zayıflar. Floro-alümina-silikat camların silikat yapısı, cam şebekesinde florür silisyum atomlarına bağlanmadığının göstergesidir. Fakat Al atomlarına bağlanmaktadır. Şekil 2.5'te Alümino-silikat camında florürün rolü görülmektedir [19-20].



Şekil 2.5. Alümina-silikat camında florürün rolü

2.6. Sıvı Faz Sinterlemesi

Sıvı faz sinterlemesinin altında yatan genel düşünce, yüzey silikasının ve akışkanlaştırıcı katkıların (özellikle metal oksitlerin) kullanımıyla sinterleme sıcaklığında kütle aktarımına ve Si_3N_4 'ün yoğunlaşmasına izin veren oksinitrür sıvısının ilk olarak oluşturulmasıdır. Bu amaçla Kingery 1959 yılında yaptığı bir çalışmada sıvı faz sinterlemesinin üç aşama içerdiğini öne sürmüştür (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Si_3N_4 fazının sıvı faz sinterleme aşamaları.

Birinci aşama: Parçaların düzenlenmesi

İkinci aşama: Çözünme ve çökme

Son aşama: Tane büyümesi

İlk aşamada, sıvı fazın oluşumunu takiben katı parçacıklar, oluşan kapiler basıncın etkisi ile birbirleri üzerinde kaymaya başlarlar. Parçanın boyutsal çekmesi ve çekme hızı, oluşan sıvı fazın viskozitesine ve ıslatma özelliğine bağlı olarak değişmektedir. Sıvı, ortamın atomik taşınım veya difüzyon ile belirli bölgelerde yeniden çökmesini içerir.

α 'dan β 'ya dönüşüm bu aşama sürecinde meydana gelir. İkinci aşamada, katı parçacıkların bir kısmının sıvı içerisinde çözünmesi ile çökelmeler meydana gelmektedir. Katı parçacıkların temas noktalarındaki çözünürlük, diğer katı yüzeylerindeki çözünürlükten daha yüksek olacağından parçacıkların temas noktalarından dışarı doğru malzeme uzaklaşmasından dolayı parçacıkların merkezleri arasındaki mesafenin azalmasına neden olacaktır. Bu hacimsel değişim aşağıdaki formül ile açıklanabilir.

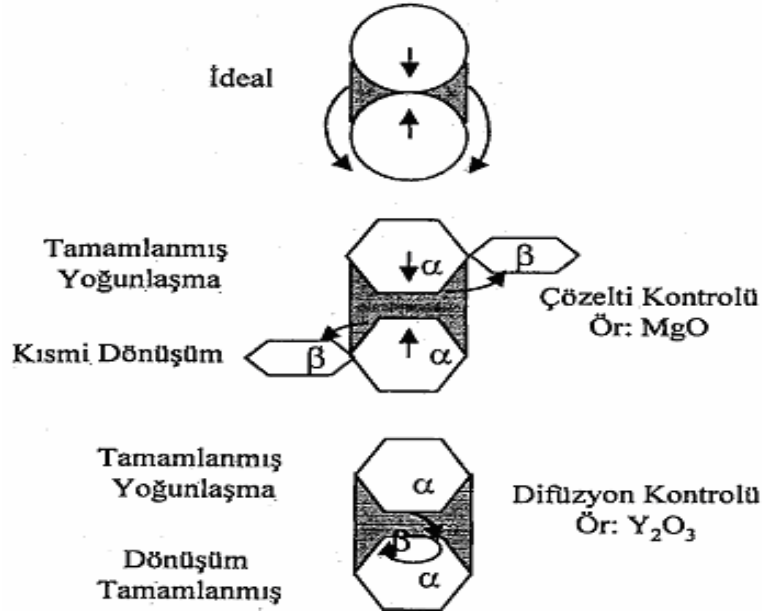
$$\Delta v/v_0 \propto t^{1/n}$$

Burada V_0 başlangıçta oluşan sıvı hacmi; Δv hacimsel değişimi; t , zaman; n , sinterleme mekanizmasını belirtmektedir.

Burada prosesin hızını, sıvıdan çökme mekanizması kontrol ediyorsa $n=3$, hız sıvıya doğru difüzyon ile kontrol ediliyorsa $n=5$ olmaktadır α - Si_3N_4 'den β - Si_3N_4 'e dönüşüm bu aşamada meydana gelmektedir. Şekil 2.7'de şematik olarak sıvı faz sinterlemesinin ikinci aşaması görülmektedir. MgO ve Y_2O_3 ilaveleri için oksinitrür çözeltisinde α 'nın çözünmesi, taneler arasındaki birleşme alanların meydana gelmektedir. MgO ilavesi yapıldığında hızlı malzeme taşınımı, β fazının serbest yüzeylerde yeniden çökmesine ve dolayısıyla da tane merkezleri arasındaki mesafenin çekme ile azalmasına neden olur. Y_2O_3 kullanıldığında difüzyon hızı daha düşük olduğundan yavaş gerçekleşir ve önemli miktarda malzeme transferi olmadığından temas noktalarında β çökmesi meydana gelir ki dönüşüm pek fazla yoğunlaşma olmadan gerçekleşir.

Birleşme veya kapalı porların giderilmesi olarak tanımlanan son aşamada ise, yeniden çökme (kristallenme) ve tane büyümesi sonucunda katı iskelet oluşur. Bu esnada yoğunlaşma süreci yavaşlar.

Si_3N_4 'ün sinterlenmesinde etkili parametreler; Si_3N_4 tanelerinin sıvı içerisinde çözünmesi, sıvı fazın viskozitesi, sinterleme katkı maddelerinin miktarı ve Si_3N_4 tozunun tane boyutudur.



Şekil 2.7. Si_3N_4 'ün sıvı faz sinterlemesindeki çözünme-yeniden çökme aşamasının şematik gösterimi

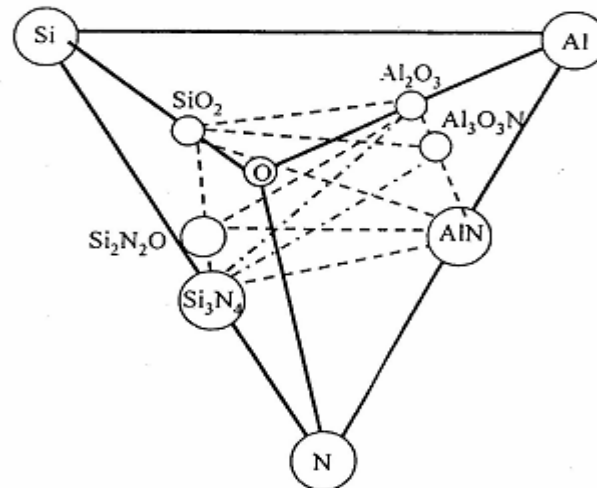
Sıvı fazdan difüzyon hızı, kompozisyona ve sıcaklığa bağlıdır. Ayrıca sıcaklık, silisyum nitrürün sıvı içerisinde çözünmesini, sıvının viskozitesini ve ıslatma miktarını da etkiler. Sıvı fazın viskozitesinin azalması ve düşük ıslatma açıları sıvının katı taneler arasında ilerlemesini, yani yayılımını hızlandırır. Böylece çözünme ve tanelerin yeniden düzenlenmesi desteklenmiş olur.

Sıvı faz sinterlemesinde kullanılan bir çok katkı maddesi tane sınırlarında camsı faz veya kristalin faz olarak kalmaktadır. Bu tane sınır fazı da malzemenin yüksek sıcaklık özelliklerini (sürünme, oksidasyon) kötüleştirir. Fakat, Al_2O_3 ve BeO gibi bazı katkı maddeleri sinterleme sırasında silisyum nitrür içerisinde çözünmektedir. Sinterleme davranışındaki bu değişiklik sinterlenmiş malzemelerin mekaniksel ve termal özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir[21].

2.7. SiAlON Seramikler

SiAlON, silisyum nitrür üzerine kurulmuş geniş bir seramik alaşım sistemidir. SiAlON seramiklerinin keşfinden sonra, takip eden süreçte tamamen yoğunlaşmış çok kristalli bünyeler basınçsız sinterleme tekniği ile üretilmiştir. SiAlON fazlarının çoğunluğu ortaya konmuş ve incelenmiştir. SiAlON seramikler mükemmel yüksek sıcaklık, mekanik, ısı ve kimyasal özellikler sağladıklarından dolayı oldukça büyük ilgi alanı oluşturmuşlardır [22-23].

SiAlON seramikleri α ve β -Si₃N₄ üzerine kurulu, α ve β -SiAlON olmak üzere iki temel formu içerir. α -SiAlON birim hücresi dört tane Si₃N₄ hücresini içerir ve Me-Si-Al-O-N faz diyagramında Si₃N₄ 4/3(Al₂O₃.AlN)-MeN.3AlN iki boyutlu faz aralığında bulunur. Denge diyagramında α -SiAlON, Me iyonları ile stabilize olur. α -SiAlON'un homojenlik bölgesi Mex Si₁₂-(pm+n)Al(pm+n)OnN_{16-n} formülü ile metal iyonu, Mep⁺ yi içerir. Bu durumda iki değişim mekanizması gerçekleşir. Birincisi n (Si+N) ile n(Al+O) yer değiştirmesi ve ikincisi pm(Al₃⁺) ile pm(Si₄⁺)'ün yer değişimidir. Şekil 2.8'de Si-Al-O-N sistemini tetrahedral olarak göstermektedir.



Şekil 2.8. Si-Al-O-N sisteminin tetrahedral gösterimi [24].

2.8. Silisyum Nitrür Bazlı Seramiklerin Kullanım Alanları

Silisyum nitrür (Si_3N_4), oksit dışı nitrür seramikler içerisinde yer alan üstün mekanik ve termo-mekanik özellikleri olan bir teknolojik seramik malzemedir. Sahip olduğu sertlik, aşınma direnci, düşük ısıl genleşme katsayısından dolayı mükemmel ısıl şok direnci gibi özelliklerinden dolayı özellikle yüksek sıcaklıklarda yüksek performans gerektiren uygulamalar için aranan bir malzeme konumundadır. Si_3N_4 esaslı seramikler demir dışı metaller tarafından kolayca ıslatılamazlar. Bu nedenle endüstride çok faydalı bir refrakter olarak alüminyum endüstrisinde, çeşitli tüplerin ve termokulp kılıflarının imalatında kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklardaki uygulamalar için demir çelik sektöründe belli alanlarda kullanılmaktadır. Alüminyum dökümünde, alüminyum ile temas eden yerlerde kullanılabilir [25].

Si_3N_4 , son 20–25 yıldır üzerinde en fazla araştırma yapılan malzemelerden biridir. Tablo 2.3.'de uygulama alanları görülmektedir. 1971 yılında A.B.D. savunma bakanlığı tarafından geliştirilmesi istenen seramik motor programı için yukarıda belirtilen özellikleri nedeni ile uygun malzeme olarak seçilmiştir. Çalışmaların önemli bir kısmı, silisyum nitrür valfler, aşınma tamponları, piston pimleri, turbo-charger pervaneleri üzerinde yoğunlaşmıştır. Dizel motorlarda yoğun Si_3N_4 esaslı seramik malzemeler fazla aşınmaya maruz kalan klasik çelik parçaların yerini almaya başlamıştır. Motorda düşük ısı kaybı için silindir gömleği ve piston başlığı gibi alanlarda denemeleri aktif olarak devam etmektedir. Yüksek performans gerektiren türbin kanatlarında düşük sürtünme katsayısından dolayı bilyeli rulmanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Metal işleme bileşenlerinde, tel çekme hadde makaraları, takım uçları, demir dışı ve kompozit malzemelerin işlenmesinde ve metal ergitme parçaları olarak kullanılmaktadır. Ayrıca ısı kalkan plakaları ve ısı izoleli seramik tuğlalarda da kullanım alanı bulunmaktadır.

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 metallerle 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 [26].

Tablo 2.3. Si₃N₄ Seramiklerinin Uygulama Alanları

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

BÖLÜM 3. SİNERLEME METODLARI

Silisyum nitrür seramiklerinden, farklı özelliklere sahip ürünler elde edilmesi için sinterleme birkaç farklı yolla gerçekleştirilebilir.

3.1. Reaksiyon Bağlamalı Silisyum Nitrür (RBSN)

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

Bu metotta, azotlama esnasında silisyum toz kompaktının boyutları değişmez; bu, katı-gaz reaksiyonuna göre terstir çünkü yoğunlaşma, çekme olmaksızın gerçekleşmektedir, bu da prosesin en büyük avantajlarından biri olarak altı boyuttadır ancak safsızlıkların eriyerek oluşturdukları porların birleşmesi sonucunda 50µ'un üzerinde büyük porlar da oluşabilir. RBSN için eğme mukavemeti 150-350 MPa arasında değişmektedir. Bunun yanında ürün tekrar sinterlenerek mukavemet değerinde 500 MPa veya üzerine de çıkılabilir. Malzemede oldukça az tane sınır fazı olduğunda, mekaniksel özelliklerini yüksek sıcaklıklarda da korumaktadır. Mevcut olan porozite ise ancak ikinci faz ilavesi ile azaltılabilmektedir [27].

Fate ve Milberg'in bu teknik üzerindeki gözlemleri, yüksek saflıktaki (%99.999) Si tozunun vakumdan önce işlenmesi durumunda azotlama işlemi bir saat gibi kısa bir sürede gerçekleşebilmektedir. Azotlama süresi üzerine Mangels tarafından yapılan diğer bir çalışmada da atmosferin ısı iletkenliğinin etkisi incelenmiştir[28-29].

3.2. Sıcak Presleme (HPSN)

Yüksek mukavemet ve yoğunluk elde etmek için uygulanan bir yöntemdir. Silisyum nitrür tozu ve sinterlemeye yardımcı olacak oksit, bir grafit kalıp içinde, hem ısı hem de tek yönlü basınç uygulanarak şekillendirilir. 15-40 MPa arasında basınç uygulanır ve bir indüksiyon fırınında 1600-1800°C' ye kadar ısıtılır. Kalıp ve piston bor nitrürle kaplanarak silisyum nitrürün bunlarla reaksiyonunu önler ve böylece sinterleme sonrası malzeme kalıptan kolayca çıkartılabilir. Sinterleme, yüzeyindeki silikat tabakası ile reaksiyona girerek sıvı fazı oluşturur. Yoğunlaşma sadece birkaç dakikada gerçekleşir presleme ise yaklaşık 1 saat devam eder. Sıcak preslenmiş Si_3N_4 hemen hemen tam yoğundur ve yukarıda da belirtildiği gibi yüksek mukavemete sahip ürünler bu teknikle elde edilebilmektedir. Ancak üretimin basit şekillerle sınırlı olması, otomasyona uygun olmaması ve üretim sonrası pahalı bir süreç olan işlemenin gerekliliği uygulama alanını sınırlamaktadır[27].

Bu tekniğin diğer bir dezavantajı da katılan metal oksit katkı maddelerinden dolayı, cam yumuşama sıcaklığına gelindiğinde mekanik ve kimyasal özelliklerin kötüleşmesidir. Ancak 1975 yılında Tsuge ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, çok az miktarda ilave oksit kullanarak sıcak preslemeyle yüksek mukavemete sahip seramiklerin üretilebileceğini açıklanmıştır[30].

3.3. Sinterlenmiş Silisyum Nitrür(SSN)

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

a.Basınçsız Sinterleme (PS): Ekonomik ve oldukça yaygın kullanım potansiyeli olan bir tekniktir. Bu yöntemle, yüksek basınç kullanmadan, yüksek yoğunluktaki malzemelerin üretilebilmesi için diğer sistemlere göre oldukça fazla miktarda katkı maddeleri kullanılmalıdır. Çünkü en yüksek sinterleme sıcaklığı Si_3N_4 'ün bozunmasının başlayacağı, sıcaklıktır. Yoğunlaşma süreci sıcak preslemeyle aynıdır.

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

b.Gaz Basıncılı Sinterleme (GPS): Si_3N_4 'ün bozunumunun, yüksek gaz basıncı uygulanarak önlenebileceği, ilk olarak 1976 yılında Mitomo tarafından, azot gazı kullanılarak gösterilmiştir [31]. Bu teknikle, tane sınır difüzyonunun daha hızlı olduğu yüksek sıcaklıklarda sinterleme yapılabilir. Gazza tarafından yapılan çalışmada [32], sinterlemenin ilk aşamasında düşük basınç (0.1 MPa) uygulanarak açık porozitelerin kapanmasına imkan verilmiş, ikinci basamakta ise gaz basıncı 2MPa çıkartılıp yoğunlaşma sağlanmıştır. İlk aşamada, porların kapanmasına imkan sağlanmazsa, açık porların kapanmamış olması nedeniyle, uygulanan yüksek basınçlı gaz porlara girerek yoğunlaşmayı engelliyecektir. 1986 yılında Hattori ve ark. tarafından [33], 1990 yılında da Hirosaki ve ark. Yapılan çalışmalarda da GPS tekniği ile katkı maddelerinin miktarının önemli oranda azaltılabileceği ispatlanmıştır[34].

3.4. Sıcak İzostatik Presleme (HIPSIN):

Sıcak preslemeden tek farkı çok yönlü presleme olan bu teknik her ne kadar yüksek maliyet getirse de yüksek yoğunluğa sahip kompleks parçaların üretilebilmesi açısından önemlidir. Otoklava yerleştirilen numune inert olan argon yada azot gazı kullanarak yüksek basınç ve sıcaklığa maruz bırakılır. Toz peletleri ve RBSN, büyük ve açık porlara sahip oldukları için, uygulanan gazın olumsuz etkilerini önlemek amacıyla numune önceden kapsülendir. Kontrollü olarak yapılan soğutma esnasında ise, cam kapsül kırılır ve kum püskürtülerek yüzey işlemi uygulanır. SSN'de ise açık porozite olmadığından kapsülleme yapılmaz. Burada amaç, mevcut olan kapalı porozitenin uzaklaştırılmasıdır [27].

1986 yılında Miyamoto ve hemen arkasından da Ingelström ve Ekström tarafından yapılan çalışmalarda çok küçük mertebede ilave katkı maddesiyle yoğunlaşmanın gerçekleştirilebileceğini göstermişlerdir. Dolayısıyla bu teknik pahalı olmasına rağmen, yüksek sıcaklık mekaniksel özellikleri açısından yüksek performans gerektiren malzemelerin üretimi için çok avantajlıdır[21-22].

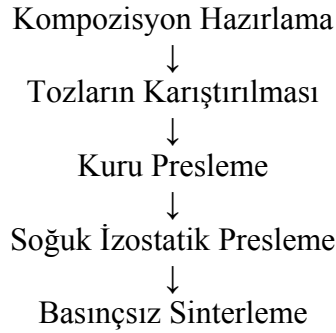
BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada tablo 4.1.'de verilen malzemeler kullanılarak oluşturulan kompozisyonlar azot atmosferinde grafit fırın kullanılarak basınçsız sinterleme yapılmıştır.

Tablo 4.1. Kullanılan malzemeler ve özellikleri.

MALZEME	KAYNAK	İÇERİK
Si ₃ N ₄	Ube < 10 micron	0.17 w/0 c, 006 w/0 ca, 1.81 w/0 o
MgO	Bdh ceramics	0.02ca, 0.2 w/0 Na, 0.05 w/0 k
Al ₂ O ₃	Alcao a17	0.8 w/0 Na ₂ O, 0.03 w/0 Si ₂ O
N ₂	342-F002	%99.998

Yapılan deneylerde kullanılacak numuneler 4 aşamadan geçerek deneye hazır hale getirilmiştir. Numune hazırlama aşamaları şekil 4.1.'de deneysel çalışmalarda izlenen yol olarak verilmektedir.



Şekil 4.1. Deneysel çalışmalarda izlenen yol

4.1.Kompozisyon Hazırlama:

Kompozisyonlar Precisa marka (1/10000 gr) hassas terazi kullanılarak tablo 4.2.'de gösterilen oranlarda karıştırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan her kompozisyon %bileşimine göre kodlanmıştır.

Tablo 4.2. Kodlanan numunelerin % bileşimleri

KOD	KOMP. (%ağ)
1	%95,5 Si ₃ N ₄ +%3MgO+%1,5Al ₂ O ₃
2	%95,5 Si ₃ N ₄ +%3MgF ₂ +%1,5Al ₂ O ₃
3	%95 Si ₃ N ₄ +%3MgO+%2Al ₂ O ₃
4	%95 Si ₃ N ₄ +%3MgF ₂ +%2Al ₂ O ₃
5	%91 Si ₃ N ₄ +%6MgO+%3Al ₂ O ₃
6	%91 Si ₃ N ₄ +%6MgF ₂ +%3Al ₂ O ₃

4.2. Tozların Karıştırılması:

Belirlenen kompozisyonlarda tartılan seramik tozları daha sonra sıvı olarak isopropanol alkol kullanılarak ball mill yöntemi kullanılarak 24 saat karıştırılmıştır. Bu işlem öncesi önemli parametrelerden biri olan bilya-sıvı-toz oranına dikkat edilmiştir.

Bu oran optimum olarak hacimsel açıdan 1/3 toz karışımı, 1/3 isopropanol alkol ve 1/3 bilya olacak şekilde ayarlanmıştır. Karıştırma işleminde kontaminasyon olmaması için Si₃N₄ bilyalar kullanılmıştır. Karıştırılan kompozisyonlar ise manyetik karıştırıcı kullanılarak 100 °C 'de kurutularak tekrar toz haline getirildi.

4.3. Kuru Presleme:

Karıştırılan kompozisyonlar için 160 bar basınç altında Şekil 4.2’de görülen manuel preste 20 mm çaptaki dairesel kalıpta manuel olarak sıkıştırılarak 1 gr lık paletler halinde ön şekil verilmiştir.



Şekil 4.2. Manuel hidrolik pres

4.4. Soğuk İzostatik Presleme:

Ön şekli verilen 1 gramlık paletler şekil 4.3’de görülen preste 250 MPa basınçta soğuk izostatik presleme yapılarak, sinterleme öncesi son şekli verilmiştir.



Şekil 4.3. (CIP)Soğuk izostatik pres.

4. 5. Sinterleme

Soğuk isostatik olarak preslenen numuneler Şekil 4.4.'de görülen yüksek sıcaklık (2000°C) grafit fırında grafit kaplarda bor nitrür tozu içerisinde basınçsız olarak sinterlenmiştir. Nitrür seramiklerinin sinterlenmesinde havanın menfi etkilerinden hem numuneleri hem fırını korumak için koruyucu atmosfer olarak azot gazı kullanılmaktadır. Numuneler 1450 C ile 1700 C sıcaklık aralığında 30,60,90,120 dk. süre ile sinterleme işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 4.4. Yüksek sıcaklık grafit fırını

4.6. Yoğunluk Ölçümü

Malzemeni mukavemetini, sertliğini ve termal iletkenliğini porozite miktarı belirlediğinden yığmsal yoğunluk ölçümü yapılmıştır. Bu ölçüm Arşimet prensibine göre Precisa marka (1/10000 gr) hassas terazi kullanılarak yapılmıştır. Yoğunluklar ölçülürken aşağıdaki denkleme göre hesaplama yapılmıştır.

$$\Delta d = W_1 / W_3 - W_2 \times \pi_{su}$$

Δd = yığmsal yoğunluk

W_1 = Kuru numune ağırlığı

W_2 = Asılı ağırlık

W_3 = Sıvı sızdırılmış ağırlığı

BÖLÜM 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Yoğunluk Değerleri ve Karşılaştırılması

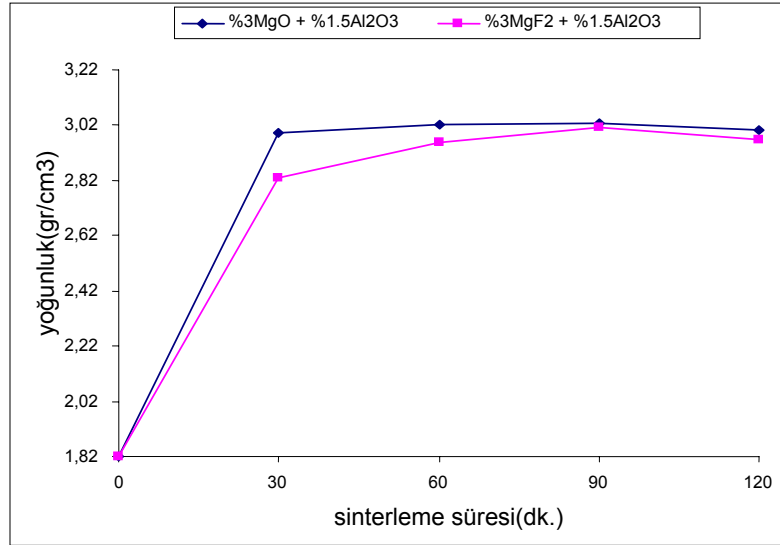
%95 α silisyum nitrür başlangıç tozuna %3MgO+%1,5Al₂O₃, %3MgF₂+%1,5Al₂O₃, %3MgO+%2Al₂O₃, %3MgF₂+%2Al₂O₃, %6MgO+%3Al₂O₃ ve %6MgF₂+%3Al₂O₃ oranlarında sinterleme ilavesi ile 1450,1500, 1550, 1600, 1650 ve 1700°C sıcaklıklarda 60 dakika sintemiştir. Yoğunluk değerleri 1 ile 2, 3 ile 4, 5 ile 6 kodlu numuneler için aynı sinterleme sıcaklıklarında ve aynı sinterleme sürelerinde birbirleri ile karşılaştırılmıştır.

. Karşılaştırmalara göre 1500°C ile 1650°C sıcaklıklar arasında bileşiminde MgF₂-Al₂O₃ sinterleme ilavesi bulunan 2, 4, 6 kodlu numunelerde yoğunlukların bileşiminde MgO-Al₂O₃ sinterleme ilavesi bulunan 1, 3, 5 kodlu numunelere göre genellikle yüksek olduğu görülmüştür. 1700°C 'de ise süre yükseldiğinde 2, 4, 6 kodlu numunelerin yoğunluklarının hızla düştüğü görülmüştür. 1550, 1600, 1650°C 'de MgF₂ katkılı kompozisyonların yoğunluk değerlerinin MgO katkılı kompozisyonlara oranla daha yüksek olduğu görülmüştür. 1500°C' de yoğunlukların tüm kompozisyonlarda süre ile doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. 1600°C ' de bütün numuneler için her sinterleme süresinde yoğunluk değerleri 3 gr/cm³ ün üzerindedir. Alınan yoğunluklar MgF₂'nin sinterleme katkı ilavesi olarak alternatif olabileceği gözlemlenmektedir. En iyi yoğunluğun 1650°C 'de bileşiminde %6MgF₂ + %3Al₂O₃ sinterleme ilavesi ihtiva eden 6 numaralı numunenin 90 dakika sinterlenmesi sonucu 3.115 gr/cm³ olup buda yaklaşık %98 teorik yoğunluk demektir.

Tablo 5.1. 1450 °C 'de sinterlenmiş numunelerin yoğunluk tablosu

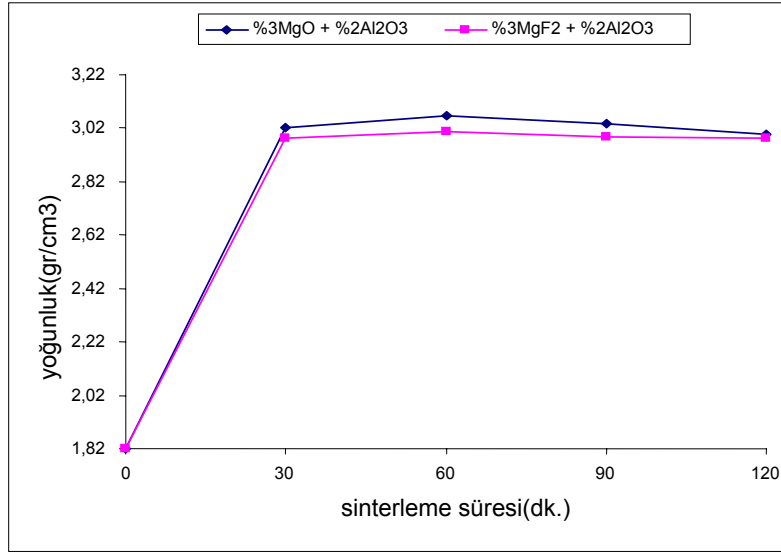
Sıcaklık (°C)	Kod	Komp. (%ağ)	Yoğunluk(gr/cm ³)			
			30 dk.	60 dk.	90 dk.	120dk.
1450 °C	1	%3MgO+%1,5Al ₂ O ₃	2,992	3,020	3,025	3,000
	2	%3MgF ₂ +%1,5Al ₂ O ₃	2,831	2,960	3,011	2,968
	3	%3MgO+%2Al ₂ O ₃	3,024	3,066	3,036	2,997
	4	%3MgF ₂ +%2Al ₂ O ₃	2,981	3,009	2,989	2,985
	5	%6MgO+%3Al ₂ O ₃	3,016	3,049	3,036	3,006
	6	%6MgF ₂ +%3Al ₂ O ₃	2,981	3,011	2,990	2,991

Tablo 5.1. 1450°C 'de sinterlenmiş numunelerin yoğunluk tablosu verilmektedir. Yoğunluk değerleri genellikle bütün numuneler için 90 dakika sinterleme süresinde daha iyi olduğu görülmektedir.



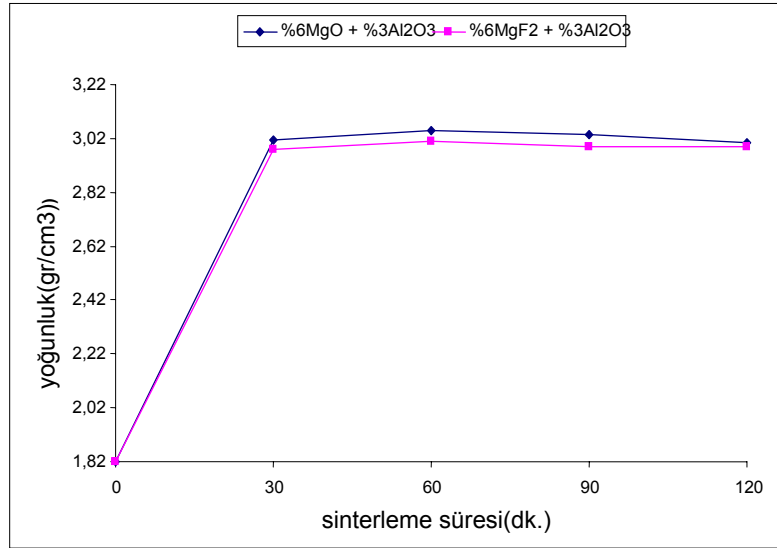
Şekil 5.1. 1450 °C 'de 1 ve 2 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 5.1' de 1450°C 'de 1 ve 2 numaralı numunelerin yoğunluk değerleri aynı sinterleme sürelerinde karşılaştırılmıştır. 1 kodlu (%3MgO+%1,5Al₂O₃) numunenin yoğunluk değerlerinin her sinterleme süresi için 2 kodlu numuneden yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 5.2. 1450 °C 'de 3 ve 4 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 5.2' de 1450°C 'de 3 ve 4 numaralı numunelerin yoğunluk değerleri aynı sinterleme sürelerinde karşılaştırılmıştır. 3 kodlu numunenin yoğunluk değerlerinin her sinterleme süresi için 4 kodlu numuneden yüksek olduğu görülmektedir.



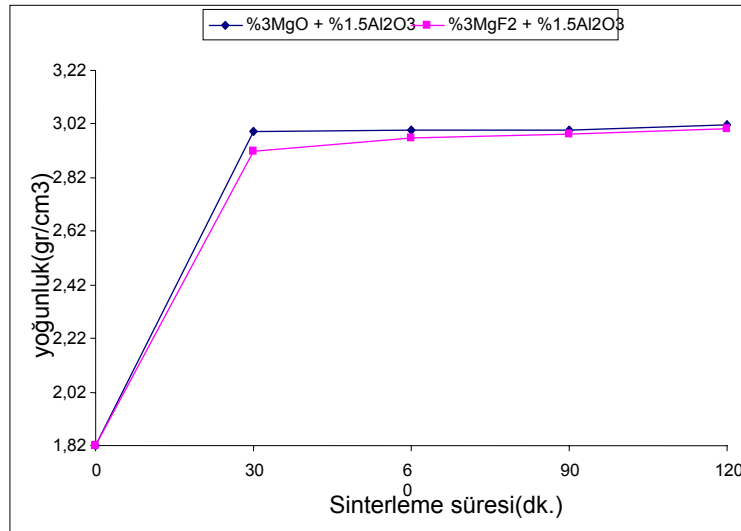
Şekil 5.3. 1450 °C 'de 5 ve 6 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 5.3' de 1450°C 'de 5 ve 6 numaralı numunelerin yoğunluk değerleri aynı sinterleme sürelerinde karşılaştırılmıştır. 5 kodlu numunenin yoğunluk değerlerinin her sinterleme süresi için 6 kodlu numuneden yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 5.2. 1500°C 'de sinterlenmiş numunelerin yoğunluk tablosu

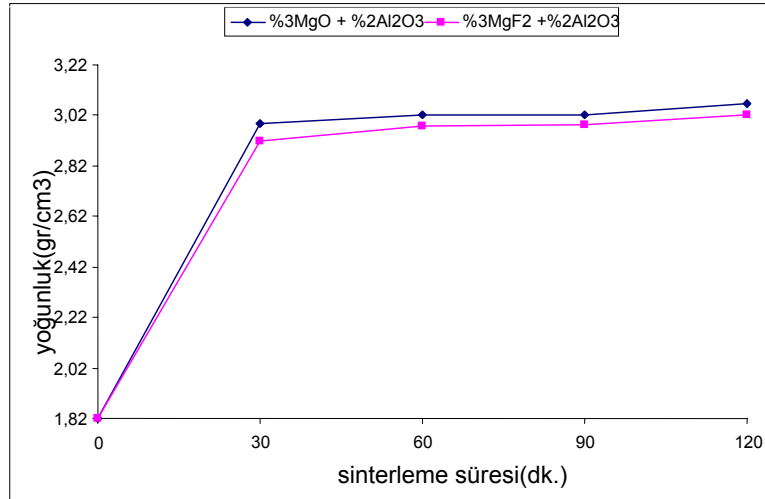
Sıcaklık (°C)	Kod	Kompozisyon(%ağ)	Yoğunluk(gr/cm ³)			
			30 dk.	60 dk.	90 dk.	120dk.
1500 °C	1	%3MgO+%1,5Al ₂ O ₃	2,991	2,995	2,999	3,016
	2	%3MgF ₂ +%1,5Al ₂ O ₃	2,920	2,970	2,984	3,002
	3	%3MgO+%2Al ₂ O ₃	2,987	3,022	3,024	3,068
	4	%3MgF ₂ +%2Al ₂ O ₃	2,916	2,978	2,981	3,021
	5	%6MgO+%3Al ₂ O ₃	2,903	2,996	3,001	3,089
	6	%6MgF ₂ +%3Al ₂ O ₃	2,938	2,962	2,964	2,981

Tablo 5.2' de 1500°C 'de tüm numunelerin yoğunluklarının zamanla doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. En iyi yoğunluğun 5 kodlu numunenin 120 dakika sinterlendiği numune olduğu görülmektedir.



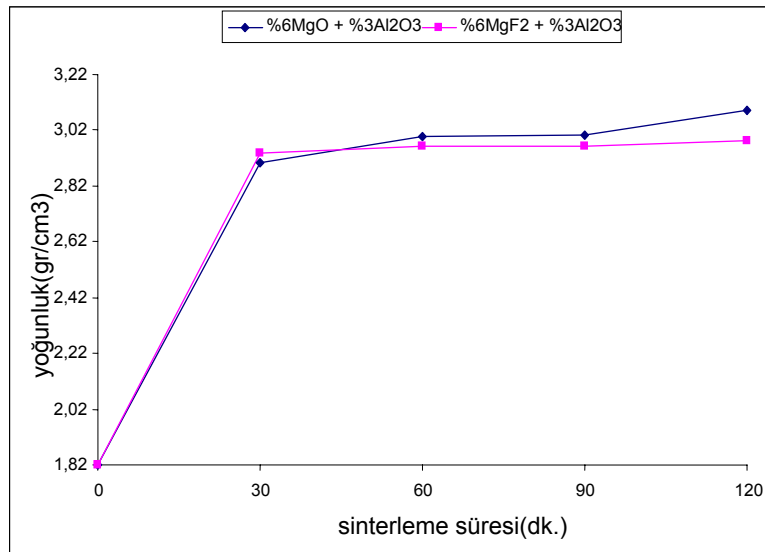
Şekil 5.4. 1500 °C 'de 1 ve 2 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 5.4' de 1500°C' de 1 ve 2 numaralı numunelerin yoğunluk değerleri aynı sinterleme sürelerinde karşılaştırılmıştır. 1 kodlu numunenin yoğunluk değerlerinin her sinterleme süresi için 2 kodlu numuneden yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 5.5. 1500 °C 'de 3 ve 4 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 5.5' de 1500°C 'de 3 ve 4 numaralı numunelerin yoğunluk değerleri aynı sinterleme sürelerinde karşılaştırılmıştır. 3 kodlu numunenin yoğunluk değerlerinin her sinterleme süresi için 4 kodlu numuneden yüksek olduğu görülmektedir



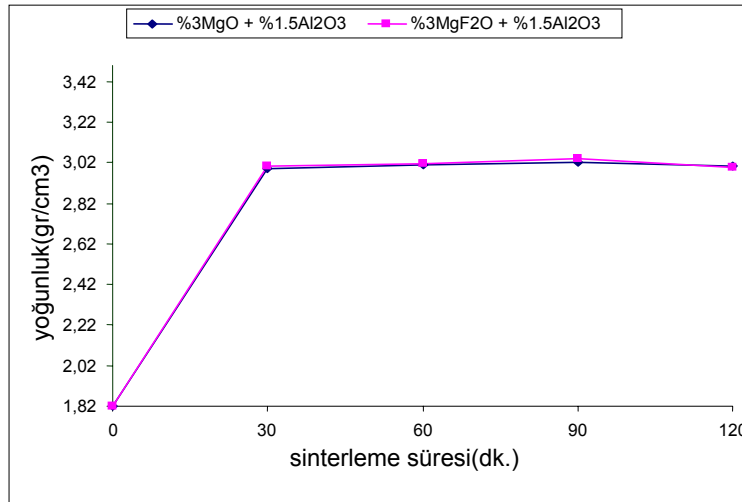
Şekil 5.6. 1500 °C 'de 5 ve 6 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 5.6' de 1500°C 'de 5 ve 6 numaralı numunelerin yoğunluk değerleri aynı sinterleme sürelerinde karşılaştırılmıştır. 5 kodlu numunenin yoğunluk değerleri 30 dakika için 6 kodlu numuneden düşükken 60,90 ve 120 dakikada yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 5.3. 1550 °C’de sinterlenmiş numunelerin yoğunluk tablosu

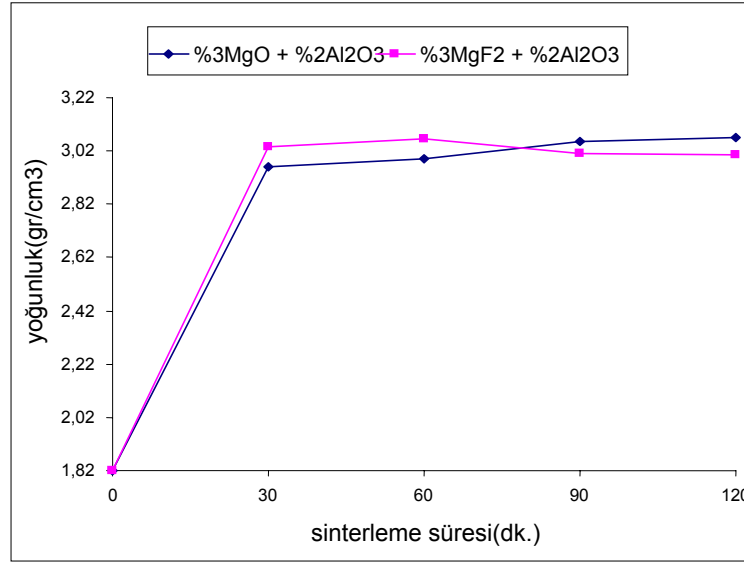
Sıcaklık (°C)	Kod	Kompozisyon(%ağ)	Yoğunluk(gr/cm ³)			
			30 dk.	60 dk.	90 dk.	120dk.
1550 °C	1	%3MgO+%1,5Al ₂ O ₃	2,992	3,012	3,020	3,004
	2	%3MgF ₂ +%1,5Al ₂ O ₃	3,007	3,019	3,039	3,000
	3	%3MgO+%2Al ₂ O ₃	2,960	2,989	3,057	3,071
	4	%3MgF ₂ +%2Al ₂ O ₃	3,036	3,067	3,012	3,007
	5	%6MgO+%3Al ₂ O ₃	3,007	2,873	2,868	2,848
	6	%6MgF ₂ +%3Al ₂ O ₃	3,002	2,939	2,912	2,874

Tablo 5.3’ de 1550°C ’de 1 ve 2 kodlu numunelerde 90 dakikada en iyi yoğunluklar görülmüştür ve 120 dakikada iki numunenin yoğunluk değerleri düşüş gözlemlenmiştir 3 kodlu numunede ise zamana bağlı bir yükseliş görülmektedir. 4,5 ve 6 kodlu numuneler 60 dakikadan sonra düşüş görülmektedir.



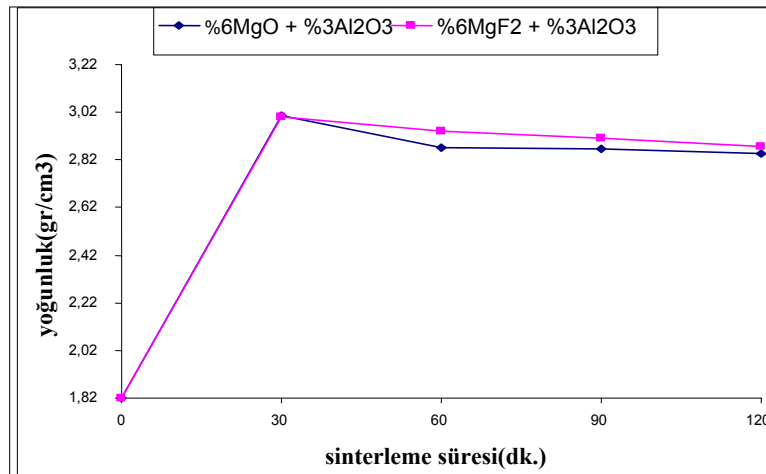
Şekil 5.7. 1550 °C ’de 1 ve 2 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 5.7’ de 1550°C ’de 1 ve 2 numaralı numunelerin yoğunluk değerleri aynı sinterleme sürelerinde karşılaştırılmıştır. 2 kodlu numunenin yoğunluk değerlerinin her sinterleme süresi için 1 kodlu numuneden yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 5.8. 1550 °C 'de 3 ve 4 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 5.8' de 1550°C 'de 3 ve 4 numaralı numunelerin yoğunluk değerleri aynı sinterleme sürelerinde karşılaştırılmıştır. 3 kodlu numunenin yoğunluk değerlerinin 60 dakikaya kadar 4 kodlu numuneden yüksek, 60 dakikanın üstündeki sürelerde ise 4 kodlu numuneden düşük olduğu gözlemlenmiştir.



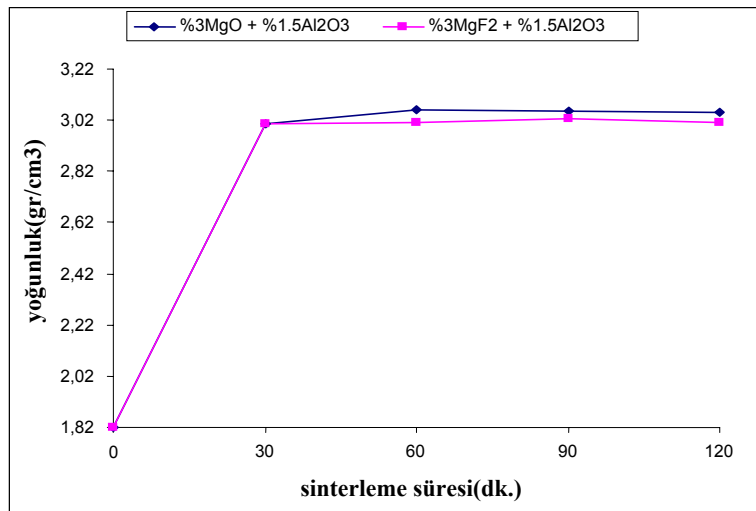
Şekil 5.9. 1550 °C 'de 5 ve 6 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 5.9' da 1550°C 'de 5 ve 6 numaralı numunelerin yoğunluk değerleri aynı sinterleme sürelerinde karşılaştırılmıştır. Her iki numunenin'de yoğunlukları sinterleme süresi arttıkça düşüş göstermiştir.

Tablo 5.4. 1600 °C’de sinterlenmiş numunelerin yoğunluk tablosu

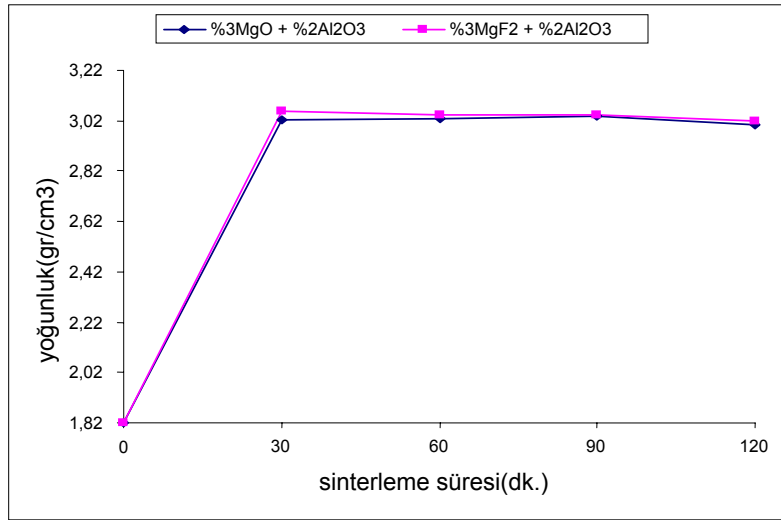
Sıcaklık (°C)	Kod	Kompozisyon(%ağ)	Yoğunluk(gr/cm ³)			
			30 dk.	60 dk.	90 dk.	120dk.
1600 °C	1	%3MgO+%1,5Al ₂ O ₃	3,004	3,061	3,054	3,053
	2	%3MgF ₂ +%1,5Al ₂ O ₃	3,008	3,012	3,025	3,010
	3	%3MgO+%2Al ₂ O ₃	3,025	3,030	3,036	3,006
	4	%3MgF ₂ +%2Al ₂ O ₃	3,059	3,041	3,043	3,020
	5	%6MgO+%3Al ₂ O ₃	3,056	3,072	3,033	3,025
	6	%6MgF ₂ +%3Al ₂ O ₃	3,060	3,081	3,061	3,040

Tablo 5.4’ de 1600°C ’de bütün numunelerin yoğunlukları 90 dakikaya kadar yükselip 120 dakikada tüm numunelerde düşüş göstermiştir. MgF₂ katkılı numuneler olan 4 ve 6 kodlu numunelerin yoğunlukları tüm sinterleme sürelerinde MgO katkılı olan numunelere göre daha yüksek olduğu görülmüştür.



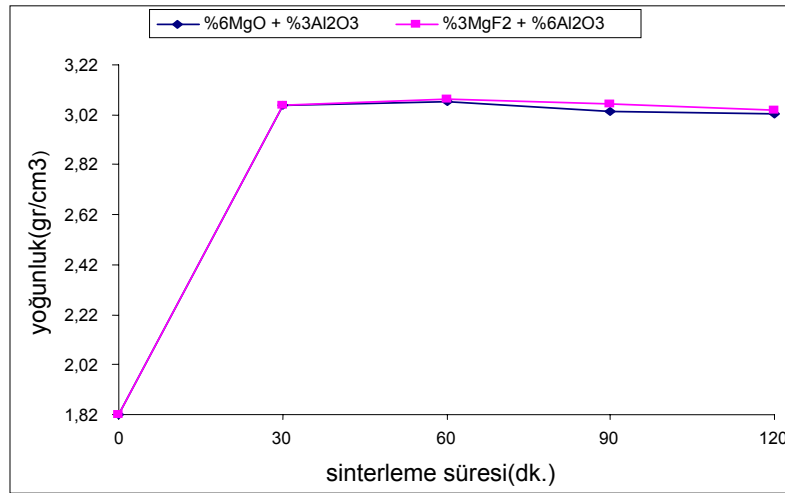
Şekil 5.10. 1600 °C ’de 1 ve 2 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 5.10’ da 1600°C ’de 1 ve 2 numaralı numunelerin yoğunluk değerleri aynı sinterleme sürelerinde karşılaştırılmıştır. 1 kodlu numunenin yoğunluk değerlerinin her sinterleme süresi için 2 kodlu numuneden yüksek olduğu görülmektedir. Her iki numuneninde en iyi yoğunluk değerinin 90 dakikada olduğu görülmektedir.



Şekil 5.11. 1600 °C 'de 3 ve 4 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 5.11' de 1600°C 'de 3 ve 4 numaralı numunelerin yoğunluk değerleri aynı sinterleme sürelerinde karşılaştırılmıştır. 4 kodlu numunenin yoğunluk değerlerinin yüksek olduğu görülmüştür.



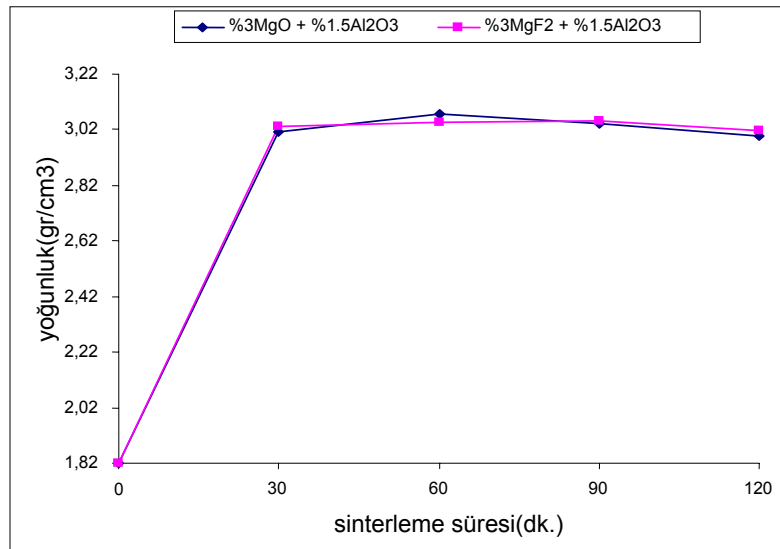
Şekil 5.12. 1600 °C 'de 5 ve 6 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 5.12' de 1600°C 'de 5 ve 6 numaralı numunelerin yoğunluk değerleri aynı sinterleme sürelerinde karşılaştırılmıştır. 6 kodlu numunenin yoğunluk değerlerinin 5 kodlu numuneden her sinterleme süresi için yüksek olduğu görülmüştür. Her iki numunenin'de yoğunlukları sinterleme süresi arttıkça düşüş göstermiştir.

Tablo 5.5. 1650 °C’de sinterlenmiş numunelerin yoğunluk tablosu

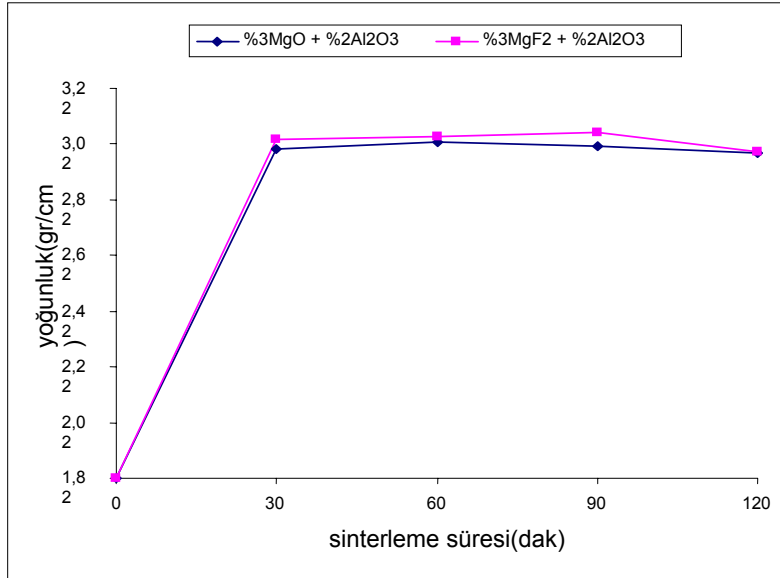
Sıcaklık (°C)	Kod	Kompozisyon(%ağ)	Yoğunluk(gr/cm ³)			
			30 dk.	60 dk.	90 dk.	120dk.
1650 °C	1	%3MgO+%1,5Al ₂ O ₃	3,012	3,075	3,042	2,995
	2	%3MgF ₂ +%1,5Al ₂ O ₃	3,032	3,045	3,054	3,018
	3	%3MgO+%2Al ₂ O ₃	3,003	3,027	3,013	2,986
	4	%3MgF ₂ +%2Al ₂ O ₃	3,039	3,048	3,062	2,990
	5	%6MgO+%3Al ₂ O ₃	2,999	3,010	3,002	2,982
	6	%6MgF ₂ +%3Al ₂ O ₃	3,071	3,109	3,115	2,986

Tablo 5.5’ de 1650°C ’de MgO katkılı numunelerin yoğunlukları 60 dakikaya kadar yükselip 120 dakikada tüm numunelerde düşüş göstermiştir. MgF₂ katkılı numuneler ise 90 dakikaya kayar yükselip 120 dakikada yoğunluklarının düştüğü görülmektedir.



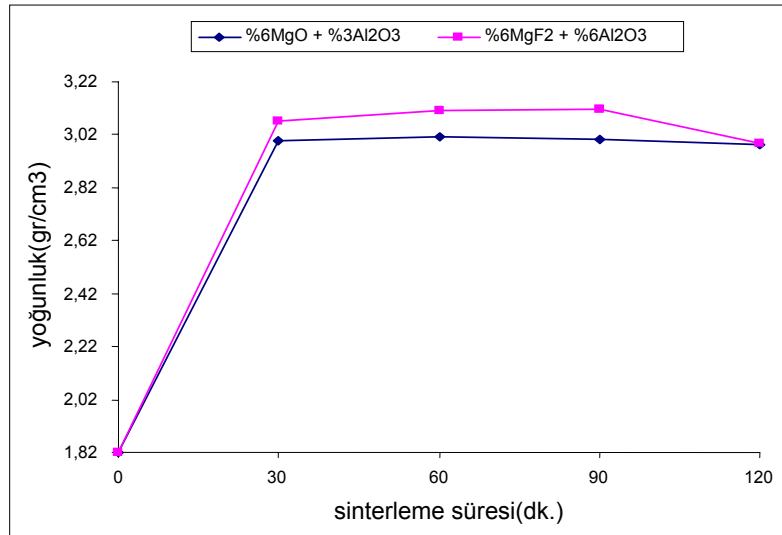
Şekil 5.13. 1650 °C ’de 1 ve 2 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 5.13’ de 1650°C ’de 1 ve 2 numaralı numunelerin yoğunluk değerleri aynı sinterleme sürelerinde karşılaştırılmıştır. 1 kodlu numunenin yoğunluk değerlerinin sadece 60 dakika sinterleme süresinde 2 kodlu numuneden yüksek olduğu, diğer sürelerde ise 2 kodlu numunenin yoğunluk değerinin daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 5.14. 1650 °C 'de 3 ve 4 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 5.14' de 1650°C 'de 3 ve 4 numaralı numunelerin yoğunluk değerleri aynı sinterleme sürelerinde karşılaştırılmıştır. 4 kodlu numunenin yoğunluk değerlerinin tüm sürelerde yüksek olduğu görülmüştür.



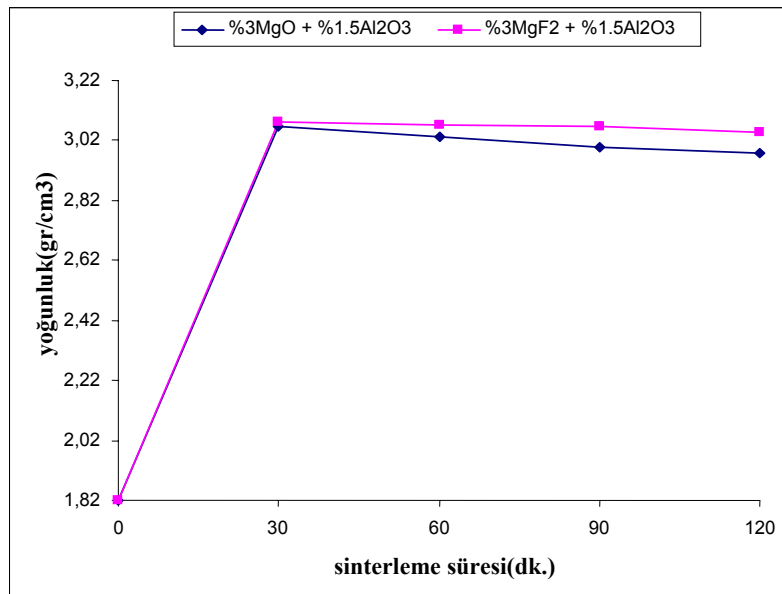
Şekil 5.15. 1650 °C 'de 5 ve 6 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 5.15' de 1650°C 'de 5 ve 6 numaralı numunelerin yoğunluk değerleri aynı sinterleme sürelerinde karşılaştırılmıştır. 6 kodlu numunenin yoğunluk değerlerinin 5 kodlu numuneden her sinterleme süresi için yüksek olduğu görülmüştür. 6 kodlu numune 90 dakikada en yüksek değere ulaşmıştır.

Tablo 5.6. 1700 °C’de sinterlenmiş numunelerin yoğunluk tablosu

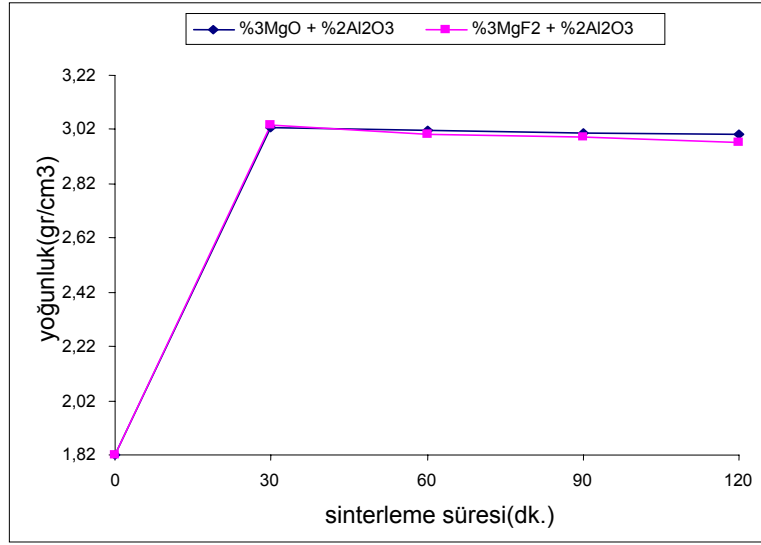
Sıcaklık (°C)	Kod	Kompozisyon(%ağ)	Yoğunluk(gr/cm ³)			
			30 dk.	60 dk.	90 dk.	120dk.
1700 °C	1	%3MgO+%1,5Al ₂ O ₃	3,067	3,031	2,995	2,980
	2	%3MgF ₂ +%1,5Al ₂ O ₃	3,082	3,071	3,066	3,046
	3	%3MgO+%2Al ₂ O ₃	3,029	3,016	3,009	3,001
	4	%3MgF ₂ +%2Al ₂ O ₃	3,038	3,002	2,994	2,975
	5	%6MgO+%3Al ₂ O ₃	3,010	3,001	2,988	2,982
	6	%6MgF ₂ +%3Al ₂ O ₃	3,078	2,995	2,950	2,884

Tablo 5.6’ da 1700°C ’de bütün numunelerde sinterleme süresi arttıkça yoğunluklar azalmıştır. % bileşiminde sinterleme katkısı fazla olan kompozisyonlarda yoğunluk düşüşü daha fazla olmuştur.



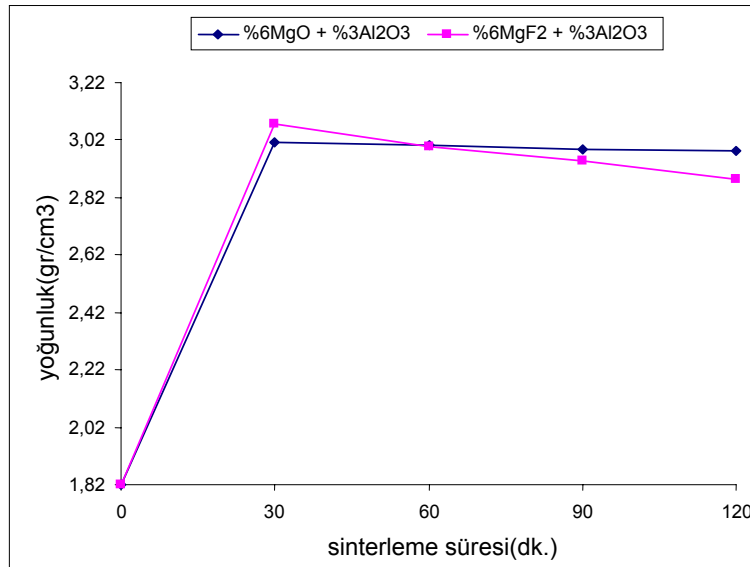
Şekil 5.16. 1700 °C ’de 1 ve 2 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 5.16’ de 1700°C ’de 1 ve 2 numaralı numunelerin yoğunluk değerleri aynı sinterleme sürelerinde karşılaştırılmıştır. İki numuninde yoğunluk değerleri sinterleme sürelerinin artmasıyla birlikte azalmıştır



Şekil 5.17. 1700 °C 'de 3 ve 4 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 5.17' de 1700°C 'de 3 ve 4 numaralı numunelerin yoğunluk değerleri aynı sinterleme sürelerinde karşılaştırılmıştır. 4 kodlu numunenin yoğunluk değerlerinin düşüşü 3 kodlu numuneye göre daha fazla olmuştur.



Şekil 5.18. 1700 °C 'de 5 ve 6 numaralı numunelerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması

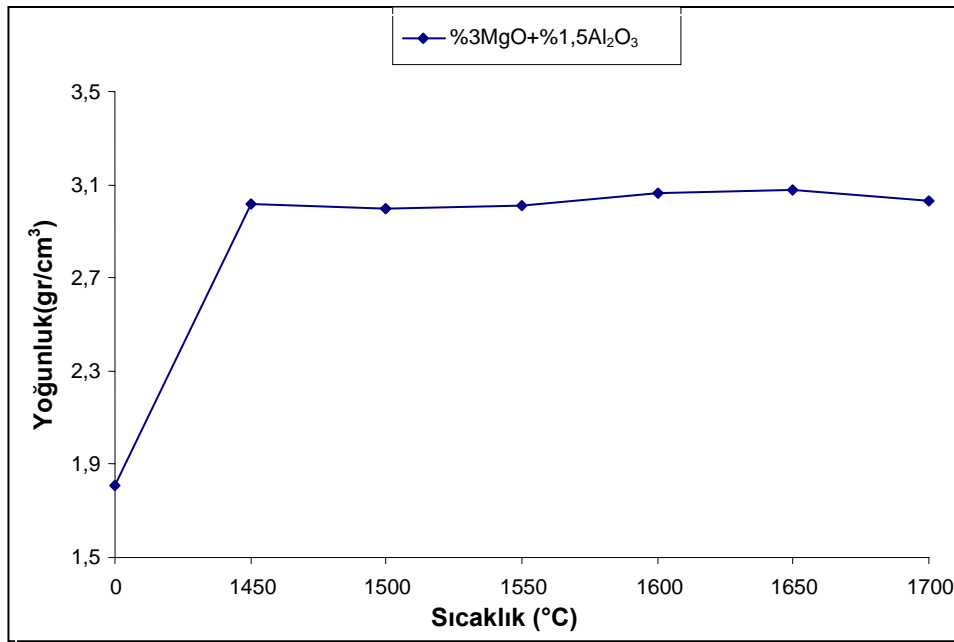
Şekil 5.18' de 1700°C 'de 5 ve 6 numaralı numunelerin yoğunluk değerleri aynı sinterleme sürelerinde karşılaştırılmıştır. 6 kodlu numunenin yoğunluk değerleri 30 dakika için 5 kodlu numuneden yüksek olmasına rağmen 30 dakikadan sonra hızlı bir düşüş gözlenmiştir.

5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi(SEM)

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda bulunan yoğunluk değerleri taramalı elektron mikroskobu analizleriyle desteklenmiştir. Alınan analiz görüntülerde sinterlenme basamakları ve yoğunlaşmanın görüntüleri x5000 ve x2000 boyutlarında alınmıştır. Tablo 5.2.1 'de yoğunlukları verilen 60 dakika sinterlenen bütün numunelerin taramalı elektron mikroskobunda x5000 ve x2000 boyutunda görüntüleri alınmıştır. Alınan bütün SEM analiz görüntüleri şekiller halinde verilmiştir. Yapılan SEM analizleri sonucunda yoğunluklar artıkça görüntülerdeki por sayısı azalarak daha yoğun bir yüzey oluştuğu görülmektedir.

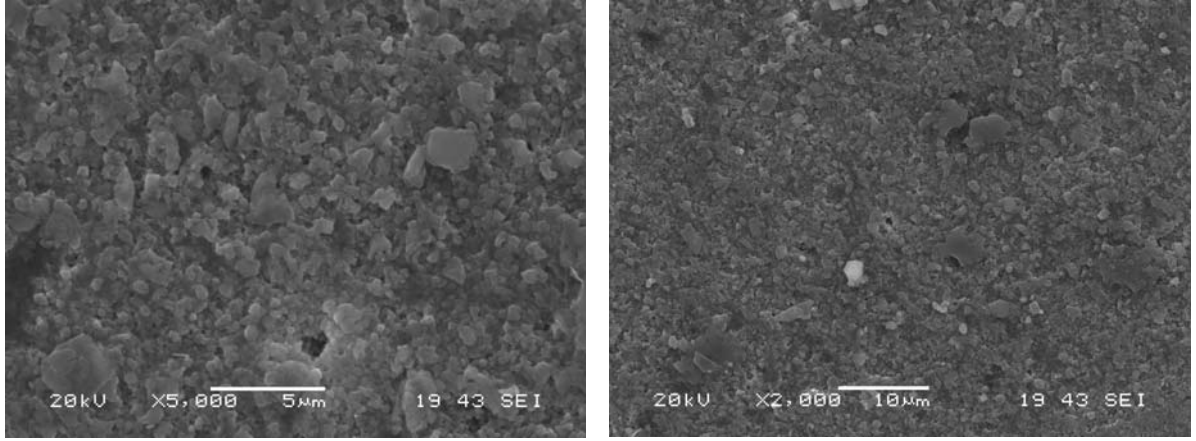
Tablo 5.2.1. 60 dakika sürele sinterlenen 1,2,3,4,5,6 kodlu numunelerin yoğunluk tablosu

Kod	Kompozisyon(%ağ)	Yoğunluk(gr/cm ³)					
		1450°C	1500°C	1550°C	1600°C	1650°C	1700°C
1	%3MgO+%1,5Al ₂ O ₃	3,020	2,995	3,012	3,061	3,075	3,031
2	%3MgF ₂ +%1,5Al ₂ O ₃	2,960	2,970	3,019	3,012	3,045	3,071
3	%3MgO+%2Al ₂ O ₃	3,066	3,022	2,989	3,030	3,027	3,016
4	%3MgF ₂ +%2Al ₂ O ₃	3,009	2,978	3,067	3,041	3,048	3,002
5	%6MgO+%3Al ₂ O ₃	3,049	2,996	2,873	3,072	3,010	3,001
6	%6MgF ₂ +%3Al ₂ O ₃	3,011	2,962	2,939	3,081	3,109	2,995

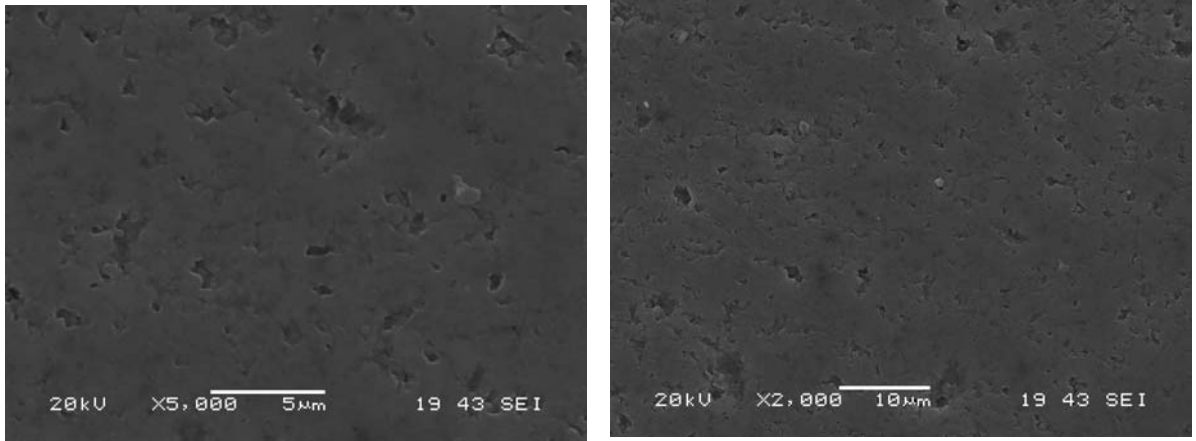


Şekil 5.2.1. 1(%3MgO+%1,5Al₂O₃) kodlu numunenin yoğunluk sıcaklık grafiği

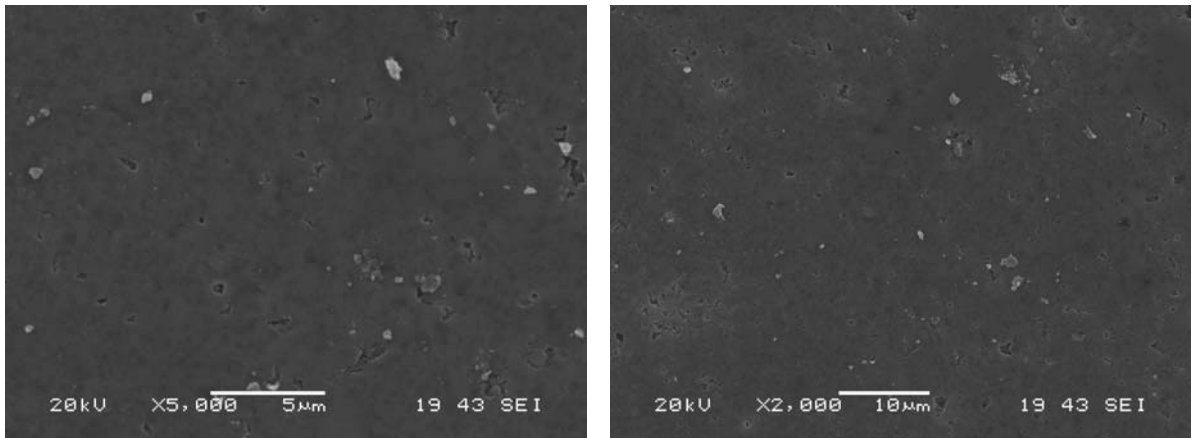
Şekil 5.2.1’de yoğunluk değerleri verilen 1(%3MgO+%1,5Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı electron mikroskobu ile analiz yapılmıştır. Bileşiminde %3MgO+%1,5Al₂O₃ oranlarında sinterleme ilavesi bulunan 1 kodlu numunenin yoğunluk değerleri yukarıdaki grafikte görüldüğü gibi değişmektedir. Grafikte artan yoğunlaşma şekil 5.2.2-7’deki SEM görüntülerinde açıkça gözlenmektedir. Yapılan SEM analizleri sonucunda 1450 °C’den 1700 °C’ye doğru sıcaklık arttıkça görüntülerdeki porlar azalmakta ve daha düzgün bir yüzey görülmektedir.



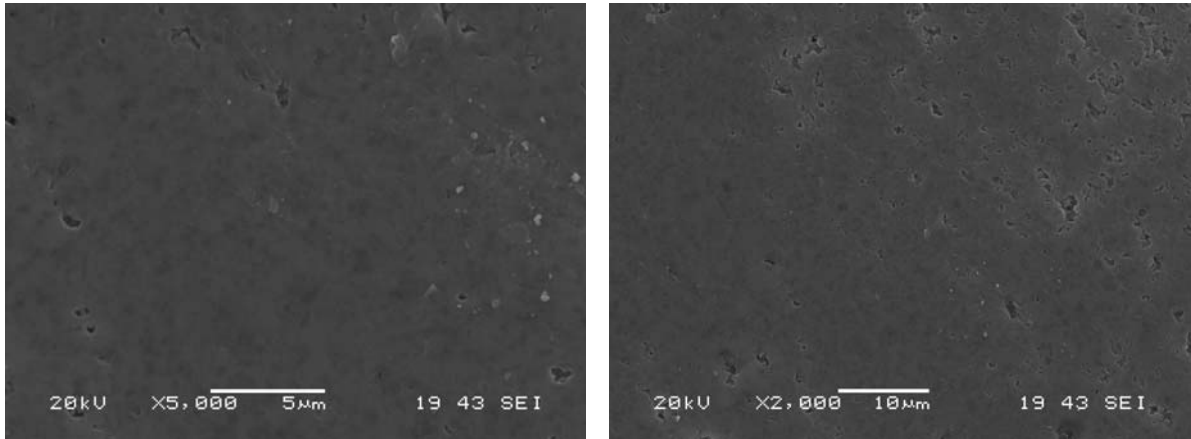
Şekil 5.2.2 1450 °C’de 1saat sinterlenmiş 1(%3MgO+%1,5Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000- X2000 boyutundaki görüntüsü



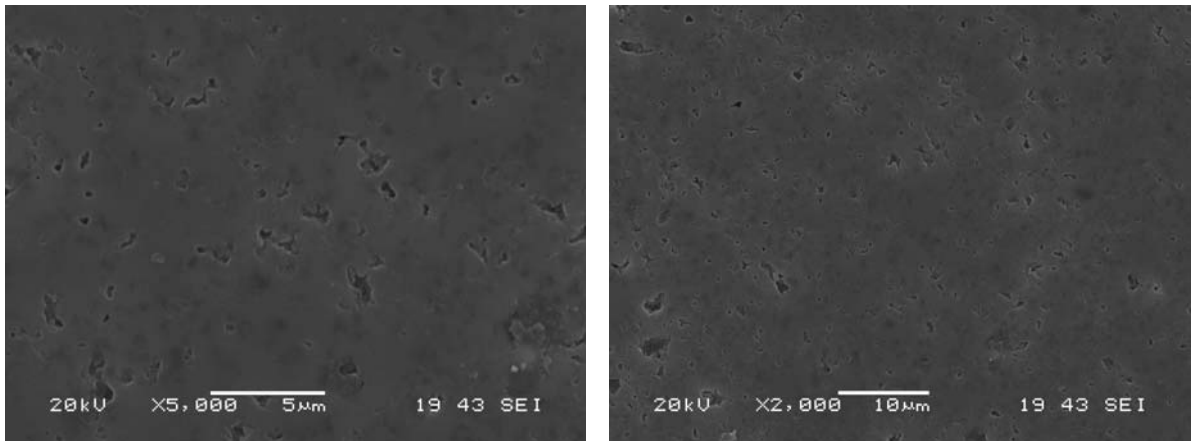
Şekil 5.2.3. 1500 °C’de 1saat sinterlenmiş 1(%3MgO+%1,5Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000-X2000 boyutundaki görüntüsü



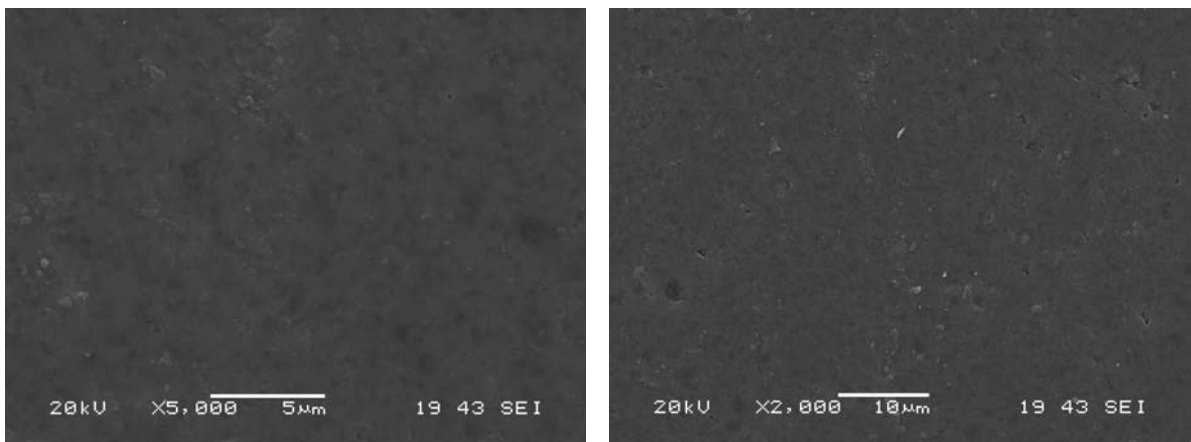
Şekil 5.2.4. 1550 °C’de 1saat sinterlenmiş 1(%3MgO+%1,5Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü



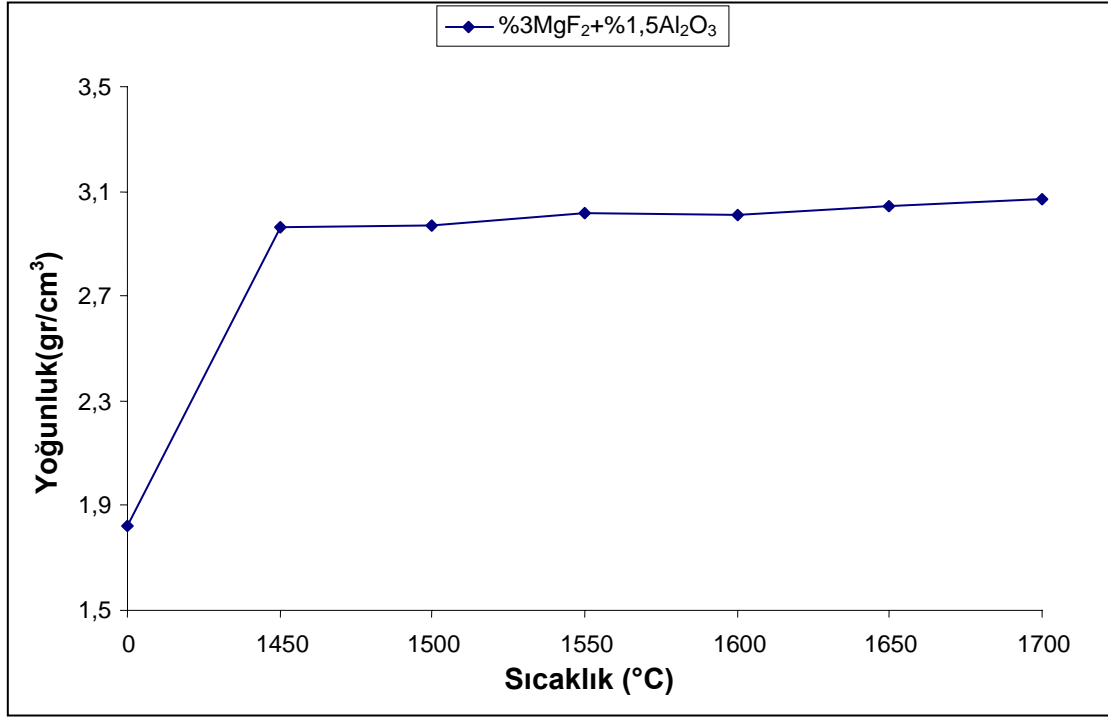
Şekil 5.2.5. 1600 °C’de 1saat sinterlenmiş 1(%3MgO+%1,5Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000-X2000 boyutundaki görüntüsü



Şekil 5.2.6. 1650 °C’de 1saat sinterlenmiş 1(%3MgO+%1,5Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü

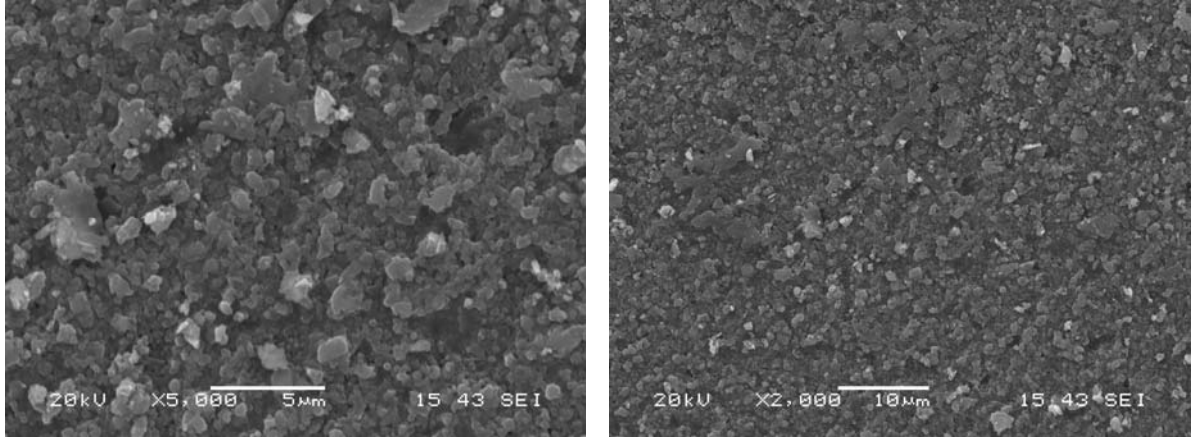


Şekil 5.2.7. 1700 °C’de 1saat sinterlenmiş 1(%3MgO+%1,5Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü

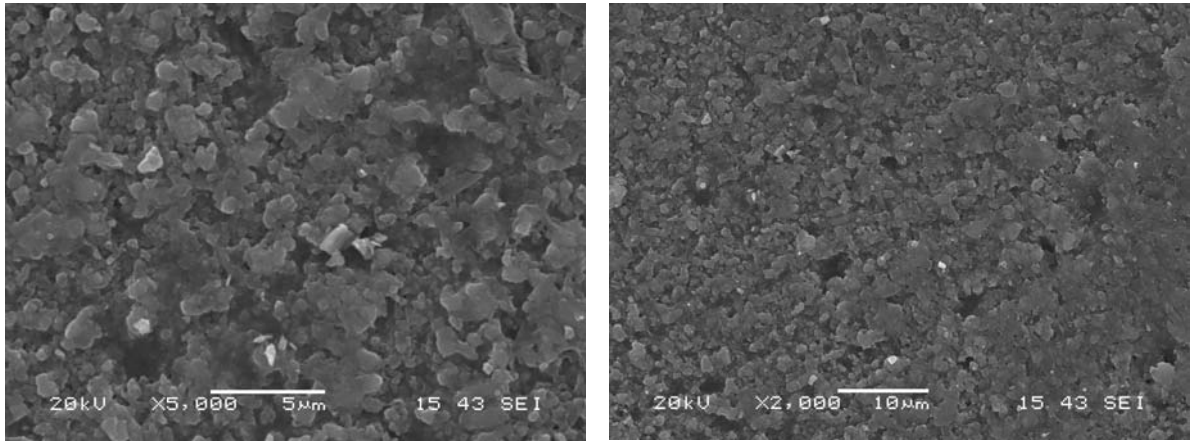


Şekil 5.2.8. 2(%3MgF₂+%1,5Al₂O₃) kodlu numunenin yoğunluk sıcaklık grafiği

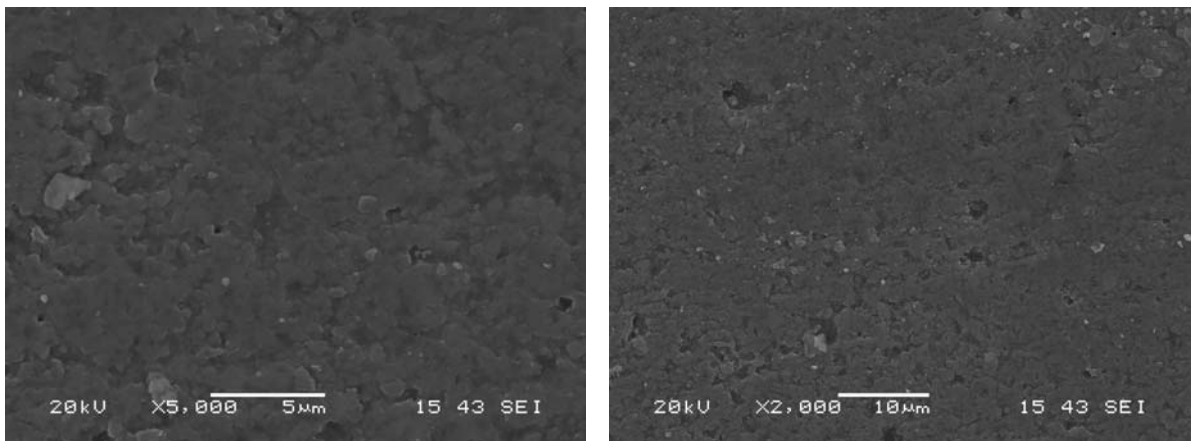
Şekil 5.2.8.'de yoğunluk değerleri verilen 2(%3MgF₂+%1,5Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı electron mikroskobu ile analiz yapılmıştır Şekil 5.2.8.'de yoğunluk değerleri verilen 2(%3MgF₂+%1,5Al₂O₃) kodlu numunenin SEM görüntüleri yoğunlaşmanın doğru orantılı olarak arttığı göstermektedir. 1550°C'de sinterlenen numunede(şekil 5.2.11) yoğunlaşmanın artış göstermeye başladığı açıkça görülmüş, 1600,1650 ve 1700°C'de porezitelelerin azalarak görüntünün giderek netleştiği görülmektedir. 1450°C'de görülen silisyumnitrür taneleri sıcaklığın artmasıyla porların kapanarak numunenin daha yoğun hale geldiği gözlemlenmiştir.



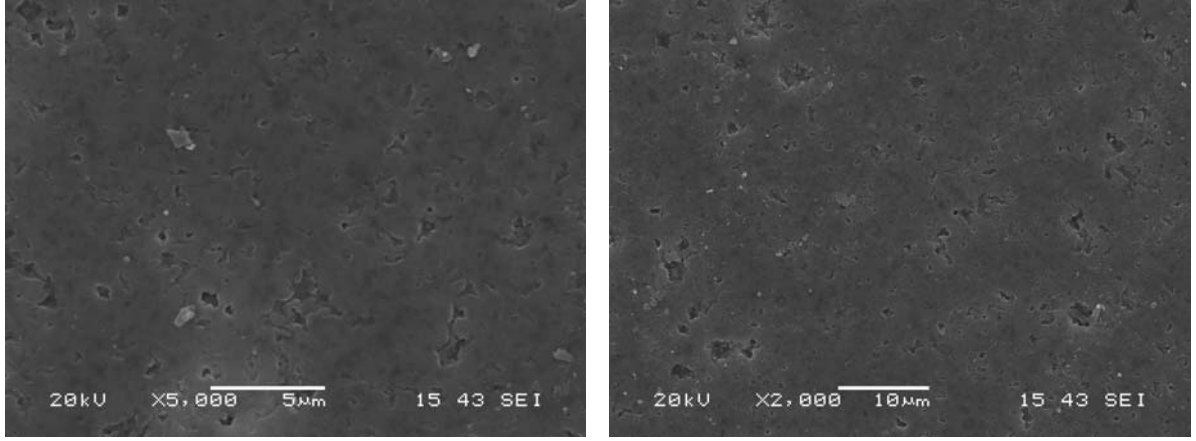
Şekil 5.2.9. 1450 °C'de 1saat sinterlenmiş 2(%3MgF₂+%1,5Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü



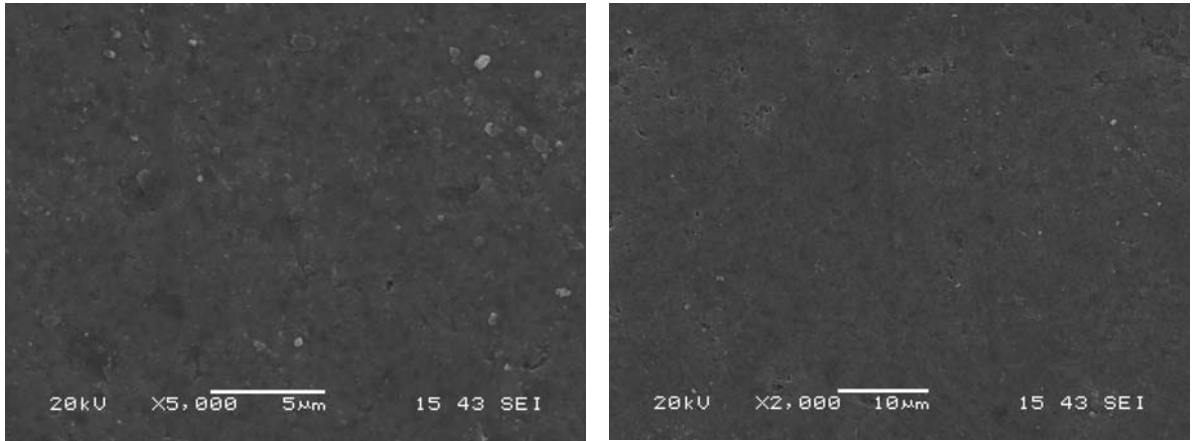
Şekil 5.2.10 1500 °C'de 1saat sinterlenmiş 2(%3MgF₂+%1,5Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü



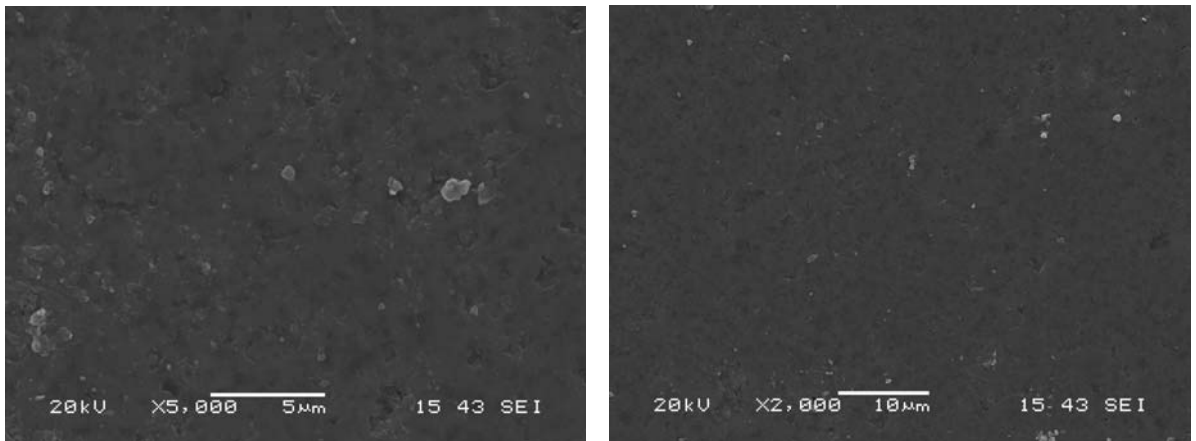
Şekil 5.2.11 1550 °C'de 1saat sinterlenmiş 2(%3MgF₂+%1,5Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü



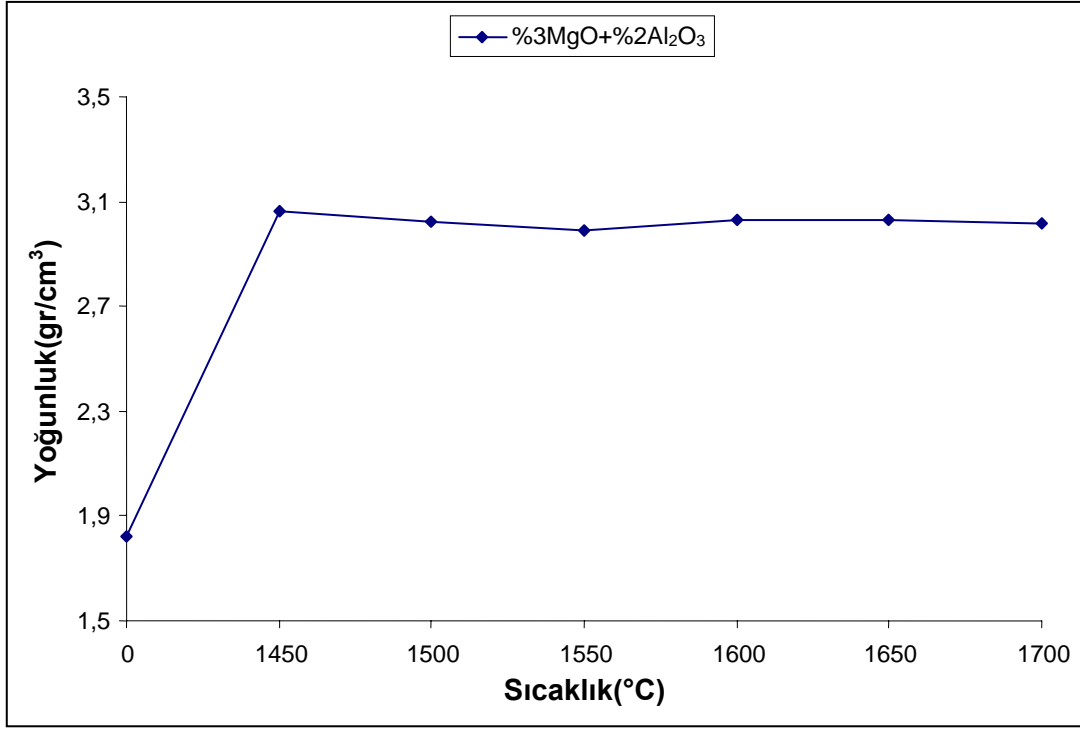
Şekil 5.2.12 1600 °C'de 1saat sinterlenmiş $2(\%3\text{MgF}_2+\%1,5\text{Al}_2\text{O}_3)$ kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü



Şekil 5.2.13. 1650 °C'de 1saat sinterlenmiş $2(\%3\text{MgF}_2+\%1,5\text{Al}_2\text{O}_3)$ kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü

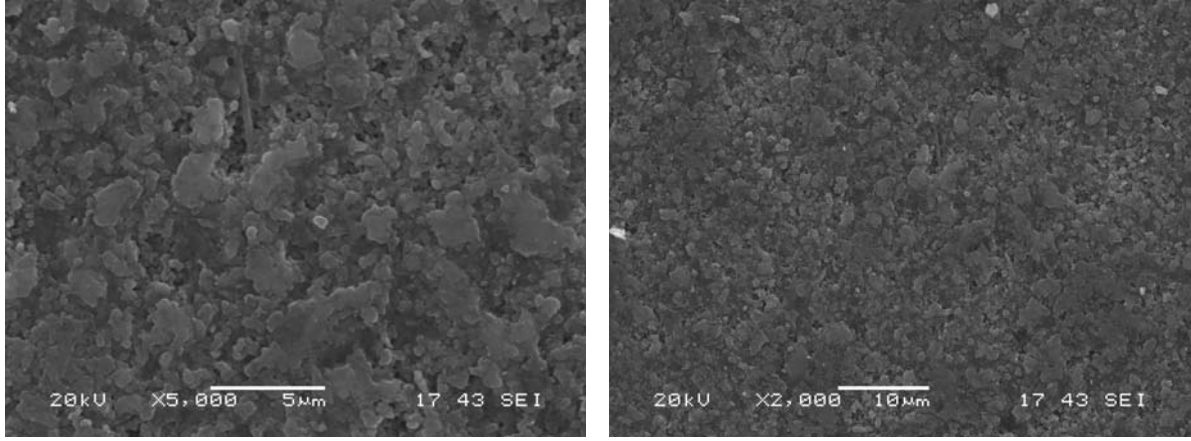


Şekil 5.2.14. 1700 °C'de 1saat sinterlenmiş $2(\%3\text{MgF}_2+\%1,5\text{Al}_2\text{O}_3)$ kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü

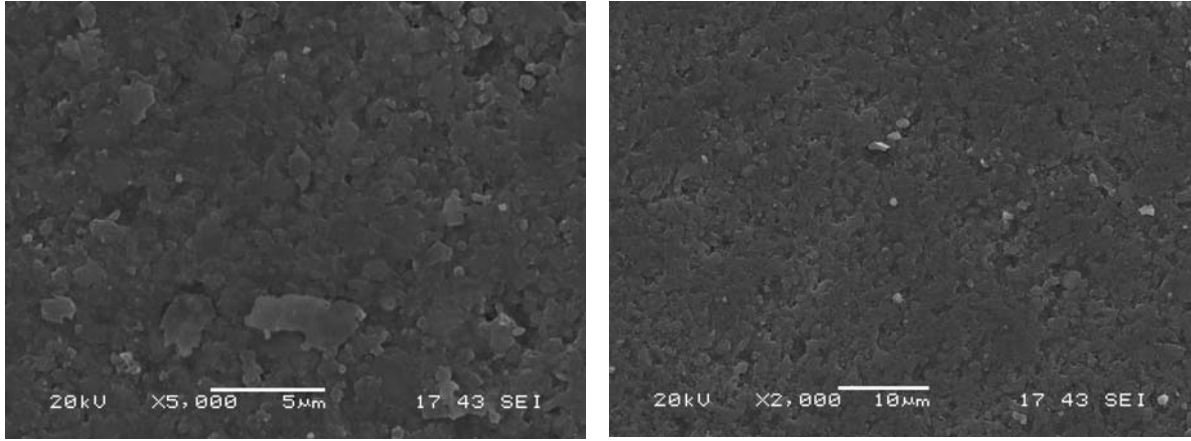


Şekil 5.2.15. 3(%3MgO+%2Al₂O₃) kodlu numunenin yoğunluk sıcaklık grafiği

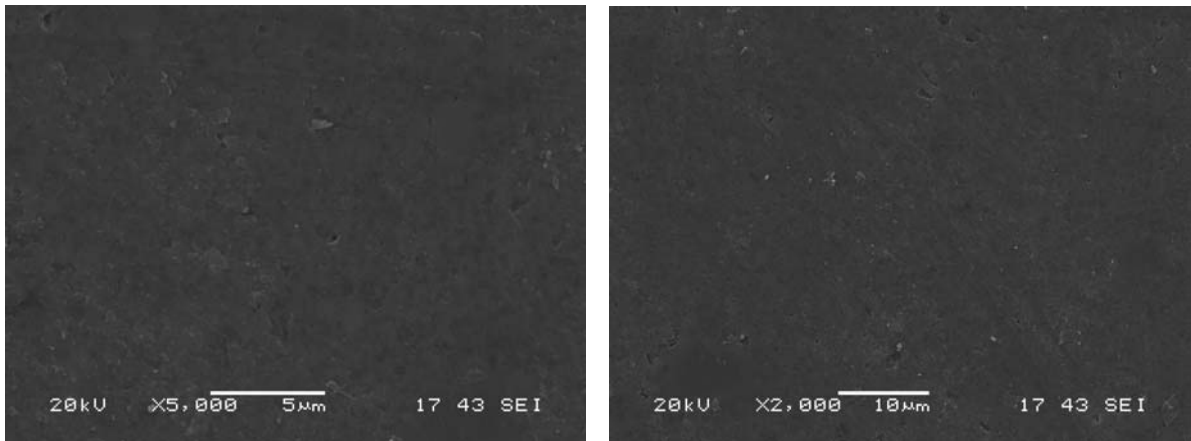
Şekil 5.2.15.'de yoğunluk değerleri verilen 3(%3MgO+%2Al₂O₃) kodlu numunelerin taramalı electron mikroskobu ile analizi yapılmıştır. Şekil 5.2.15.'de 3(%3MgO+%2Al₂O₃) kodlu numunenin yoğunluk sıcaklık grafiğinde görüldüğü gibi yoğunlaşma 1550°C'ye kadar azalıyor ve 1600°C'de tekrar artmaya başlıyor. Yapılan SEM analiz görüntüleri gösteriyor ki bu numune için sıvı faz oluşuktan sonra sinterlemenin tamamlanması için 1500°C'nin üzerine çıkılmalıdır. SEM görüntülerinde 1550°C'de(şekil 5.2.18.) yoğunlaşmanın başladığı ve giderek arttığı görülmektedir.



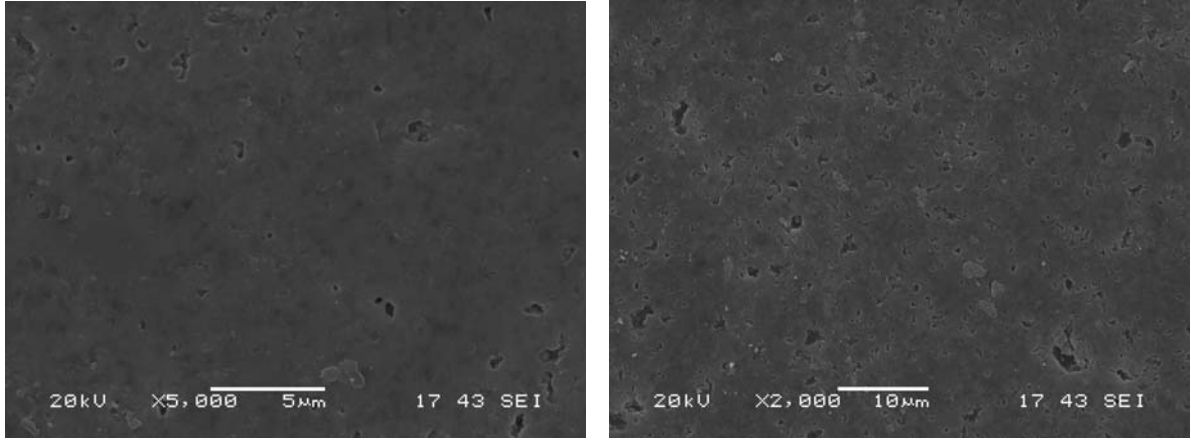
Şekil 5.2.16. 1450 °C'de 1saat sinterlenmiş 3(%3MgO+%2Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü



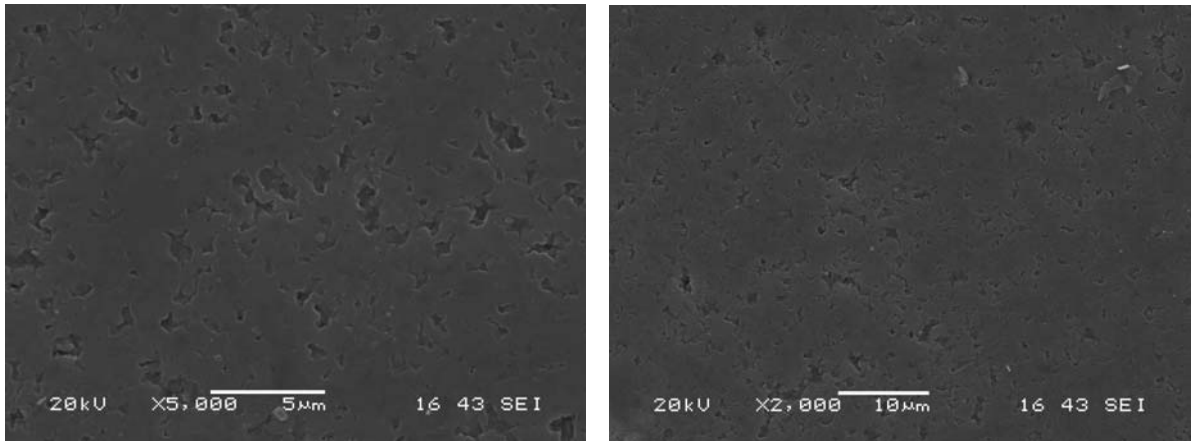
Şekil 5.2.17. 1500 °C'de 1saat sinterlenmiş 3(%3MgO+%2Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü



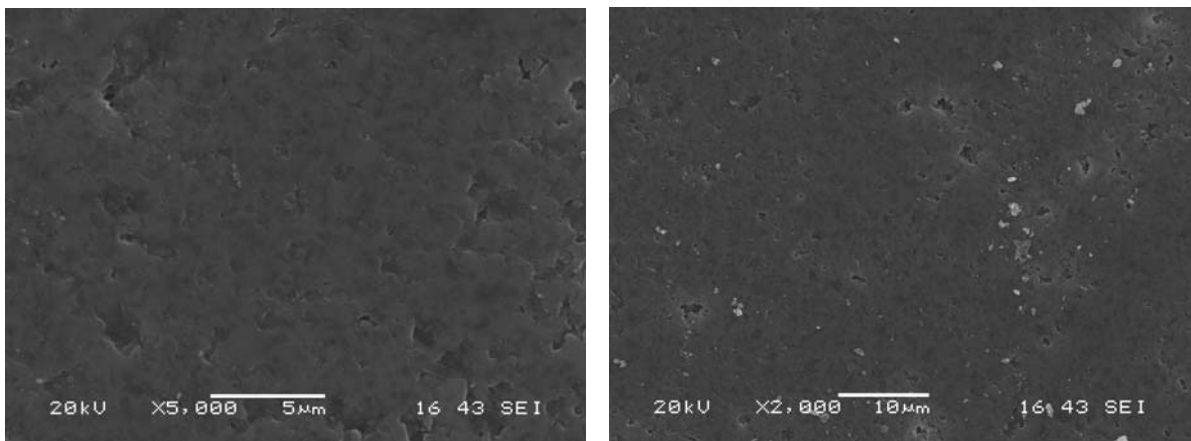
Şekil 5.2.18. 1550 °C'de 1saat sinterlenmiş 3(%3MgO+%2Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü



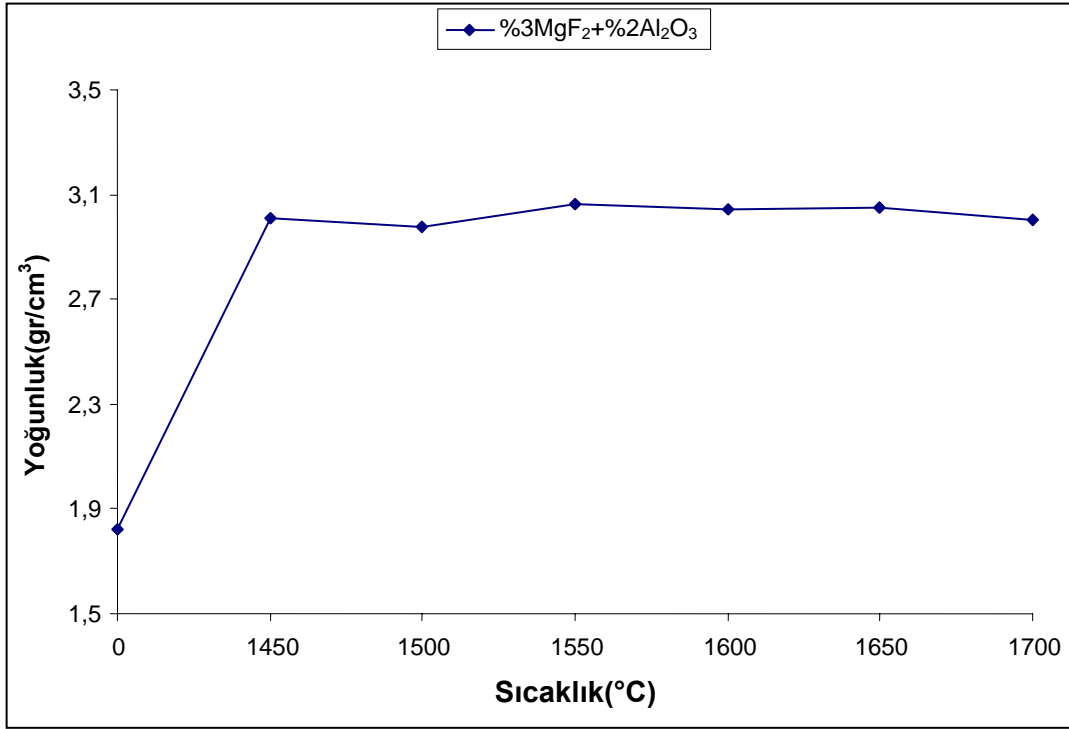
Şekil 5.2.19. 1600 °C'de 1saat sinterlenmiş 3(%3MgO+%2Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü



Şekil 5.2.20. 1650 °C'de 1saat sinterlenmiş 3(%3MgO+%2Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü

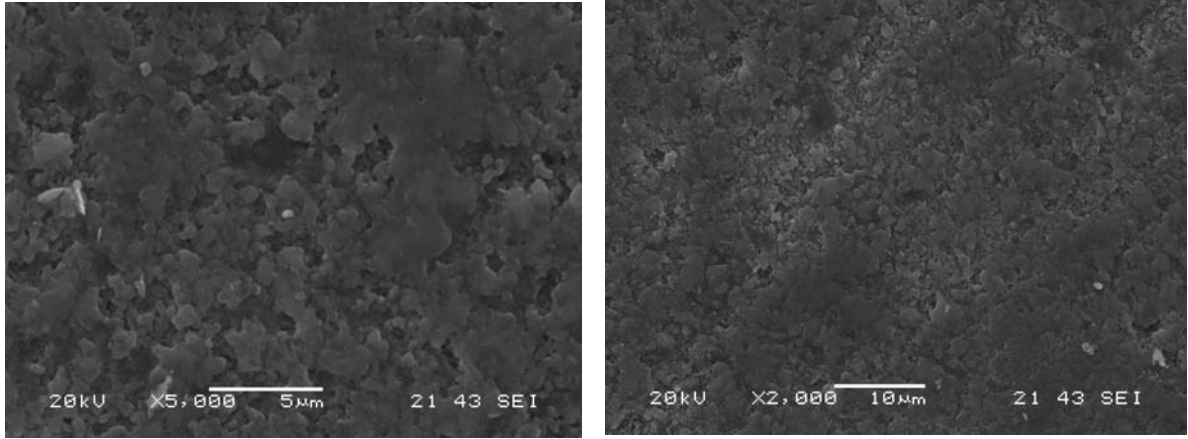


Şekil 5.2.21. 1700 °C'de 1saat sinterlenmiş 3(%3MgO+%2Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü

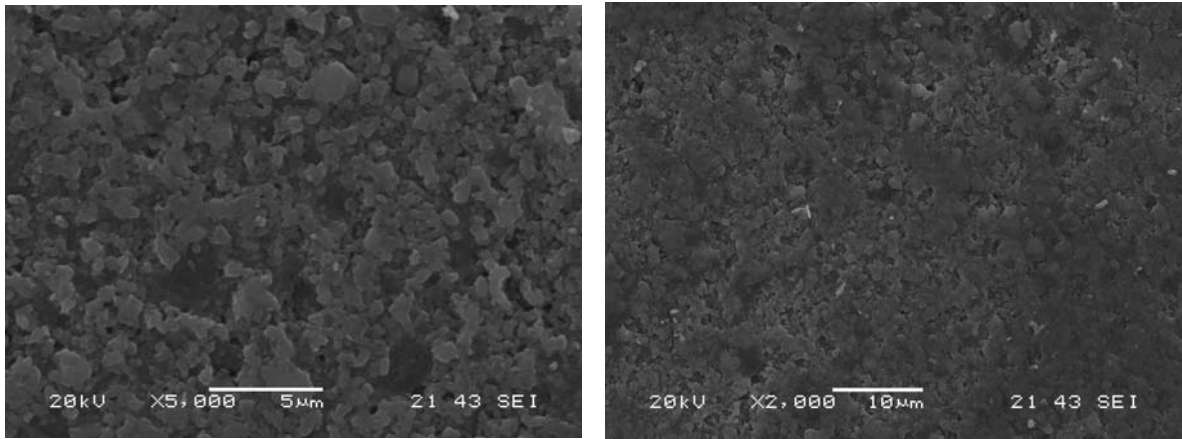


Şekil 5.2.22. 4(%3MgF₂+%2Al₂O₃) kodlu numunenin yoğunluk sıcaklık grafiği

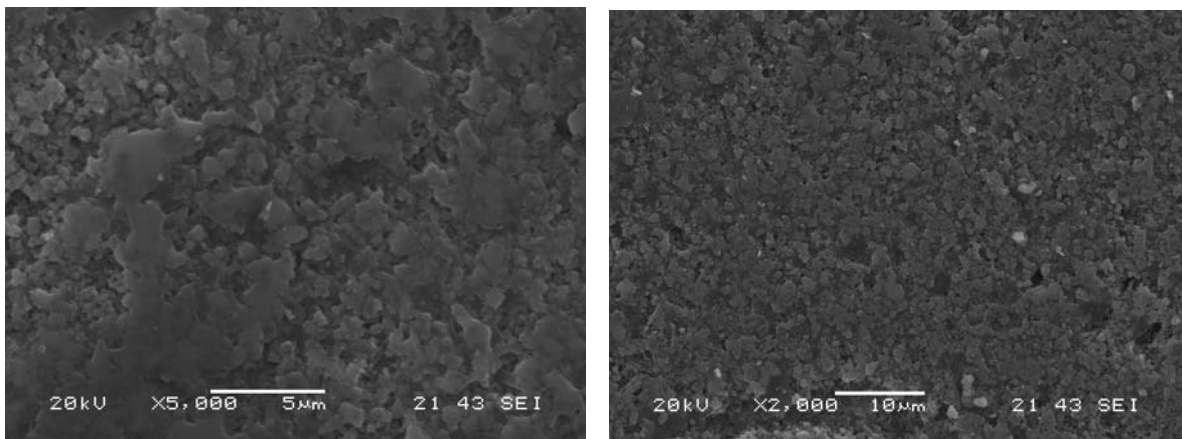
Şekil 5.2.22.'da yoğunluk değerleri verilen 4(%3MgF₂+%2Al₂O₃) kodlu numunelerin taramalı electron mikroskobu ile analizi yapılmıştır. Bileşiminde %3MgF₂+%2Al₂O₃ oranlarında sinterleme ilavesi bulunan 4 kodlu numunenin yoğunluk değerleri yukarıdaki grafikte görüldüğü gibi değişmektedir. SEM analiz görüntüleri MgF₂ katkısından dolayı sıvı fazda uçma meydana geldiği, uçan fazların bıraktığı boşluklar nedeniyle olduğu düşünülmektedir. 1600 °C' den sonra yoğunlaşmanın başlamasının Al₂O₃ sinterleme ilavesinin etkisi ile olduğu düşünülmektedir.



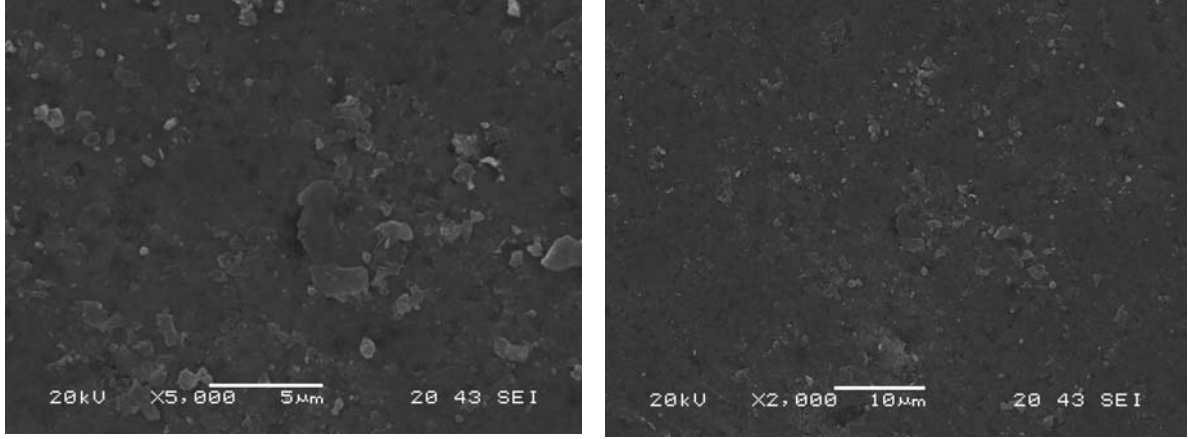
Şekil 5.2.23. 1450 °C'de 1saat sinterlenmiş 4(%3MgF₂+%2Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü



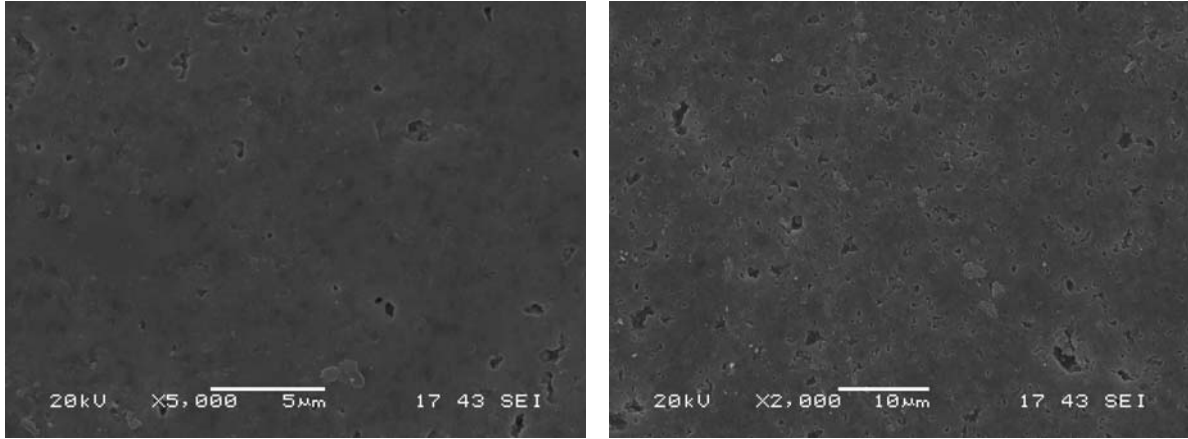
Şekil 5.2.24. 1500 °C'de 1saat sinterlenmiş 4 (%3MgF₂+%2Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü



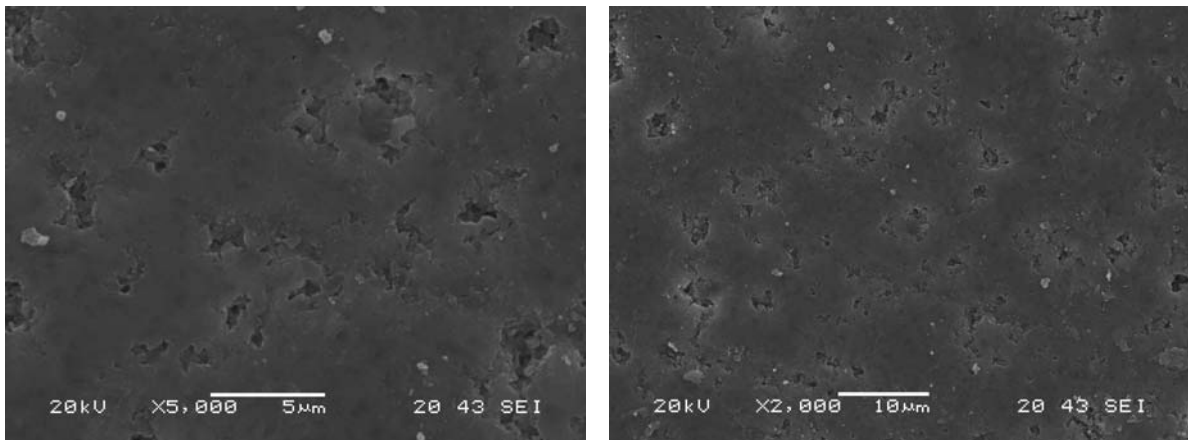
Şekil 5.2.25. 1550 °C'de 1saat sinterlenmiş 4(%3MgF₂+%2Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü



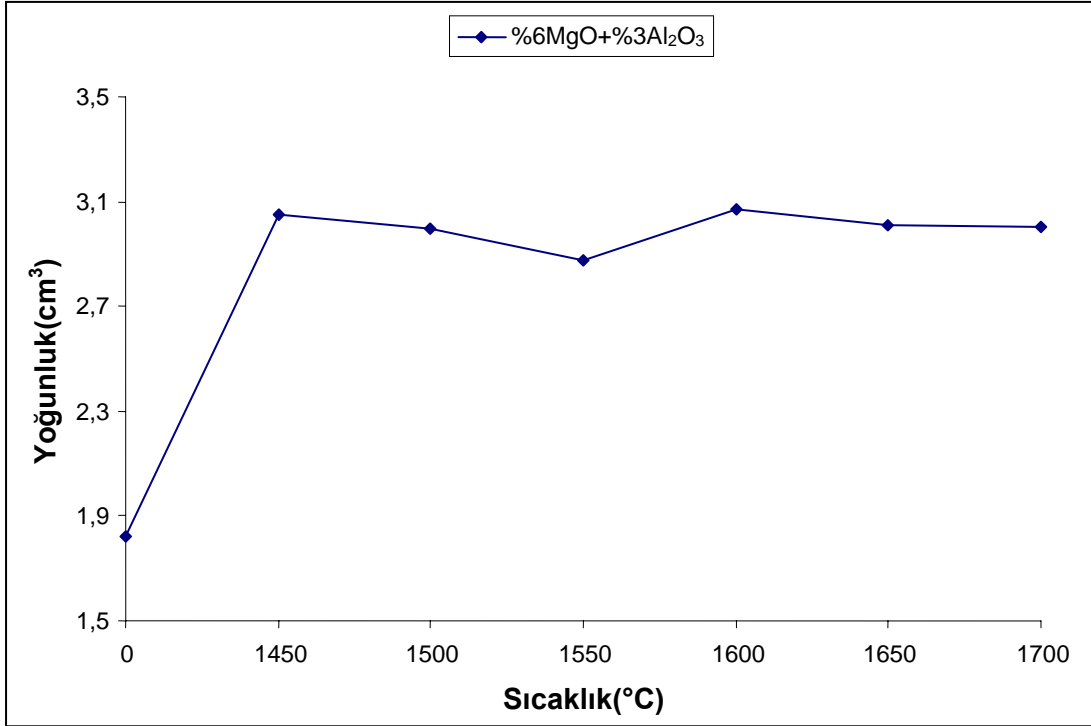
Şekil 5.2.26. 1600 °C'de 1saat sinterlenmiş 4(%3MgF₂+%2Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü



Şekil 5.2.27. 1650 °C'de 1saat sinterlenmiş 4(%3MgF₂+%2Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü

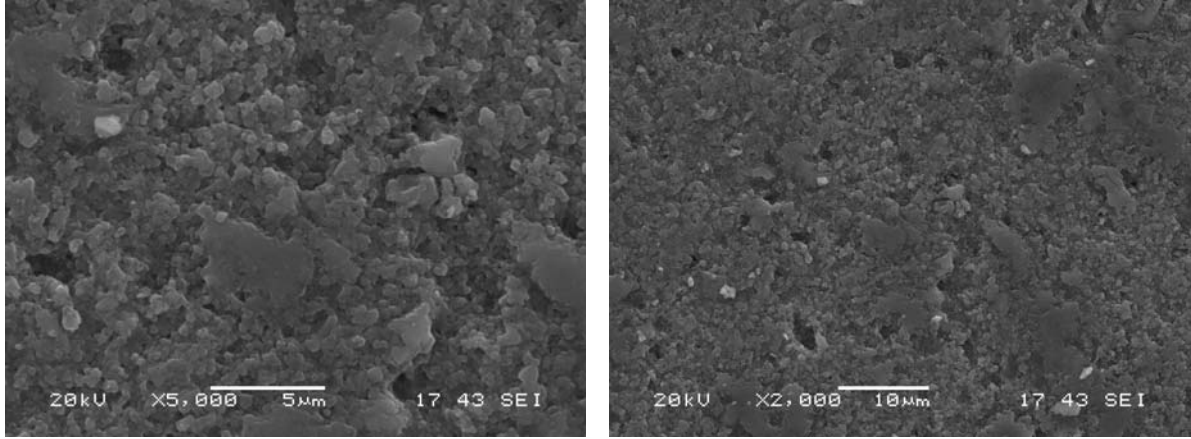


Şekil 5.2.28. 1700 °C'de 1saat sinterlenmiş 4(%3MgF₂+%2Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü

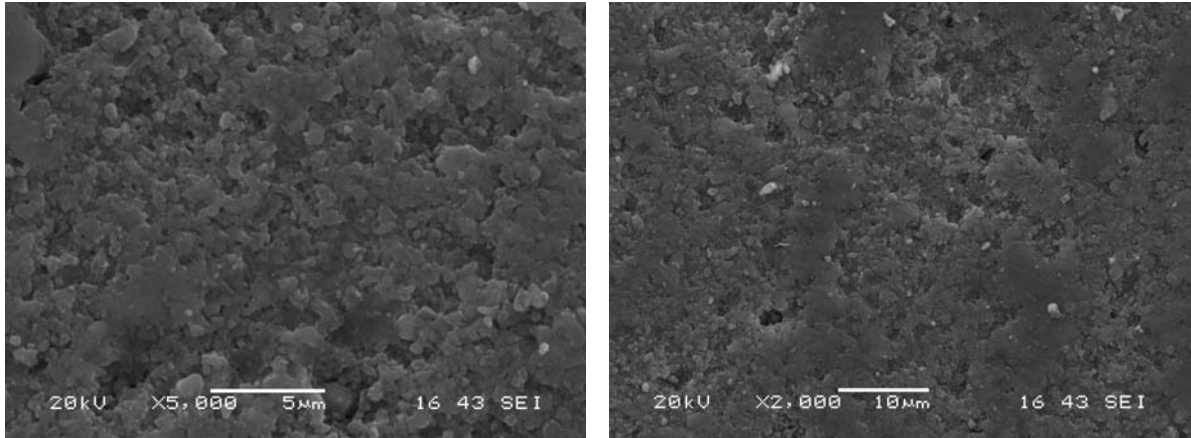


Şekil 5.2.29 5(%6MgO+%3Al₂O₃) kodlu numunenin yoğunluk sıcaklık grafiği

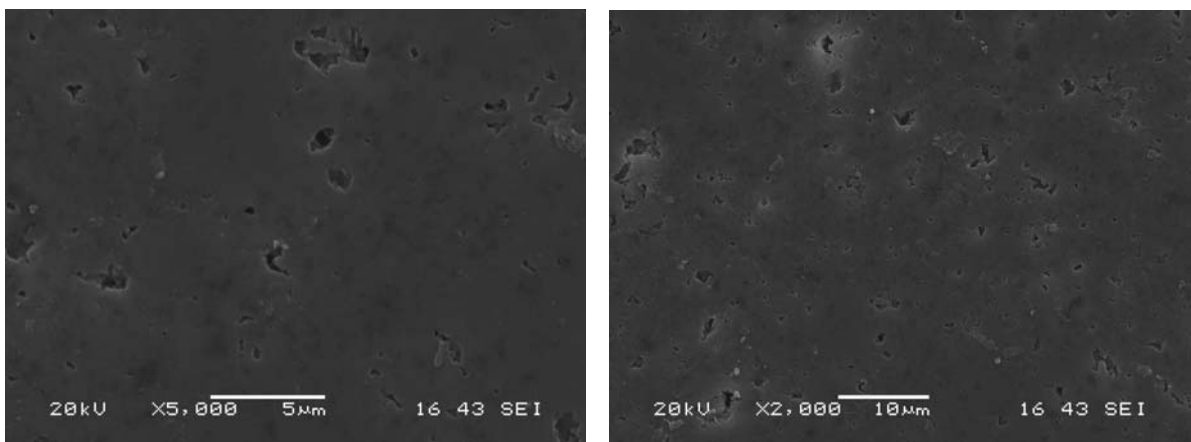
Şekil 5.2.29.'da yoğunluk değerleri verilen 6(%6MgO+%3Al₂O₃) kodlu numunelerin taramalı electron mikroskobu ile analizi yapılmıştır. Bileşiminde %6MgO+%3Al₂O₃ sinterleme ilavesi ihtiva eden 5 kodlu numunenin yoğunluk değerlerinin 1550°C'ye kadar düşüş gösterdiği 1550 °C'nin üzerine çıkıldığında ise yoğunlukların tekrar yükseldiği görülmektedir. Yapılan SEM analizi görüntülerinde bu yoğunlaşma açıkça görülmektedir. En iyi yoğunluk 1600°C'de görülmüş bu sıcaklığın üstünde ise 60 dakika sinterleme süresi fazla gelmiştir.



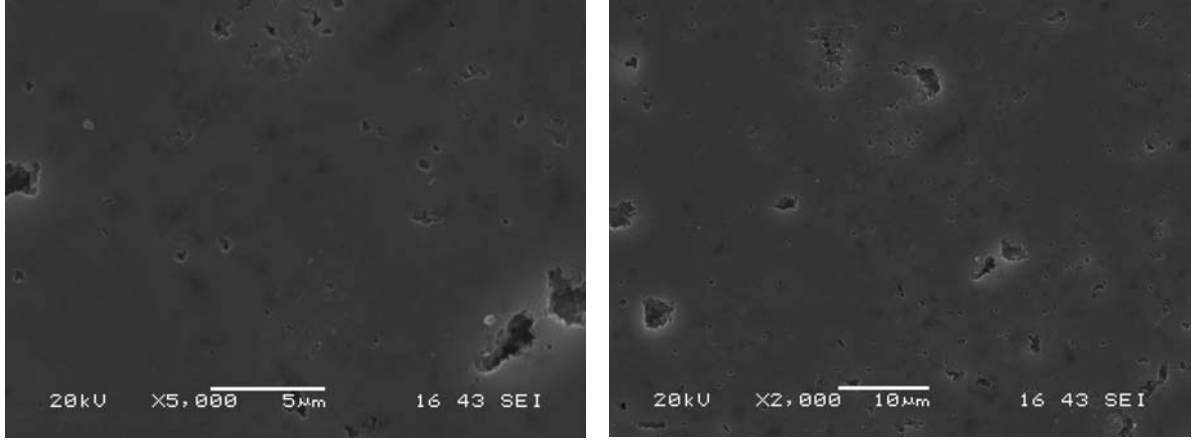
Şekil 5.2.30. 1450 °C'de 1saat sinterlenmiş 5(%6MgO+%3Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü



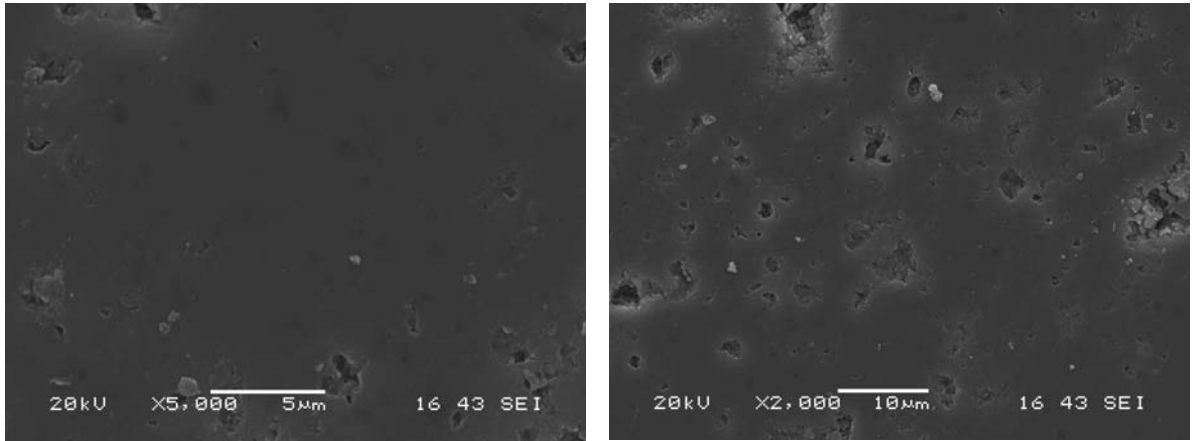
Şekil 5.2.31. 1500 °C'de 1saat sinterlenmiş 5(%6MgO+%3Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü



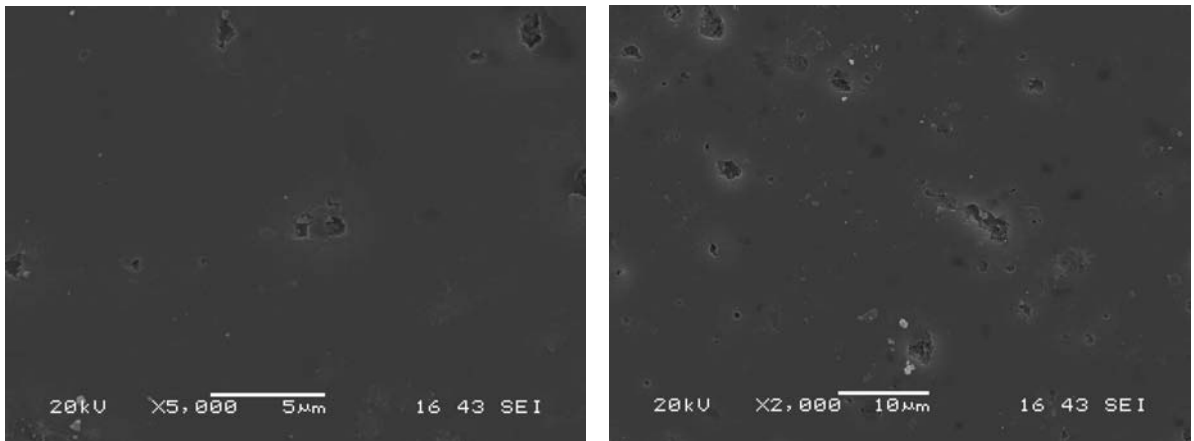
Şekil 5.2.32. 1550 °C'de 1saat sinterlenmiş 5(%6MgO+%3Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü



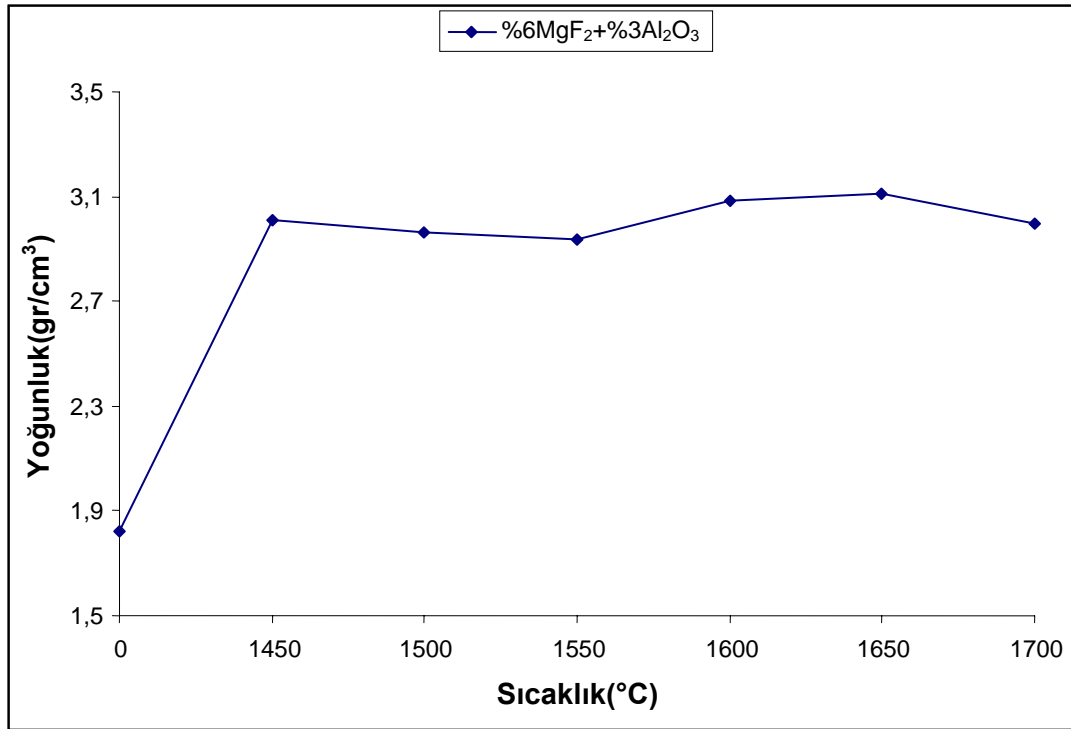
Şekil 5.2.33. 1600 °C’de 1saat sinterlenmiş 5(%6MgO+%3Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü



Şekil 5.2.34. 1650 °C’de 1saat sinterlenmiş 5(%6MgO+%3Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü

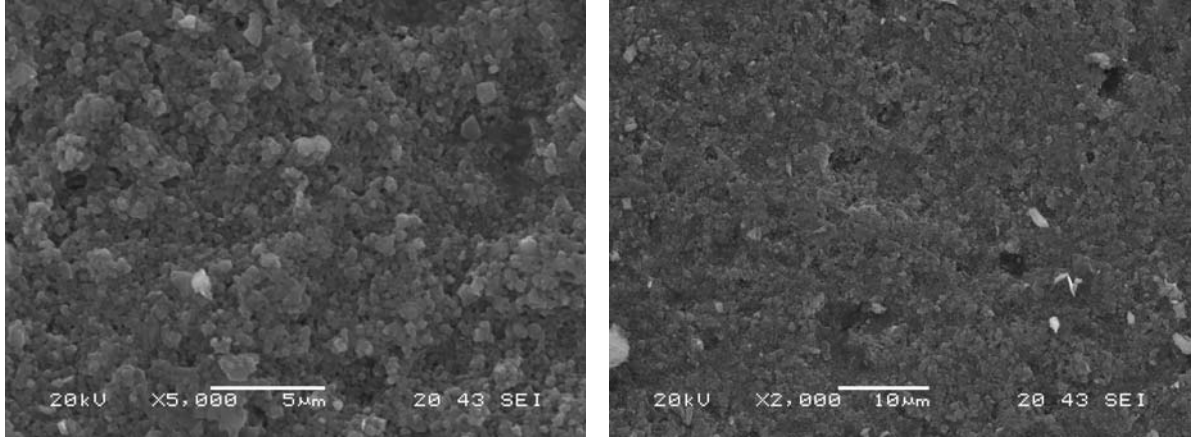


Şekil 5.2.35. 1700 °C’de 1saat sinterlenmiş 5(%6MgO+%3Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü

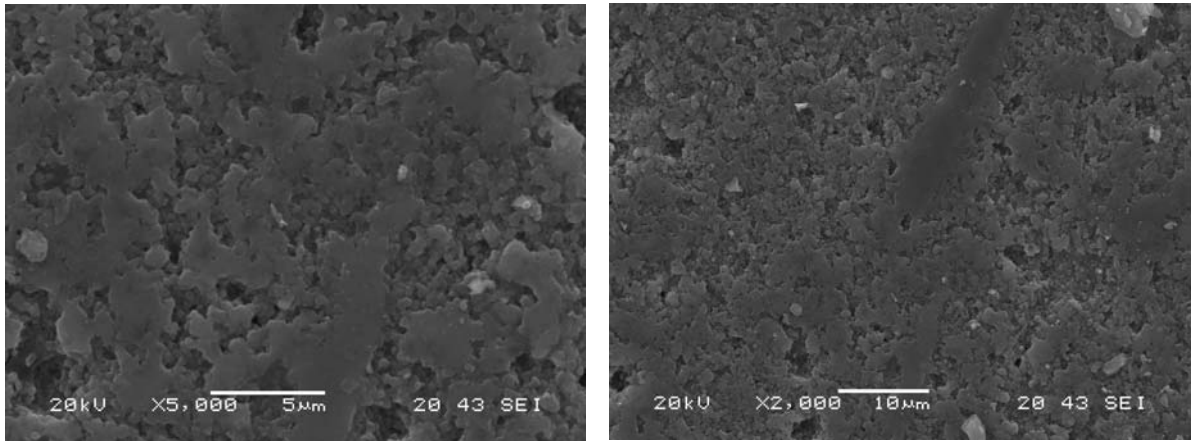


Şekil 5.2.36. 6(%6MgF₂+%3Al₂O₃) kodlu numunenin yoğunluk sıcaklık grafiği

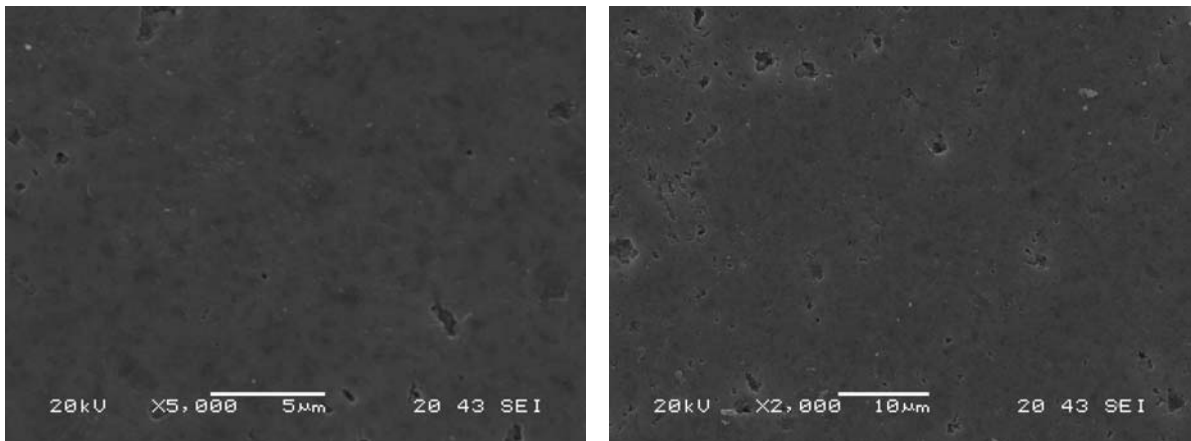
Şekil 5.2.36.'da yoğunluk değerleri verilen 6(%6MgF₂+%3Al₂O₃) kodlu numunelerin taramalı electron mikroskobu ile analizi yapılmıştır. Bileşiminde %6MgF₂+%3Al₂O₃ sinterleme ilavesi ihtiva eden 6 kodlu numunenin yoğunluk değerlerinin 1550°C'ye kadar düşüş gösterdiği 1500 °C'nin üzerine çıktığında ise yoğunlukların tekrar yükseldiği görülmektedir. Yapılan SEM analizi görüntülerinde bu yoğunlaşma artıkça görüntü üzerindeki porlar azalmıştır. En iyi yoğunluk 1650°C'de görülmüştür.



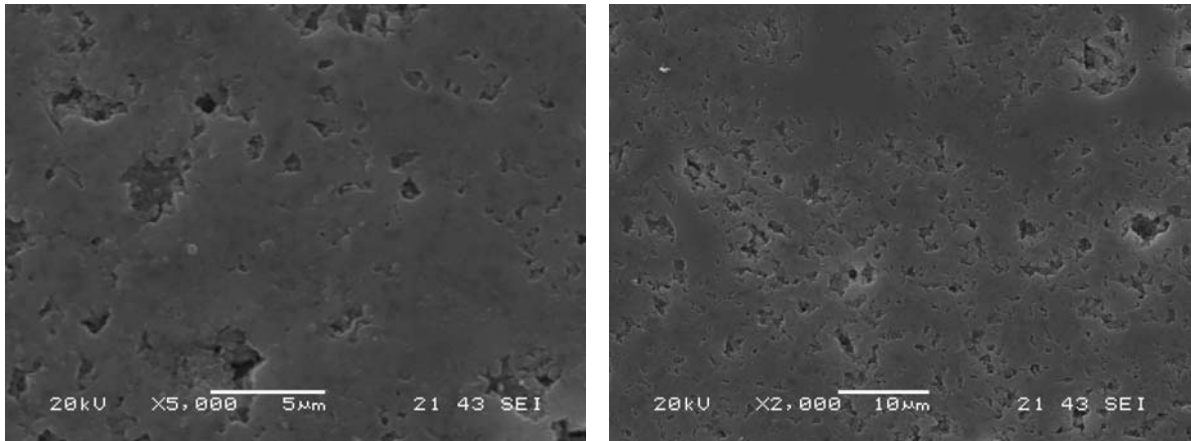
Şekil 5.2.37. 1450 °C’de 1saat sinterlenmiş 6(%6MgF₂+%3Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda x5000 - x2000 boyutundaki görüntüsü



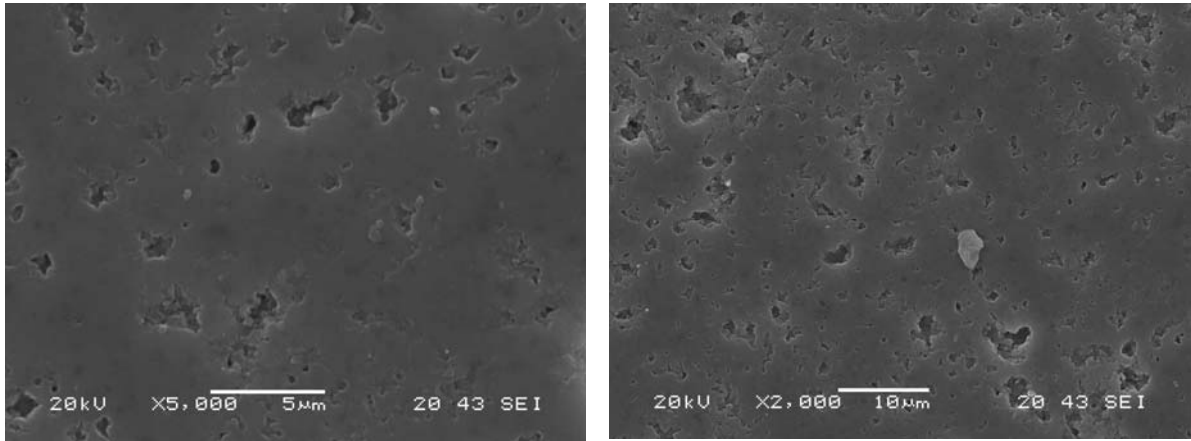
Şekil 5.2.38. 1500 °C’de 1saat sinterlenmiş 6(%6MgF₂+%3Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü



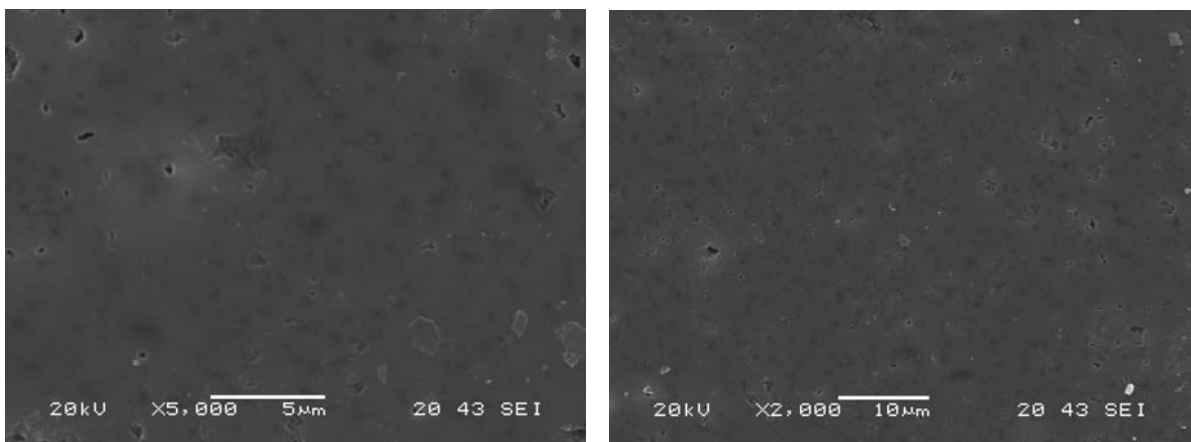
Şekil 5.2.39. 1550 °C’de 1saat sinterlenmiş 6(%6MgF₂+%3Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü



Şekil 5.2.40. 1600 °C'de 1saat sinterlenmiş 6(%6MgF₂+%3Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü



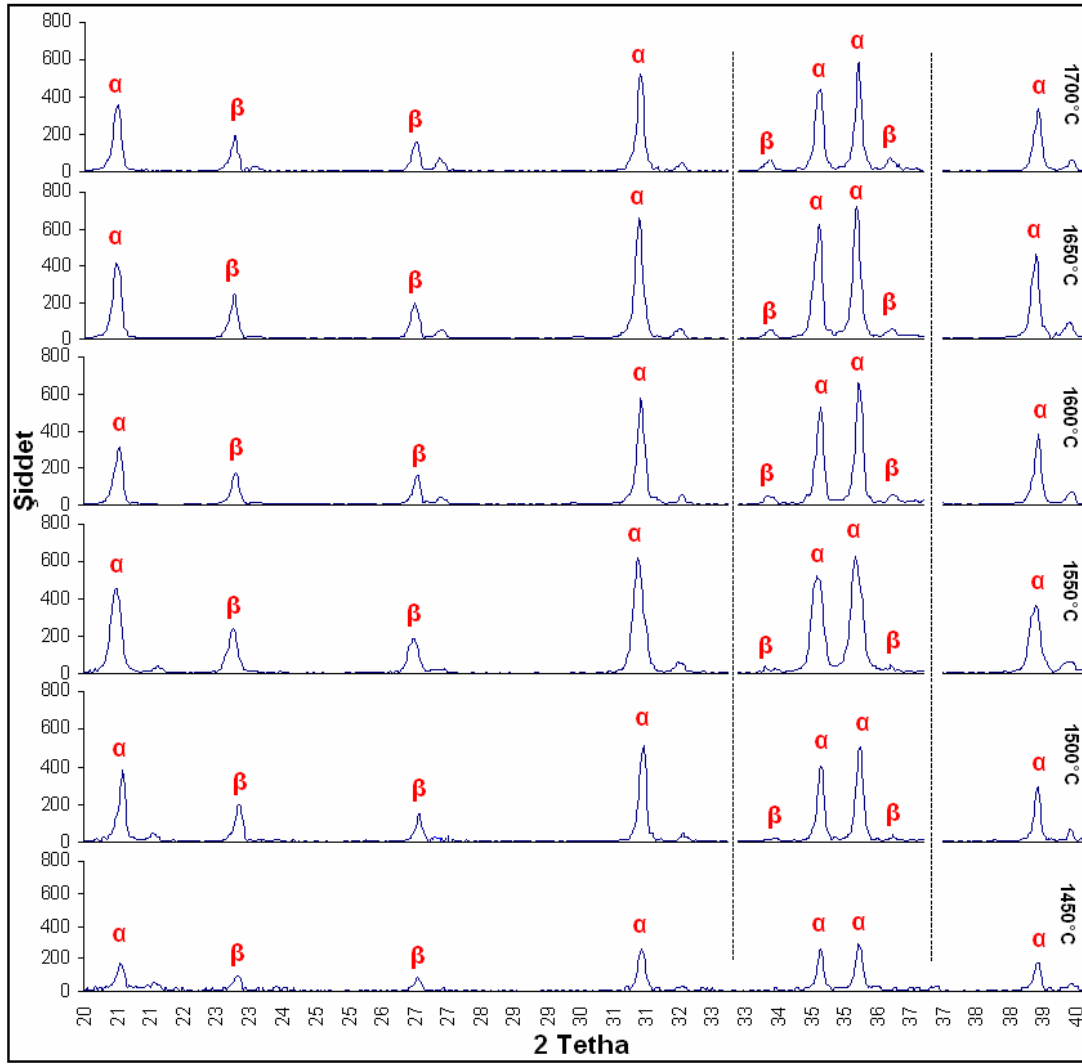
Şekil 5.2.41. 1650 °C'de 1saat sinterlenmiş 6(%6MgF₂+%3Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü



Şekil 5.2.42. 1700 °C'de 1saat sinterlenmiş 6(%6MgF₂+%3Al₂O₃) kodlu numunenin taramalı elektron mikroskopunda X5000 - X2000 boyutundaki görüntüsü

5.3. X Işınları Difraksiyonu Analizi(XRD)

Yapılan çalışmalar sonucunda numunelerdeki fazların tanımlanması amacı ile bileşiminde %91 Si_3N_4 + %6 MgO + %3 Al_2O_3 bulunan 120 dakika sinterlenmiş numunelere XRD analizi yapılmıştır. XRD analizleri sonucunda bütün numunelerin α – β faz dönüşümleri gözlenmiştir. Şekil 5.3.1 'de %6 MgO +%3 Al_2O_3 katkılı numunenin farklı sıcaklıklarda XRD piklerinin karşılaştırılması görülmektedir. Şekil 5.3.1 'de görüldüğü gibi sıcaklık artışı ile β oranı da artmaktadır. Bu da kingry modelinde olduğu gibi sıvı faz sinterlemesi sırasında 1400°C üzerinde β fazına dönüştüğünü göstermektedir[21].

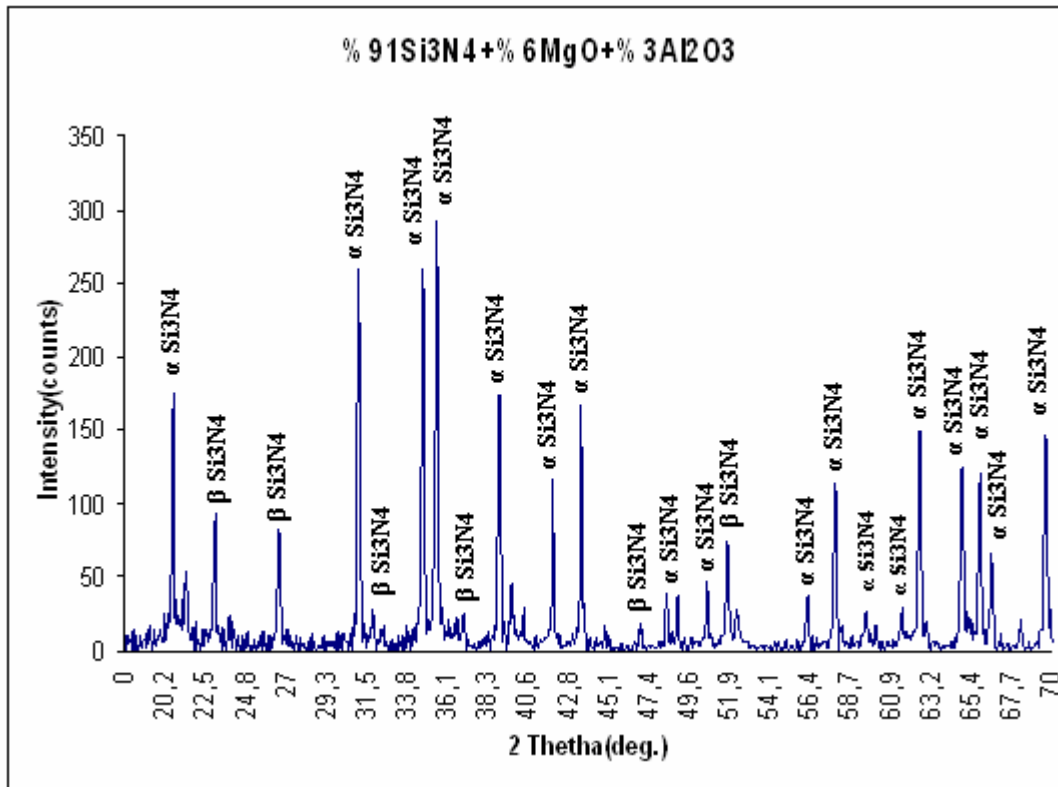


Şekil 5.3.1. 120 dakika sinterlenen 5(%91 Si_3N_4 +%6 MgO +%3 Al_2O_3) kodlu numunenin farklı sıcaklıklarda XRD piklerinin karşılaştırılması

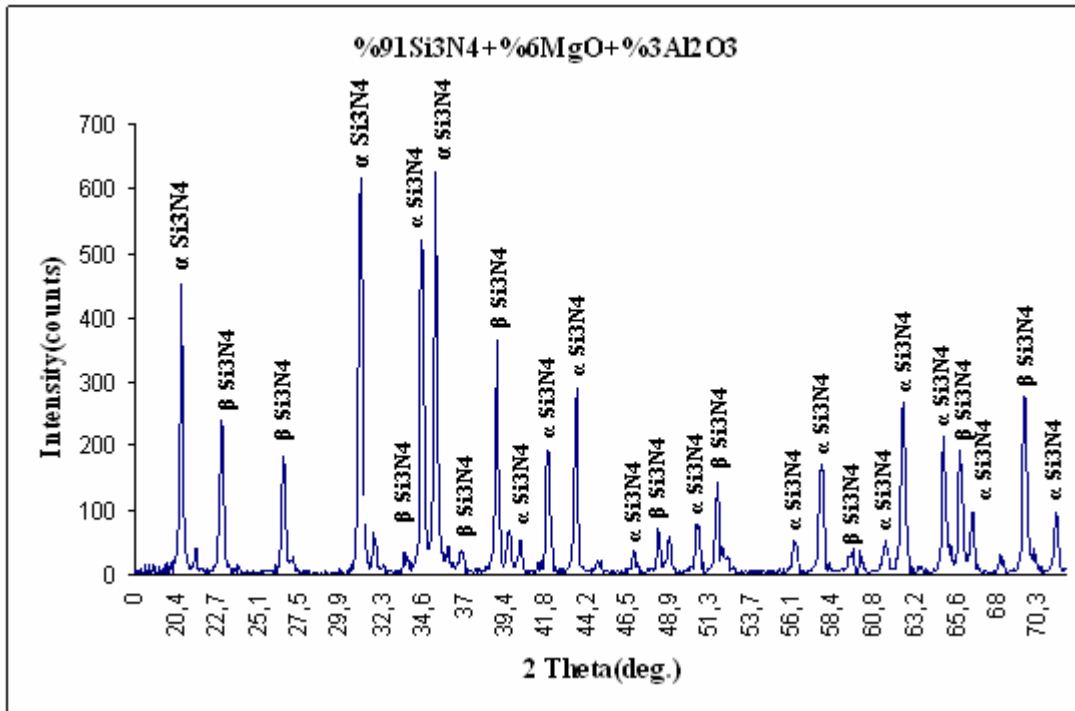
Şekil 5.3.2-7 'de %6MgO+%3Al₂O₃ katkıli numunenin 1450,1500,1550,1600,1650, ve 1700°C deki sıcaklıklarda XRD pikleri görülmektedir. XRD sonuçlarında α – β dönüşümü görülmekte ve MgO, Al₂O₃ veya herhangi bir camsi faz görülmemektedir. Bu da sıcaklık arttıkça yoğunlukta artmakta ve bununla birlikte β dönüşümünde artmaktadır. X ışınları analizleri sonucunda oluşan α -Si₃N₄/(α -Si₃N₄+ β -Si₃N₄) oranı aşağıdaki formüle göre hesaplanmaktadır. Oluşan α -Si₃N₄ (102) ve (210) yansımalarının şiddetleri ile β -Si₃N₄'ün (101) ve (210) yansımalarının şiddetlerinin aşağıdaki denklemde yerine konulması ile bulunur[2].

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

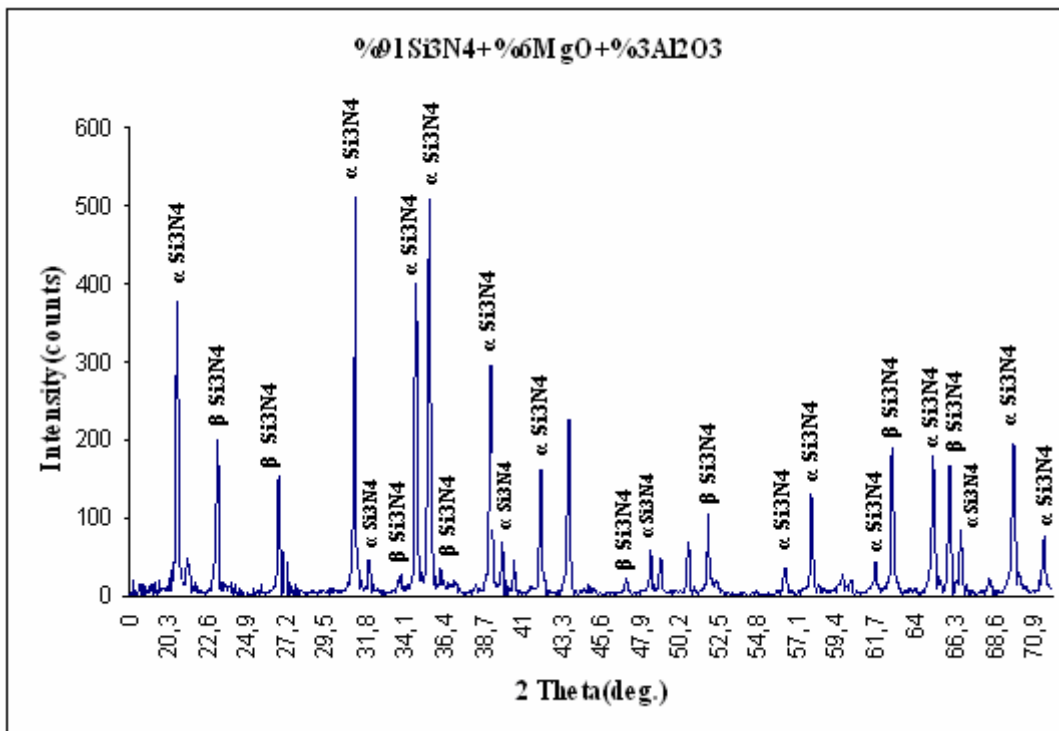
Burada I_{β} karakteristik β pikinin şiddeti; I_{α} , karakteristik α pikinin şiddeti; W_{β} , % β oranı K ise sabittir. Si₃N₄ için 0.544 alınır.



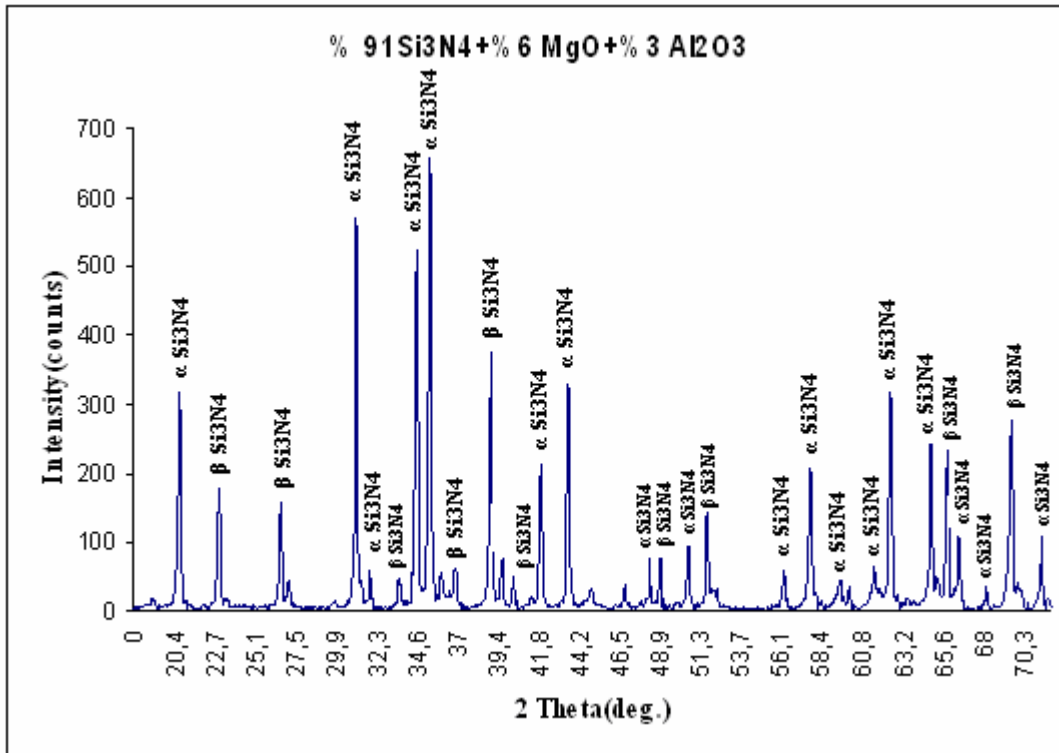
Şekil 5.3.2. 1450 °C'de 120 dakika sinterlenen 5(%91Si₃N₄+%6MgO+%3Al₂O₃) kodlu numunenin XRD pikleri.



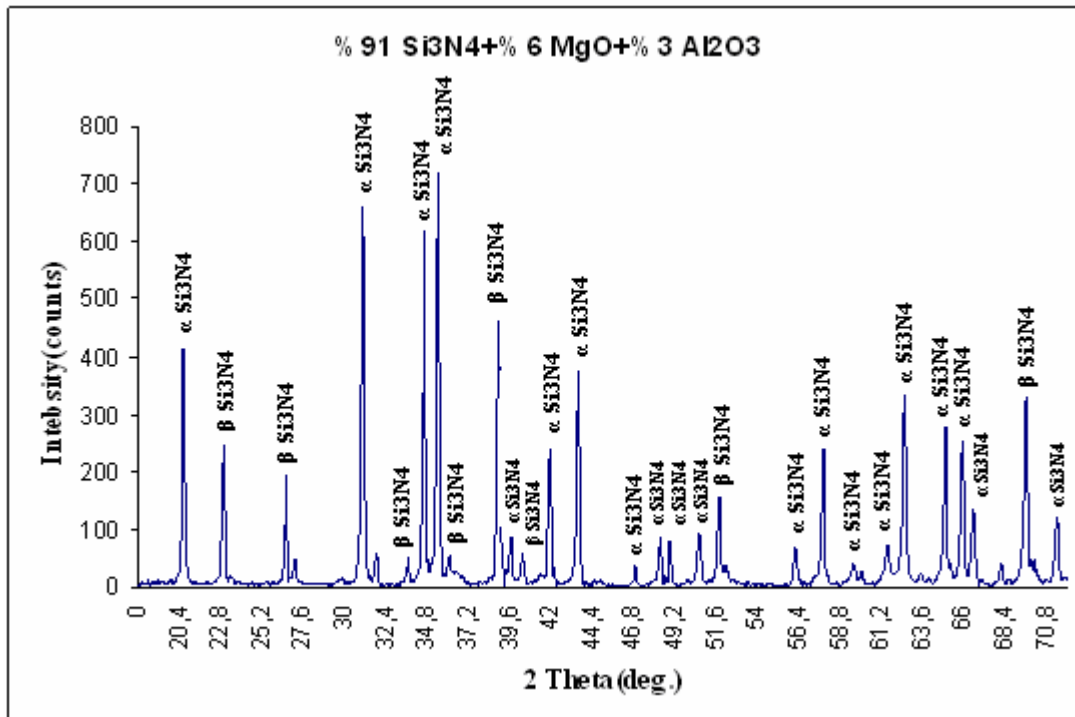
Şekil 5.3.3. 1500 °C’de 120 dakika sinterlenen 5(%91Si₃N₄+%6MgO+%3Al₂O₃) kodlu numunenin XRD pikleri.



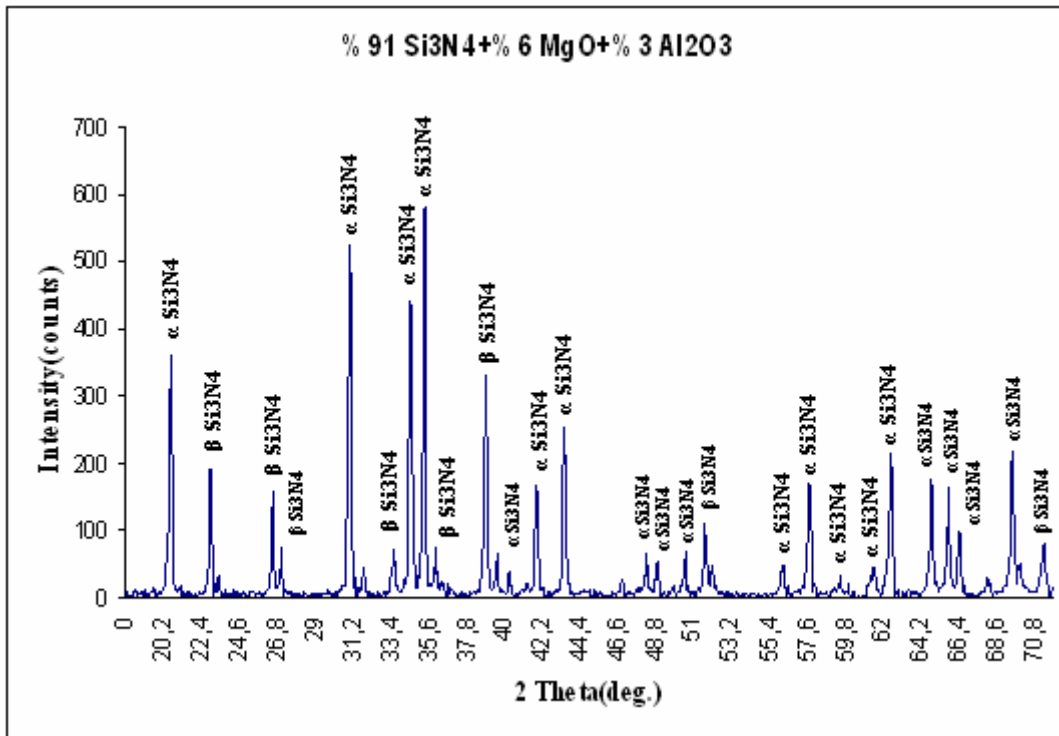
Şekil 5.3.4. 1550 °C’de 120 dakika sinterlenen 5(%91Si₃N₄+%6MgO+%3Al₂O₃) kodlu numunenin XRD pikleri.



Şekil 5.3.5. 1600 °C’de 120 dakika sinterlenen 5(%91Si₃N₄+%6MgO+%3Al₂O₃) kodlu numunenin XRD pikleri.



Şekil 5.3.6. 1650 °C’de 120 dakika sinterlenen 5(%91Si₃N₄+%6MgO+%3Al₂O₃) kodlu numunenin XRD pikleri.



Şekil 5.3.7. 1700 °C’de 120 dakika sinterlenen 5(%91Si₃N₄+%6MgO+%3Al₂O₃) kodlu numunenin XRD pikleri.

5.4. Sertlik Ve Kırılma Tokluğu

Sertlik Si_3N_4 bazlı seramiklerde önemli faktörlerden biridir. Sertlik plastik deformasyon ile ters orantılıdır. Kırılma tokluğu ise Si_3N_4 bazlı seramikler için β - Si_3N_4 oranını artışıyla artış gösterir. Mikro çatlaklar, uygulanan gerilimle oluşan çatlakların taneler ve ara yüzeyinde ayrışmasıdır. Çatlak köprüsü uzamış tanelerin çatlakların ilerlemesini zorlaştırmasıyla, çatlakların tanenin üzerinden geçerek ilerlemesidir. Bununla kırılmaya karşı direnç artar. Çatlakların yön değiştirmesi ise, Si_3N_4 esaslı seramiklerde uzamış β - Si_3N_4 tanelerinin varlığı ile, çatlakların yönünü değiştirerek kırılma tokluğunu artırır[8].

Tablo 5.4.1-5'deki numuneler bakalite alınarak parlatıldıktan sonra vickers sertlik değerleri alınmıştır. Numunelere 10 saniye süre ile 500 gr yük uygulanmıştır. Tablo 5.4.1-5'de sertlikleri ölçülen numunelerin sertlik değerleri vickers olarak verilmiştir.

Tablo 5.4.1. Bileşiminde %3MgO+%1,5Al₂O₃ sinterleme ilavesi bulunan numunenin sertlik değerleri

süre (dk.)	Sıcaklık (°C)	Sertlik (HV)
60	1450	175
60	1500	395
60	1550	460
60	1600	592
60	1650	780
60	1700	1100

Tablo 5.4.2. Bileşiminde %3MgF₂+%1,5Al₂O₃ sinterleme ilavesi bulunan numunenin sertlik değerleri

süre (dk.)	Sıcaklık (°C)	Sertlik (HV)
60	1450	50
60	1500	150
60	1550	260
60	1600	380
60	1650	498
60	1700	901

Tablo 5.4.3. Bileşiminde %6MgO+%3Al₂O₃ sinterleme ilavesi bulunan numunenin sertlik değerleri

süre (dk.)	Sıcaklık (°C)	Sertlik (HV)
60	1450	188
60	1500	519
60	1550	807
60	1600	1130
60	1650	1205
60	1700	1670

Tablo 5.4.4. Bileşiminde %6MgF₂+%3Al₂O₃ sinterleme ilavesi bulunan numunenin sertlik değerleri

süre (dk.)	Sıcaklık (°C)	Sertlik (HV)
60	1450	180
60	1500	510
60	1550	780
60	1600	1035
60	1650	1280
60	1700	1590

Tablo 5.4.5. Bileşiminde %6MgO+%3Al₂O₃ sinterleme ilavesi bulunan numunenin sertlik değerleri

süre (dk.)	Sıcaklık (°C)	Sertlik (HV)
120	1450	212
120	1500	628
120	1550	907
120	1600	1353
120	1650	1616
120	1700	1731

Si₃N₄ esaslı seramiklerde kırılma tokluğu numune üzerinde oluşturulan mikro çatlağın boyunun ölçülmesi ile aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanabilmektedir. Sertlik ölçümü sırasında alınan ortalama c değeri ile formül kullanılarak tokluk değeri hesaplanır[2].

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

$$K_c = \text{Kırılma tokluğu (MPa m}^{1/2}\text{)}$$

$$\Phi = \text{sabit } (\sim 3)$$

$$H_v = \text{Vickers sertliği (GPa)}$$

$$a = \text{Diyagonalın yatay uzunluğunun yarısı (m)}$$

$$c = \text{Çatlağın ortalama uzunluğu (m)}$$

$$k = \text{Düzeltilme faktörü } (\sim 3.2)$$

Tablo 5.4.5. Bileşiminde %6MgO+%3Al₂O₃ sinterleme ilavesi bulunan numunenin kırılma toklukları

süre (dk.)	Sıcaklık (°C)	Sertlik (HV)	K _c (MPa ^{1/2})	C (m)
60	1600	1130	2,59	45,47
60	1650	1205	4,73	32,21
60	1700	1670	3,78	30,55
120	1600	1353	5,68	42,32
120	1650	1616	5,16	33,52
120	1700	1731	4,06	26,73

Tablo 5.4.5’de görülen kırılma tokluğu değerleri aynı bileşimdeki numuneler için 120 dakika sinterlenenlerde daha iyi olduğu görülmektedir. Bu da yapının β-Si₃N₄’e 120 dakikada daha fazla dönüştüğünü göstermektedir.

5.5. Genel Değerlendirme

Yapılan çalışmada bulunan sonuçlarda Si_3N_4 bazlı seramiklerin basınçsız sinterleme yöntemiyle başarılı bir şekilde yoğunlaştırılabileceği görülmüştür ve alternatif bir sinterleme katkısı olarak kullanılan MgF_2 katkılı olan numunelerin yoğunluk değerleri gözlemlenmiştir. Ve böylece daha kolay ve daha ucuz bir yöntemle yoğunlaşmanın sağlandığı ispatlanmıştır. Bulunan sonuçlar yapılan SEM ve XRD analizleri ile desteklenmektedir.

Deneylerde gözlemlenen sonuçlara göre sıcaklıkların yüksek olduğu hallerde srenin artışı yoğunluğun azalmasına neden olmuştur. Bunun nedeninin yüksek sıcaklık ve srenin tesiriyle sıvı fazın tam yoğunlaşma tamamlanmadan uçması olduğu düşünülmektedir. Nitekim düşük sıcaklıklarda da yoğunluk genellikle bir süre yükselip sonra düşmektedir. Bu sonuçlar çerçevesinde daha iyi sonuçlar elde edilebilmesi için düşük sıcaklıklarda daha uzun sinterleme süreleri kullanılarak, sinterleme sıcaklık aralıkları daha kısa tutularak, farklı sinterleme ilaveleri kullanılarak veya farklı %bileşimlerde deneyler yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] GEÇKİNLİ, E, “İleri Teknoloji Malzemeleri”, İTÜmatbası, İstanbul 1992
- [2] KURAMA, S, doktora tezi., “ α SiAlON faz bölgesinin tespiti ve mikroyapısının karakterizasyonu” Anadolu üniversitesi Fen bilimleri enstitüsü. Ocak 2003
- [3] AKIN, B, “Mn+4 ve Fe+3 katkılı α -SiAlON seramikleri” fen bilimleri enstitüsü Ağustos 2006
- [4] LEE, W.E. ve RAINFORTH, W.M., “Ceramic microstructure and processing”, Chapman and Hall, London, 338, 1994
- [5] JACK, K.H., “SiAlONs and related nitrogen ceramics for industrial Application”, Printed in the chemical industry, Published by Ellis Horwood Limited, Chichester, 1982.
- [6] MANDAL, H., “Heat treatment of SiAlON ceramics” Doktora Tezi, University of Newcastle Upon Tyne, 1992.
- [7] PETZOW, G. ve Herrmann, M., “Silicon nitride ceramics, structure and bonding,” 102, Springer-Verlag Heidelberg, 2002.
- [8] KUŞHAN, Ş.R., “Si₃N₄ Başlangıç tozlarının α -SiAlON seramiklerinin mikroyapısına etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, 2000.
- [9] GRUN, R., “The Growth of β -Si₃N₄ single crystals, ACTA Crystallogr.”B35, 800, 1979.
- [10] HAMLİN M, Jennings and Marc H. Richman, “Structure, formation mechanisms and kinetics of reaction-bonded silicon nitride Rhode Island, USA 1976
- [11] Rev. Lindley G. DeGarmo Towson “Silicon Nitride Ceramics: Composition, Fabrication Parameters, and Properties” Church June 1979
- [12] KUŞHAN Şeniz Reyhan doktora tezi “SiAlON seramiklerinde ısı iletkenliğinin incelenmesi” Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eylül 2006
- [13] A. R. Hanifi et al. “An Introduction to the Glass Formation and Properties of Ca-Si-Al-ONF Glasses”, Materials Science Forum Vol. 554, 2007, pp 17-23

- [14] Stuart et al. "Ca-Si-Al-ON Glasses: Effects of Fluorine on Glass Formation and Properties", Key Engineering Materials 2007, Vol 352, pages 165-172
- [15] S.Shimada et al. "Microstructure and properties of various fluorine-containing SiAlON ceramics synthesized by HIPing" Journal of the European Ceramic Society 21 (2001) 2811–2819
- [16] Stanton, K., The Effect of Fluorine on Microstructural Development in Apatite-Mullite Glass-Ceramics, 200, PhD thesis – University of Limerick: Limerick
- [17] Hill, R., Wood, D., Thomas, M., Trimethylsilylation analysis of the silicate structure of fluoro-alumino-silicate glasses and the structural role of fluorine. Journal of materials Science, 1999, 34:F p. 1767-1774
- [18] Rabinovitch, E.M., On the structural role of fluorine in silicate glasses. Physics and Chemistry of Glasses, 1983, 26(5): p. 157-165
- [19] Maeda, T., Matsuya, Shigeki, Ohta, michio, Effects of CaF₂ addition on the structure of CaO-Al₂O₃-SiO₂ glasses. Dental Materials Journal, 1998. 17(2): p. 104-114
- [20] Wood, D., Hill, R., Glass ceramic approach to controlling the properties of a glass-ionomer bone cement. Biomaterials, 1991. 12: p. 164-170
- [21] KINGERY, W.D., in ceramic fabrication processes, by kingery 1959
- [22] JACK, K.H., "The characterization of α -SiAlONs and the α - β relationships in SiAlONs and silicon nitrides, Progress in Nitrogen Ceramics" ,The Hauge, The Netherlands, 45, 1983.
- [23] IZHEVSKY, V.A., Genoza, Z.A. ve Aldinger, F., "Progress in SiAlON Ceramics", J. of the Europ. Ceram. Soc., 2275-2295, 2000.
- [24] JACK, K.H., "Review SiAlONs and related nitrogen ceramics", J. Mater Sci., 11, 1135, 1976.
- [25] ARIK, H., "Sepiyolitten karbo-termal indirgeme ve nitrürleme yoluyla silisyum nitrür (Si₃N₄) seramik tozu üretimi parametrelerinin araştırılması", Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 1996
- [26] www.hitachimetals.com/product/ceramics Mayıs 2006
- [27] J, Euro "phase formation and microstructural Institute of Glass an Ceramics", University of Erlangen-Nuremberg, Martensstrasse 5, Erlangen, Germany, 2006

- [28] IJEVSKY V.A., Kolitsch, U 1998 “Max-Planck-Institut für Metallforschung, Pulvermetallurgisches” Laboratorium Heisenbergstr.5, D-70569Stuttgart Germany, 2001
- [29] IZIMUTO, F., Timoto, M., VE Bando, Y “Development of the microstructure of silicon”
- [30] HAMPSHIRE, s., “engineering Properties of Nitrides Ceramics Research Unit”, BM 035 University of Limerick, Limerick, Ireland, 2003
- [31] FATE, W.A., and Milberg, M.E., J.Am. “The writers are with the Ford Motor Company, Research and Engineering Center, Dearborn”, Michigan 48121. Presented at the 80th Annual Meeting, The American Ceramic Society. Detroit. Michigan, May 10, 1978
- [32] MANGELS, J.A., “Am.Ceram.Soc.Bull” journal of the american ceramic society 1981
- [33] TSUGE, A., Nishida. And Komatsu, “Effect of Crystallizing the Grain-Boundary Glass Phase on the High-Temperature Strength of Hot-Pressed Si_3N_4 Containing Y_2O_3 ”, Ltd., Kawasaki, Japan 1975
- [34] HIROSAKI, n., Yoshio Akimune, Mamoru Mitomo “Effect of Grain Growth of β -Silicon Nitride on Strength”, Ibaraki 305, Japan 1990

ÖZGEÇMİŞ

Ahmet AKBULUT, 13.01.1984 de Sakarya' da doğdu. İlköğrenimini sakarya'da tamamladı. 2000 yılında haydarpaşa endüstri meslek lisesinden mezun oldu. 2002 yılında Zonguldak karaelmas üniversitesi metal öğretmenliği bölümüne girdi. 2006 yılında metal öğretmenliği bölümünden mezun oldu. Aynı yıl Sakarya üniversitesi fen bilimleri enstitüsü metal eğitimi bölümüne girdi.