

**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Y-SiAlON SERAMİK ÜRETİMİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ahmet ERSOY**

**Enstitü Anabilim Dalı : METAL EĞİTİMİ**

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Ahmet ATASOY**

**Ağustos 2007**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Y-SiAlON SERAMİK ÜRETİMİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ahmet ERSOY**

**Enstitü Anabilim Dalı : METAL EĞİTİMİ**

**Bu tez 07/08/007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.**

**Yrd.Doç.Dr.  
Ahmet ATASOY**

**Jüri Başkanı**

**Yrd.Doç.Dr.  
Ramazan YILMAZ**

**Üye**

**Yrd.Doç.Dr.  
H.Özkan TOPLAN**

**Üye**

## TEŞEKKÜR

Bu tezi hazırlamamda yardımcı olan ve tez çalışmalarım süresince, bana zaman ayırıp, yol gösteren, çalışmaların sonuçlanması için benimle yakından ilgilenen değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Ahmet ATASOY' a öncelikle teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalar esnasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Ramazan YILMAZ, Yrd.Doç.Dr. Zafer TATLI ve Araştırma Görevlisi Fatih ÇALIŞKAN'a;

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde kullanılan silisyum nitrür tozunun temininde yardımcı olan Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Öğretim üyelerinden Sayın Prof.Dr.Hasan MANDAL ve Doç.Dr. Alpagut KARA' ya ve kalıpların teminini sağlayan Sayın Mustafa TÜMER'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca benden desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşlarıma;

Bende özel yeri olan ve tez çalışmalarım sırasında beden yardımlarını esirgemeyen sevgili eşim Çiğdem ERSOY' a ve biricik oğlum Alperen ERSOY'a;

Eğitim hayatım boyunca büyük emeği olan sevgili kardeşim Aydın ERSOY'a ;

Son olarak bugünlere gelmemde büyük emekleri olan ve benim için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan sevgili aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Ağustos 2007

Ahmet ERSOY

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
LİTERATÜR ÇALIŞMASI .....	4
2.1. Mühendislik Seramikleri .....	4
2.1.1. Gelenek seramik malzemeler .....	5
2.1.2. İleri teknoloji seramikler .....	6
2.1.2.1. Fonksiyonel ileri teknoloji seramikleri .....	9
2.1.2.2. Yapısal ileri teknoloji seramikleri.....	10
2.2. Silisyum Nitrür ( $Si_3N_4$ ) Seramikler.....	13
2.3. Seramik Nitrürler.....	13
2.3.1. Bor nitrür.....	14
2.3.2. Alüminyum nitrür.....	15
2.3.3. Titanyum nitrür.....	15
2.3.4. Silisyum oksinür.....	16
2.3.5. Silisyum nitrür.....	16
2.3.5.1. Silisyum nitrürün kullanım alanları.....	17

2.3.5.2. Silisyum nitrürün fiziksel ve kimyasal özellikleri....	18
2.4. SiAlON Seramikleri.....	23
2.4.1. $\alpha$ - SiAlON.....	26
2.4.2. $\beta$ - SiAlON.....	30
2.4.3. O' -SiAlON .....	31
2.4.4. X- Fazı.....	32
2.4.5. Tedrehadral AlN - politipler.....	32
2.4.6. $\alpha / \beta$ – SiAlON kompozit seramikler.....	32
2.4.7. SiAlON malzemelerin özellikleri.....	33
2.4.8. SiAlON seramiklerinin üretimi .....	34
<b>BÖLÜM 3.</b>	
<b>DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>36</b>
3.1. Çalışma Programı .....	36
3.2. Kullanılan Oksitler ve Nitrürler.....	37
3.3. Kullanılan Hammaddenin Karakterizasyonu.....	38
3.4. Tozların Karışımı ve Şekillendirilmesi .....	38
3.5. Soğuk İzostatik Presleme İşleme .....	39
3.6. Sinterleme.....	
3.7. Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyonu .....	41
3.7.1. Yoğunluk ölçümü.....	41
3.7.2. Sertlik ölçümü.....	41
3.8. Sinterlenmiş Numunelerin Mikroyapı İncelemesi.....	42
3.8.1. X ışınları difraksiyon analizi (XRD).....	42
3.8.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dispersif spektrometre analizi (EDS).....	42
<b>BÖLÜM 4.</b>	
<b>DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>44</b>
4.1. Ham Kompaktların sinterlenmesi.....	44
4.2. Sinterlenmiş Numunelerin Mekanik Özellikleri .....	45
4.2.1. Sertlik .....	45
4.2.2. Yoğunluk ölçümü .....	48

4.3. X Işınları Analizi .....	50
4.3.1. Ham maddelerin XRD Analizi .....	50
4.3.2. Sinterlenmiş numunelerin XRD Analizi .....	51
4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dispersif Spektrometre (EDS) İncelemeleri.....	56
4.4.1. Kullanılan tozların mikroyapısı ve analizi .....	56
4.4.2. Sinterlenmiş numunelerin XRD analileri .....	58
<b>BÖLÜM 5.</b>	
<b>SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>65</b>
5.1 Sonuçlar.....	65
5.2. Öneriler .....	66
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>67</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>70</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$\text{Si}_3\text{N}_4$	: Silisyum nitrür
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	: Alfa-Silisyum nitrür
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	: Beta- Silisyum nitrür
$\text{SiO}_2$	: Silisyum dioksit
$\text{Al}_2\text{O}_3$	: Alumina
$\alpha\text{-SiAlON}$	: Alfa sialon
$\beta\text{-SiAlON}$	: Beta sialon
$\text{BeO}$	: Berilyum oksit
$\text{ZrO}_2$	: Zirkonyum dioksit
$\text{MgO}$	: Magnezyum oksit
$\text{SiC}$	: Silisyum karbür
$\text{AlN}$	: Alüminyum nitrür
$\text{TiN}$	: Titanyum nitrür
$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	: Silisyum oksit nitrür
MPa	: Megapaskal
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
KTİN	: Karbotermal indirgeme ve nitrüleme
CİP	: Soğuk İzostatik Presleme

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Mühendislik malzemelerinin mukavemet değerlerinin karşılaştırılması .....	12
Şekil 2.2.	Bazı malzemelerin yüksek sıcaklıkta mekanik özellikleri.....	12
Şekil 2.3.	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> kristal yapısı.....	19
Şekil 2.4.	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ' deki tabakalı kristal yapılar.....	20
Şekil 2.5.	Si-Al-O-N sisteminin eşkenar dörtgenle gösterimi.....	25
Şekil 2.6.	1700 °C' da Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -AlN-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	25
Şekil 2.7.	Janecke prizmasını kullanarak M-Si-Al-O-N sisteminin ifadesi...	27
Şekil 2.8.	C eksenine dik α-SiAlON yapısının görünümü.....	29
Şekil 2.9.	C eksenine dik β-SiAlON yapısının görünümü.....	29
Şekil 3.1.	Çalışmada kullanılan deneysel akış şeması .....	36
Şekil 3.2.	Hazırlanan kompozisyonun şekilsel grafiği .....	37
Şekil 3.3.	Hazırlanan karışımların şekillendirilmesinde kullanılan manuel pres .....	39
Şekil 3.4.	Numunelerin CIP İşlemine Tabi Tutulduğu İzostatik Pres.....	39
Şekil 3.5.	Numunelerin sinterlenmesinde kullanılan fırın .....	40
Şekil 3.5.	Sinterlenmiş kompaktlardan örnekler .....	40
Şekil 4.1.	Seçilmiş sinterlenmiş kompaktların yüzeylerinde oluşan mikrosertlik izleri.....	46
Şekil 4.2.	1700 °C sinterlenmiş kompaktların sertlik-zaman grafiği .....	47
Şekil 4.3.	1750 °C sinterlenmiş kompaktların sertlik-zaman grafiği .....	47
Şekil.4.4.	1700 °C sinterlenmiş kompaktların yoğunluk-zaman grafiği .....	48
Şekil.4.5.	1750 °C sinterlenmiş kompaktların yoğunluk-zaman grafiği ...	49
Şekil 4.6.	SiAlON üretiminde kullanılan temel malzemenin XRD' si .....	51



Şekil 4.7.	M1 kompaktının 1700 °C’ de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin XRD analizi .....	52
Şekil 4.8.	M2 kompaktının 1700 °C’ de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin XRD analizi .....	52
Şekil 4.9.	M3 kompaktının 1700 °C’ de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin XRD analizi .....	53
Şekil 4.10.	M4 kompaktının 1700 °C’ de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin XRD analizi .....	53
Şekil 4.11.	M1 kompaktının 1750 °C’ de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin XRD analizi .....	54
Şekil 4.12.	M2 kompaktının 1750 °C’ de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin XRD analizi .....	54
Şekil 4.13.	M3 kompaktının 1750 °C’ de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin XRD analizi .....	55
Şekil 4.14.	M4 kompaktının 1750 °C’ de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin XRD analizi .....	55
Şekil 4.15.	SiAlON üretiminde kullanılan temel malzemenin SEM mikto görüntüsü .....	57
Şekil 4.16.	Şekil 4.15’ de gösterilen SEM görüntüsünün EDS grafiği .....	58
Şekil 4.17.	M1 kompaktının 1700 °C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM mikroyapı görüntüleri .....	59
Şekil 4.18.	M2 kompaktının 1700 °C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM mikroyapı görüntüleri .....	60
Şekil 4.19.	M3 kompaktının 1700 °C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM mikroyapı görüntüleri .....	60
Şekil 4.20.	M4 kompaktının 1700 °C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM mikroyapı görüntüleri .....	61
Şekil 4.21.	M1 kompaktının 1750 °C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM mikroyapı görüntüleri .....	61
Şekil 4.22.	M2 kompaktının 1750 °C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM mikroyapı görüntüleri .....	62
Şekil 4.23.	M3 kompaktının 1750 °C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM mikroyapı görüntüleri .....	62

Şekil 4.24. M4 kompaktının 1750 °C'de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM mikroyapı görüntüleri ..... 63

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Bazı mühendislik malzemelerinin özellikleri.....	4
Tablo 2.2.	Mühendislik seramiklerinin fonksiyonlarına göre sınıflandırılması.....	5
Tablo 2.3.	Oksit olmayan seramikler.....	8
Tablo 2.4.	Bazı ileri teknolojik seramiklere ait teknik değerler.....	8
Tablo 2.5.	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> seramiklerinin uygulama alanları.....	19
Tablo 2.6.	Silisyum nitrürün bazı fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri..	22
Tablo 2.7.	α ve β- SiAlON seramiklerinin genel karşılaştırılması.....	24
Tablo 2.8.	β-SiAlON'un özellikleri.....	31
Tablo 2.9.	SiAlON seramiklerinin bazı mühendislik seramikleriyle karşılaştırmalı özellikleri.....	34
Tablo 3.1.	Y-SiAlON seramiğinin hazırlanmasında kullanılan kimyasal kompozisyon .....	37
Tablo 4.1.	Kompaktların kodları ve sinterlenme koşulları.....	44
Tablo 4.2.	Sinterlenen kompaktların sertlik değerleri.....	46
Tablo 4.3.	Sinterlenen kompaktların yoğunluk değerleri.....	49
Tablo 4.4.	Şekil 4.15. de gösterilen SEM görüntüsünün EDS sonuçları .....	58

## ÖZET

Anahtar kelimeler :  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MSiAlON}$ ,  $\text{YSiAlON}$ , sinterleme

Geniş bir kullanım alanına sahip olan  $\text{SiAlON}$  seramikler günümüzde en önemli mühendislik malzemesidir. Bu seramik çeşitli yöntemlerle ve farklı faz yapılarında üretilebilmektedir. Bu çalışmada iki farklı katyon değerlerinde  $\text{YSiAlON}$  başlangıç karışımı hazırlanarak tek yönlü presleme ve sonrasında cip işlemi ile üretilen ham seramik kompaktlar  $1700$  ve  $1750$  °C lerde basınçsız azot ortamında sinterlenmişlerdir. Üretilen sinterlenmiş parçaların sertlik, yoğunluk faz ve mikroyapı özellikleri incelenmiştir. Yapılan çalışma ile; Başlangıç kompozisyonu  $100$  MPa altında preslenerek ön şekillendirilmesi yapılan numunelerden sinterleme işlemi sonucu üretilen  $\text{YSiAlON}$  seramik malzemelerinin XRD analizlerinde baskın fazın  $\alpha$ - $\text{YSiAlON}$  olup sinterlenen numunelerin sertlik değerleri sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak aralarında bir ters ilişki bulunmaktadır.  $1700$  °C'de kısa sinterleme sürelerinde daha sert kompaktlar elde edilmiştir. Ancak  $1750$  °C ve  $120$  dakikada sinterlenen numunelerin sertlik değerlerinde azalma gözlenmiştir. Bu durumda yüksek sıcaklıkta ve uzun sinterleme sürelerinde ortamdan azot ve oksijen kaybına bağlı olarak oluşan mikrogözeneklere dayandırılmaktadır. Oluşan mikrogözenekler numunelerin sertliğinde azalmaya neden olduğu düşünülmektedir. Diğer taraftan alümina oranı yüksek numunelerde sertlik değerlerinin yüksek olması ise alüminaya bağlı olarak oluşan sıvı faz ile açıklanabilmektedir. Sinterlenmiş numunelerin SEM mikroyapıları numunelerde bulunan gözenek ve tane büyümesi sinterleme sıcaklığına ve süresine bağlı olarak farklılıklar gösterdiği ispatlanmaktadır. Uzun süreli sinterleme sürelerinde gözenek oluşumunun arttığı düşünülmektedir.

# CHARACTERIZATION AND FABRICATION OF Y-SiAlON CERAMICS

## SUMMARY

Keywords:  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-SiAlON}$ , Sintering

SiAlON ceramics is one of the most important engineering materials which have wide range of application areas. It can be produced with various phase compositions and different production methods.

In this study, two different starting compositions were prepared according to two cation values, and then the mixture was compacted uniaxially in a die and the green compacts were subjected to cold isostatic pressing. The green compacts were sintered at  $1700^\circ\text{C}$  and  $1750^\circ\text{C}$  for 30 and 120 min under nitrogen atmosphere.

The sintered compacts were analysed for hardness, densification phase and microstructure investigation. The results showed that the starting composition was suitable for manufacturing of Y-SiAlON ceramics. X-Ray diffraction analysis showed that  $\alpha\text{-SiAlON}$  phase was dominant phases in the sintered compacts.

The densification of the compacts are related with sintering temperatures and sintering times. For the densification of the Y-SiAlON compacts ( $1700^\circ\text{C}$ ) and shorter sintering duration are suitable. Weight loss in the compacts, were seen due to the vaporization of nitrogen and oxygen from the nitrides and oxides structures at higher sintering temperature and holding time

Addition of alumina was increased, the hardness and densification of the compacts. It was also accelerated the formation of liquid phase in the compacts.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Mükemmel özelliklerde malzeme arayışları son dönemlerde ilgiyi tamamen ileri teknoloji seramikleri üzerine toplamıştır. İleri teknoloji seramikleri grubunda ele alınan malzemeler üzerine birçok araştırmalar yapılmaktadır. Çalışmalar neticesinde geliştirilen seramikler diğer malzeme türlerinden çok daha sağlam ve çok daha hafif olarak, ileri teknoloji uygulamalarında kullanılmaktadır. İleri teknoloji seramikleri, alışılmış seramiklerin aksine oldukça basit yapıdadır. Saf halde metal oksit, karbür ya da nitrürlerden oluşurlar. Teknolojik seramikler genel olarak oksit ve oksit olmayan seramikler olmak üzere iki bölüme ayrılmaktadır.

Teknolojik seramiklerin birçoğu toz metalürjisi üretim tekniği kullanılarak üretilmektedir. Toz metalürjisi, metalik toz veya bu tozların şekillendirilip sinterlenmesiyle elde edilen ürünlerin imalatını kapsamaktadır. Üretilen seramik malzemelerin özellikleri pek çok faktör etkilemektedir. Bunlar, seramik malzeme için kullanılan hammaddenin ve üretilen tozun fiziksel ve kimyasal özellikleri, tozların molar olarak karışım oranları, şekillendirilmesi nihai malzemenin özelliklerini belirlemektedir. Teknolojik seramikler, günümüzde en yaygın olarak kullanılan çeliklere göre, sertlikleri, aşınma ve oksidasyon direnci, yüksek sıcaklıklardaki mekanik ve ısıl-mekanik özellikleri daha iyi olan malzeme grubunu oluşturmaktadır. Sahip oldukları özelliklerden dolayı özellikle yüksek sıcaklıklarda üstün performans gerektiren uygulamalar için geliştirilmiş mühendislik malzemeleri olarak kabul edilmektedir [ 1 ].

Silisyum Nitrür tozları ileri teknoloji seramik hammaddelerinden birisi olup; en önemli özelliği yüksek sıcaklıklardaki oksidasyona direnci, düşük yoğunluğa sahip olması, yüksek sıcaklıkta sertlik ve mukavemetini korumasıdır. Bu yüzden motorlardan, yüksek sıcaklık korozyonunun görüldüğü ortamlarda, yüksek sıcaklıklarda çalışan türbin elemanlarının ve rulmanların üretiminde ve işleme

teknolojilerinde takım olarak kullanım alanları bulunmaktadır. 1970 - 1990 yılları arasında ortalama dünya üretimi 500 ton/yıl olan  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozunun başlıca üreticileri A.B.D., Japonya, Almanya, İsviçre, İngiltere ve Kanada'dır [ 2 ].

İleri teknoloji seramik ürünlerinin yapımında kullanılan tozlar, son derece ince boyutlu olmak zorundadırlar. Bu niteliğinden ötürü bu konuda teknolojiyle dünya liderliğini elinde bulunduran Japonlar, bu malzemelere "ince seramikler" demektedirler. Bu tozlar ne kadar ince olursa, malzemenin içerisinde daha az hata olma ihtimali vardır. Ancak, toz boyutunun ufalmasıyla ortaya çıkan teknolojik problemlerin de dikkatli çalışmalarla çözülmesi gerekmektedir. Bunun yanı sıra tozların yüksek saflıkta olmaları zorunluluktur [ 3 ].

SiAlON seramikleri  $\text{Si}_3\text{N}_4$  seramiklerinin bir üyesidir.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ile oluşan katı çözeltilere ilave edilen bazı oksitler ile SiAlON seramikleri oluşur. Sistemde Si-N ile Al-O yer değişimi gözlenir. Her iki bağın uzunlukları birbirine yakın olduğundan yer değişimi kolayca gerçekleşmektedir. SiAlON seramikleri Japonya ve Newcastle üniversitesi, İngiltere'de birbirinden bağımsız yapılan çalışmalarla 1970 yılında keşif edilmiştir [4]. SiAlON seramikleri, yüksek sıcaklıklarda sağladığı özelliklerden dolayı yapısal ileri teknoloji seramikler arasında ilgi odağı oluşturmuştur. Bu isim altında toplanan değişik SiAlON'lar bulunmaktadır. Bunlar:  $\alpha$ -SiAlON,  $\beta$ -SiAlON,  $\alpha/\beta$ -SiAlON, O'-SiAlON, X-fazı, AlN-politipler ve son günlerde geliştirilmiş olan fonksiyonel aşamalı SiAlON seramikleridir [5].  $\alpha$  ve  $\beta$ -SiAlON'lar kendilerine özgü özelliklere sahiptirler. Örneğin  $\alpha$ -SiAlON mükemmel sertlik sağlarken,  $\beta$ -SiAlON yüksek tokluk, mukavemet ve daha iyi ısı iletkenlik özellikleri oluşturmaktadır [6].  $\alpha/\beta$ -SiAlON seramikleri her iki bileşenin özelliklerini sağlayacak daha iyi özellikler oluşturmaktadır. Geliştirilen üretim süreçleri ile fonksiyonel aşamalı  $\alpha/\beta$ -SiAlON seramikleri üretilmektedir. Fonksiyonel aşamalı SiAlON üretimine yönelik olarak yapılan çalışmaların ilkinde toz yatağı yöntemi kullanılarak yüzeyde sert  $\alpha$ -SiAlON ve iç kısımda tok  $\beta$ -SiAlON oluşturulmuştur [7].  $\beta$ -SiAlON yaş bünyeleri  $\alpha$ -SiAlON toz yatağı içerisine yerleştirilerek fonksiyonel aşamalı SiAlON üretilmişlerdir. Elde edilen malzemede yüzeyde sert eş eksenli  $\alpha$ -SiAlON ve içerde yüksek tokluğa sahip çubuksu  $\beta$ -SiAlON oluşmuştur [8].

Bu çalışmada,  $\alpha$ -SiAlON olarak adlandırılan M-SiAlON tipi seramik kompaktlar üretilmiştir. M olarak  $Y_2O_3$  kullanılmıştır. İki farklı katyon değerinde başlangıç karışımı belirlenmiş ve bu karışım izostatik presleme ile 100 MPa basınç altında preslenerek 1700 ve 1750 °C'de 30 ve 120 dakikalık sürelerde azot ortamında pişirilmiştir. Elde edilen nihai ürünlerden reaksiyon sıcaklığının, sinterleme süresinin ve katyon farklılığını görmek amacı ile farklı parametreler uygulanmıştır.



## BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

### 2.1. Mühendislik Seramikleri

Mühendislik seramikleri; yüksek sıcaklık dayanımı, sertlik, aşınma dayanımı, mukavemet ve düşük ağırlık gibi özellikler taşırlar. Bu özelliklerden dolayı mühendislik seramikleri, metalürji, makine-takım, otomobil, inşaat, elektrik elektronik ve uçak-uzay sektöründe kullanım alanı bulunmaktadır. Tablo 2.1’de bazı mühendislik malzemeleri ve sahip oldukları özellikleri verilmektedir [9].

Tablo 2.1. Bazı mühendislik malzemelerinin özellikleri [9]

Malzeme	Ergime veya Bozunma Sıcaklığı (°C)	Spesifik Modülü (GPa)	Isıl Genleşme Katsayısı ( $\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) (20-1000°C)	Isıl İletkenlik $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (belirtilen sıcaklıkta)	K / a Oranı ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}$ )	Kırılma Tokluğu ( $\text{MPam}^{1/2}$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2050	90	8,5	6,3 (1000)	0,7	2,7-4,2
MgO	2800	86	13,6	7,0 (1000)	0,5	-
BeO	2520	124	9,0	20,3 (1000)	2,3	-
Müllit	1850	47	4,8	4,7 (800)	1	2,2
$\text{ZrO}_2$	2700	212	10	2 (700)	0,2	8-9 (TZP) 2,8 (kübik)
BN	2700	48	0,8 <sup>a</sup> , 7,5 <sup>b</sup>	12,1 <sup>a</sup> , 26,8 <sup>b</sup> (1000)	3-15	-
AlN	2450 (b)	103	4,9	20 (800)	4,1	3
$\text{Si}_3\text{N}_4$	1850 (b)	117	3	36 (1000)	12	5,3 (S) 4,1-6 (HIP)
$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	1700 (b)	109	4,3	4,3 (1320)	1	-
SiC	2830 (b)	172	4,3	70 (400)	1,3	4,8 (S) 4,8-6 (HIP)
Grafit	3500	39	1 <sup>a</sup> , 27 <sup>b</sup>	600 (1000)	22-600	0,5-1,8
Kristal Silika	1710	31	0,5	1,3 (20)	2,6	0,7
Çelik	1500	38	11	40 (20)	3,6	25-45

<sup>a</sup> c-eksenine dik

<sup>b</sup> c-eksenine paralel

b bozunum sıcaklığı

S sinterlenmiş

HIP sıcak izostatik preslenmiş

Seramik malzemeler çeşitli faktörlere göre sınıflandırılabilirler. Bunlar: malzemenin doğası (organik, inorganik), bileşim (element, bileşik), şekli veya durumu (toz, fiber, film, kütle), yapısı (kristalin, amorf), üretim yöntemi ve teknolojisidir. Tablo 2.2’de mühendislik seramiklerini fonksiyonlarına göre sınıflandırmaktadır. Seramik malzemeler genel olarak geleneksel ve ileri teknoloji seramikler olmak üzere iki kısımda incelenmektedir [10].

Tablo 2.2. Mühendislik seramiklerinin fonksiyonlarına göre sınıflandırılması [10]

Fonksiyonlar	Özellikler	Uygulama Alanları
Biyolojik / Kimyasal	Biyolojik uygunluk Adsorpsiyon Katalizör korozyona dirençli	Kemik Diş Katalizör taşıyıcı Kimyasal parçalar
Mekanik	Yüksek mukavemet Aşınma direnci Düşük ısıl genleşme Yağlayıcılık	Kesici uçlar Aşındırıcılar Türbin Motorları Katı yağlayıcı
Termal	Refrakterlik Yalıtım ısı Toplama ısıl iletkenlik	Yüksek sıcaklık refrakterleri Elektrotlar Isı kalkanları
Nükleer	Radyasyon direnci Refrakterlik Yüksek sıcaklık mukavemeti	Nükleer yakıt Kontrol malzemesi Reaktör tuğlaları
Optik	Optik odaklama Floresans özellik Geçirgenlik Optik iletkenlik	Lazer diyotları ısı dayanıklı Geçirgen porselenler Optik fiberler
Elektrik ve Manyetik	Elektriksel yalıtkanlık Elektriksel iletkenlik Piezoelektrik Dielektrik	Rezistanlar Varistör Sensör Hafıza elemanı

### 2.1.1. Geleneksel seramik malzemeler

Geleneksel seramikler, tabiattan doğrudan kazanılan kil, kuvars ve feldspat hammaddelerinin temel karışımından oluşur. Bu sınıflama içinde çeşitli porselenler, çini, tuğla-kiremit, sağlık gereçleri, karolar ve benzeri diğer geleneksel seramik malzemeler bulunur. Genel olarak geleneksel seramikler silikatlar ve alümina silikatlardan oluşur. Bu tip seramiklerin daha etkin kullanımları için iyi ısıl ve

elektriksel dayanım (yalıtkanlar için), süper oksidasyon ve yüksek sıcaklık dayanım (refrakterlik) özellikleri sağlamaları gerekir [11]. Son yıllarda bu tür malzemelerin mekaniksel ve kimyasal özellikleri daha iyi anlaşılmış ve bu durum malzemelerin yüksek sertlik, mukavemet, kimyasal kararlılık ve korozyon açılarından gelişmeler ortaya konmuştur. Geleneksel seramik malzemelerin oluşumu çok yıllar öncesine dayanırken, bu malzemelere göre oldukça yeni olan ve çok hızlı gelişen bir malzeme sınıfı ileri teknoloji seramikleridir [10].

### **2.1.2. İleri teknoloji seramikler**

Çok saf hammaddeler bu seramiklerin üretiminde kullanılmaktadır. Bu hammaddelerden birçok özellikler (safsızlıktan arındırılmış, tane boyutu ve yüzeyi belirlenmiş) beklenmektedir. Bu tür seramik malzemelerin üretiminde çok değişik üretim yöntemleri bulunmaktadır. Bu yöntemler kullanılarak mekanik, elektrik-elektronik ve biyolojik olarak üstün özelliklere sahip seramik malzemeler üretilmektedir. Bu seramikler fonksiyonlarına ve kullanım alanlarına göre iki temel grupta incelenmektedir. Bunlar: fonksiyonel ileri teknoloji ve yapısal ileri teknoloji seramiklerdir [9, 10].

Geleneksel seramikler ile teknolojik seramikleri birbirinden farklı kılan sahip oldukları özellikleridir. Her iki seramik grubu da temel olarak toz metalürjisi tekniği ile üretilirken, kullanılan hammadde, şekillendirme ve sinterleme gibi temel üretim aşamalarındaki farklılıklar üretilen özelliklerini tayin etmektedir. Geleneksel seramikler doğal hammaddelerden üretilirken, teknolojik seramiklerin hammaddesi sentezleme yöntemiyle yapay olarak hazırlanmaktadır. Bunun nedeni yapay hammaddelerin istenmeyen maddelerden arındırılmış olarak çok saf halde ve istenen fiziksel özelliklerde üretilebilmektedir [1].

İleri teknoloji seramikleri arı bileşikler olup oksitler, nitrürler, sülfürler, silisitler, borürler ve karbürlerden oluşurlar. Bunların sahip oldukları iyonik ve kovalent bağların oranı bileşimlerdeki elemanların elektronegatiflik dereceleri arasındaki farka bağlıdır. Seramikleri meydana getiren atomlar arasındaki bağın iyonik ve

kovalent olması esnek modüllerinin ve sertliklerinin metallere çok yüksek olmasını sağlar [1].

Karbürler, nitrürler ve borürleri diğer metalik ve metalik olmayan malzemelerden ayıran üstün özellikleri uzun zamandır bilinmektedir. Örneğin aşındırma endüstrisinde ve talaşlı imalat sektöründe, aşındırıcı malzemelerin kullanılması büyük önem taşımaktadır. Aşındırıcı malzeme olarak 20. yüzyılın başlarında doğal sert hammaddeler kullanılmıştır. Bunlar elmas, korund ve çeşitli sertlikteki minerallerdir. Ancak teknolojiye gelişmeler sonucunda aşındırma ve talaşlı imalat gereksiniminin artması ile birlikte doğal sert maddeler, ihtiyaca cevap veremeyecek duruma gelmiştir. Ayrıca doğal sert maddelerin yer kabuğunda nadir olarak çıkartılması ve pahalı oluşu ikinci bir olumsuzluk yaratmıştır. Bu sebeplerden dolayı özellikle 2. Dünya Savaşı ve sonrasında sentetik sert malzemelerin üretimde büyük gelişmeler kaydedilmiştir. Sert maddeler metalik ve metal dışı bileşiklerden oluşmaktadır. Yüksek sertlik özellikleri yanı sıra bir kısmının yüksek oksidasyon ve elektrik direnci de bu malzemelerin ısıtma elemanı (SiC) olarak kullanımını da mümkün kılmıştır. Günümüzde yüksek ısı iletkenliği ve düşük elektrik iletkenliği gibi özellikler ile AlN enerji ve devrelerinde en çok aranan altlık ve paketleme malzemesi olmuştur. Benzer şekilde Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> otomobil ve ağır kamyonların motor parçalarında olduğu gibi enerji ünitelerinin küçük gaz türbin motorlarında uygulama alanı bulabilmektedir. Çoğu durumda metallere rekabet ettiklerinden tokluk değerlerinin de artırılması için yoğun çalışmalar devam etmekte metal içeren kompozitler çokça kullanım alanı bulabilmektedir (WC-Co). Benzer şekilde B<sub>4</sub>C, TiC ve TiB<sub>2</sub> gibi malzemeler ve bunların kompozitleri de günümüzde hem mühendislik uygulamaları bulan hem de üzerlerinde yoğun araştırmalar yapılan malzemelerdir [1].

Günümüzde yoğun şekilde kullanılan ve araştırma konusu olan bu malzemeler ileri teknolojik malzemeleri olarak da adlandırılmaktadırlar [1].

Teknolojik seramiklerin başlıcaları, Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Zirkonyum dioksit (ZrO<sub>2</sub>), Magnezyum oksit (MgO), Berilyum oksit (BeO) gibi saf oksitlerden ve oksit olmayan seramiklerden oluşmaktadır (Tablo 2.3).

Tablo 2.3. Oksit Olmayan Seramikler [1]

<b>Karbürler</b>	<b>Nitrürler</b>	<b>Sülfürler</b>	<b>Silisitler</b>	<b>Borürler</b>
SiC	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	MoS <sub>2</sub>	Mo <sub>2</sub> Si	TiB <sub>2</sub>
TiC	AlN	CdS	TaSi <sub>2</sub>	LaB <sub>6</sub>
ZrC	TiN	ZnS	WSi <sub>2</sub>	ZrB <sub>2</sub>

Tablo 2.4. Bazı ileri teknolojik seramiklere ait teknik değerler [1]

<b>Malzeme Adı</b>	<b>Ergime Sıcaklığı (°C)</b>	<b>Yoğunluk (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Dayanım (MPa)</b>	<b>Elastik Modül (GPa)</b>	<b>Sertlik (kg/mm<sup>2</sup>)</b>
<b>Alüminyum oksit (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b>	~2050	3,96	250-300	36-40	4,5
<b>Zirkonyum oksit (ZrO<sub>2</sub>)</b>	~2700	5,6	113-130	17-25	6-9
<b>Silisyum karbür (SiC)</b>	~3000	3,2	310	40-44	3,4
<b>Silisyum Nitrür (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)</b>	~1900	3,24	410	30,7	5,0
<b>Tungsten karbür (WC)</b>	~2700	15,7	350-550	54-70	5-8

Teknolojik seramikleri önemli kılan üstün özelliklerden bazıları ;

- 1) Yüksek sıcaklıkta dayanımları,
- 2) Kimyasal kararlılığın yüksek oluşu,
- 3) Sertliklerin yüksek oluşu,
- 4) Metallere göre daha hafiflik,
- 5) Hammadde kaynaklarının tabiatta bol miktarda bulunması,
- 6) Aşınmaya karşı dayanıklı olmaları,
- 7) Sürtünme katsayılarının düşük olması,
- 8) Isıl genleşme katsayılarının düşük olması olarak sıralanabilir.
- 9) Bu üstün özelliklerin yansıra teknolojik seramiklerinde birtakım dezavantajları mevcuttur. Bunların en önemlisi kırılma olmalarıdır. Kırılma olmalarının nedeni yapılarında meydana gelen gözenek ve katlanmalarından dolayıdır [1].

### 2.1.2.1. Fonksiyonel ileri teknoloji seramikler

Fonksiyonel ileri teknoloji seramikler genel olarak manyetik parçalarda, makine elemanlarında ve biyokimyasal alanlarda uygulama alanı bulmaktadırlar. Ayrıca fonksiyonel ileri teknoloji seramikler elektronik, elektro-mekanik, optik ve manyetik uygulamalarda da kullanılmaktadırlar. Bu tür seramiklere örnekler: sensörler, optik malzemeler, katı elektrolitler örnek olarak verilebilir. Bu sınıfa en basit örnek sodyum lambalarında kullanılan saydam alüminadır [11,12].

Fonksiyonel seramikler tasarım ve süreç yönünden cazip malzemelerdir. Seramik malzemeler alanında yapılan çalışmaların çoğunluğu bu alanda yoğunlaşmıştır. Bunlara ilave olarak, ergimiş fazın katılaştırılması, seramik tozlarının şok dalgaları ile sinterlenmesi ve mikro ışın teknolojisi gibi yeni teknolojiler fonksiyonel seramiklerin kullanılması için yeni uygulama alanları oluşturmaktadır. Örneğin hızlı soğutulmuş  $\text{LiNbO}_3$  ve  $\text{PbTiO}_3$  gibi fonksiyonel ileri teknoloji seramikleri yüksek dielektrik sabiti sağlayarak elektronik seramikler alanında kullanım alanı bulmaktadırlar. Ayrıca bu tür seramikler katı elektrolit, gaz ve iyon sensörü,

elektronik bellek parçaları, pil ve iyon pompası olarak çok kristalli fonksiyonel ileri teknoloji içinde kullanılabilmektedirler [13].

### 2.1.2.2. Yapısal ileri teknoloji seramikler

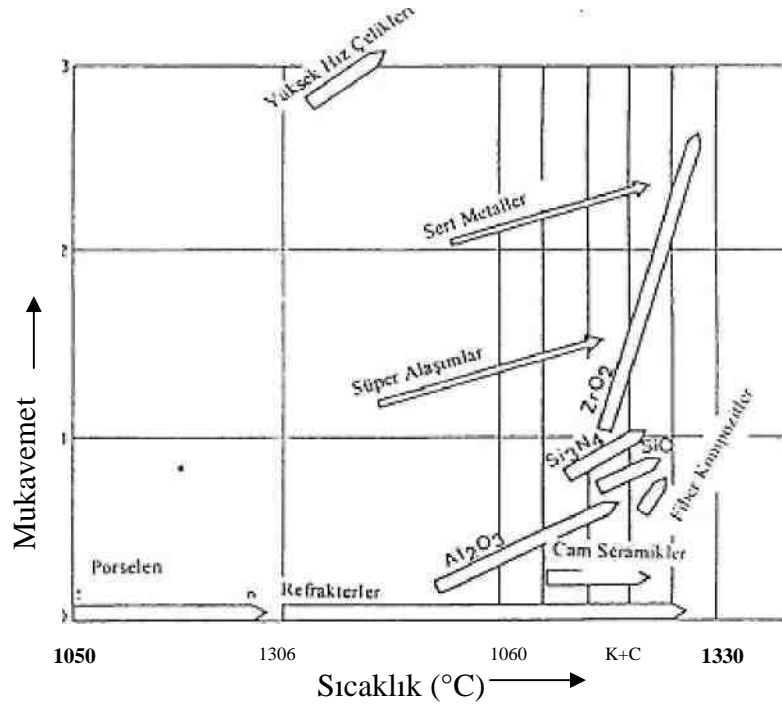
Günümüzde ev aletlerinden otomobile, düşük ve yüksek sıcaklıklarda mühendislik seramikleri kullanılmaktadır. Mekanik fonksiyonlar açısından yapısal ileri teknoloji seramikleri yüksek mukavemet ve aşınma dayanımı gibi özellikler sağlamaktadırlar. Alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ), zirkonyum oksit ( $ZrO_2$ ), silisyum karbür ( $SiC$ ) ve benzeri malzemeler yapısal ileri teknoloji seramiklerine örnek seramik malzemelerdir [13]. Hem oda sıcaklığında hem de yüksek sıcaklıklarda üstün mekanik ve kimyasal dayanım ve bu özellikler ile düşük yoğunluğa sahip olmaları bu malzemelerin önemli yüksek performans mühendislik seramikleri sınıfının içerisine dahil edilmesini sağlamıştır. Yapısal ileri teknoloji seramikler, metal ve metal dışı malzeme üretiminde, taşıma endüstrisinde, kimya endüstrisinde ve güç üretim alanlarında kullanılmaktadır [14].

Yapısal ileri teknoloji seramikleri, 10 GPa' dan 40 GPa' a kadar oldukça yüksek mekanik mukavemet değerleri oluştururlar. Yüksek bağ mukavemetleri nedeniyle yüksek bozunma sıcaklığına, sertlik ve aşınma direncine sahiptirler. Yüksek spesifik modüle sahip olmaları bu seramikleri diğer mühendislik malzemelerine göre daha üstün hale getirmiştir. Bu seramiklerin en önemli dezavantajı kırılma tokluklarının düşük olmasıdır. Bu durumda bu tür seramikler çekme yükleri altında düşük plastik deformasyon ile kötü kırılma davranışı göstermektedirler. Yapılan çalışmalar bu tür seramiklerin kırılma tokluklarını artırmaya yönelik olarak gelişmiştir [15].

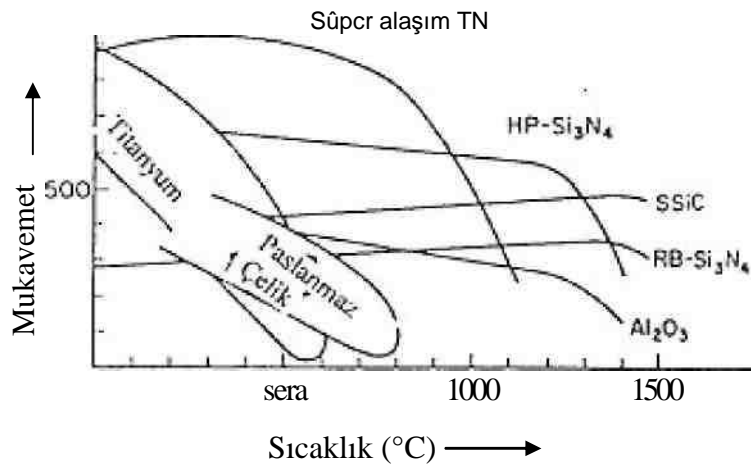
Yüksek sıcaklık yapısal uygulamaları için kullanılan en önemli monolitik malzemeler: silisyum nitrür ( $Si_3N_4$ ), SiAlON, silisyum karbür ( $SiC$ ), kısmi stabilize zirkonya (PSZ), alümina ( $Al_2O_3$ ) müllittir ( $3Al_2O_3-2SiO_2$ ). Bu tür seramiklerin kullanım alanları turbo kompröser motorları, valfler, türbin rotorları, nozüller, pervane kanatları, piston halkaları, kesici uçlar ve şekillendirmede kullanılan parçalar, pompalar, boru tesisatları, tanklar, ısı dönüştürücüler, üretim kalıpları, zehirli ve korozyif sıvıların toplandığı kaplar gibi proses araçları; filtreler, ısıtıcılar,

laboratuar malzemeleri, membranlar, koruma tüpleri, bilyeler, aşınmaya dayanıklı parçalar, diş protezleri gibi biyomedikal uygulamalar olarak sıralanabilir. Örneğin Şekil 2.1, mukavemet açısından bu tür malzemeleri diğer malzemelerle karşılaştırmaktadır. Şekil 2.2 ise sıcaklık ve mukavemet özelliklerini değerlendirmektedir [14]. Buradan görüldüğü gibi zamanla çelik ve demir bazlı malzemelerin yerini seramik malzemeler almaya başlamıştır. Seramik malzemelerin daha yüksek sıcaklıklarda sağladıkları refrakterlik özellikleri bu malzemeleri daha da cazip hale gelmiştir [16]. Bunun yanında bu malzemelerin mükemmel basma yükleri altındaki performansları oldukça önemli kullanım alanları meydana getirmektedir.





Şekil 2.1. Mühendislik malzemelerinin mukavemet değerlerinin karşılaştırılması [14]



Şekil 2.2. Bazı malzemelerin yüksek sıcaklıkta mekanik özellikleri [14]

## 2.2. Silisyum Nitrür ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) Seramikler

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, ve yanma ve kaynak ağızlıkları gibi parçaların yapımında kullanılmaya yöneltmiştir [17].

$\text{Si}_3\text{N}_4$  seramiklerinin kullanımında yüksek sıcaklık oksidasyon dirençlerinin düşük olması dezavantaj oluşturmaktadır. Buna rağmen sağladığı hafiflik ve yüksek sıcaklık dayanımından dolayı motor parçalarının yapımında ilgi odağı olmuştur [18].

Saf  $\text{Si}_3\text{N}_4$  seramiklerinin katı faz sinterlenmesi oldukça güç olmasına rağmen, sıvı faz sinterlenmesi ile çok büyük gelişmeler elde edilmiştir. Sinterleme sırasında birçok katkı maddesi sinterlemeyi kolaylaştırmak için ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{BeSiN}_2$ ) kullanılmaktadır [19].

## 2.3. Seramik Nitrürler

Oksit olmayan teknolojik seramikler içerisinde önemli bir yere sahip olan inorganik nitrür seramikler genel olarak iyonik nitrürler, kovalent nitrürler ve arayer nitrürler olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Periyodik tablodaki birinci ve ikinci grup elementler tarafından oluşturulan iyonik nitrürler düşük ergime sıcaklığına sahiptir ve teknolojik seramik olarak herhangi bir öneme sahip değildirler [1].

Periyodik tabloda üçüncü ve dördüncü grup elementlerce oluşturulan kovalen nitrürler Paulins'in elektronegatiflik prensipleriyle ölçülenin % 60 daha üstünde iyi bir kovalen karaktere sahiptir.  $\text{TiN}$ ,  $\text{VN}$ , ve diğer arayer nitrürlerde azot ( $\text{N}_2$ ) kafes yapıda ara boşluklara yerleşmiştir. Metal bağ yapısını muhafaza ettiğinden bu gibi nitrürler metalik özellik gösterirler. Pek çok nitrürün genel kimyası ve termodinamik özellikleri çok iyi bilinmemekte ve önemli bir araştırma alanı olarak görülmektedir.

Seramik olarak nitrürlerin en önemli olanları Si, Al, B ve Ti bileşikleridir. Nitrürlere ilave olarak silisyum ve alüminyumun oksinitrür bileşikleri önemlidir. Nitrürler karbürlere göre daha fazla, oksitlere göre daha az kararlıdır. Bu nedenle N<sub>2</sub> veya O<sub>2</sub> atmosferinde karbürün bir nitrüre veya okside dönüşümü doğaldır. Nitrürlerin en kararlı olanları Al, Ce, Th, (3.A Grubu) Ti, Zr ve Hf (4.B Grubu) olarak sıralanır. B ve Si nitrürleri ise AlN'den daha az kararlıdır. Nitrürlerin kararlılığında bu grup elementlerin sağına ve soluna gidildiğinde düşüş görülmektedir [1]. Nitrürler karbürlere göre daha fazla, oksitlere göre daha az kararlıdır. Bu nedenle N<sub>2</sub> veya O<sub>2</sub> atmosferinde karbürün bir nitrüre veya okside dönüşümü doğaldır. Nitrürler en kararlı olanları Al, Ce, Th, (3A grubu) Ti, Zr ve Hf (4B grubu) olarak sıralanır. B ve Si nitrürleri ise AlN' den daha az kararlıdır [5].

### 2.3.1. Bor nitrür (BN)

Bor nitrür, düşük reaktivitesi ve birçok uygulaması olan inorganik bir malzemedir. En sert insan yapısı malzemelerden bir tanesidir. Isıl, elektriksel, mekanik ve fiziksel özellikler gibi çok geniş bir malzeme nitelikleri dizisine sahip olması nedeniyle, birçok uygulaması vardır. Farklı uygulamalar ile kullanılmasını sağlayacak şekilde bu niteliklerin çok çeşitli kombinasyonlarını içerir. Malzeme mühendisleri, çok çeşitli elektronik ve elektrik uygulamalarında yararlı olan, mükemmel bir ısıl şok özelliğine ilave olarak elektriksel yalıtkanlığın, yüksek ısıl iletkenliğinin alışılmadık beraberliğini bor nitrürde bulmuşlardır [4].

Bor nitrür tozlarının üretim yöntemleri;

- 1) Bor nitrür tozlarının endüstriyel üretimi



- 2) Bor nitrür tozlarının plazma prosesi ile üretilmesi

- 3) Bor nitrür tozlarının karbotermik redüksiyonu



### 2.3.2. Alüminyum nitrür (AlN)

Alüminyum nitrür çok yüksek sıcaklıklarda çok yavaş düşme gösteren yüksek ısı iletkenlik ve yüksek elektrik direncinin bir kombine özelliğini verir. Bu özellikleri AlN malzemeleri yüksek güç elektronik modülleri için ana malzeme haline getirmiştir. Bu uygulamalarda BeO'in yerini almaktadır. Bununla birlikte oldukça fazla toksik etkisinin olması üretimi ve uygulamalardaki en büyük handikabıdır. AlN'nün sıvı alüminyum içindeki korozyon direnci de mükemmeldir [1].

Alüminyum nitrür termodinamik olarak silisyum nitrürden daha karardır. Fakat rutubetle reaksiyona girme eğilimi fazla olduğundan geniş bir uygulama alanı bulamamıştır. Alüminyum nitrür ticari olarak genellikle alüminyumun doğrudan nitrürleşmesi veya alüminanın ( $Al_2O_3$ ) indirgenip daha sonra nitrürlenmesi ile üretilmektedir [1].



Bütün kovalent bağ yapısına sahip seramikler gibi kendi içinde sinterleme yayınmaları çok zordur. AlN' e bazı oksitler katarak yapılan sinterleme ile tam yoğunlukta ( $3.2\text{ gr/cm}^3$ ) parçalar üretilebilir. AlN içerisindeki oksijen miktarı arttıkça malzemeni ısı iletkenliği düşmektedir [1].

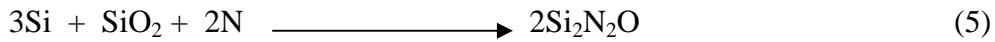
### 2.3.3. Titanyum nitrür (TiN)

Titanyumla aynı özelliklerde üç nitrür vardır. Bunlar TiN, ZrN ve HfN 'dür. Bu nitrürlerin her üçü de yüksek ergime sıcaklığına, yüksek sertliğe ve metalik yapılarından dolayı metalik iletkenlik özelliğine sahiptir. Bununla birlikte oksitlenmeye dirençleri çok zayıftır. TiN  $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar oksitlenmeye karşı dirençli iken diğer iki nitrürün oksitlenme sıcaklığı  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ' dir.  $N_2$  atmosferinde kararlı olan

bu nitrürlerden sadece TiN uygulama alanı bulabilmektedir. Bu nitrürler için en sık kullanılan üretim şekli elementin doğrudan nitrülenmesidir [21].

#### 2.3.4. Silisyum oksinitrür ( $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ )

$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  yapısal bir malzeme olarak kullanımı için yeterli araştırması yapılmamış bir refrakter malzemedir. İki ayrı teknikle elde edilmektedir. Yaygın olarak üretimi silisyum ve silisyum dioksit karışımının azot ortamında  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ ' de reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. İkinci üretim şekli ise silisyum nitrürün ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) ve silisyum dioksitin yüksek sıcaklıklarda sıvı faz oluşturmaları ile elde edilmektedir [1].



#### 2.3.5. Silisyum nitrür ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )

Silisyum Nitrür tozları ileri teknoloji seramik hammaddelerinden birisidir. En önemli özelliği yüksek sıcaklıklardaki oksidasyona direnci, düşük yoğunluğa sahip olması, yüksek sıcaklık sertlik ve mukavemetini korumasıdır. Bu yüzden motorlardan, yüksek sıcaklık korozyonunun görüldüğü ortamlarda, yüksek sıcaklıklarda çalışan türbin elemanlarının ve rulmanların üretiminde ve de tornalamada takım ucu olarak kullanım alanları bulunmaktadır. 1970-1990 yılları arasında ortalama dünya üretimi 500 ton/yıl olan  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozunun başlıca üreticileri AB.D., Japonya, Almanya, İsviçre, İngiltere ve Kanada'dır [2].

Silisyum nitrür, azot seramikleri içerisinde en yaygın kullanım alanı olan mühendislik malzemelerden birisidir. 40 yılı aşkın bir süredir üzerinde yoğun çalışmalar yapılan bu malzemeyi mühendislik amaçlı uygulamalarda kullanılabilir kılan, mükemmel mekaniksel ve termal özelliklerdir. Si ve N atomları arasındaki

kuvvetli kovalent bağ mevcuttur. Sert ortam şartlarına ve ağır yüklere karşı metallere ve polimerlerin kütü sonuç verdiği sıcaklıklarda dayanıklıdır [11].

$\text{Si}_3\text{N}_4$  'ün bir mühendislik seramiği olarak önemi ilk defa 1957 yılında ortaya konmuş olup, mekanik ve termomekanik özelliklerinden dolayı nitrür seramikler içerisinde en fazla öneme sahip teknolojik seramik malzemedir. Üstün özelliklerinden ve bu özelliklerini yüksek sıcaklıklara kadar koruyabilmesinden dolayı  $\text{Si}_3\text{N}_4$  seramik malzemelerin kullanım alanları her geçen gün daha da artmaktadır [21].

### 2.3.5.1. Silisyum nitrür 'ün kullanım alanları

Silisyum nitrür ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), 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 genişleme katsayısından dolayı mükemmel ısıl şok direnci gibi özelliklerinden dolayı özellikle yüksek sıcaklıklarda (1800 °C) yüksek performans gerektiren uygulamalar için aranan bir malzeme konumundadır [11].

Silisyum nitrür seramiklerin uygulama alanları genel olarak üç bölüme ayrılmaktadır:

- 1) Özel refrakter malzeme olarak kullanımı
- 2) Yüksek Performanslı seramik malzeme olarak kullanımı
- 3) Elektrik ve elektronik alanındaki uygulamaları

$\text{Si}_3\text{N}_4$  esaslı seramikler demir esaslı olmayan metallerce kolayca ısıtılmazlar. Bu nedenle endüstride çok faydalı bir refrakter olarak alüminyum endüstrisinde, çeşitli tüplerin ve termocupl kılıflarının imalatında kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklardaki uygulamalar için demir metalurjisinde belirli alanlarda kullanılmaktadır. Örneğin curuf oluklarında refrakter olarak [10]. 20 yıl öncesine kadar silisyum nitrür esaslı seramik ürünler için önemli bir ticari uygulama alanı olmamasına rağmen son 20-25 yıldır üzerinde en fazla araştırma yapılan malzeme durumuna gelmiştir. 1971 yılında A.B.D. savunma bakanlığı tarafından geliştirilmesi istenen seramik motor programı için yukarıda belirtilen özellikleri nedeni ile uygun malzeme olarak seçilmiştir.

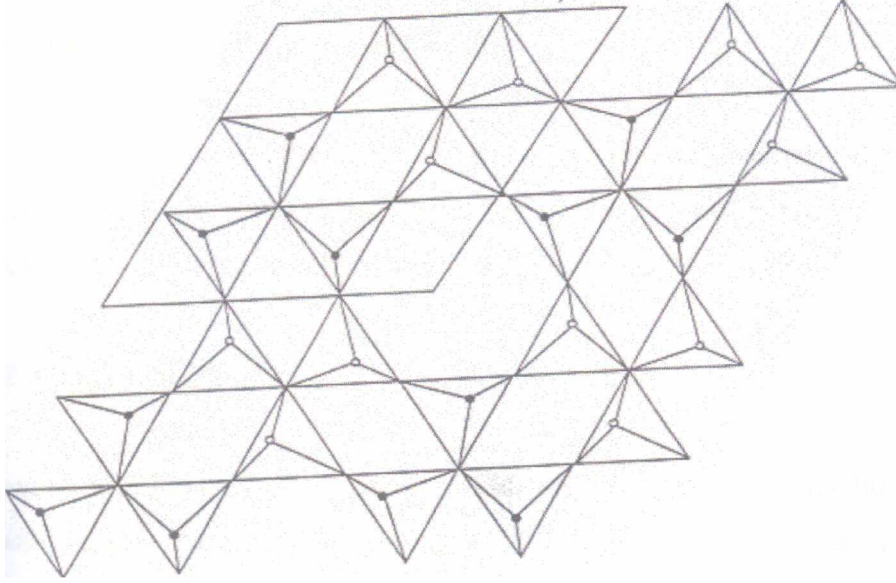
Çalışmaların önemli bir kısmı, silisyum nitür valfler, aşınma tamponları, piston pimleri, turbo-charger pervaneleri üzerine yoğunlaştırılmıştır [2]. Dizel motorlarda yoğun  $\text{Si}_3\text{N}_4$  esaslı seramik malzemeler fazla aşınmaya maruz kalan klasik çelik parçaların yerini almaya başlamıştır. 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 bilyalı rulmanlarda kullanılmaya başlanmıştır [5].

Metal işleme bileşenlerinde, tel çekme hadde makaraları, takım uçları, demir dışı ve kompozit malzemelerin işlenmesinde ve metal ergitme parçaları olarak kullanılmaktadır [2]. Ayrıca ısı kalkan plakaları ve ısı izoleli seramik tuğlalarda da kullanım alanı bulunmaktadır [21].

### 2.3.5.2. Silisyum nitür 'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Toz halinde üretilen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  malzemeler  $\alpha$  ve  $\beta$   $\text{Si}_3\text{N}_4$  olmak üzere iki farklı poliformik yapıda kristallenmekte ve her iki yapıda da hegzagonal kristal kafes yapısına sahiptir. Uzun yıllar  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün bir silisyum oksinitürü olarak kabul edildi. Ancak daha sonra  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün gerçek bir poliform olduğu ve  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  arasında 30 kJ/mol kadar bir entalpi farkı tespit edildi.  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  yapısal olarak  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'e çok benzemektedir.  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ün kimyasal formülünde  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'den farklı olarak 30 azot atomundan birinin yerini bir oksijen atomu almaktadır. Buna göre  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  'ün kimyasal formülü  $\text{Si}_{11.4}\text{N}_{15}\text{O}_{0.3}$  den  $\text{Si}_{11.5}\text{N}_{15}\text{O}_{0.5}$  şeklinde değişim göstermektedir [1].

Silikon nitritler,  $\alpha$  ve  $\beta$  şeklinde iki farklı kristal değişikliğe bulunurlar. İkisi de altıgen kristal yapıya sahiptir, fakat kristalografik c-kseninin yönü boyunca olan kafes uzaklığında farklılık gösterirler.  $\alpha$  silikon nitridin artan sıcaklıkla  $\beta$  silikon nitride dönüşen, enerji zengini, yarı kararlı bir biçim olduğu yaygın görüştür. Dönüşüm, bunun yanında, yeniden yapıcı olup bir sıvı fazının varlığında solüsyon çökmesiyle birlikte ortaya çıkabilir [23].



Şekil 2.3.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kristal yapısı [11]

Tablo 1.5. Seramiklerin uygulama alanları [2]

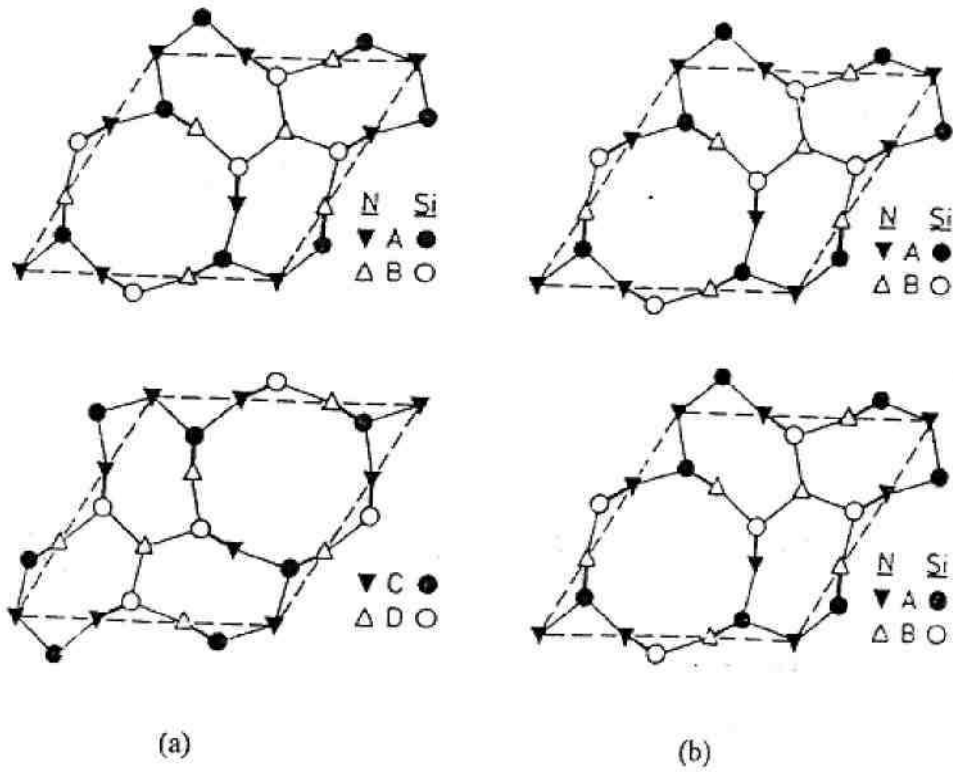
Motor Parçaları	Piston, silindir astarı, bujiler, ateşleyiciler, pervaneler, vanalar
Aşınmaya ve Korozyona Dayanıklı Parçalar	Yataklar, patlama memeleri, nozullar, kimyasal Sıvı pompalama parçaları
Metal İşleme Bileşenleri	Tel çekme hadde M-makaraları, çelik işleme parçaları, metal ergitme kılavuzları
Aletler	Kesici aletler ısı kalkan plakaları, ısı izoleli seramik tuğlalar.



$\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ :

Genel formülü  $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$  şeklindedir. Düşük sıcaklık polimorfu olan bu faz 1400 °C 'ye kadar kararlı yapıdadır. Karakteristik (001) düzlemlili hegzagonal yapıya sahip, 3 boyutlu kovalen paylaşılmış ağ oluşturan  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tetrehedraları içerir. Si-N tabakaları ABCDABCD ... şeklinde bir dizilim gösterirler.  $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$  ise ABAB ... şeklinde bir dizilim göstermektedir. Her iki polimorfda da AB tabakası aynı olmakla beraber,  $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ ' deki ekstra CD tabakasının varlığı, bu tabakanın AB tabakası üzerinde c-kayma düzleminde hareketiyle ilgilidir.  $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ ' deki daha uzun dizilim nedeniyle bu polimorf daha sert bir yapıya sahiptir [11].

Her iki modifikasyon hegzagonal kristal yapıda olmasına rağmen, farklılık  $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$ ' ün SPH Latis'e sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla  $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$  düşük sıcaklıklarda  $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$  ise yüksek sıcaklıklarda oluşmaktadır [2].



Şekil.2.4.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ' deki tabakalı kristal yapılar (a)  $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ , (b)  $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$  [27]

$\beta$  -  $\text{Si}_3\text{N}_4$ :

Genel formülü  $\text{Si}_6\text{N}_8$  şeklindedir.  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar kararlı olan  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , bu sıcaklığın üzerinde  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ' e dönüşmektedir.  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  tüm sıcaklıklarda kararlı olan bir fazdır. Si ve N atomlarını içeren tabakalar yukarıda da belirtildiği gibi, ABAB ... şeklinde bir dizilim gösterirler. Her ne kadar  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  kristal yapısı,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  göre daha yüksek sertliğe sahip olsa da,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  mühendislik uygulamalarında daha fazla tercih edilmektedir. Çünkü bu form, çubuksu mikroyapısı nedeniyle kendinden takviyelidir ve bu da tokluk ve mukavemet açısından önemlidir [11].

Her iki yapıda da yoğunluklar birbirine yakın olup ( $3.20\text{ gr/cm}^3$ )  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ' e dönüşüm  $1300$ - $1450\text{ }^\circ\text{C}$  aralığında olmaktadır.  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  yapı  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  yapıya göre daha kararlı olduğundan uygun şartlarda  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ' den  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  yapıya dönüşüm olurken tersi bir dönüşüm şimdiye kadar tespit edilememiştir.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozların üretiminde genellikle  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  nitrürle sonrası elde edilen malzeme yaklaşık olarak % 90  $\alpha$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve % 10  $\beta$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  yapıdan oluşmaktadır [1].

$\alpha$  ve  $\beta$   $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün bazı fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri Tablo 2.6 'de verilmiştir.

Tablo 2.6. Silisyum nitrürün bazı fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri [26]

Ayrışma Sıcaklığı	1900°C
Teorik Yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )	
$\alpha$ - Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3.168-3.188
$\beta$ - Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3.190-3.202
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	
Yoğun Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Teorik yoğunluğun %90-100'ü
Reaksiyon bağlı Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Teorik yoğunluğun %70-88'i
Termal genleşme katsayısı 10 <sup>-6</sup> 1/C (20-1500 °C)	2.9-3.6
Termal iletkenlik (W/mK)	
Yoğun Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	15-50
Reaksiyon bağlı Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	4-30
Termal difüzyon katsayısı (cm/sn)	
Yoğun Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0.08-0.29
Reaksiyon bağlı Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0.02-0.22
Spesifik ısı (J/kg °C)	700
Elektriksel direnç ( $\Omega$ cm)	10 <sup>13</sup>
Mikrosertlik (Vickers, MN/m <sup>2</sup> )	1600-2200
Young modülü (GN/m <sup>2</sup> )	
Yoğun Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	300-330
Reaksiyon bağlı Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	120-220
Eğme mukavemeti ( MN/m <sup>2</sup> )	
Yoğun Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	400-950
Reaksiyon bağlı Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	150-350
Kınlma tokluğu (MN/m <sup>2</sup> )	
Yoğun Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3.4-8.2
Reaksiyon bağlı Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1.5-2.8

## 2.4. SiAlON Seramikleri

Gelişmiş seramik tozlarını elde etmek için doğal hammadde kullanma eğilimleriyle uyumlu olduklarından alüminosilikat minerallerinin karbonitrürasyon reaksiyonları (eşzamanlı nitrürleme ve karbonla redüksiyon) büyük bir teknolojik değere sahiptir. İyi karakterize edilmiş minerallerden elde edilen seramik tozları, seramik parçalarının üretiminde katkıların seviyesini kontrol etmek için önceden saflaştırılır. Alüminosilikat minerallerinin karbonitrürasyon reaksiyonları, reaksiyon koşullarına ek olarak hammaddelere de dayanan SiC-oksinitrit karışımlarıyla çok çeşitli azotlu ürünleri elde etmeye izin verir. Sonuç olarak, reaksiyon ürünlerini öngörmek için reaksiyon mekanizmasını bilmek önemlidir.

Alüminosilikatlardan hazırlanan oksinitrit bileşenleri, Si-Al-O-N sisteminin sialon olarak adlandırılan fazlarıdır. Büyük bilimsel ve teknolojik ilgi sonucu meydana gelen  $\beta$ -sialonlar, O'-sialonlar, çok tipli sialonlar, vs. gibi fazlar bu sisteme aittir.  $\beta$ -sialonlar, örneğin; metal işleme için kesme aletleri üretimi, ekstrüzyon makineleri (kalıplar, boru tesisatları, kılavuzlar) için matrisler ve diğer bileşenler, gaz türbinleri için motor bileşenleri gibi teknolojik uygulamalarda en önemli fazlardır [24].

Silisyum nitrür ile SiAlON arasındaki ilişki bakırla pirinç arasındaki ilişkiye benzer. Saf bakır yumuşak ve mukavemeti düşürürken, %40 çinko ilavesiyle, bakır atomları yapıda herhangi bir değişim meydana getirmeksizin çinko atomlarıyla yer değiştirdiğinde, bakıra nazaran daha sert ve mukavemetli ve daha düşük sıcaklıkta eriyen dolayısıyla daha kolay üretilen bir alaşım oluşur [24].

SiAlON seramiklerinin yüksek sertlik, yükseltilmiş sıcaklıklarda bile yüksek dayanıklılık, iyi korozyon direnci ve diğer seramiklerle kıyaslandığında, düşük ısı genleşme katsayılarından dolayı çok iyi termik şok direncine sahip olmaları beklenir.

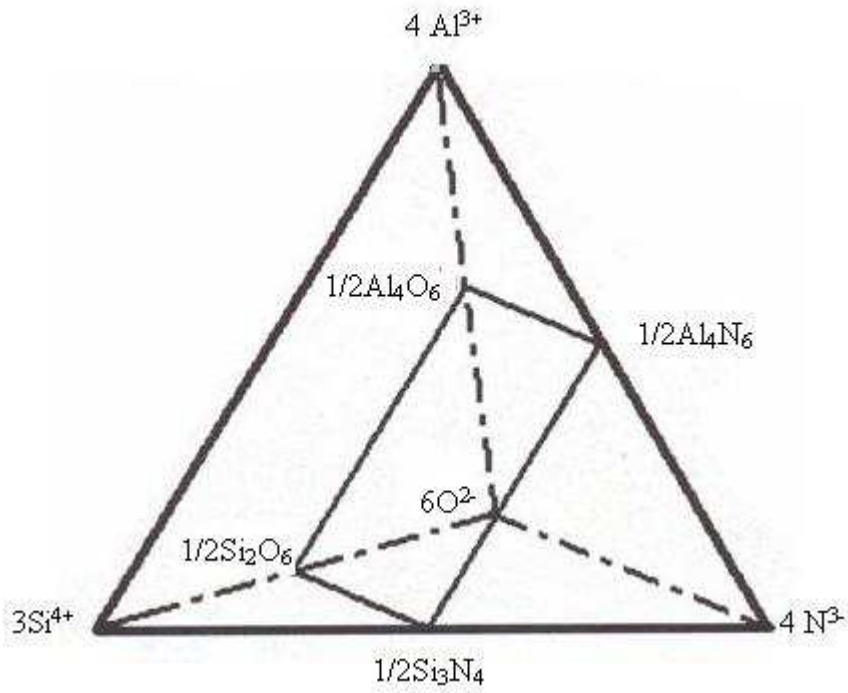
Mühendislik uygulamalarında kullanılan iki tip SiAlON seramiği vardır. Birincisi, SiAlON familyasının ilk üyesi olarak  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> yapısından elde edilen  $\beta$ -SiAlON 'dur. Genellikle Si<sub>6-z</sub>Al<sub>z</sub>O<sub>z</sub>N<sub>8-z</sub> (0<z≤4.2) formülüyle tanımlanır. Diğeri ise M'in metal katyon ve x=m/v ilişkisine göre x'in bunun valansı v olduğu yerde genellikle Mv<sup>+</sup>

$x\text{Si}_{12-m-n}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$  ile nitelendirilen  $\alpha$ -SiAlON' dur.  $\alpha$ -SiAlON'un yapısı  $\text{Al}^{3+}$ ' nın kısmen  $\text{Si}^{4+}$ ' ün ve  $\text{O}^{2-}$  iyonlarıyla da  $\text{N}^{3-}$  yerini aldığı  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  katı çözeltilisidir. Aynı zamanda yük kompenzasyonu  $\text{Li}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  gibi diğer iyonların yerleşmesiyle veya birim hücresine giren nadir toprak iyonlarıyla elde edilir [13].  $\alpha$  ve  $\beta$ - SiAlON seramiklerinin genel karşılaştırılması Tablo 2.5' de verilmiştir.

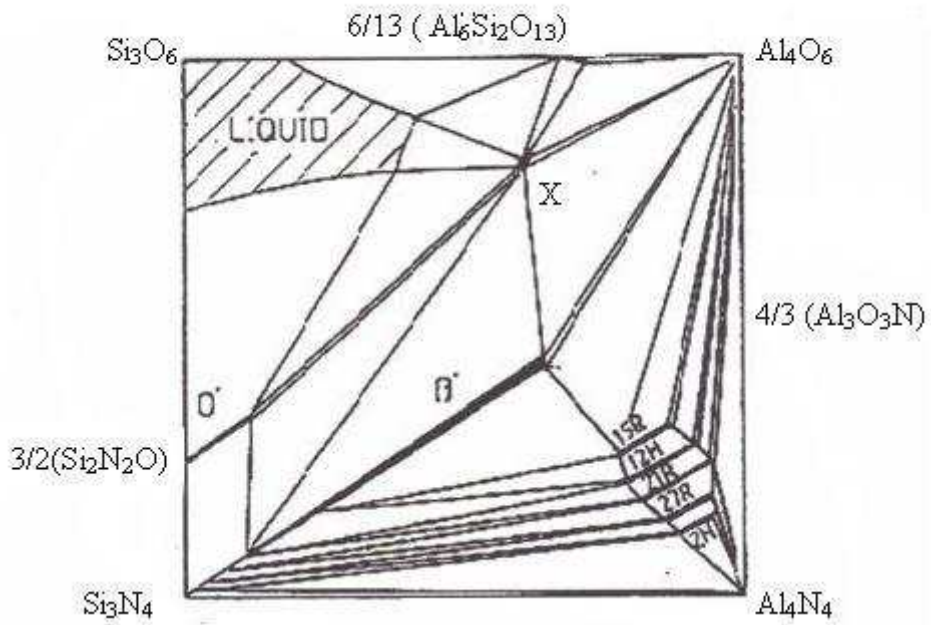
Tablo 2.7.  $\alpha$  ve  $\beta$ - SiAlON seramiklerinin genel karşılaştırılması [6]

	Avantajlar	Dezavantajlar
$\alpha$ - SiAlON	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ucuz ve kolay sinterleme tekniği olan basınçsız sinterlemeyle kolay sinterlenebilir</li> <li>• Sahip olduğu çubuksu mikroyapı nedeni ile yüksek tokluk</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Daima camsı yada kristalin tane sınır fazı mevcuttur.</li> <li>• Kısmen düşük setlik</li> </ul>
$\beta$ - SiAlON	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Minimum tane sınır fazına sahip tek fazlı SiAlON üretimi sağlar.</li> <li>• Yüksek sertlik.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Basınçsız sinterlemeyle zor sinterlenirler.</li> <li>• Sahip olduğu eşeksenli mikroyapı nedeni ile kısmen düşük tokluk</li> </ul>

SiAlON sistemi dört bileşenli olup her köşesinde bu elementlerden birinin yer aldığı bir eşkenar dörtgen ile tarif edilir. Sialonların bağları kovalent olmasına rağmen, elementlerin normal yüklerini ve yük ekivalentlerini kullanmak bu sistemleri kolay tarif etmek açısından avantajlıdır. Şekil 2.5' de verilen tedrehedral diyagramda gösterildiği gibi tetrahedralin her bir kenarı boyunca 12 yük ekivalenti mevcuttur. Gerekli yük nötralizasyonu sadece tetrahedralin her kenarının orta noktasında yer almaktadır. Yük nötralizasyonunun bulunduğu bu dört nokta birleştirildiğinde köşelerinde  $\text{Si}_3\text{O}_6$ ,  $\text{Al}_4\text{O}_6$ ,  $\text{Al}_4\text{N}_4$  ve  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün yer aldığı bir kare meydana gelir. Diyagramın köşelerinde alüminyum, silisyum, azot ve oksijen elementleri yer alırken arayerlerde bu elementlerin oluşturduğu oksitler, nitrürler ve oksinitrürler görülmektedir [5, 23].



Şekil 2.5. Si-Al-O-N sisteminin eşkenar dörtgenle gösterimi [23].



Şekil 2.6.  $1700^\circ\text{C}$ ' da  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{AlN}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [26]

Şekil 2.6'de 1700°C 'da  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3$  faz diyagramı gösterilmiştir.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  köşesinden uzanan  $\beta$ -sialon bileşikleri bu diyagramda belirtilmiştir. Bu diyagram incelendiğinde  $\beta$ -sialon katı eriyiğinin yanında çok sayıda diğer fazların da mevcut olduğu görülmektedir [26].

O' -sialon  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  yapısında olup, sabit metal (Al, Si) / ametal (O, N) oranında silisyumun alüminyum ve azotun oksijenle yer değiştirmesiyle  $2\text{M}:3\text{X}$  katı eriği boyunca yer almaktadır. O' -sialonlar, yapıları  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  den türetilen fakat kafes parametreleri genişletilmiş olan Si-zengini fazlardır. Bunlar,  $0 < x < 0.4$  olan  $\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{x+1}\text{N}_{2-x}$  (1750 °C' de) formülünün karşılığıdır [26,24].

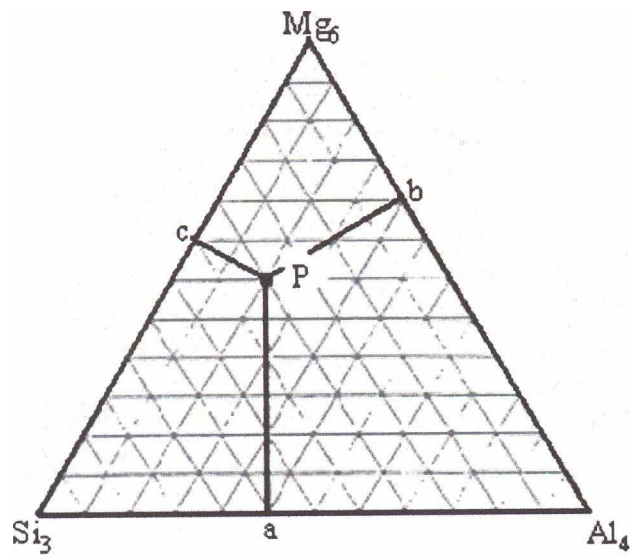
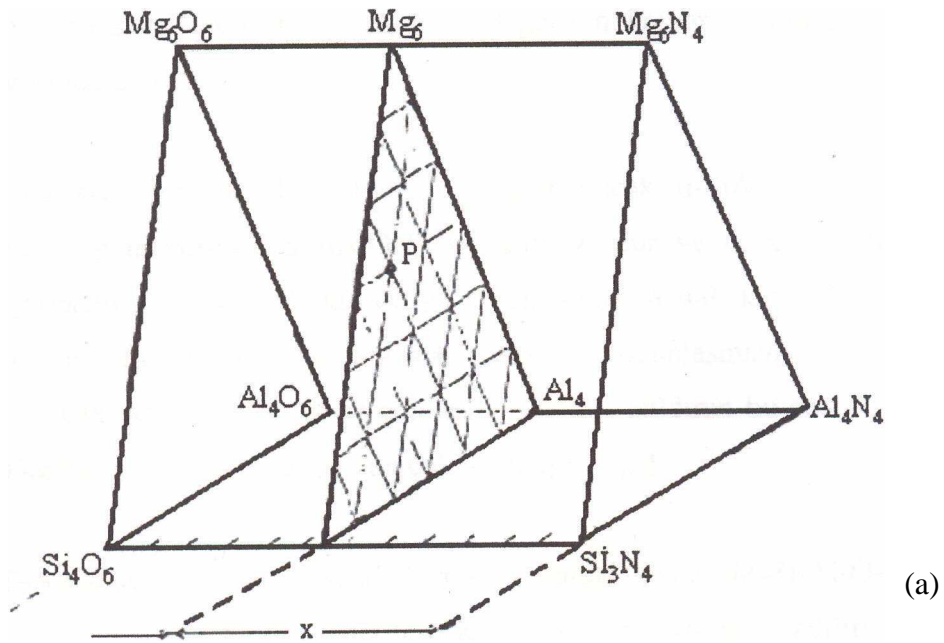
X-fazı alüminanın silisyum nitrürle sıcak preslenmesi sırasında ikincil faz olarak oluştuğu saptanmıştır.  $\text{Si}_2\text{Al}_3\text{O}_7\text{N}$  ile ifade edilmektedir [26].

Çok tipli sialonlar ( $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3$ ) faz diyagramının AlN köşesine doğru altı fazın daha mevcut olduğu ve bunların homojenlik bölgesinin  $\text{M}_x\text{X}_{m+1}$  ( $4 < m < 10$ ) genel formülü ile ifade edilir. Bu fazların yapısı, metal (Al, Si) / ametal (O, N) oranına dayanır. Bu fazların bazıları: 8H, 15R, 12H, 21R ve 2H dir. Çok tipli sialonlar, sialonları oluştururken AlN ile yer değiştirebilirler [26, 24].

#### 2.4.1. $\alpha$ -SiAlON

$\alpha$ -SiAlON,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  birim hücresi üzerine kurulu bir katı çözeltilidir. Genel gösterimi M-Si-Al-O-N şeklindedir. Burada M Li, Ca, Y ve Ce'den Lu'a kadar bütün nadir toprak elementlerini kapsamaktadır.

$\alpha$ -SiAlON'un birim hücresinde iki atomlar arası boşluk vardır ve bu boşluklara ilave atomlar girebilmektedir.  $\alpha$ -SiAlON'un oluşumunda iki türlü yer değiştirme mekanizması görülür. İlk yer değiştirme  $\beta$ -SiAlON'unki gibi S ve N atomları, eşit miktarda Al ve O atomları ile yer değiştirir. İkinci mekanizmada ise,  $\text{Si}^{+4}$  iyonu ile  $\text{Al}^{+3}$  iyonu yer değiştirir. Bu kısmi yer değiştirme sonucunda oluşan yük dengesizliği, yapıya giren ve formülde M ile gösterilen katyon ile korunur.  $\alpha$ -SiAlON'un genel gösterimi  $\text{M}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$  şeklindedir.



Şekil 2.7. Janecke prizmasını kullanarak M-Si-Al-O-N sisteminin ifadesi [26]

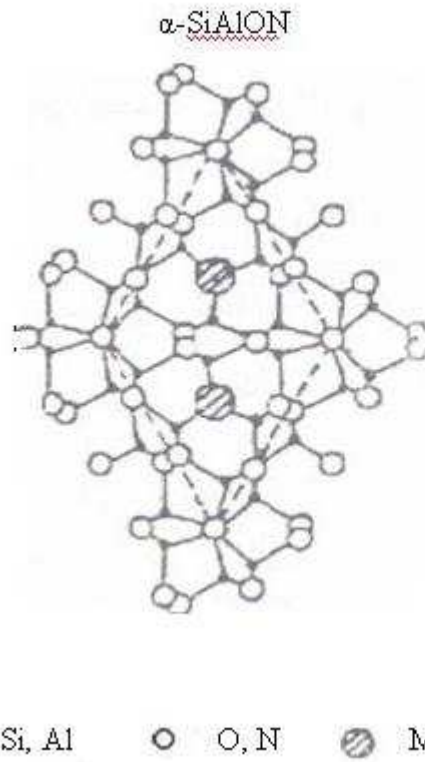


Burada  $x$ , yapıya ne kadar metal atomunun girdiğini;  $m$  ve  $n$  değerleri ise  $\text{Si}_3\text{N}_4$  yapısında meydana gelen yerdeğişimin miktarını gösterir.  $x$  değeri  $m$  değerinin katyonun valans değerine bölünmesiyle elde edilir [11].

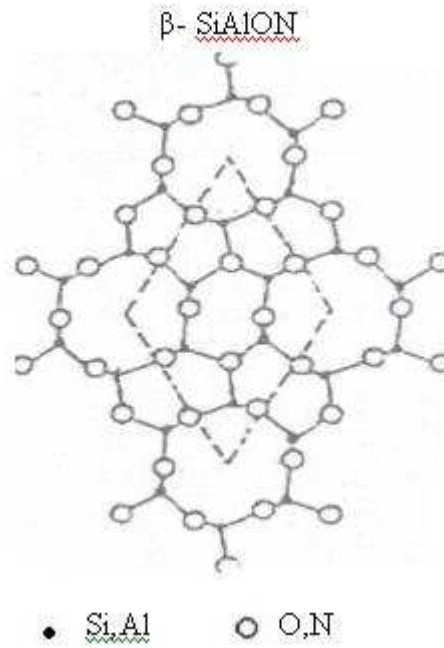
$\alpha$ -SiAlON da sıvı faz sinterlemesiyle yoğunlaşır ancak  $\alpha$ -SiAlON'u basınçsız sinterlemeyle yoğunlaştırmak  $\beta$ -SiAlON' dan daha zordur ve çoğu zaman sıcak presleme gerekebilir.  $\alpha$ -SiAlON'un oluşumu sırasında metal katyonları yapıya girdiğinden, sıvı faz miktarında azalma görülür. Yoğunlaşmayı zor kılan bu özelliğidir. Ancak tane sınır fazını hemen hemen ortadan kaldıran bu özellik yüksek sıcaklık mekaniksel özellikleri açısından çok avantajlıdır [11].

Si-Al-O-N sistemine üçüncü bir metal ilave edildiğinde, sistem M-Si-Al-O-N beşli sistemine dönüşür. Şekil 2.7. 'de gösterilen Janecke prizmasıyla ifade edilir. Üçüncü metal konsantrasyonu üçüncü boyut olarak dikey gerçekleştirilir. Prizmanın ön üçgensel yüzü nitrürleri, arka yüzü ise oksitleri temsil eder. Şekil 2.7. 'de gösterildiği gibi P noktasının ön yüze olan mesafesi  $O/(O+N)$  ekivalentinde konsantrasyon oranını ifade eder. Yine şekil 2.7.'deki gibi, metal atom konsantrasyonları, ekivalent olarak her üç komponentli sistemde olduğu gibi genel yolla ifade edilir. Prizmadaki her nokta 12 pozitif, 12 negatif değerliğin kombinasyonunu gösterir ve prizmanın kenarı değerlik birimleri ile ölçülendirilir [26].

$\alpha$ -SiAlON'lar,  $\alpha$ - $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$  yapısında  $\text{Si}^{4+}$  ve  $\text{Al}^{3+}$  un kısmi yer değiştirmesinden türetilmiş ve [Si,Al]-[O,N] ağının bağları arasına modifiye edici katyonların sokulmasıyla stabilize edilmiş katı eriyiklerdir (Şekil 2.8).  $M_x(\text{Si,Al})_{12}(\text{O,N})_{16}$  genel formülü ile ifade edilip,  $x < 2$  dir [26].



Şekil.2.8. C eksenine dik  $\alpha$  -SiAlON yapısının görünümü[26]



Şekil 2.9. C eksenine dik  $\beta$ -SiAlON yapısının görünümü [26]

### 2.4.2. $\beta$ -SiAlON

$\beta$ -SiAlON'lar atomik düzlemlerinden dolayı silisyum nitrüre benzer mekanik ve fiziksel özelliklere sahiptir. Bunlar, yüksek mukavemet, düşük sürtünme katsayısı, yüksek aşınma direnci, yüksek sertlik, yüksek sıcaklıkta yüksek mukavemet, düşük genleşme katsayısı, yüksek termal şok direnci, yüksek oksidasyon ve korozyon direnci gibi özelliklerdir. Örneğin  $z=3$  olan  $\beta$ -SiAlON'larda termal genleşme katsayısı  $\alpha=2.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  olup,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'in sahip olduğu değerden  $3.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  daha düşüktür [26].

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> içerisine katkı elemanı olarak alümina kullanıldığında alüminyum atomları ile silisyum atomlarının ve oksijen atomları ile de azot atomlarının kısmen yer değiştirdikleri (birbirinin yerini alabildikleri) görülmüştür. Yani  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'lerde yapısal bir bozulma olmadan Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> arasında bir yer alan katı eriyik meydana gelmiştir. Oluşan  $\beta$ -SiAlON'un genel formülü silisyum nitrürün birim hücresi (Si<sub>6</sub>N<sub>8</sub>) esas alınarak Si<sub>6-z</sub>Al<sub>z</sub>O<sub>x</sub>N<sub>8-z</sub> şeklinde oluşmuştur.  $\beta$ -SiAlON fazının bileşiminde  $z$  değeri 0 ile 4.2 arasında değişebilmektedir. Formüldeki  $z$  silisyum atomları ile yer değiştirebilen alüminyum atomlarının sayısını göstermektedir. Bu bileşik kimya terminolojisinde oksinitrür olarak kabul edilmesine rağmen genel olarak ticari kullanımda ve literatürde SiAlON olarak adlandırılmaktadır.  $\beta$ -SiAlON yapısındaki seramik malzeme genellikle Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve AlN veya Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub> ve AlN tozların karışımından üretilmektedir [5].

$\beta$ -SiAlON'un buhar basıncı katı çözelti olmasından dolayı, buhar basıncı saf çözeltilinkinden yani silisyum nitrürünkenden daha düşüktür. Böylece silisyum nitrüre oranla, yapılan ilavelerle birlikte (MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), düşük sıcaklıklarda sıvı faz oluştururlar. Oluşan bu sıvının miktarının kontrolü basınçsız sinterleme ile malzeme üretimini sağlar. Ayrıca düşük sıcaklıkta sinterleme tane büyümesine engel olur, böylece de küçük tane boyutuyla yüksek mukavemet sağlanır. Bununla birlikte düşük buhar basıncı yüksek sıcaklıkta buharlaşmayı ve ayrışmayı önlediğinden,  $\beta$ -SiAlON termodinamik olarak  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'den daha kararlıdır [11,26].  $\beta$ -SiAlON'un bazı özellikleri tablo 2.8'de verilmiştir.  $\beta$ -SiAlON'un  $z$  değeri arttıkça termal iletkenlik, termal genleşme katsayısı ve elastik modül azalır.

Tablo 2.8.  $\beta$ -SiAlON'un özellikleri [25]

Üç nokta eğme mukavemeti, (20 °C)	945 MPa
Çekme mukavemeti, (20°C)	450MPa
Basma mukavemeti, (20°C)	3500MPa
Young modülü, (20°C)	300GPa
Sertlik, (20°C)	1800 HV0.5
Kırılma tokluğu ( $K_{Ic}$ )	7.7 MPa m <sup>1/2</sup>
Poisson oranı	0.23
Yoğunluk	3.25 glcm <sup>3</sup>
Termal genleşme katsayısı, (0-1200°C)	3.06x10 <sup>-6</sup> /°C
Termal iletkenlik, (20°C)	22 Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Elektrik direnci, (20°C)	10 <sup>10</sup>
Isıl şok direnci (suda soğutulmuş)	900 °C
Sürtünme katsayısı, (sialon-sialon)	0.04

$\beta$ -SiAlON'ların en başarılı uygulaması, yüksek sertlik, mukavemet, aşınma direnci, termal şok direnci ve termal kararlılığı 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 demirdışı esaslı metallere dirençli ve termal şok direnci oksit seramiklere ( $\Delta T \approx 300^\circ\text{C}$ ) nazaran çok daha yüksek olan  $\beta$ -SiAlON'ların ( $\Delta T \approx 900^\circ\text{C}$ ) refrakter malzeme olarak geliştirilmesine ve kullanımına neden olmuştur. Sialonlar çelik dahil birçok ergimiş metale karşı dirençlidirler. Fakat curuflardan etkilenirler. Sialonlar döküm ve metal püskürtme işlemlerinde kullanılan döküm kalıbı ve vakum kalıbı altında yapılan hassas dökümlerde kullanılan potaların üretiminde kullanılırlar. Ayrıca sialon bağlı silisyum karbür tuğlalar yüksek mukavemet ve alkali ortama dirençleri nedeni ile yüksek fırında SiC tuğlaların yerini almaktadır [26].

#### 2.4.3. O'-SiAlON

O'-SiAlON fazı, silisyum oksinitrürün alümina ile reaksiyonu sonucunda oluşan 2M/3X çizgisinde SiAlON ile bağlantı yapan Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O yapısında, daha geniş latis

parametrelerine sahip bir fazdır.  $\beta$ -SiAlON gibi değişik oksinitrür karışımlarından elde edilebilir [28].

#### 2.4.4. X-Fazı

X-fazı, Oyama ve Kamigaito [18] tarafından bulunan azot mullit olarak tanımlanan  $3Al_2O_3 \cdot 2Si_3N_4$  fazı ile aynı kompozisyona sahiptir. Silisyum nitrür ve alüminanın reaksiyonu sonucunda  $\beta$ -SiAlON'un üretiminde az miktarda meydana gelen X-fazı genel olarak "Oyama fazı" veya "J-fazı" olarak tanımlanır. Bu fazın triklinik ve ortorombik olmak üzere iki tür modifikasyonu mevcuttur. Bu fazın üzerine çalışmalar halen devam etmektedir ve farklı formlarda kristal boyutları üzerinde değişik değerler elde edilmiştir [29].

#### 2.4.5. Tetrahedral AlN-politipleri

SiAlON sisteminde AlN köşesine yakın altı önemli faz vardır. Bu yapılar würtiz yapısına benzer yapılardır. Bu fazlar: 8H, 15H, 12H, 21R, 27R ve 2H'dir. Bunların yapıları birbirine çok benzemekle birlikte, AlN bileşimlerine sıkça görülen würtiz tipindeki yapılardır. Oluşan bu altı fazın her biri belirli bir katı çözelti aralığı içerir. Bu sistemin oluşumu metal ve metal dışı içeriklere bağlıdır [30].

#### 2.4.6. $\alpha/\beta$ -SiAlON kompozit seramikler

$\alpha$  ve  $\beta$ -SiAlON seramiklerinin üstün özelliklerini birleştirmek amacıyla  $\alpha/\beta$ -SiAlON kompozitleri geliştirilmiştir.  $\alpha/\beta$ -SiAlON kompozitler  $\alpha$ -SiAlON katı çözeltisi ile  $\beta$ -SiAlON fazı arasındaki bütün kompozisyonlardan oluşan toz karışımının sinterlenmesi ile oluşur.  $\beta$ -SiAlON fazı  $Si_{6-z}Al_2O_2N_{8-z}$ ,  $z \leq 0.8$  olduğunda oluşurken,  $\alpha$ -SiAlON fazı ise  $M_xSi_{12(m+n)}Al_{(m+)}O_nN_{(16-n)}$  ve  $x \approx 0.35$  ve  $n \leq 1.3$  değerlerinde daha kararlıdır.  $\alpha/\beta$ -SiAlON yapısının oluşturulması camsı fazın miktarını azaltmaktadır.  $\alpha/\beta$ -SiAlON kompozitlerin oluşumu  $\alpha/\beta$  ve N/O oranına ve karalılığı sağlayan katyona bağlıdır [31].

$\alpha/\beta$ -SiAlON kompozitler bileşenlerine göre daha kolay sinterlenirler.  $\alpha/\beta$ -SiAlON kompozitlerin oluşumu için  $\beta$ -SiAlON oluşumundan daha yüksek sıcaklık gerekir. Uzamış  $\beta$ -SiAlON taneleri mukavemet ve kırılma tokluğunu artırırken  $\alpha$ -SiAlON taneleri sertliği belirler.  $\alpha/\beta$ -SiAlON seramiklerin yüksek sıcaklık mukavemetleri oldukça iyidir.  $\alpha$ -SiAlON fazı sadece yüksek sıcaklıklarda kararlıdır ve düşük sıcaklıklarda  $\beta$ -SiAlON veya camsı fazlara dönüşür. Bu dönüşüm küçük yarıçaplı katyon ilavesi ile engellenir bu dönüşümün sonucunda elde edilen ürün mekanik özellikleri belirler [31].

Birçok iyi özelliklere rağmen  $\alpha/\beta$ -SiAlON, malzemelerinin  $1400^{\circ}\text{C}$  üzerindeki özelliklerinde sorunlar oluşmaktadır. Sistemdeki tane sınırı fazı sürünme ve oksidasyon davranışlarını etkilemektedir.  $\beta$ -SiAlON yapısında Al-O ve Si-N yer değiştirmesi sonucu  $\alpha$ -SiAlON'da metal oksit ilavesi ile iki büyük boşluğun doldurularak,  $\alpha$ -SiAlON'ların kararlı yapılması ile  $\alpha/\beta$ -SiAlON'lar üretilmektedir [31].

Değişik kompozisyonlarda malzeme üretiminin sebebi, Mandal ve diğerleri [32] tarafından  $\sim 1450^{\circ}\text{C}$ 'den sonraki ısıtma işlemi ile  $\alpha$ -SiAlON  $\rightarrow$   $\beta$ -SiAlON faz dönüşümü ile açıklanmıştır. Bu araştırmacılar özellikle oksijence zengin SiAlON malzemelerinde sinterleme sıcaklığında  $\alpha$ -SiAlON oluştuğunu ve kararlı hale geldiğini  $1450^{\circ}\text{C}$ 'deki ısıtma işlemi boyunca artan z değeri ile  $\beta$ -SiAlON'a dönüştüğünü belirtmişlerdir. Hızlı soğuma ile  $\alpha$ 'ca zengin bir faz oluşurken, yavaş soğuma ile  $\alpha$  içeriğinin azaldığı gözlenmiştir.

#### **2.4.7. SiAlON malzemelerin özellikleri**

Tablo 2.9.'da yaygın olarak kullanılan bazı mühendislik seramiklerine karşılık, silisyum nitrid esaslı malzemelerin özelliklerini göstermektedir. Bu tabloda görülen değerler, SiAlON seramiklerinin özelliklerini, diğer mühendislik seramikleriyle karşılaştırmak amacıyla verilmiştir. Tablodan anlaşılacağı gibi, SiAlON seramiklerinin, özellikle de  $\beta$ -SiAlON, özellikleri  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ile büyük benzerlik taşımaktadır. Literatürde SiAlON seramiklerinin termal iletkenliği üzerine çok sınırlı sayıda çalışma mevcuttur ancak yapılmış olan çalışmalardan elde edilen sonuçlar da

en önemli farklılığın termal iletkenlik ve dolayısıyla da termal sok direnci olduğunu göstermektedir. Bu durum  $\alpha$ -SiAlON seramiklerinin bazı mühendislik amaçlı kullanımını sınırlayan birçok önemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır [33].

Tablo 2.9. SiAlON seramiklerinin, bazı mühendislik seramikleriyle karşılaştırmalı özellikleri [33].

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SiC	AlN	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$\alpha$ -SiAlON	$\beta$ -SiAlON
H <sub>v</sub> (GPa)	19.5	12.5- 14.5	25 - 33	12	16-22	16-21	14-20
K <sub>1c</sub> (MPam <sup>1/2</sup> )	4-5	4-10	4-12	2.7	3.4-8.2	3.7-7	2.5-10
E (GPa)	393 – 396	138 – 191	410 – 440	315	300 - 330	300	227 - 240
$\nu$ (-)	0.240			0.245	0.267		
$\alpha$ (K <sup>-1</sup> ) (*10 <sup>-6</sup> )	7.8	9-11	4-4.7	4.8	2.5	3.3	3-5.5
$\kappa$ (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	30	2.5	45 – 150	200	10-162	7-9	7-25
$\Delta T_c$ (K)	200	300	250	250	>900	480	900

#### 2.4.8. SiAlON seramiklerinin üretimi

SiAlON silisyum, alüminyum, oksijen ve azotun baş harflerinden oluşmuş bir kısaltma olup farklı yöntemlerle üretilebilir. Ancak genel olarak Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve AlN karışımlarının yüksek sıcaklıklarda reaksiyonu ile üretilir. Elde edilen fazlara göre, sialonlar  $\alpha$ ,  $\beta$ , O' ve çok fazlı olmak üzere sınıflandırılabilirler. Alfa sialonlar, beta silisyum nitrürün Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile reaksiyona girmesi sonucu Si<sup>4+</sup> iyonlarının yerini Al<sup>3+</sup> iyonları ve N<sup>3-</sup> iyonlarının yerini O<sup>2-</sup> iyonlarının yer değiştirmesi sonucu elde edilir. Elde edilen bu yapı  $\beta$ -SiAlON katı çözeltilisini oluşturur ve Si<sub>6-z</sub>Al<sub>z</sub>O<sub>z</sub>N<sub>8-z</sub> genel formülü ile ifade edilir. Beta sialonlarda z değeri dörtten küçüktür. Bu tip sialonların mikro yapısı iğnemsî tanelerden oluştuğundan dolayı mekanik özellikleri diğerlerine göre oldukça yüksektir.

Sialon sisteminde diğerk bir katı çözültisi olan MSiAlON'lardır. Bu tip sialonlar alfa silisyum nitrürlü sistemlerde oluşup  $\alpha$ -SiAlON olarak da bilinmektedir. Genel formülde verilen m; lityum, magnezyum, kalsiyum, Y, Ln bir metal katyonu ifade etmektedir. Farklı metal katyonlarda kararlı hale getirilen alfa sialonların en stabilize olduğu faz bölgesi katyonların yarı çaplarına bağlıdır. Bu tip sistemler iyon yarıçapı azaldıkça alfa sialon kararlılık derecesi artmaktadır. Bundan dolayı  $Yb^{3+}$  ( 0,86 °A) katkılı alfa bölgesi aynı sıcaklıkta  $Nd^{3+}$  katkılı alfa bölgesinden çok daha geniştir. Alfa sialon genel olarak  $M_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_mN_{16-n}$  şeklinde ifade edilmektedir. Formüldeki m alfa sialon yapısını kararlı hale getiren katyonu ifade etmektedir. Bu katyonlar Li, Mg, Ca, Y ve nadir toprak elementleri olabilir. Bu formüldeki x değerinin alabileceği değer iki veya daha küçük bir değerdir, m değeri Al-N ile yer değiştiren Si-N bağ sayısını ifade etmektedir.

Sialon sistemi dört bileşenli olup her köşesinde birer elementin bulunduğu eşkenar dörtgene benzetilebilir. Sistemin oluşturduğu bağ kovalent bir bağ olup elementlerin yükleri sistemi anlamak açısından kolaylaştırıcıdır.

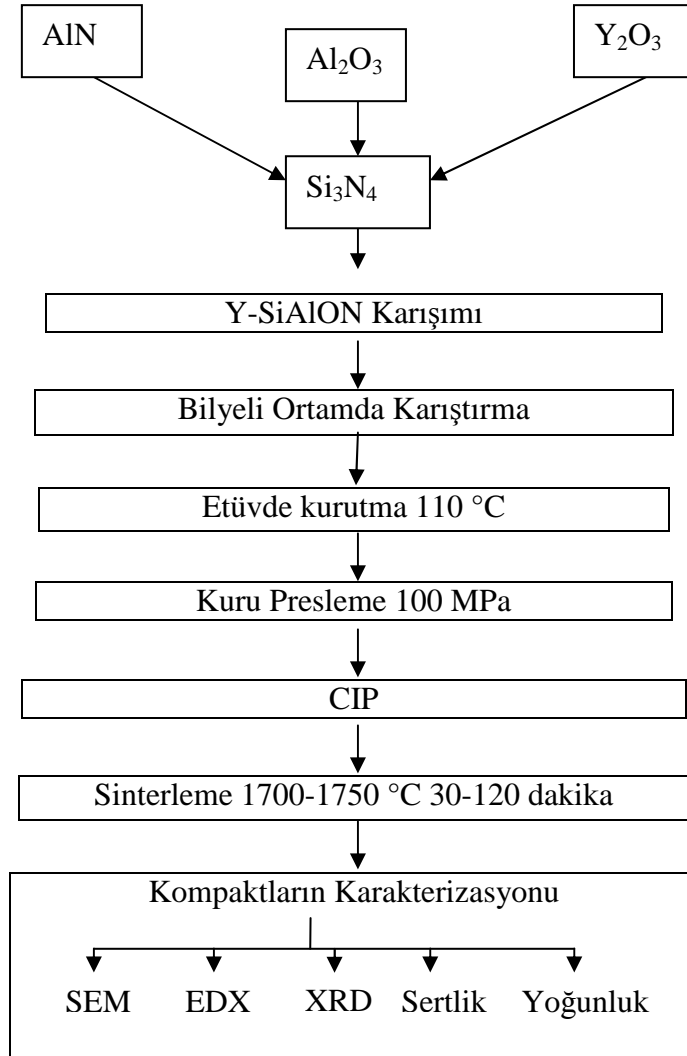
Silisyum nitrür esaslı malzemelerin üstün özelliklerini elde edebilmek için hazırlanan karışımlar blok parça olarak üretilmesi ile mümkün olabilmektedir. Ancak sinterleme işlemi silisyum nitrür tozlarının güçlü kovalent bağ yapısından dolayı zorluklar içermektedir. sialon bloklarının yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesi gerekmektedir. Fakat bu yüksek sıcaklıklarda esas malzeme olan silisyum nitrür, Si ve  $N_2$  olarak ayrışmaya başlamaktadır. Esas malzemenin dışında karışıma ilave edilen katkı elemanları yüksek yoğunluk elde etmek amacı ile sıvı faz oluşumuna olumlu etki yapmaktadır. Sıvı faz oluşumu oksitleri olarak genellikle MCO,  $Y_2O_3$  ve  $Al_2O_3$  kullanılmaktadır.



## BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 3.1. Çalışma Programı

Bu çalışmada ( $m=1, n=1,5$ ) ve ( $m=1,12 n= 1,17$ ) oranlarında farklı oksit ve nitrür tozlarından hazırlanmış Y-SiAlON seramik malzemesinin üretimi ve karakterizasyonu yapılmıştır.  $Si_3N_4$  esaslı malzemeye %15,44 oranında AlN, %0,55 oranında alümina %7,12 oranında  $Y_2O_3$  katkılı oksit ilavesi yapılmıştır. Hazırlanan Y-SiAlON kompaktlar aşağıda şekil 3.1. de verilen akış şemasına göre yapılmıştır.



Şekil.3.1. Çalışmada kullanılan deneysel akış şeması

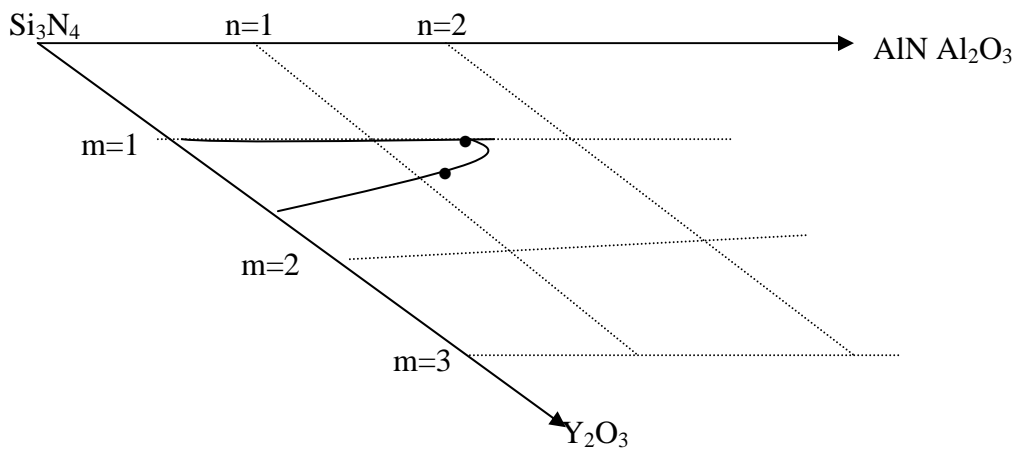
Presleme ile elde edilen ham kompaktlar 3 dakika için CİP işlemine tabi tutulmuştur. Ve sinterleme sonucu elde edilen kompaktlar üzerinde mikroyapı, faz analizi, sertlik, yoğunluk ve kırılma tokluğu incelemeleri yapılmıştır.

### 3.2. Kullanılan Oksitler ve Nitrürler

SiAlON seramiklere katılan nadir elementlere göre, elde edilen nihai ürünler isimlendirilmektedir. Genellikle nadir elementler olarak Nb, Sa, Y ve Yt gibi farklı nadir elementler kullanılabilir. Bu çalışmada Y-SiAlON kompozisyonu üretiminde  $Y_2O_3$  nadir element olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada hazırlanan Y-SiAlON kompozisyonu Tablo 3.1.'de verilen kimyasal analize göre hazırlanmıştır.

Tablo 3.1. Y-SiAlON seramiğinin hazırlanmasında kullanılan kimyasal kompozisyon

Nitrür/Oksitler	n=1.17 m=1.12	n=1.5 m=1
$Si_3N_4$	76.89	75.62
AlN	15.44	15.12
$Al_2O_3$	0.55	2.87
$Y_2O_3$	7.12	6.39
TOPLAM	100	100



Şekil.3.2. Hazırlanan kompozisyonun şekilsel grafiği

Bu çalışmada silisyum nitrür tozu (HC Strak Berlin, Grade LC10), alüminyum nitrür (AlN HC Stark Berlin Grade A), alümina ( $Al_2O_3$  ALCOA Grade A) ve  $Y_2O_3$  firmalarından temin edilen toz malzemeler kullanılmıştır.

### 3.3. Kullanılan Ham Maddelerin Karakterizasyonu

Şekil.3.1 de verilen deneysel akış şemasında verildiği gibi silisyum nitrür esaslı Y-SiAlON kompaktların elde edilmesinde içerisinde sıvı faz oluşumunu ve SiAlON yapıcı ilave oksitler katılmıştır. SiAlON ham maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri elde edilen nihai ürünün özelliklerini belirlemede önemli bir parametredir. Özellikle kullanılan tozların tane boyutu önemlidir. Temel oksit olan  $Si_3N_4$  tane boyu değerleri  $0,5 \mu m$  olup, bilyeli ortamda öğütme işlemi sonucu boyutun daha da küçüldüğü düşünülmektedir. Tozların tane boyutu ve sipesifikasyonlarında yukarıda açıklandığı gibi diğer üretici firmanın verileri temel alınmıştır.

### 3.4. Tozların Karışımı ve Şekillendirilmesi

Belirlenen sınırlar içerisinde hazırlanan kompozisyon plastik bir koruyucu kap içerisine konularak silisyum nitrür esaslı seramik bilye, izopropanol alkol ilavesi ile 4 saat öğütme / karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Ortam sıvısı olarak izopropanol alkol kullanılması karışım sırasında oluşabilecek topaklaşmayı veya taneleşmenin (segregasyon) önüne geçmektir. Karıştırma işlemi takiben seramik bilyeler ortamdaki uzaklaştırılmış, izopropanol- toz çözeltisi  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de etüv' de 12 saat kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Kurutularak toz haline getirilen ürün şekillendirilmeye hazır hale getirilmiştir.

Hazırlanan karışımdan 2 gr alınarak 15 ton kapasiteli tek yönlü manuel preste  $100 \text{ MPa}$  basınç altında şekillendirilmiş ve  $10 \times 10 \text{ mm}$  ölçülerinde yuvarlak çubuk şeklinde ham kompaktlar elde edilmiştir.



Şekil 3.3. Hazırlanan karışımların şekillendirilmesinde kullanılan manuel pres

### 3.5. Soğuk İzostatik Presleme(CIP) İşlemi

Elde edilen ham kompaktlar 250 MPa basınç altında 3 dakika soğuk izostatik presleme işlemine tabi tutulmuşlardır. İzostatik presleme işlemi sırasında kompaktlar balon içerisine alınarak dağılmaları engellenmiştir.



Şekil 3.4. Ham kompaktların CİP işlemine tabi tutulduğu izostatik pres

### 3.6. Sinterleme

Cip işlemini takiben ham kopmaklar basınçsız azot ortamında 1700 ve 1750 °C'lerde 30 ve 120 dakikalık pişirme sürelerinde sinterleme işlemine tabi tutulmuşlardır. Pişirme sıcaklık hızı 10 °C/dak ve soğuma hızı 20 °C/dak olacak şekilde programlanmıştır. Ortam olarak yüksek safiyette azot gazı 200 ml/dak. sisteme verilmiştir. Pişirme işlemini takiben elde edilen sinterlenmiş kompaktlar ileriki bölümlerde verildiği gibi gerekli karakterizasyon işlemlerine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.5. Numunelerin sinterlenmesinde kullanılan fırın



Şekil 3.6. Sinterlenmiş numunelerden örnekler

### 3.7. Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyonu

#### 3.7.1. Yoğunluk ölçümü

Hazırlanan Y-SiAlON numuneleri pişirme öncesi ve sonrası oluşabilecek yoğunluklarını tespit etmek amacı ile numunelerin yoğunlukları hesaplanmıştır. Bu amaçla sinterlenen numunelerin yığmsal yoğunluk ölçümü Arşimet, su ile yer değiştirme, prensibine göre yapılmıştır. Bir maddenin bir sıvı içindeki ağırlığının, o maddenin kuru ağırlığı ile batmaya karşı gösterdiği direnç kuvvetinin farkına (yada yer değiştiren sıvı miktarına) eşit olduğu prensibine dayanan olan bu yöntem, ASTM standartlarında C373 olarak geçmektedir. Bunun için üç ayrı ağırlık tartılmaktadır; kuru ağırlık, yaş ağırlık ve askıda ağırlık. Hesaplama da şu şekilde yapılmaktadır:

$$\text{Yığmsal yoğunluk} = \frac{\text{Numune Kütlesi}}{\text{Yığmsal Hacim}} = \frac{W_1}{W_3 - W_2}$$

Burada,  $W_1$  = Kuru numune ağırlığı  
 $W_2$  = Sıvı içinde asılı haldeki ağırlık  
 $W_3$  = Sıvı sızdırılmış haldeki ağırlıktır.

#### 3.7.2. Sertlik ölçümü

Sıcaklık ve Sinterleme süresine bağlı olarak oluşabilecek sertlik farklılıklarını belirlemek amacı ile mikrosertlik ölçümleri yapılmıştır. Gerekli ölçümler yapılmadan önce sinterlenmiş numuneler metalografik olarak hazırlanmıştır.

Numunelerin mikrosertlikleri Vickers sertlik yöntemine göre 100 gr yük altında gerçekleştirilmiştir. Ölçüm FUTURE-TECH FM700 marka mikrosertlik cihazında yapılmıştır.

### 3.8. Sinterlenmiş Numunelerin Faz ve Mikroyapı İncelemesi

#### 3.8.1. X ışınları difraksiyon analizi (XRD)

Malzemelerin kalitatif ve yarı kantitatif bileşiklerinin belirlenmesinde kullanılan en önemli analiz yöntemidir. Sinterlenmiş numunelerin kimyasal ve faz kompozisyonu Sakarya Üniversitesi Metalurji Mühendisliğinde bulunan RİGAKU DMAX-2200/PC X ışınları difraktometre cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar bir sonraki bölümde verilmiş ve tartışılmıştır.  $\text{CuK}\alpha$   $\lambda=1,5418$  °A,  $\text{CoK}\alpha$   $\lambda=1,7902$  °A karakteristik x ışınları demeti analiz edilecek numunenin yüzeyine genellikle bakır ve kobalt çarptırılmak sureti ile elde edilir. Elde edilen ışınlar malzemenin özelliğine bağlı olarak kristal düzlemlerinde bulunan atomlar tarafından kırınımına uğrayarak belli açılarda yansıtılırlar. Numuneden elde edilen bu yansıma izleri standart hale getirilmiş ASTM standartları ile karşılaştırılmak suretiyle numunelerin kristal özellikleri ve yapısı saptanmış olur.

Sinterlenmiş numunelerin 10-80° tarama aralığında 0.1.derece/saniye tarama hızında x ışınları kırınım açıları bulunmuştur. Kırınım açısı değerleri kullanılarak numunelerin kompozisyonları belirlenmiştir.

#### 3.8.2. Taramalı elektron mikroskopu analizi (SEM) ve enerji dispersif spektrometre (EDS) analizi

Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Ayrıca numune atomları ile elektron demeti arasında elastik olmayan girişimler sonucu numunede karakteristik X-ışınları ve sürekli ışınlar da meydana gelmektedir. Karakteristik

ışınlar, dalga boyu veya enerji dağılımlı X-ışını analitik sistemlerde değerlendirildiğinde, numunenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi vermektedir.

Malzemelerin yüzey ve mikro yapı incelemelerinde kullanılan en önemli cihaz taramalı elektron mikroskobudur. Bu cihazlarda belirli bir nokta 50.000 gibi yüksek bir oranda büyütülmektedir. Malzeme yüzeyinde oluşabilecek her türlü yapı, noktasal bazda kimyasal analiz tane dağılımı, faz dağılımı, elementel dağılım gibi birçok analizler yapılabilmektedir.

Bu çalışmada kullanılan başlangıç tozlarının ve elde edilen pişirilmiş numunelerin morfolojik ve kimyasal analizleri EDS donanımlı JOEL-6060 LV marka taramalı elektron mikroskobunda yapılmıştır. Mikro yapı incelemeleri için pişirilmiş numunelerin yüzeyleri 600-800-1000-1200 gritlik silisyum karbür zımparalarla zımparalandıktan ve daha sonra bu yüzeyler 1 mikronluk alümina pastalar kullanılarak parlatılmıştır. Parlatılan numunelerin yüzeyi SEM çalışmaları için altın kaplama ünitesinde ince bir tabaka ile kaplandıktan sonra mikro incelemesi yapılmıştır.



## BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Ham Kompaktların Sinterlenmesi

Yapılan bu çalışmada 2 gr karışımın tek yönlü ve soğuk izostatik preslenmesi sonucu üretilen ham deney numuneleri grafit fırında ve azot ortamı içerisinde basınçsız olarak sinterlenmiştir. Bir önceki bölümde de verildiği gibi, silisyum nitrür tozu SiAlON yapıcı ( $Al_2O_3$  ve AlN) ve sıvı faz oluşumunu gerçekleştirecek olan  $Y_2O_3$ , ilavesi yapılmıştır. Bu karışım sonucu elde edilen ham kompaktlar 30 ve 120 dakikalık sürelerde 1700 ve 1750 °C' lerde Şekil 3.5. de verilen grafit fırında sinterleme işlemine tabi tutulmuşlardır. İki farklı katyon kompozisyonunda hazırlanan Y-SiAlON karışımının kodları ve sinterleme koşulları Tablo 4.1. de verilmiştir.

Tablo 4.1 Kompaktların kodları ve sinterleme koşulları

Kompakt No	Kanyon Değerleri		Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (dk)	Sinterleme Ortamı
	(m)	(n)			
M1	1	1,5	1700-1750	30 ve 120 dk.	Vakumlanmış ve azot gazı ile doldurulmuş fırın ortamı
M2					
M3					
M4					
M5	1,12	1,17			
M6					
M7					
M8					

## 4.2. Sinterlenmiş Numunelerin Mekanik Özellikleri

Sinterleme sonucunda elde edilen nihai malzemelerin mekanik özellikleri sinterleme parametreleri ile malzeme başlangıcında ilave edilen oksitlere bağlı olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada başlangıç kompozisyonu belli olan Y-SiAlON kompaktları belirlenen sinterleme parametreleri ile elde edilen sertlik ve kırılma tokluğu değerleri belirlenmiştir.

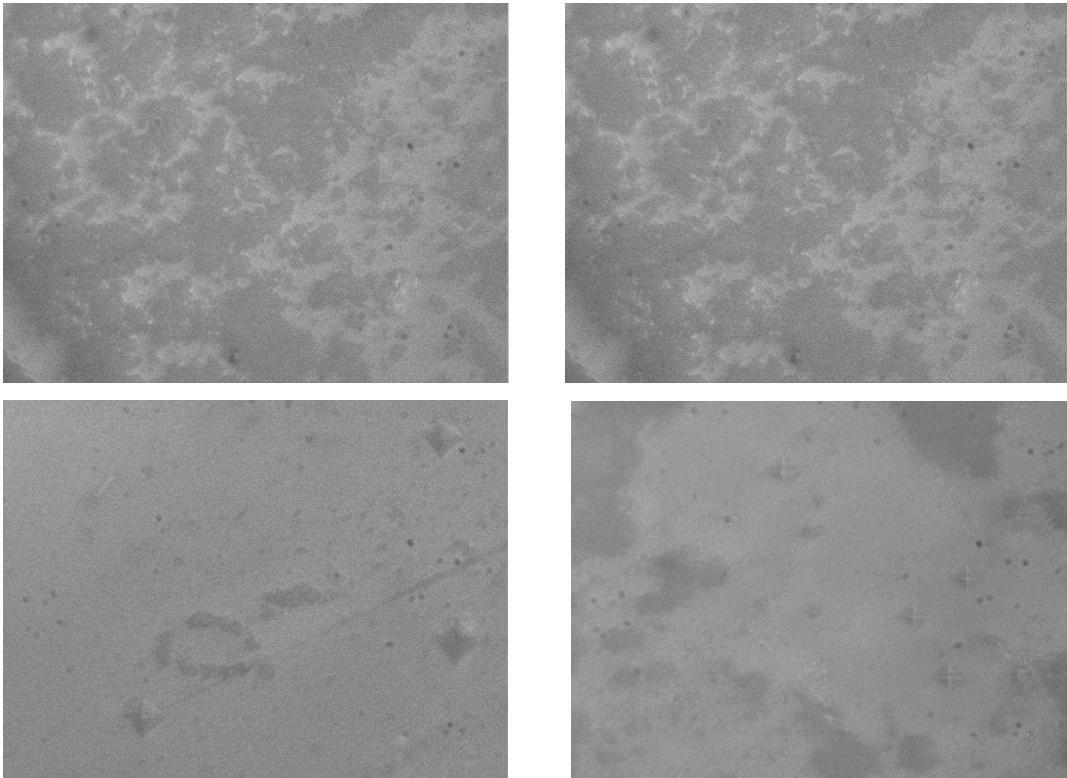
### 4.2.1 Sertlik

Y-SiAlON seramiğine ait farklı katyon karışımlarındaki kompaktların farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmesi sonucu hesaplanan sertlik değerleri Tablo 4.2 de verilmiştir. Mikrosertlik ölçümü sonucu oluşan izlerin görüntüleri Şekil 4.1. de verilmiştir. Numune sertliklerinin hesaplanmasında parlatılmış yüzeylerden 10 ölçüm yapılarak ortalama değerleri alınmıştır. Bu değerler arasındaki ilişki şekil 4.2. ve 4.3 de verilmiştir. Tablodan da görüleceği gibi malzemenin sertlik değeri sinterleme sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişmektedir. Bu çalışmada yüksek sıcaklıkta sinterlenen kompaktların sertlik değeri daha düşük sıcaklıklarda sinterlenen kompaktlara göre daha düşüktür. Elde edilen bu değerler literatür bölümünde verilen çalışmalar ile kıyaslandığında bir miktar düşük olmakla beraber uygunluk göstermektedir. Çünkü direkt bir kıyaslama yapılabilmesi için bütün deneysel parametrelerin ve karışımın aynı olması gerekmektedir. Dolayısı ile bu çalışmadaki başlangıç karışımının farklılığı, ham kompaktların presleme basıncının farklılığı ve sinterleme sıcaklığı ve sürelerinin farklılığı dikkate alındığında elde edilen değerlerin literatürde yapılan çalışmalarla uyumlu olduğu söylenebilir.

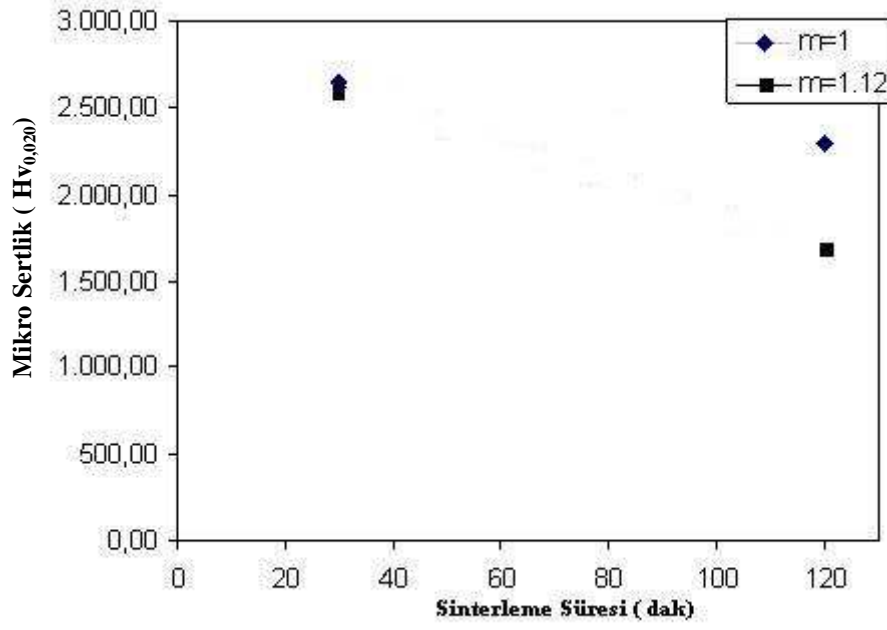
Sinterleme sırasında oluşan sıvı faz ve gözenek oluşumu malzeme sertliğini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Elde edilen sinterlenmiş kompaktlarda oluşan gözenek miktarı sinterleme sıcaklığının artması ve süresinin uzun olmasına bağlı olarak artış göstermektedir. Bu durum malzemenin sertliğinde düşüşe neden olduğu düşünülmektedir.

Tablo.4.2 Sinterlenen kompaktların sertlik değerleri

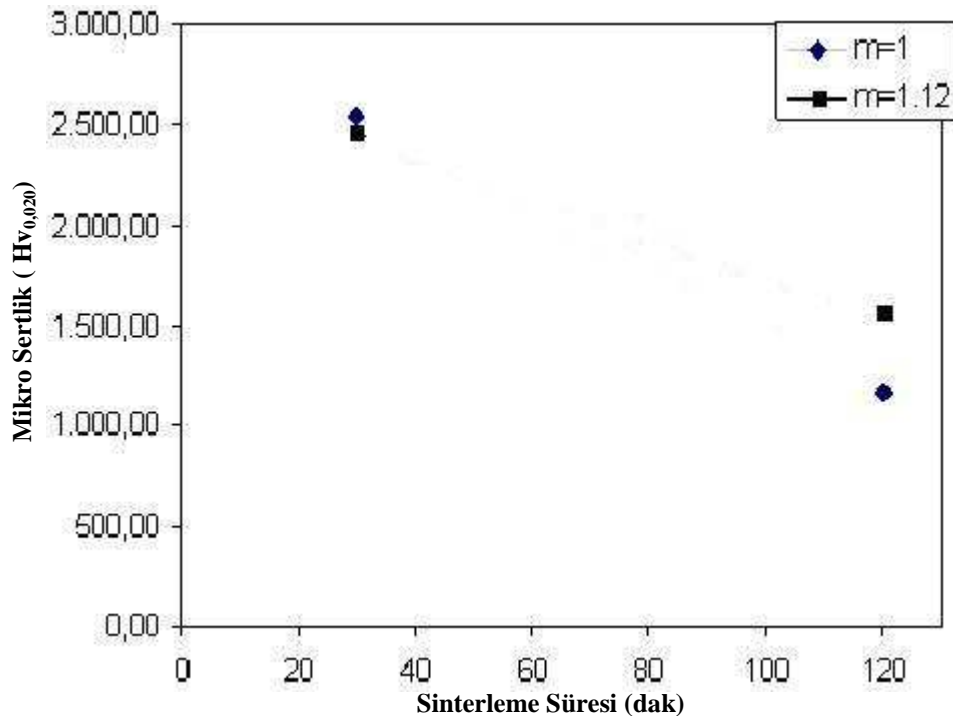
Kompakt No	Kasyon Değeri		Sıcaklık (°C)	Zaman (dakika)	Sertlik (Hv <sub>0,020</sub> )
	m	n			
M1	1	1,5	1700	30	2638,5
M2	1	1,5	1700	120	2296,8
M3	1	1,5	1750	30	2538,8
M4	1	1,5	1750	120	1969,5
M5	1,2	1,17	1700	30	2580,0
M6	1,2	1,17	1750	120	1684,0
M7	1,2	1,17	1750	30	2460,4
M8	1,2	1,17	1700	120	1570,0



Şekil 4.1. Seçilmiş sinterlenmiş kompaktların yüzeylerinde oluşan mikrosertlik izleri



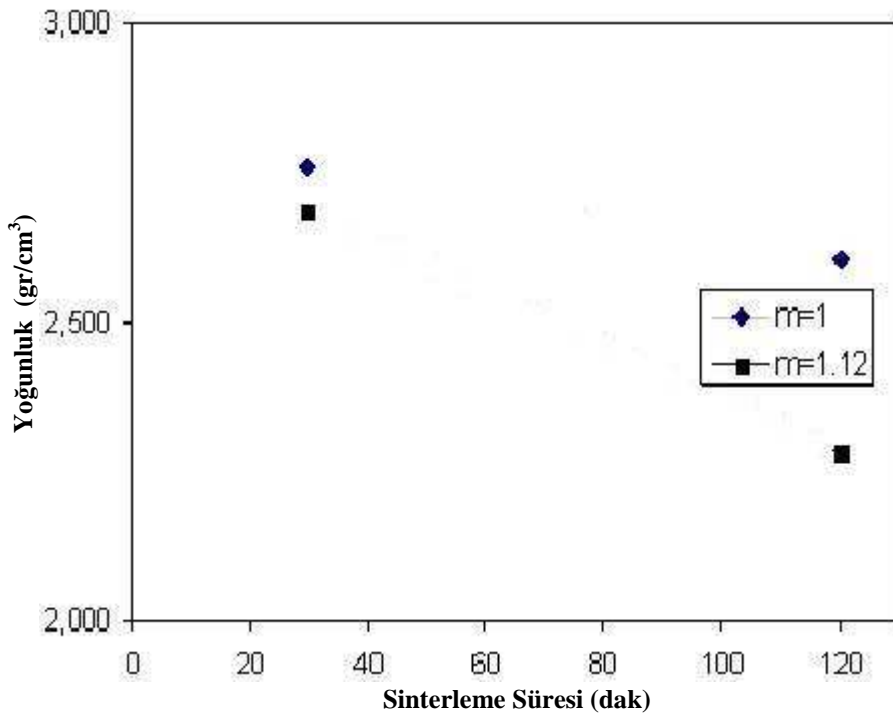
Şekil 4.2. 1700 °C'de sinterlenmiş kompaktların sertlik-zaman grafiği



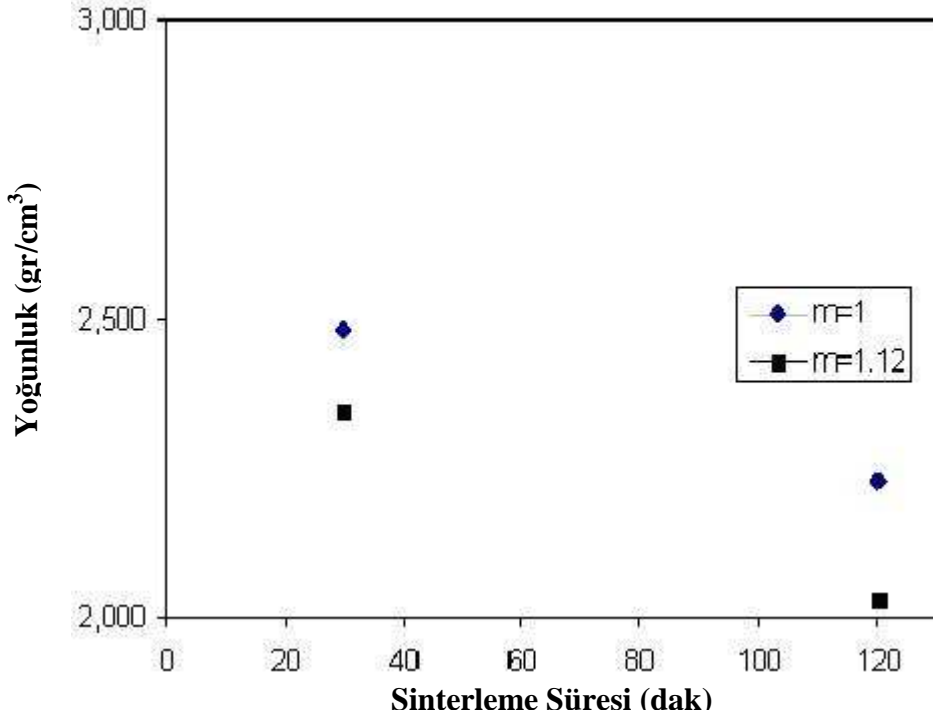
Şekil 4.3. 1750 °C'de sinterlenmiş kompaktların sertlik-zaman grafiği

#### 4.2.2. Yoğunluk ölçümü

Sinterlenmiş numunelerin yoğunlukları ölçülüp arşiment yöntemine göre yapılmıştır. Üretilen numunelerin yoğunluk değerleri Tablo 4.3 de verilmiştir. Tablodaki verilen değerlere göre numunelerin yoğunlaşma davranışı ile sıcaklık ve sinterleme süresi arasında bir bağıntı bulunmaktadır. Aynı zamanda numunelerin yoğunlaşmasının başlangıç kompozisyonuna katılan ilave oksitler diğer bir ifade ile sıvı faz oluşturuca oksitlerde önemli miktarda etkilemektedir. Ham kompaktların sinterleme sıcaklığının 1700 ve 1750 °C ler de yapıldığı dikkate alınırca  $Y_2O_3$  ve  $Al_2O_3$  sıvı faz oluşumunun çok üzerinde bir sıcaklıkta sinterlendiği görülmektedir. Tabloda verilen numunelerin yoğunluklarına bakıldığında numuneler arasında farklılıklar olduğu görülmektedir.



Şekil 4.4. 1700 °C’de Sinterlenmiş kompaktların yoğunluk-zaman grafiği



Şekil 4.5. 1750 °C'de Sinterlenmiş kompaktların yoğunluk-zaman grafiği

Tablo 4.3 Sinterlenen kompaktların yoğunluk değerleri

Kompakt No	Katyon Değeri		Sıcaklık (°C)	Zaman (dakika)	Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )
	(m)	(n)			
M1	1	1.5	1700	30	2,758
M2	1	1.5	1700	120	2,603
M3	1	1.5	1750	30	2,481
M4	1	1.5	1750	120	2,228
M5	1.12	1.17	1700	30	2,684
M6	1.12	1.17	1700	120	2,280
M7	1.12	1.17	1750	30	2,345
M8	1.12	1.17	1750	120	2,030

Bu çalışmada farklı n ve m değerleri kullanıldığından dolayı oluşan yoğunluk farklılıkları başlangıç kompozisyonu ile ilişkilendirilebilir. Tablo 3.1. de verilen başlangıç karışım kompozisyonuna bakıldığında hazırlanan iki farklı karışımın Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği bakımından çok az bir farklılık gösterdiği (tek seri nolu kompaktlarda 7,12, çift seri nolu kompaktlarda 6,39) olarak alınmıştır. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği bakımından

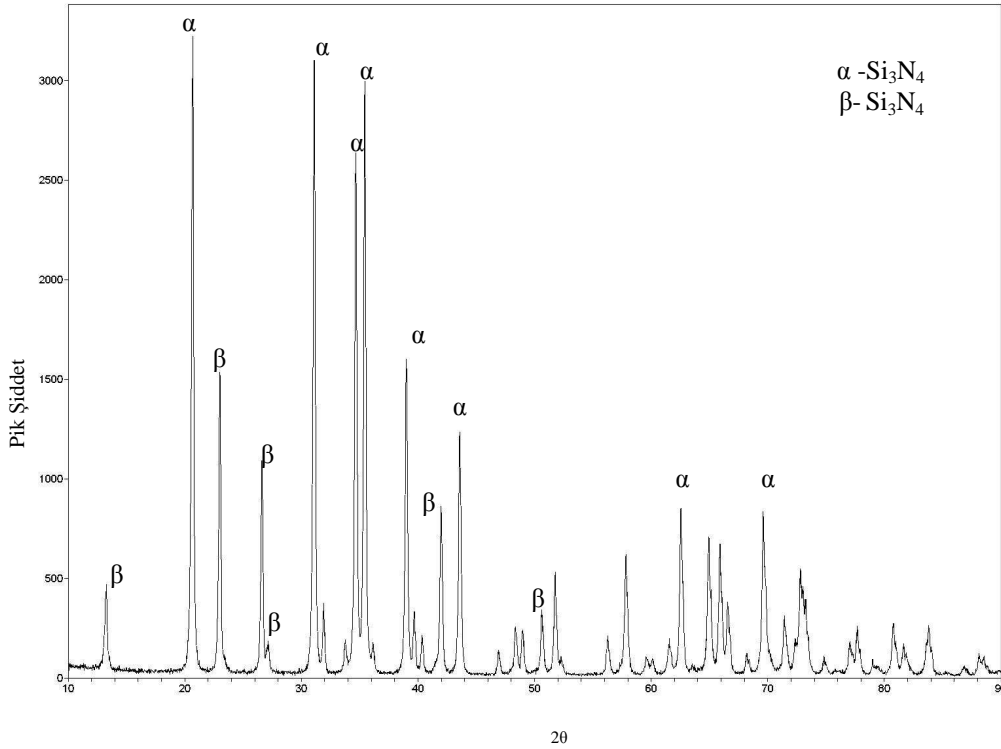
%0,73 lük bir fark bulunmaktadır. Diğer taraftan ise başlangıç karışımında kompaktlar arasında SiAlON yapıcı oksit olan alümina oranları 0,55 ve 2,87 dir. Ham kompaktlar arasındaki alümina farkı % 2,32 civarındadır. Dolayısıyla sinterlenmiş numunelerin yoğunluğunu etkileyen en belirleyici faktör ham kompaktların alümina içeriğidir. Numunelerin yoğunluklarının alümina içeriğine bağlı olarak arttığı söylenebilir. Bu durum sinterleme esnasında alümina içeriğine bağlı olarak oluşan sıvı faz ile açıklanabilir. Şekil 3.1. de verilen başlangıç kompozisyonun şekilsel grafiğinden düşük m ve n değerlerinden veya diğer bir ifade ile yüksek  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve düşük ilave oksitlerden oluşan kompozisyonlarda sinterleme sıcaklığına bağlı olarak oluşan sıvı faz az olacağından düşük yoğunlukta numuneler elde edilebilir. Sinterleme esnasında  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oluşan sıvı faz içerisinde çözülmektedir.

### 4.3. X Işımları Analizi

Kullanılan ham madde ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) ve hazırlanan Y-SiAlON kompaktlarının deney şartlarına bağlı meydana gelen dönüşümleri belirlemek üzere farklı sıcaklık ve sürelerinde yapılan sinterleme işlemi sonucu elde edilen pişirilmiş numunelerin XRD analizi yapılmıştır. Analizlerde RİGAKU2200 difraktometre cihazı kullanılmıştır.

#### 4.3.1. Ham maddelerin XRD analizi

Bu çalışmada kullanılan silisyum nitrür tozuna ait XRD analizi Şekil 4.6. da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi kullanılan toz saf silisyum nitrür olup ana faz olarak  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  bulunmaktadır. Birkaç küçük piklerin ise  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  fazına ait olduğu görülmektedir.  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  e ikincil fazda denilebilir.

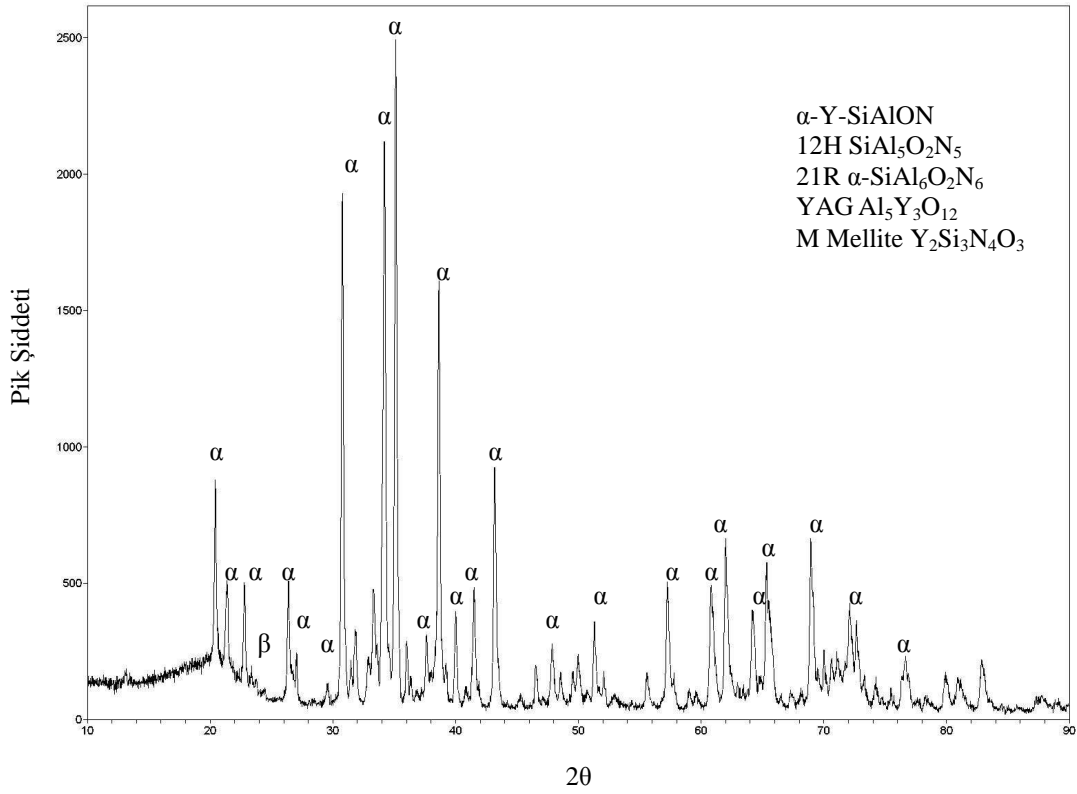


Şekil 4.6. SiAlON üretiminde kullanılan temel malzemenin X ışınları analizi

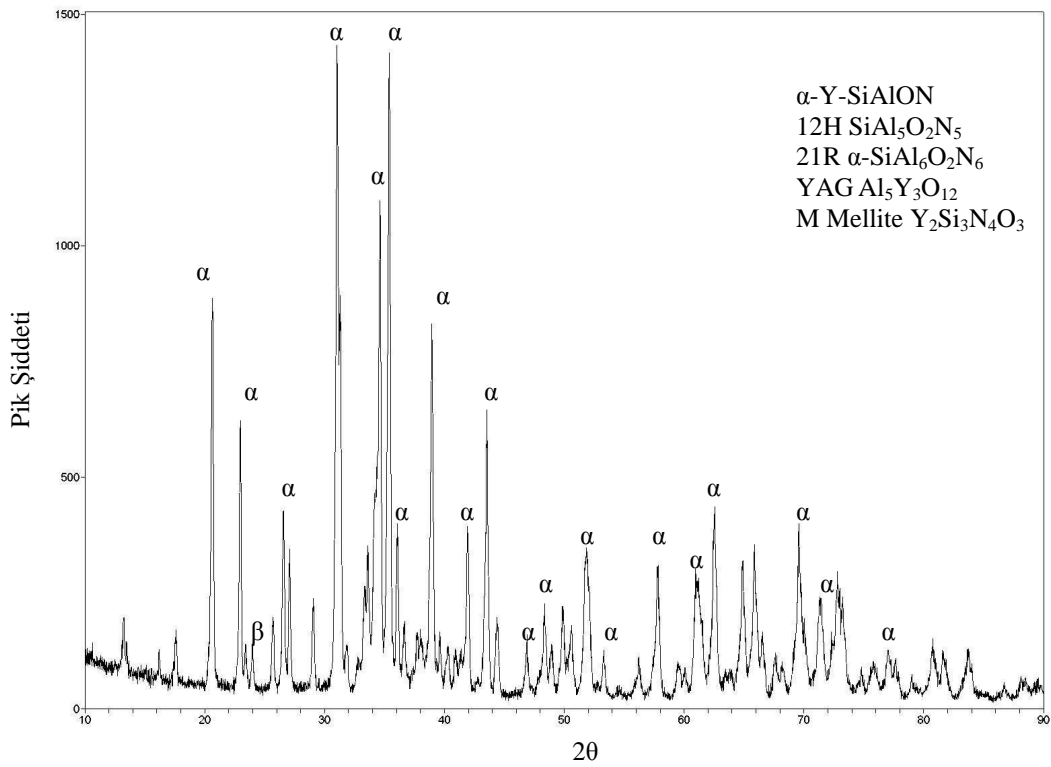
#### 4.3.2. Sinterlenmiş numunelerin XRD analizi

Tablo 4.1. den de anlaşılacağı gibi bu çalışmada 8 farklı parametrelerde deneyler yapılmıştır. Her bir numunenin sinterlenmesi sonucu oluşan fazları belirlemek amacı ile x ışınları difraksiyon analizine tabi tutulmuştur. Elde edilen XRD patenleri şekil 4.7 - 4.14'de her bir numune için verilmiştir.

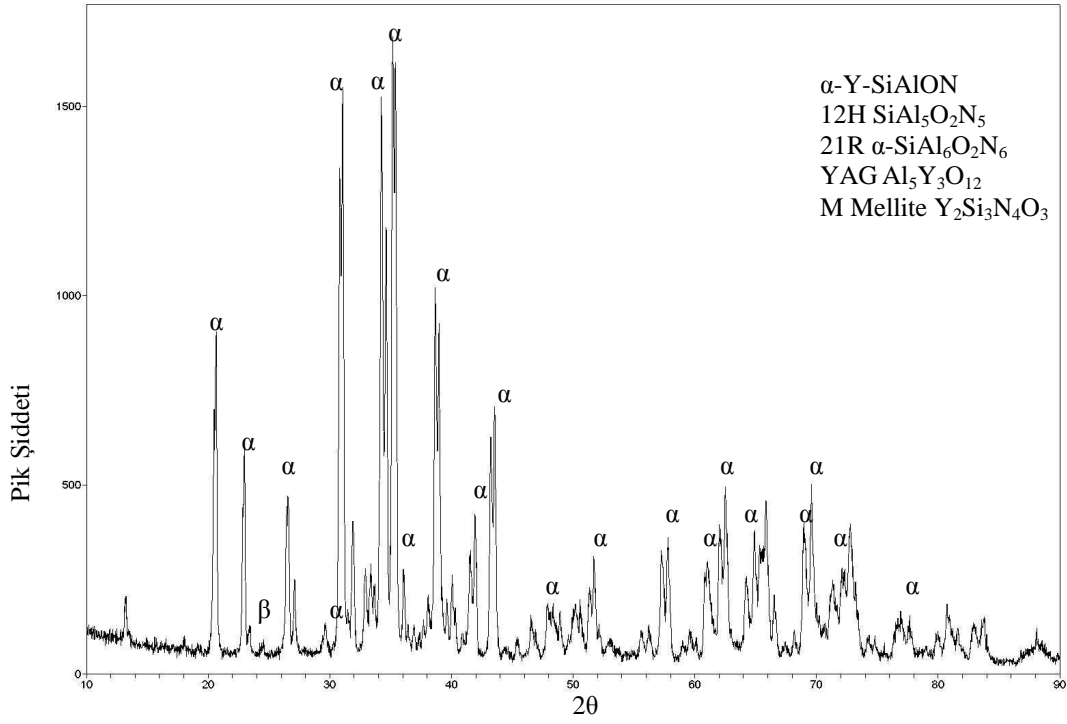




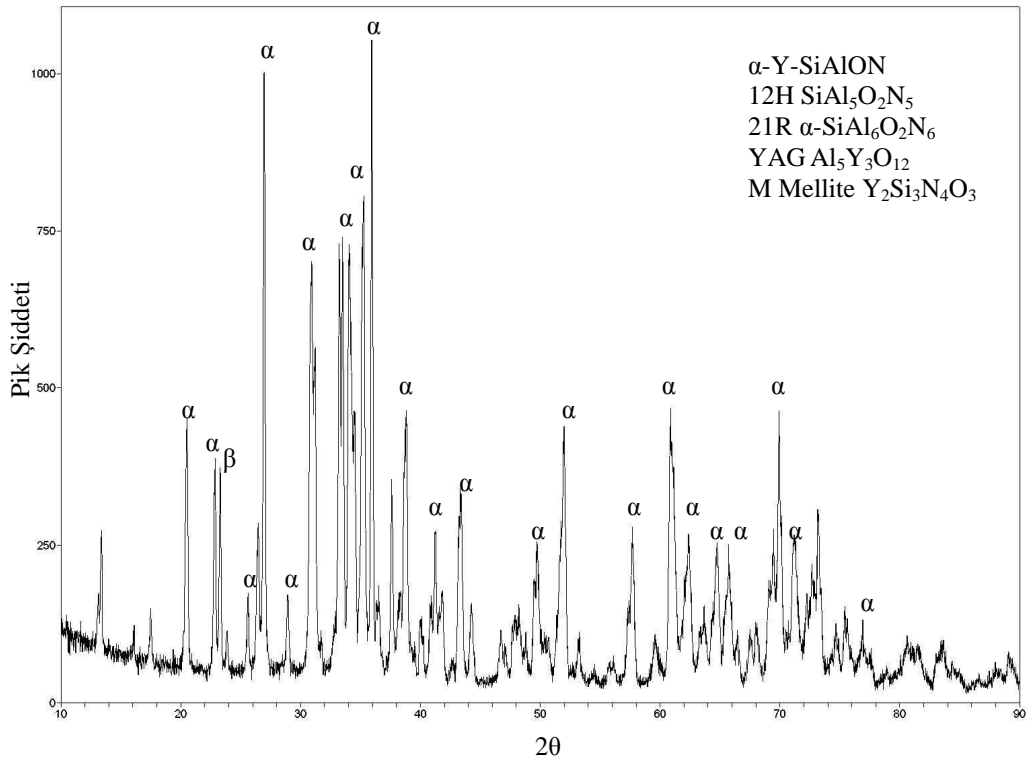
Şekil 4.7. M1 kompaktının 1700 °C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X ışınları analizi



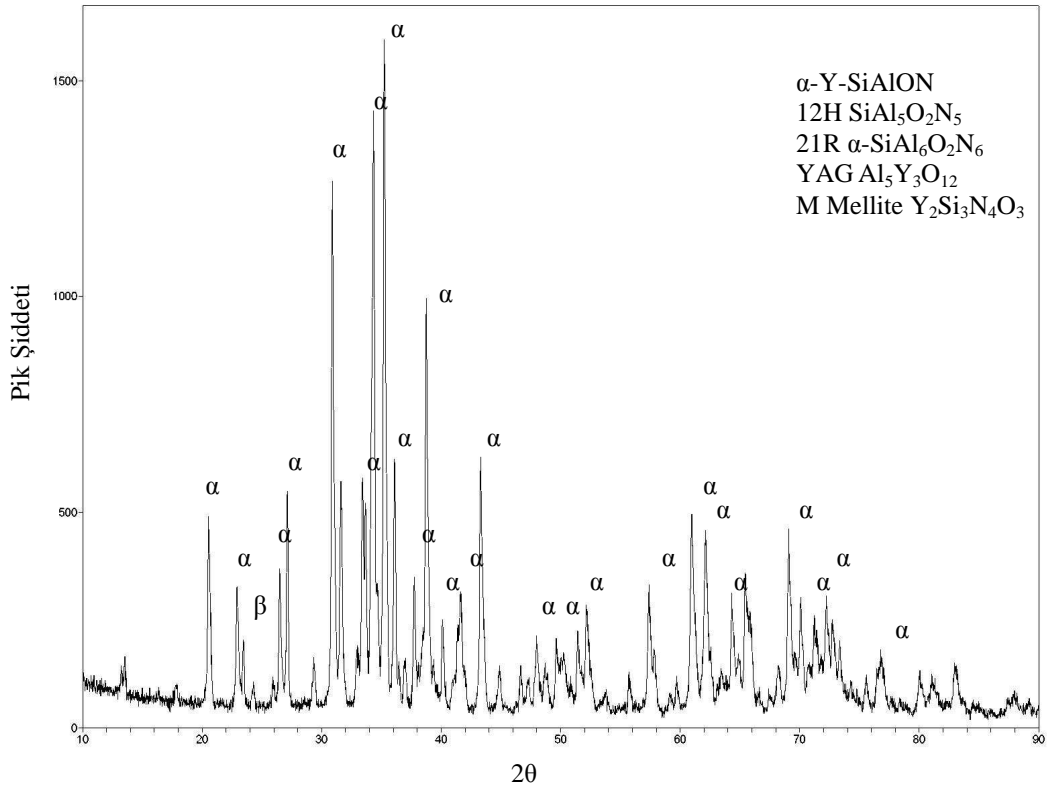
Şekil 4.8. M2 kompaktının 1700 °C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X ışınları analizi



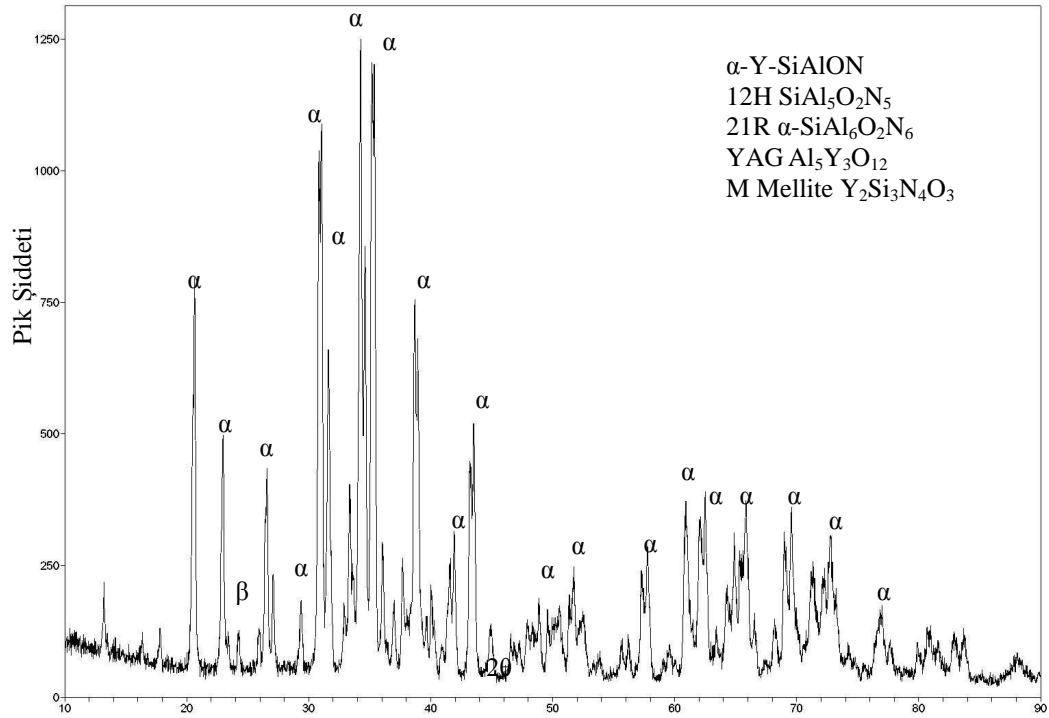
Şekil 4.9. M3 kompaktının 1700 °C'de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X ışınları analizi



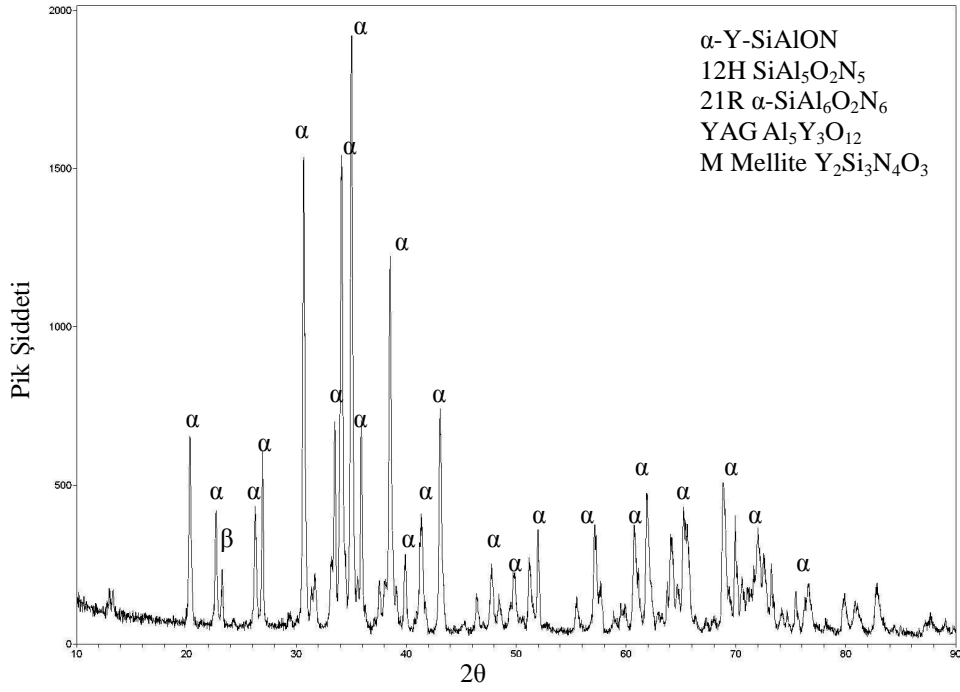
Şekil 4.10. M4 kompaktının 1700 °C'de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X ışınları analizi



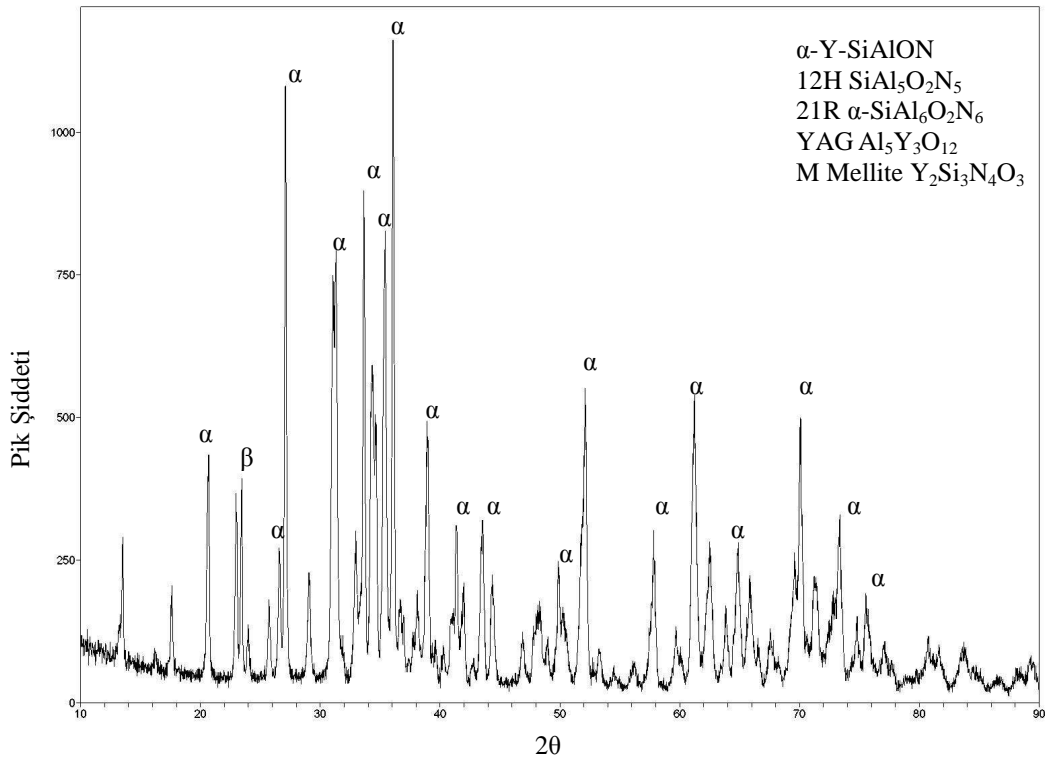
Şekil 4.11. M1 kompaktının 1750 °C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X ışınları analizi



Şekil 4.12. M2 kompaktının 1750 °C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X ışınları analizi



Şekil 4.13. M3 kompaktının 1750 °C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X ışınları analizi



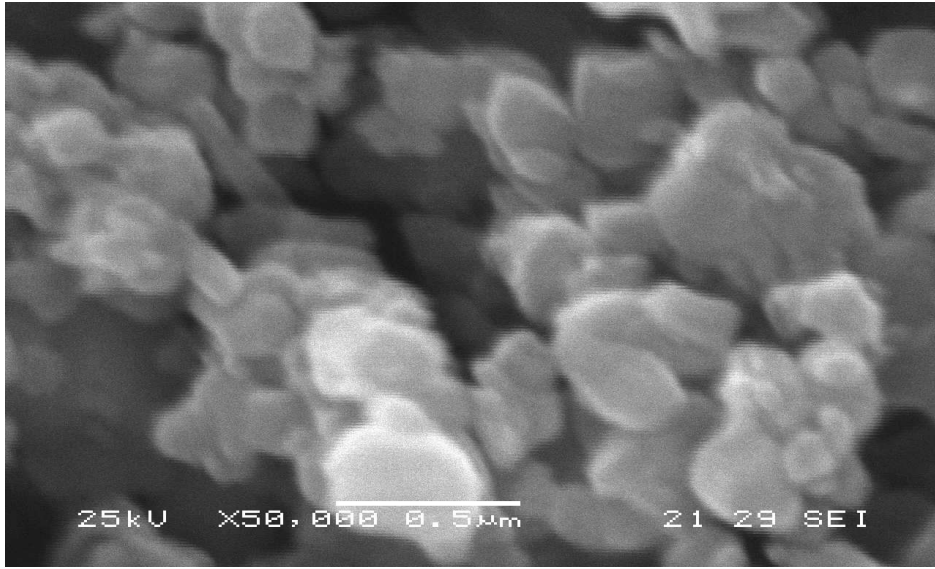
Şekil 4.14. M4 kompaktının 1750 °C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin X ışınları analizi

#### **4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dispersif Spektrometre (EDS) İncelemeleri**

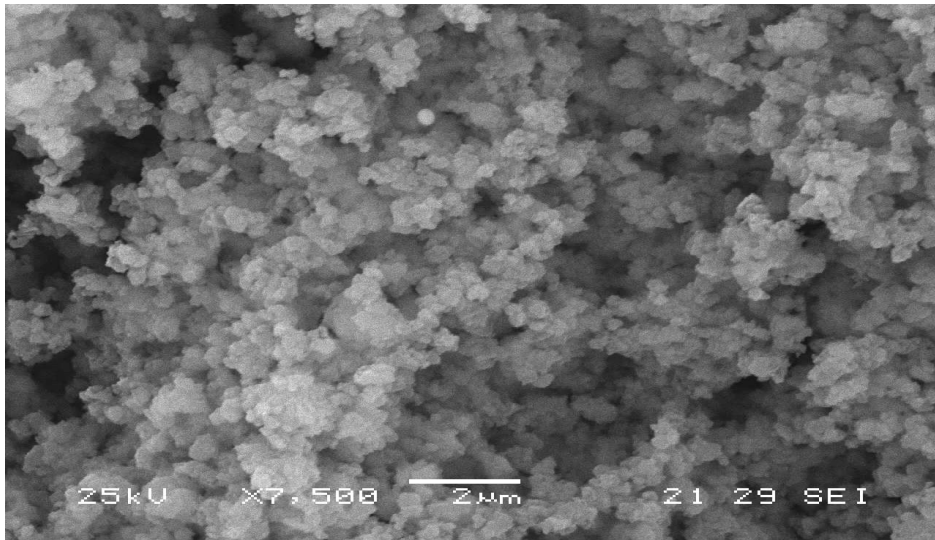
1700 ve 1750°C’lerde farklı sinterleme sürelerinde pişirilen Y-SiAlON kompaktlarının SEM analizleri incelendiğinde numunelerin tamamında bir dönüşümün gerçekleştiği görülmektedir. Tüm numunelerde sıvı faz oluşumu ve buna bağlı olarak tane büyümesi tespit edilmiştir. Bununla beraber numunelerde sıcaklık ve süreye bağlı olarak gözenek görülmektedir. Oluşan gözeneklerin yüksek sıcaklıklarda ve uzun deney sürelerine tabi olan numunelerde bir miktar arttığı görülmektedir. Bu durumun yüksek sıcaklığa bağlı olarak karışım içerisindeki azot ve oksijen miktarının ortamdaki uzaklaşması şeklinde açıklanabileceği düşünülmektedir. Sinterlenen kompaktlardan elde edilen yoğunluk ölçümleri bu teoriyi desteklemektedir.

##### **4.4.1. Kullanılan tozların mikroyapısı ve analizi**

Bir önceki bölümde verildiği gibi silisyum nitrid esaslı Y-SiAlON seramik kompaktlarının üretimi için alüminyum nitrid, alümina ve  $Y_2O_3$  malzemeler kullanılmıştır. İlave oksitlerin spesifikasyonları üretici firmaların verileri temel alınarak herhangi bir karakterizasyon işlemi yapılmamıştır. Fakat ana madde olan silisyum nitrid tozunun tane boyutu ve faz analizleri yapılmıştır. Şekil 4.15. a ve b de kullanılan silisyum nitrid tozunun taramalı elektron mikroskobu görüntüsü verilmiştir.

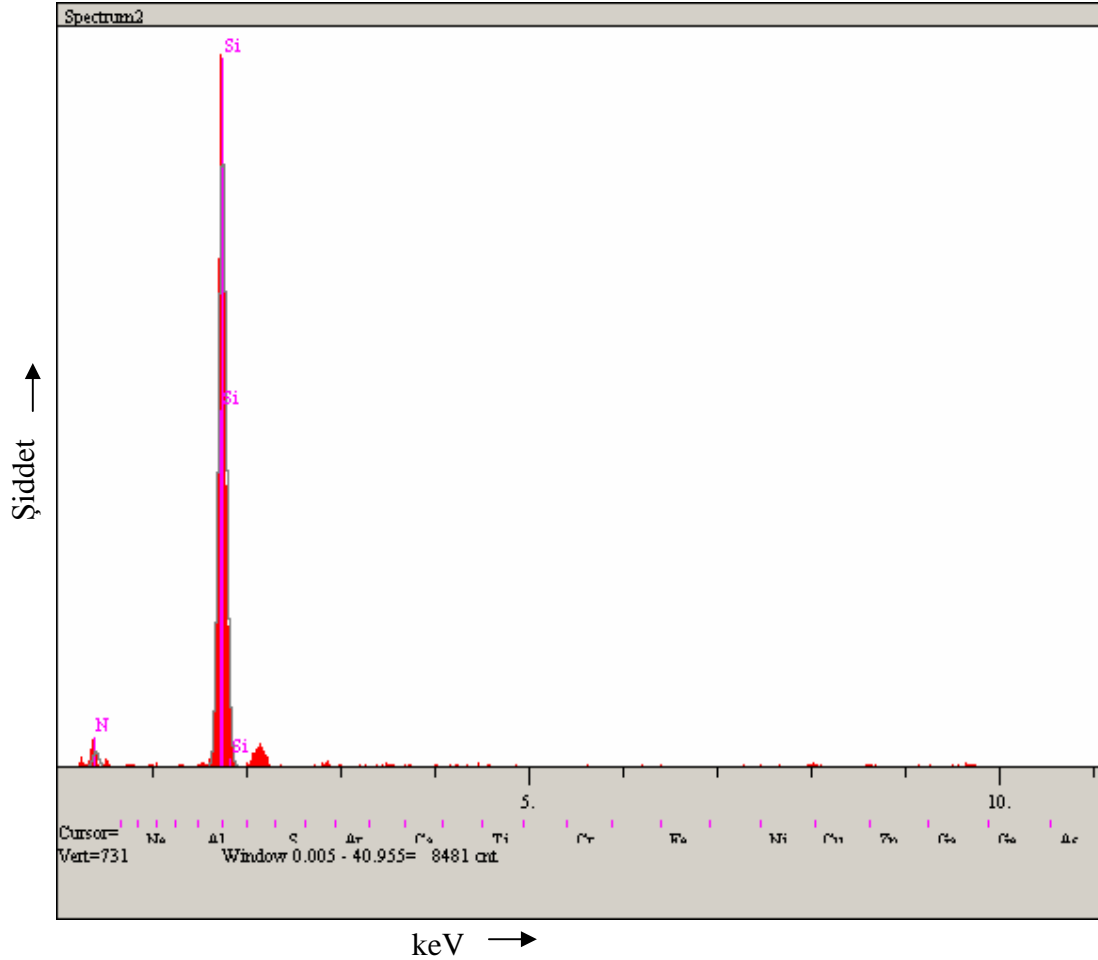


(a)



(b)

Şekil 4.15. SiAlON üretiminde kullanılan temel malzemenin SEM mikroyapı görüntüsü  
(a) 50.000 büyütme (b) 7.500 büyütme



Şekil 4.16. Şekil 4.15' de gösterilen SEM görüntüsünün EDS grafiği

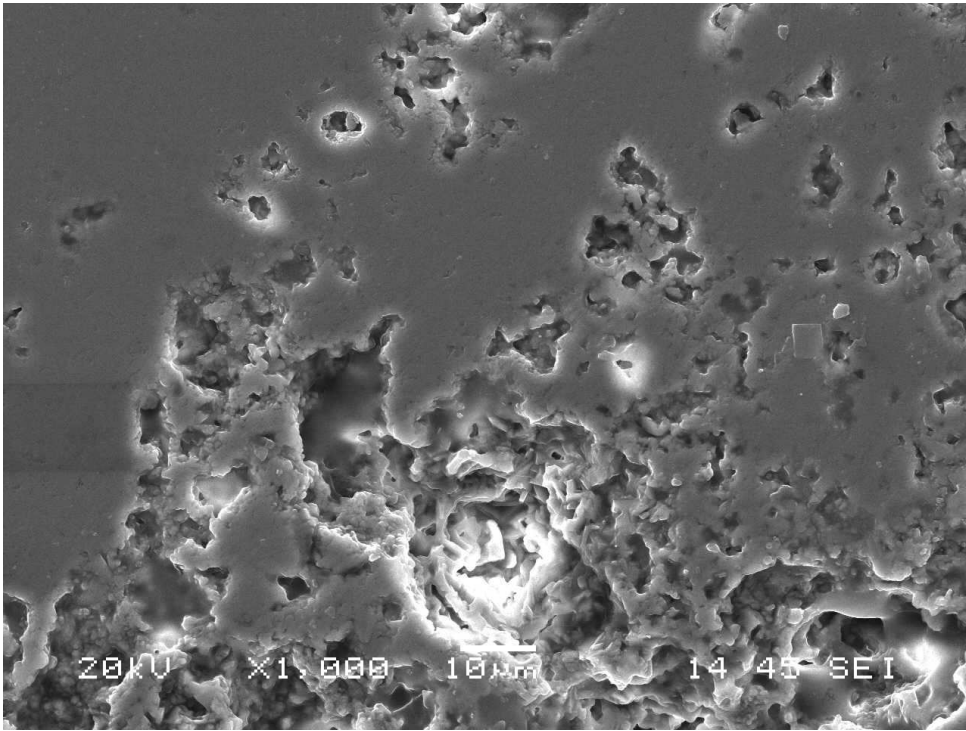
Tablo 4.4. Şekil 4.15' de gösterilen SEM görüntüsünün EDS sonuçları

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
N	Ka	13.43	2.318	42.560	wt. %	
Si	Ka	631.50	15.893	57.440	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

#### 4.4.2. Sinterlenmiş numunelerin mikroyapısı ve analizi

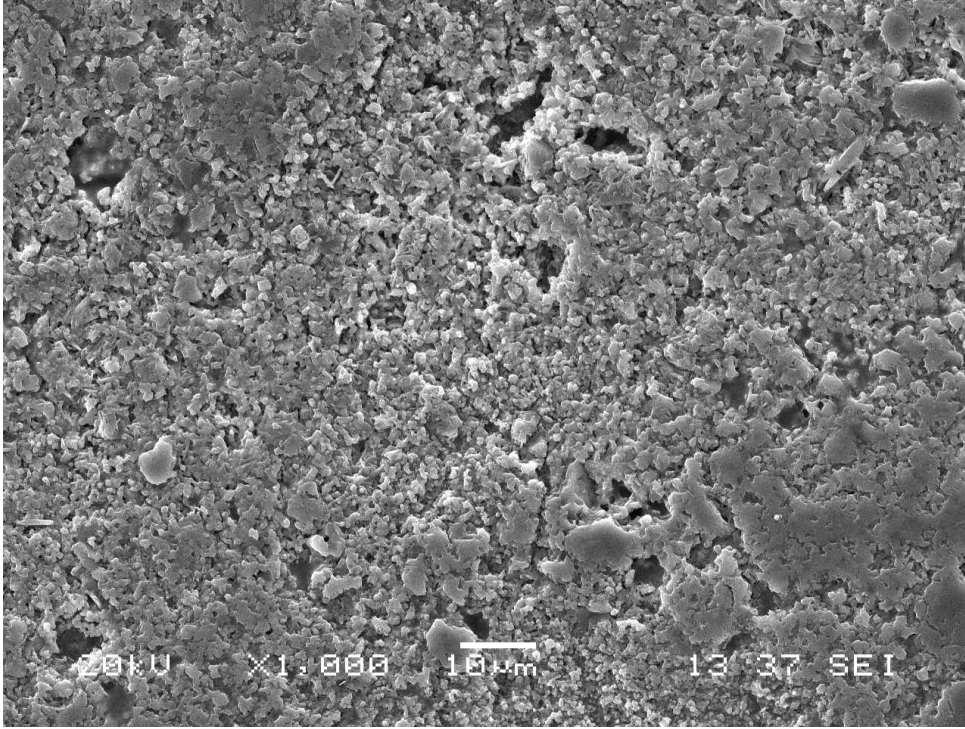
Sinterleme işlemini takiben elde edilen kopmaklar gerekli metalografik hazırlamadan sonra mikroyapı incelemesi yapılmıştır. Numunelerden elde edilen seçilmiş SEM görüntüleri şekil 4.17-4.24' e kadar verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde bütün numunelerde sinterlemenin başarılı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir.

Buna rağmen numunelerdeki sıvı faz oluşumu sinterleme sıcaklığına bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. Oluşan sıvı fazın numunelerin yoğunluğunu olumlu yönde etkilediği de bilinmektedir. Bu noktadan hareketle sıcaklığında etkisiyle beraber 1750 °C'de 120 dakikada pişirilmiş numunelerin yoğunlukları 1700 °C'de aynı sürede ve 1750 °C'de 30 dakika süre için pişirilen numunelere oranla daha fazladır. Diğer taraftan sinterleme süresine bağlı olarak tane büyümesi olmaktadır. Her iki sıcaklıkta da daha kısa reaksiyon sürelerinde daha küçük taneli yapılar oluşmuştur. Sinterlenmiş numunelerin gözenek yapısı bakımından incelendiğinden numunelerde mikro düzeyde porozite olduğu gözlenmiştir. Başlangıç malzemesine yeterli miktarda sıvı faz oluşturan oksitler ilave edildiğinden dolayı oluşan bu gözeneklerin karışımın preslenmesinde kullanılan sıkıştırma gücü ile alakalı olduğu kanısına varılmıştır. Ayrıca oluşan mikro gözenekli yapı karışımın preslenmesinde kullanılan tek yönlü soğuk presleme ile de ilişkili olduğu düşünülmektedir.

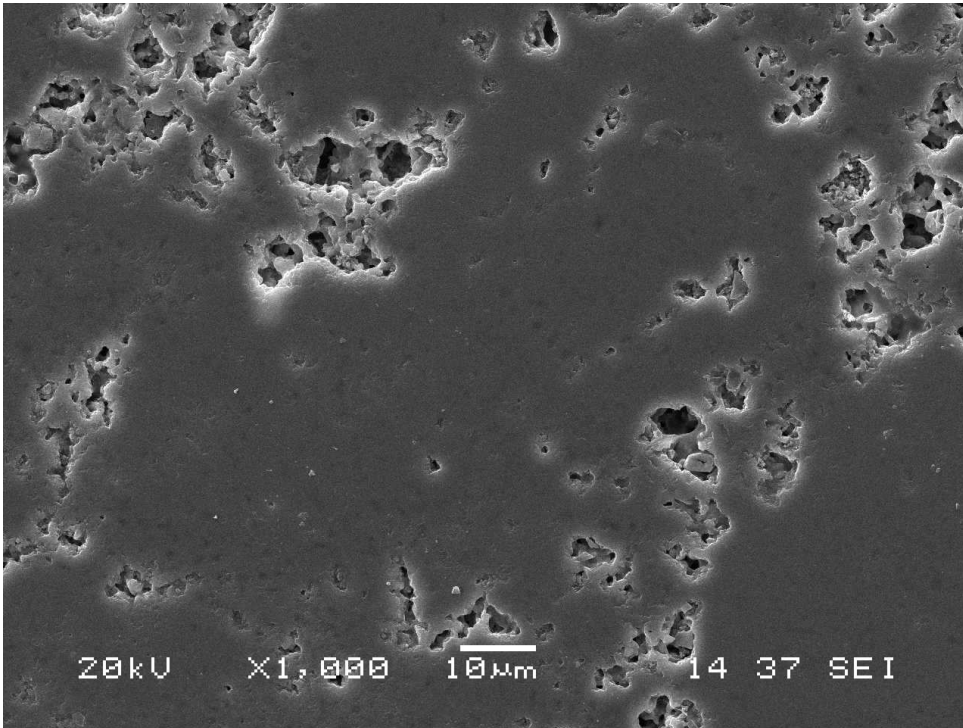


Şekil 4.17. M1 kompaktının 1700 °C'de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM mikroyapı görüntüleri

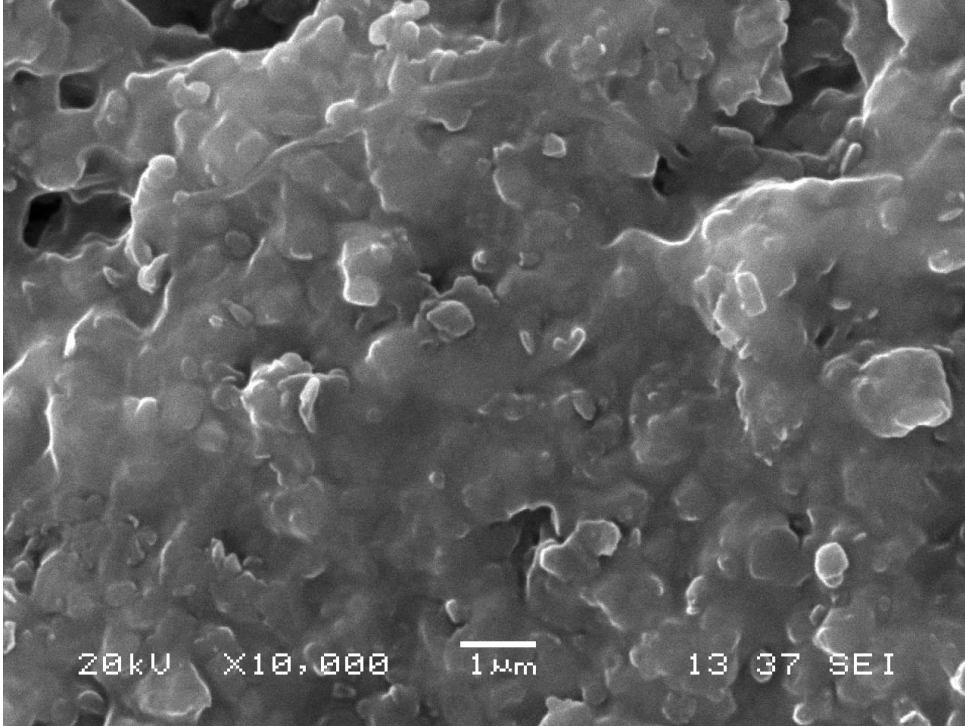




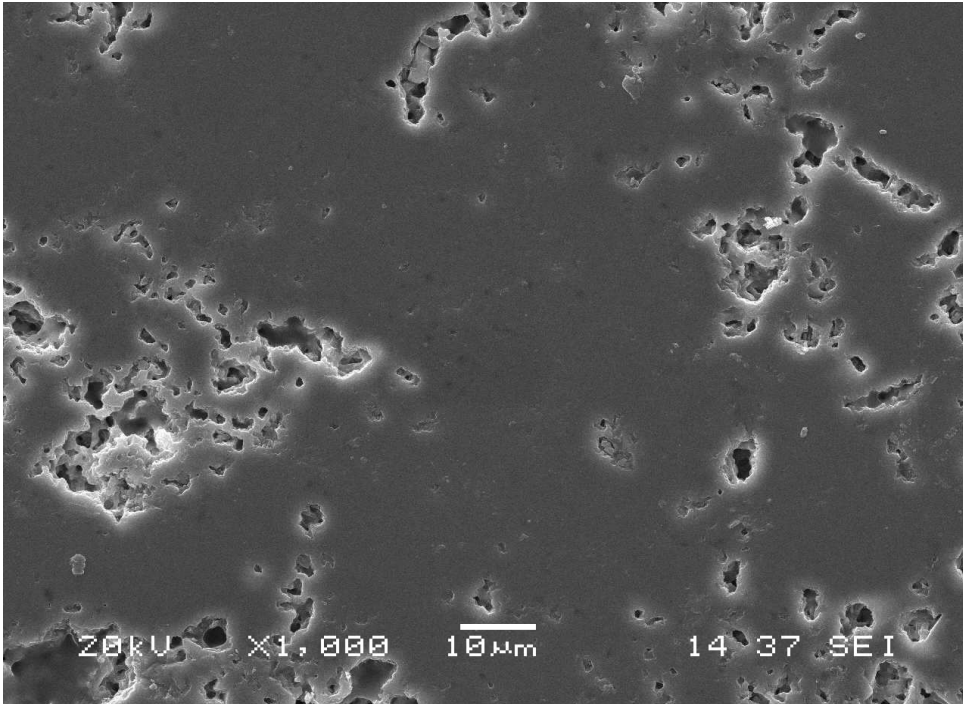
Şekil 4.18. M2 kompaktının 1700 °C'de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM mikroyapı görüntüleri



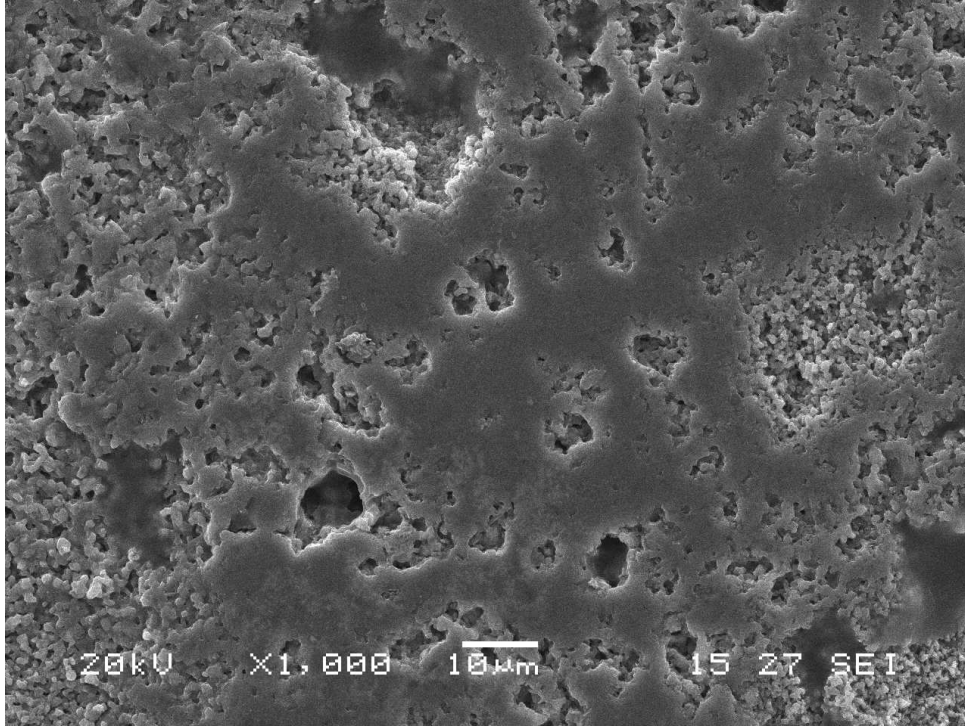
Şekil 4.19. M3 kompaktının 1700 °C'de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM mikroyapı görüntüleri



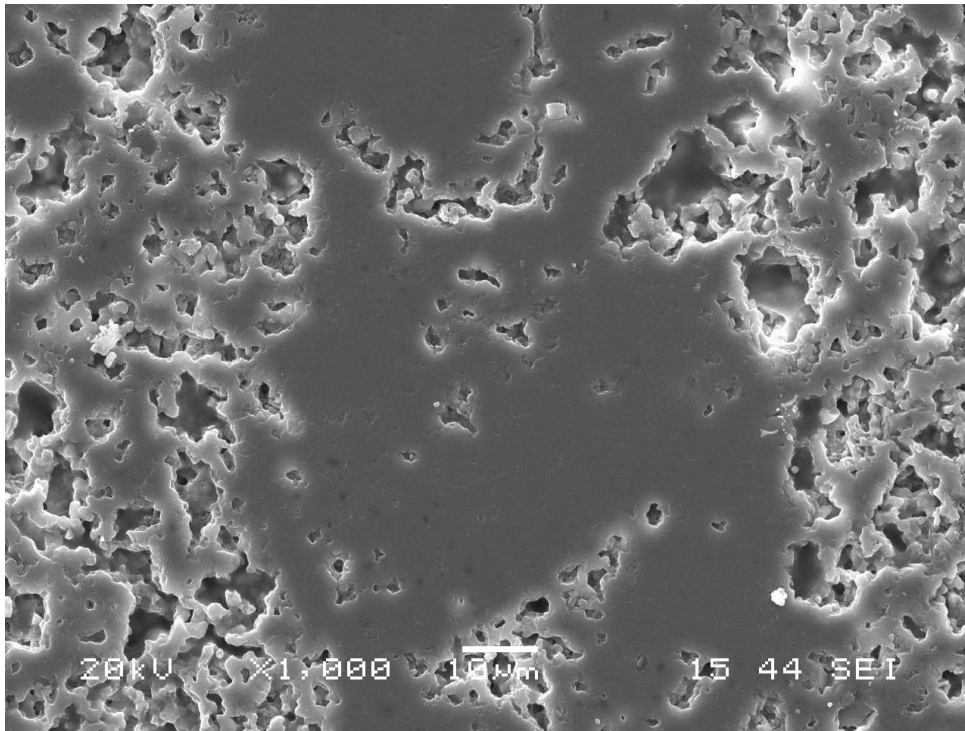
Şekil 4.20. M4 kompaktının 1700 °C'de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM mikroyapı görüntüleri



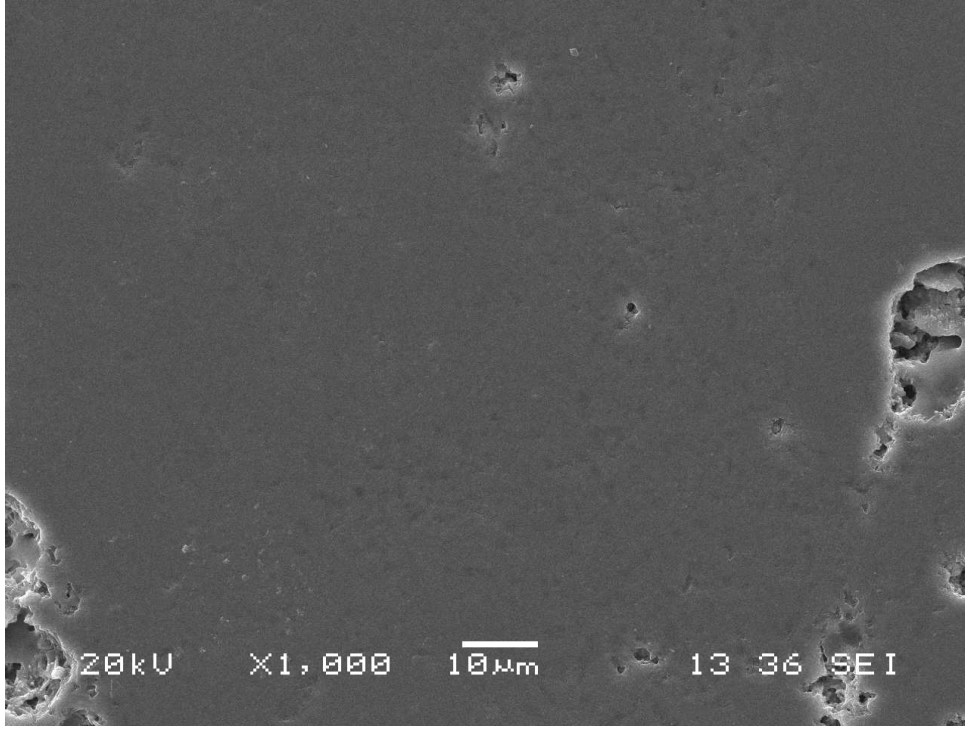
Şekil 4.21. M1 kompaktının 1750 °C'de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM mikroyapı görüntüleri



Şekil 4.22. M2 kompaktının 1750 °C'de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM mikroyapı görüntüleri



Şekil 4.23. M3 kompaktının 1750 °C'de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM mikroyapı görüntüleri



Şekil 4.24. M4 kompaktının 1750 °C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM mikroyapı görüntüleri

$\alpha$ -SiAlON oluşumu çekirdekleşme ve büyüme olarak iki aşamaya ayrılabilir. Bu çalışmada  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tozu kullanıldığından dolayı  $\alpha$ -SiAlON çekirdekleşme oluşumu kullanılan nitrür tozu üzerinde,  $\alpha$ -SiAlON epitaxial büyüme şeklinde oluşmaktadır.  $\alpha$ -SiAlON taneciklerinin büyümesi sinterleme esnasında sıvı faz kompozisyonuna ve miktarına bağlıdır. Yukarıda verilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde  $\alpha$ -SiAlON kompaktlarında oluşan sıvı faz içerisindeki tane büyülüğü ve şekillerinde farklılıklar görülmektedir. Numunelerin mikro yapılarında gözüken bu farklılıklar başlangıç kompozisyonuna ilave edilen sıvı faz oluşturucu oksitlere ve miktarlarına bağlıdır. Herhangi bir sıvı faz yapıcı oksit kullanmaksızın elde edilecek kompaktlar çok gözenekli ve çok yönlü tanelerden oluşur [3]. İlave oksitlerin oranı arttıkça (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) anizotropik tane büyümesi oluşmakta, taneler uzayarak büyümede ve böylece tam yoğun numuneler elde edilmektedir [28]. Bu çalışmada hazırlanan kompozisyonun n ve m kasyon değerleri göreceli olarak düşüktür. Dolayısıyla elde edilen nihai ürünler tamamen yoğunlaşmamış ve gözenekli bir yapı elde edilmiştir. Başlangıç kompozisyonu ve sıvı faz oluşumunun yanında sinterleme şartları da tam

yoğunlaşmış  $\alpha$ -SiAlON tanelerinin oluşumunu etkilediği ifade edilmektedir [28]. Bu çalışmada sinterleme şartlarının aynı tutulduğu için ihmal edilebilir. Bütün çalışmalar göstermiştir ki sıvı faz mikroyapı oluşumunu belirleyen en önemli faktörlerden biridir.

## BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada iki farklı katyon değerlerinde YSiAlON başlangıç karışımı hazırlanarak tek yönlü presleme ve soğuk izostatik presleme işlemi sonrasında üretilen ham seramik kompaktlar 1700 ve 1750 °C'lerde basınçsız azot ortamında sinterlenmişlerdir. Üretilen sinterlenmiş parçaların sertlik, yoğunluk faz ve mikroyapı özellikleri incelenmiştir. Yapılan bu çalışmalardan aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Hazırlanan başlangıç kompozisyonu 100 MPa altında preslenerek ön şekillendirilmesi yapılan numunelerden sinterleme işlemi sonucu YSiAlON seramik malzemesi üretilmiştir. Numunelerin XRD analizleri incelendiğinde baskın fazın  $\alpha$ -YSiAlON olduğu görülmektedir.
- Sinterlenmiş numunelerin sertlik değerleri ölçüldüğünde sinterleme sıcaklığı ve süresi ile numunelerde oluşan sertlik arasında bir ters ilişki bulunmaktadır. 1700°C'de daha kısa süren sinterleme sürelerinde daha sert kompaktlar elde edilmiştir. Buna bağlı olarak 1750°C ve 120 dakikada sinterlenen numunelerin sertlik değerlerinde azalma gözlemlenmiştir. Bu durum daha yüksek sıcaklıkta ve uzun sinterleme sürelerinde ortamdan azot ve oksijen kaybına bağlı olarak oluşan mikrogözeneklerdir. Oluşan mikrogözenekler numunelerin sertliğinde azalmaya sebep olduğu düşünülmektedir.
- Hazırlanan kompaktların alümina oranlarına bağlı olarak bir irdeleme yapıldığında alümina oranı yüksek numunelerde sertlik değerlerinin yüksek

olduğu görülmüştür. Bu durum bu numunelerde alüminaya bağlı olarak oluşan sıvı faz ile açıklanabilmektedir.

- Sinterlenen numunelerin SEM mikroyapıları incelendiğinde numunelerde gözenek ve tane büyümesi sinterleme sıcaklığına ve süresine bağlı olarak farklılıklar gösterdiği görülmektedir. Daha uzun süreli sinterleme uygulamalarında gözenek oluşumunun arttığı düşünülmektedir.
- Numunelere ait SEM EDS analizlerinde ortamda Si, Al, Y, O ve N görülmektedir.
- Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk değerleri incelendiğinde özgül ağırlıklarının 2,758 ile 2,03 gr/cm<sup>3</sup> olduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta ve uzun sinterleme sürelerinde elde edilen numunelerin yoğunluklarının düşük olduğu gözlenmektedir.

## 5.2. neriler

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar yukarıda verilmiştir. Bu konuda ileride yapılacak çalışmalarda aşağıdaki öneriler dikkate alınabilir:

- Benzer kompozisyona sahip sinterlenen numunelerin kırılma tokluğu incelenebilir.
- Farklı kompozisyonlara sahip ve uygun ölçülerde standart numune üretilerek üç noktada eğme ve kırılma tokluğu deneyleri gibi mekanik özellikleri incelenerek kullanılan elementlerin malzemenin mekanik davranışlarına etkisi araştırılabilir.
- Sinterlenen numunelerin çeşitli sinterleme sıcaklıklarında üretildikten sonra çeşitli ısıl işleme tabi tutularak oluşacak mikroyapı ve mekanik özelliklerine etkileri araştırılabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] ARIK, H. “Sepiyolitten Karbo-Termal İndirgeme ve Nitrürleme Yoluyla Silisyum Nitrür ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) Seramik Tozu Üretimi Parametrelerinin Araştırılması”, Gazi Üniversitesi – Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs 1996; s.3-36.
- [2] KUŞKONMAZ, N., “Pirinç Kabuğundan Silisyum Nitrür Tozunun Sentezi”, Doktora, İstanbul Teknik Üniversitesi – Fen Bilimleri Enstitüsü, Eylül 1993; 1-33.
- [3] TÜMER, M., “Silisyum Nitrür Tozu Üretimi ve Sinterlenmesi”, Yüksek Lisans, Sakarya Üniversitesi – Fen Bilimleri Enstitüsü, Eylül 2004; 2.
- [4] EKSTROM, T., NYGREN, M., “SiAlON Ceramics”, J. Am. Ceram. Soc., 1992; 75, 259-276.
- [5] ARIK, H., SÜLEYMAN, S., “Silisyum Nitrür Tipi Seramiklerin Üretilmesi ve Mekanik Özellikleri”, I. Ulusal Toz Metalurjisi Konferansı Bildiri Kitabı, 1996; 247-261.
- [6] WALLS, A.P., THOMPSON, P.D., “Reaction Mechanism in the Formation of Calcium Yitria  $\alpha$ - $\beta$  SiAlON Composites”, Wolfson Laboratory, Department of Metallurgy and Engineering Materials University of Newcastle Upon Tyne.
- [7] CHEN, L., KNY, E., GRONOTH, G., “SiAlON Ceramic With Gradient Microstructures”, Surface and Coating Technology, 1998; 100-101: 320-323.
- [8] JANG, X., KONG, L., “Formation of  $\alpha$ -SiAlON Layer on  $\beta$ -SiAlON its Effect on Mechanical Properties”, J. of Am. Cer.Soc., 1998; 81:1907-1912.
- [9] LACKEY, W.J., “Proceeding of the 1<sup>st</sup> International Symposium on Ceramic Component for Engine”, Ed., Somiya, S., KANAİ, E., ANDA, K.,1986, 770.
- [10] Yano Resarch Institute Ltd., “Fine Ceramic Edition”, 1984.
- [11] KUŞHAN, Ş.R., “ $\text{Si}_3\text{N}_4$  Başlangıç Tozlarının  $\alpha$ -SiAlON Seramiklerinin Mikroyapısına Etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi,2000.



- [12] GEÇKİNLİ, E., “İleri Teknoloji Malzemeler”, İ.T.Ü Matbaası, 1992
- [13] SCWARTZ, M.M., “Handbook of Structural Ceramics”, Mc Graw-Hill Inc, 1992.
- [14] GAUCKER, L.J., “Processing and Properties of Advanced Structural Ceramics”, High-Tech ceramics: Viewpoints and perspectives, Ed. By Gernot Kostorz, Published by Academic Press Limited, 1989, 61.
- [15] GITZEN, W.H., “Alumina as a Ceramics Material”, J. of Am. Cer. Soc., 1970.
- [16] REED, J.S., “Principles of Ceramics Processing”, Alfred, New York, 1994
- [17] LEE, W.E., RAINFORTH, W.M., “Ceramic Microstructure and Processing”, Chapman and Hall, London, 1994, 338.
- [18] PETZOW, G., HERRMANN, M., “Silicon Nitride Ceramics, Structure and Bonding”, 102, Springer-Verlag Heidelberg, 2002.
- [19] JACK, K.H., “SiAlONs and Related Nitrogen Ceramics for Industrial Application”, Printed in the chemical industry, Published by Ellis Horwood Limited, Chichester, 1982.
- [20] ERTUĞ, B., ADDEMİR, O., “Hegzagonal Bor Nitrür Seramik Tozlarının Temel Endüstriyel Üretim Yöntemleri”, İ.T.Ü Kimya-Metalurji Fakültesi
- [21] KURT, T., “Diyomit’ten Karbo-Termal İndirgeme ve Nitrürleme Yoluyla Silisyum Nitrür ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) Seramik Toz Üretimi”, Gazi Üniversitesi – Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eylül 2002.
- [22] SAYGINER, A.S., “Pirinç Kabuklarından Karbotermik Redüksiyon ve Nitrürleme Yöntemiyle SiC-Si $_3$ N $_4$  Seramik Kompozit Tozu Sentezi”, İstanbul Teknik Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Ekim 1995, 1-19.
- [23] SİLAN, M., “Pressureless Sintering of Silicon Nitride with Yttrium Oxide and Aluminum Oxide as Sintering Additives”, Middle East Technical University, Temmuz 1993, 5-8.
- [24] MAZZONI, A.D., AGLIETTI, E.F., “Mechanism of the Carbonitriding Reactions of SiO $_2$ -Al $_2$ O $_3$  Minerals in the Si-Al-O-N System”, 1998
- [25] QIU, J.Y., TATAMI, J., ZHANG, C., KOMEYA, K., MEGURO, T., CHENG, B., “Influence of Starting Material Composition and Carbon Content on the Preparation of Mg- $\alpha$  SiAlON Powders by Carbothermal Reduction-Nitridation.”

- [26] ŞAHİN, F.Ç., “Kaolenden Karbotermal Redüksiyon ve Nitrürleme ile Sinterlenebilir  $\beta$ -SiAlON Tozlarının Sentezi”, İstanbul Teknik Üniversitesi- Fen Bilimleri Enstitüsü, Ekim 1997, 1-44.
- [27] MANDAL, H., “Heat Treatment of SiAlON Ceramics”, Doktora Tezi, Universty of Newcastle Upon Tyne, 1992.
- [28] KURAMA, S., “ $\alpha$ -SiAlON Toz Bölgesinin Tespiti ve Mikroyapı Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, 2003.
- [29] OYAMA, Y., KAMİGAİTO, D., “Yogyo-Kyokai-Shi”, 1972,80:327.
- [30] THOMPSON, D.P., KARGUL, P., HENDRY, A., “SiAlON X-Phase, Progress in NitrogenCeramics”, Ed:Riley, 375, 1983
- [31] KLEMM, H., HERMANN, M., REİCH, T., SCHUBERT, C., “High Temperature Properties of Mixed  $\alpha/\beta$ -SiAlON Ceramics”, J. of Am. Cer. Soc. 1998, 1141-1148.
- [32] MANDAL, H., THOMPSON, D.P, EKSTROM, T., “Reversible  $\alpha \rightarrow \beta$  SiAlON Transformation in Heat-Treated SiAlON Ceramics”, J.Eur.Cer.Soc., 1993,12:421.
- [33] RUTTEN, J., “Preparation, Characteristion and of Ca- $\alpha$ -SiAlON and Ca- $\alpha/\beta$  SiAlON Composite Materials”, Doktora Tezi, Eindhoven 2000.

## ÖZGEÇMİŞ

Ahmet Ersoy, 20.01.1979 da Karaman' da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Mersin'de tamamladı. 1997 yılında Mersin Atatürk Teknik Lisesi, Bilgisayar Bölümünden mezun oldu. 1999 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi Metal İşleri Öğretmenliği bölümünden 2004 yılında mezun oldu ve 2005 yılında Akyazı Endüstri Meslek Lisesinde Metal İşleri Öğretmeni olarak asli görevine başladı. Akyazı Endüstri Meslek Lisesindeki görevine halen devam etmektedir