

90605

**TANE SINIRI FAZI AZALTILMIŞ
 α - β SİALON SERAMİKLERİ**




EMRAH DÖLEKÇEKİÇ
Yüksek Lisans Tezi

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Ocak-1999**

**TC YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

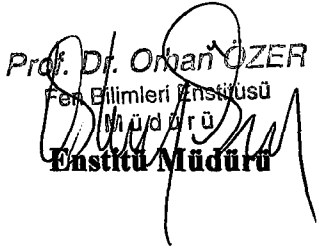
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Emrah Dölekçekiç' in 'Tane Sınırı Fazı Azaltılmış α - β Sialon Seramikleri' başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 16 Ocak 1999 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	<u>Adı-Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Hasan MANDAL	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Servet Turan	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Nezir Camurcu	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nun 03.02.1999 tarih ve 3/b sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Orhan ÖZER
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü
Enstitü Müdürü



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TANE SINIRI FAZI AZALTILMIŞ α - β SIALON SERAMİKLERİ

EMRAH DÖLEKÇEKİÇ

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hasan MANDAL

1999

Sialon seramikleri yüksek sertlik ve tokluk değerlerinden dolayı, kesici uçlarda ve aşındırıcılarda kullanılabilirler. Sialonlar ayrıca yüksek sıcaklık uygulamalarına da adaydır. Ancak, yüksek sıcaklıklarda, tane sınırı camsı fazından dolayı, oksitlenme ve korozyon dirençlerini kaybetmeye başlarlar.

Bu çalışmada, α - β sialon fazı bölgesinde bulunan bir başlangıç kompozisyonu seçilerek ($m=0,8$ ve $n=1$), tane sınırı fazı miktarının azaltılması denenmiştir. Nadir toprak elementi oksitleri, tek başlarına ve karışım halinde (Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Dy_2O_3 , Yb_2O_3 , $[\text{Nd},\text{Yb}]_2\text{O}_3$), α -sialon katkı maddesi olarak kullanılmışlardır. Başlangıç tozlarının yeterli miktarlarda karıştırılmasıyla hazırlanan numuneler, sinter-HIP veya basınçsız sinterleme yöntemleri uygulanarak yoğunlaştırılmışlardır. Sinterlenmiş malzemelerin içerdikleri fazlar ve bunların miktarları XRD ve SEM analiz teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Sertlik ve oksitlenme direnci testleri de, sinterlenmiş malzemelere uygulanmıştır.

Basınçsız sinterleme tekniğiyle bile tam yoğunluk sağlanmıştır. Katkı maddeleri kullanılarak yoğunlaştırılan numuneler üzerinde yapılan X-ışınları difraktometresi sonucunda, beklenildiği üzere α ve β sialon fazlarına rastlanmıştır. SEM görüntüleri, tane sınırlarındaki camsı faz miktarının, literatürdeki daha önceki çalışmaların sonuçlarına oranla, önemli miktarda azaldığını ispatlamıştır. Bu sonuçlar ayrıca, 1400 °C' ye kadar yapılan oksitlenme testi sonuçlarıyla da desteklenmiştir.

XRD ve SEM sonuçları, α -sialon miktarının, numune yüzeyinden numunenin içine doğru gidildikçe azaldığını göstermiştir. Bu özellik, aşındırma fonksiyonlu malzeme üretiminde sialon seramiklerinin kullanımını arttırabilir.

Anahtar kelimeler: α - β sialon, nadir toprak elementi katkıları, sinter-HIP.

ABSTRACT**Master of Science Thesis** **α - β SiAlON CERAMICS WITH REDUCED AMOUNT OF GRAIN
BOUNDARY PHASE****EMRAH DÖLEKÇEKİÇ****Anadolu University****Graduate School of Natural and Applied Sciences****Ceramic Engineering Program****Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hasan MANDAL**

Due to the high hardness and toughness of sialon ceramics, they can be used as cutting tools and abrasives. Sialons are also candidate for high temperature applications. However, at high temperatures, they start to lose their oxidation and corrosion resistance because of the residual grain boundary glassy phase.

In this study, the amount of grain boundary phase has been tried to reduce by choosing a starting composition which was in α - β sialon phase region ($m=0.8$ and $n=1.7$). Single and mixed rare earth oxide dopants, e.g. Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Dy_2O_3 , Yb_2O_3 , $(\text{Nd},\text{Yb})_2\text{O}_3$ were used as α -sialon dopants. After mixing the appropriate amounts of starting powders, samples were sintered either by sinter-HIPing or pressureless sintering. Sintered materials were analyzed by XRD and SEM to investigate the produced phases and their quantities. Hardness and oxidation resistance tests were also performed on the sintered samples.

Full densification were obtained even after pressureless sintering. X-ray diffraction on the samples densified with all dopants resulted in α - β sialon phases as expected. SEM observations proved that the amount of residual grain boundary glassy phase significantly reduced compared with the previous results in the literature. These results have been also confirmed by the oxidation tests up to 1400°C .

XRD and SEM results were also showed an interesting phenomena that the amount of α -sialon gradually decreased as moving from surface to inside of the samples. These feature may widen the use of sialon ceramics as functionally graded materials.

Key words: α - β sialon, rare earth dopants, sinter-HIP.

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmalarım sırasında göstermiş olduğu yardımlarından ve anlayıőından dolayı danışman hocam Doç. Dr. Hasan MANDAL' a teşekkür ederim. Deneysel çalıőmalarım esnasında bana teorik olarak her konuda yardım eden Y. Doç. Dr. Servet TURAN, Y. Doç. Dr. Ferhat KARA ve pratik yardımlarından dolayı baőta Öğr. Grv. Gürsoy ARSLAN ve Öğr. Grv. Erman ÖZGÜR olmak üzere tüm Seramik Mühendisliği çalıőanlarına teşekkür ederim.

Bilgisayar donanımı konusundaki her türlü yardımda bulunan Uzm. Tayfun GÜNAYDIN' a teşekkür ederim.

Bu çalışmada maddi ve manevi emeiği geçen eőime ve aileme sonsuz teőekkürler.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1.GİRİŞ	1
1.1.Seramik Malzemeler	1
1.2.Geleneksel Seramikler	1
1.3.İleri Teknoloji Seramikleri ve Sınıflandırılmaları	2
1.4.Yapısal İleri Teknoloji Seramikleri	3
1.4.1.Yapısal İleri Teknoloji Seramiklerinin Özellikleri	4
1.4.2.Yüksek Sıcaklıkta Kullanılan Yapısal İleri Teknoloji Seramiklerinin Karşılaştırılmaları	7
1.5.Silisyum Nitrür Seramikleri	10
1.5.1. α ve β Silisyum Nitrürün Kristal Yapıları	10
1.5.2.Sinterleme Metodları	11
1.6.Silisyum Nitrür Seramiklerinin Sinterlenmesi Çalışmaları	14
1.6.1.Sıvı Faz Sinterlemesi	15
1.7.SiAlON	17
1.7.1.Si-Al-O-N Yapıları	17
1.7.2. β -Sialon	19
1.7.3.Üretim Rotası Ve Kullanılan Hammaddeler	22
1.7.4. α -Sialonlar	23
1.8. $\alpha \leftrightarrow \beta$ Sialon Faz Dönüşümü	24
1.9.Mekaniksel Özellikler	25
1.9.1.Sertlik	25
1.9.2.Kırılma Tokluğu	26
1.9.3.Sürünme Direnci	27

İÇİNDEKİLER (DEVAM)

1.10.Taneler Arası Sıvı Fazın Mekaniksel Özelliklere Etkisi	28
1.11.Tane Sınırları Camısı Fazını Atma veya Azaltmanın Metotları	29
1.11.1.Sinterleme Katkı Maddelerinin Seçimi	30
1.11.2.Basınçlı Sinterleme	33
1.11.2.1.Sıcak İzostatik Pres (HIP)/Sıcak Pres (HP)..	33
1.11.2.2.Gaz Basınçlı Sinterleme	34
1.11.2.3.Sinter HIP Prosesiyle Sinterleme	34
1.11.3.Geçici Sıvı Faz Sinterlemesi	36
1.11.4.İlave Maddelerinin Kontrollü Katılması	36
1.11.5.Üretim Sonrası Sinterleme	37
1.11.6.Tane Sınırı Fazının Isıl İşleme Devitrifikasyonu	38
1.11.6.1.M-Si-O-N Sistemleri	38
1.11.6.2.M-Si-Al-O-N Sistemleri	43
1.11.7.Vakum Isıl İşlemi	48
1.11.8.Sialon Seramiklerinin Ötektik Sıcaklığının Üzerinde Isıl İşlemi	49
1.12.Tane Sınırı Fazı Azaltılmış α - β Sialon Seramikleri	50
2.DENEYSEL ÇALIŞMALAR	52
2.1.Toz Spesifikasyonları	52
2.2.Toz Hazırlanması	53
2.3.Toz Şekillendirmesi	53
2.4.Sinterleme	54
2.4.1.Sinter-HIP Yöntemiyle Yoğunlaştırma	54
2.4.2.Basınçsız Sinterleme Yöntemiyle Yoğunlaştırma.....	55
2.5.Yığınsal Yoğunluk Ölçümü	55
2.6.X-Işınları Difraktometresiyle Karakterizasyon	56
2.7.Taramalı Elektron Mikroskopuyla Mikroyapı Tayini	56
2.8.Sertlik Ölçümü	57

İÇİNDEKİLER (DEVAM)

2.9.Oksitlenme Davranışları Testi	57
3.SONUÇLAR VE TARTIŞMA	58
3.1.Başlangıç Kompozisyonlarının Hazırlanması ve Sinterlenmesi	59
3.2.Başlangıç Kompozisyonlarının Yoğunlaştırılması	60
3.3.Sinterlenmiş Numunelerin Faz Analizleri	64
3.4.Sinterlenmiş Malzemelerin Mikroyapıları Üzerindeki Çalışmalar	68
3.5.Sinterlenmiş Numunelerin Sertlik Ölçümü Sonuçları	72
3.6.Sinterlenmiş Numunelerin Oksitlenme Davranışları	75
4. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	82
5.KAYNAKLAR DİZİNİ	84

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1.	Malzemelerin son yıllarda mukavemet açısından kaydettikleri gelişmeler	4
1.2.	Bazı malzemelerin yüksek sıcaklıklardaki mekaniksel özellikleri	5
1.3.	Kingery'e göre sıvı faz sinterlemesinin üç kademesi	16
1.4.	1700 °C' deki Si-Al-O-N faz diyagramı	18
1.5.	SiN ₄ tetrahedraları	20
1.6.	Çözünen ve çözenin buhar basınçları	21
1.7.	Si ₃ N ₄ bazlı seramiklerde kullanılabilecek katkı maddeleri	31
1.8.	Mg-Si-O-N sistemi ve oluşabilecek tane sınırı fazları	39
1.9.	Y-Si-O-N sistemi ve kristalleşebilecek tane sınırı fazları	40
1.10.	Mg-Si-Al-O-N sistemi ve 3M:4X sistemiyle kesiştiği düzlem ...	44
1.11.	Y ₂ O ₃ ile yoğunlaştırılmış sialon seramiklerinde potansiyel tane sınırı fazları	46
3.1.	Başlangıç kompozisyonun yeri	59
3.2.	Basınçsız sinterlenmiş ve Sinter-HIP ile yoğunlaştırılmış numunelerin yoğunluklarının kullanılan ilave oksitin katyon yarıçapıyla olan ilişkileri	63
3.3.	Basınçsız sinterlenmiş ve Sinter-HIP ile yoğunlaştırılmış numunelerin kesitlerindeki, kullanılan ilave maddesi oksitlerinin katyon yarıçapları ve α-sialon içerikleriyle olan ilişkileri	67
3.4.	Sinter-HIP'li (Nd, Yb) ₂ O ₃ numunesine ait α , β ve camsı faz bölgelerine ait EDX analizi sonuçları	69
3.5.	Sinter-HIP' li numunelere ait SEM görüntüleri	70
3.5.	(Devam) Basınçsız sinterlemeyle yoğunlaştırılmış numunelerin SEM görüntüleri	71
3.6.	Basınçsız sinterlenmiş ve sinter-HIP' le yoğunlaştırılmış numunelere ait sertlik değerlerinin katyon yarıçaplarıyla olan ilişkileri	74
3.7.	Numunelerin oksitleme testine girmeden önceki görünüşleri	77

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

3.7. (Devam) Numunelerin 1250 °C' de oksitlendikten sonraki görünümleri	78
3.7. (Devam) Numunelerin 1350 °C' de oksitlendikten sonraki görünümleri	79
3.7. (Devam) Numunelerin 1400 °C' de oksitlendikten sonraki görünümleri	80



ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. İleri teknoloji seramiklerinin sınıflandırılması	2
1.2. Yapısal seramiklerin kullanım alanları	6
1.3. Bazı ileri teknoloji seramiklerinin özellikleri	9
1.4. Silisyum nitrürün farklı iki yapı modifikasyonu.	11
1.5. Si_3N_4 seramiklerinin sinterleme yöntemleri ve karşılaştırmaları .	12
1.6. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ve $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fazları hakkındaki geçerli teoriler	14
1.7. %5 metal oksit ilavesiyle yoğunlaştırılmış silisyum nitrürler için sıvı faz oluşum sıcaklıkları	32
2.1. Toz Spesifikasyonları.	52
3.1. Kullanılan hammaddelerin ağırlıkça % miktarları	60
3.2. Sinter-HIP' li numunelerin görünen yoğunlukları	61
3.3. Basıncsız sinterlemeyle yoğunlaştırılmış malzemelerin yoğunluk değerleri, teorik yoğunlukları ve ilave maddelerinin katyon yarıçapları	62
3.4. Sinter-HIP' le yoğunlaştırılmış numunelerin yüzeylerinin ve kesitlerinin XRD analizleri	65
3.5. Basıncsız sinterleme ile yoğunlaştırılmış numunelerin XRD sonuçları.	66
3.6. Sinter-HIP ve Basıncsız Sinterlemeyle Yoğunlaştırılmış numunelerin sertlikleri	73
3.7. Sinter-HIP'li ve basıncsız sinterlenmiş numunelerin oksitleme testi sırasında ölçülen ağırlık farkları (%)	75

1. GİRİŞ

1. 1. Seramik Malzemeler

Seramik malzemeler genel anlamda, yani günlük hayatı ve özel mühendislik uygulamalarını kapsayan anlamda, oldukça çok sayıda fonksiyonlarda geniş yer kaplarlar. Seramikler kısaca, metalik ve metal-olmayan elementlerin iyonik, kovalent veya her ikisinin karışımıyla bağlanmasıyla oluşan, üretimi için 500 °C' nin üzerinde işlem sıcaklığına ihtiyaç duyulan inorganik malzemelerdir.

1. 2. Geleneksel Seramikler

Geleneksel seramiklerin hammaddeleri silikatlar ve alümina silikatlarıdır. Bu tip seramiklerin (çömlek, porselen, çimento, karolar, tuğlalar, yalıtkanlar ve refrakterler) daha özel uygulama alanları için iyi ısıl ve elektriksel dayanım (yalıtkanlar için), süper korozyon ve yüksek sıcaklık dayanımları (refrakterler için) gerekmektedir. Son yıllarda, bunların mekaniksel ve kimyasal özellikleri daha iyi anlaşılmış ve bu da malzemelerin yüksek sertlik, mukavemet, kimyasal kararlılık ve korozyona dayanım açılarından gelişmesine yansımıştır. Bunların, uygulama alanları araştırmaya açıktır. Ayrıca, seramik malzemelerin üretiminde yeni alanlar gün geçtikçe ortaya çıkmaktadır. Bu alanlar içersinde en önemlisi yüksek performans gerektiren mühendislik uygulamalarında kullanılan ileri teknoloji seramikleridir.

1. 3. İleri Teknoloji Seramikleri ve Sınıflandırılmaları

İleri teknoloji seramikleri diğer malzemelere oranla oldukça yeni bir sınıfa girerler. Uygulama alanları içerisinde üstün özellikleri sayesinde geniş bir yer kaplarlar. Fonksiyonları, özellikleri, uygulama alanları açısından ileri teknoloji seramikleri olarak Çizelge 1.1’ deki gibi sınıflandırılabilirler.

Çizelge 1.1 İleri teknoloji seramiklerinin sınıflandırılması [1]

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

Bu seramik malzemelerden, mekanik ve ısısal özellikleri açısından kullanım alanı bulanları yapısal seramikler; biyolojik, nükleer, optik ve elektro

manyetik özelliklerinden dolayı seçilenleri ise fonksiyonel seramikler olarak adlandırılmaktadır.

1. 4. Yapısal İleri Teknoloji Seramikleri

Günümüzde oldukça geniş bir alanda, yani ev aletlerinden otomobillere, düşük sıcaklıkta kullanılan aletlerden yüksek sıcaklıktakilere kadar bir çok makine teçhizatının içersinde ileri teknoloji seramikleri bulunabilir. Özellikle mekanik fonksiyonlar göz önünde bulundurulursa aranan özellikler; yüksek mukavemet, aşınmaya dayanım ve korozyona dayanım olmaktadır. Alüminyum oksit, zirkonyum oksit, silisyum nitür, silisyum karbür bazlı malzemeler, ileri teknoloji seramiklerinin en önemli örnekleridir. Genellikle bu malzemeler, saf hallerinde kullanılmazlar, ama, alaşımlar halinde, katı eriyikler halinde ve bileşikler halinde kullanılırlar. Bu konudaki diğer örnekler ise ileri teknoloji seramikleri sınıfına giren; korderit, müllit, alüminyum titanat ve fiber, partikül, levha takviye edilmiş kompozit seramikleridir.

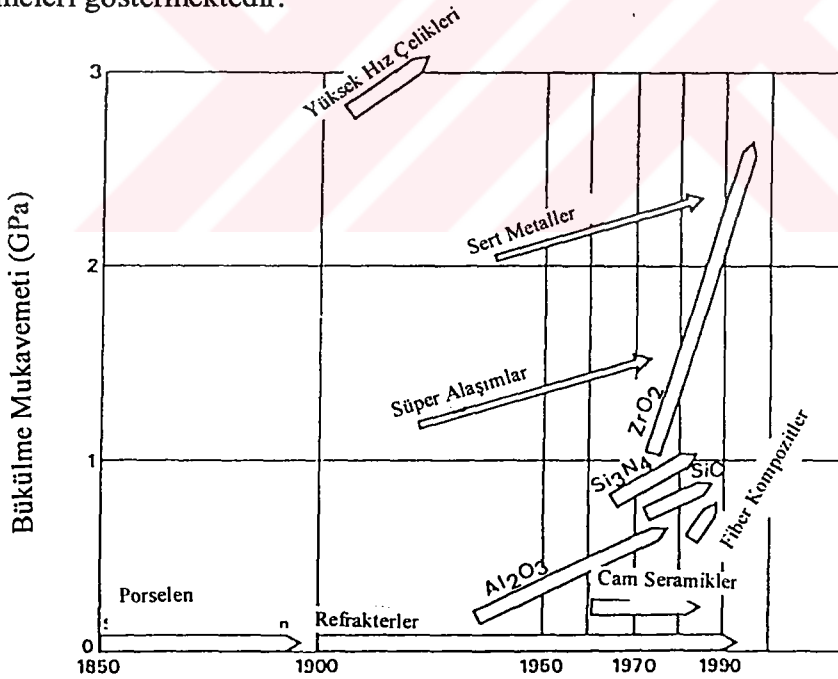
Son yıllarda, metal ve metal dışı üretiminde, metal süreçlerde, kimya mühendisliğinde, taşınımında ve güç üretiminde yüksek sıcaklık teknolojisi önemli bir yer almaya başlamıştır. İleri teknoloji seramikleri de, yüksek sıcaklıkta göstermiş oldukları yüksek mekanik ve kimyasal özelliklerinden dolayı, son yılların aranan yüksek performanslı malzemeleri içerisine girmişlerdir.

İleri teknoloji seramiklerinin üretilmesinde kullanılan hammaddeler tamamen kimyasal yollarla sentezlenmiş malzemelerdir. Geleneksel seramiklerde olduğu gibi doğal hammaddeler değildirler. Yani birçok kimyasal element veya bileşiği seçebilmenin sonucunda, büyük miktarlardaki kombinasyonlar ve kompozisyonlar doğmuştur. Bu ise araştırmacılara, atomik ve mikro yapı boyutundan başlayarak özel alaşımlar ve bileşikler hazırlamada geniş alanlar yaratmıştır.

İleri teknoloji seramikleri, geleneksel seramikler ve birçok metalle karşılaştırıldığında oldukça önemli bir yere sahiptir ama ne yazık ki maliyetleri çok yüksektir.

1. 4. 1. Yapısal İleri Teknoloji Seramiklerinin Özellikleri

Son yıllarda, yüksek mukavemete ve tokluğa sahip ileri teknoloji seramiklerini geliştirme konusunda müthiş bir atılım vardır. Günümüzde, bu gelişmelerde bir limit yok gibi gözükse de, malzemelerin teorik bağ mukavemeti ve çok kristalli doğasının en yüksek seviyede olmasının sonucu, buna bir sınır getirmektedir. Yapısal ileri teknoloji seramiklerinin mukavemetleri 10 ile 40 GPa arasındadır. Bu değerlerle neredeyse bütün metallerinkinden çok fazla miktarda yüksektir. Şekil 1.1 malzemelerin son yıllarda mukavemet açısından kaydettikleri gelişmeleri göstermektedir.

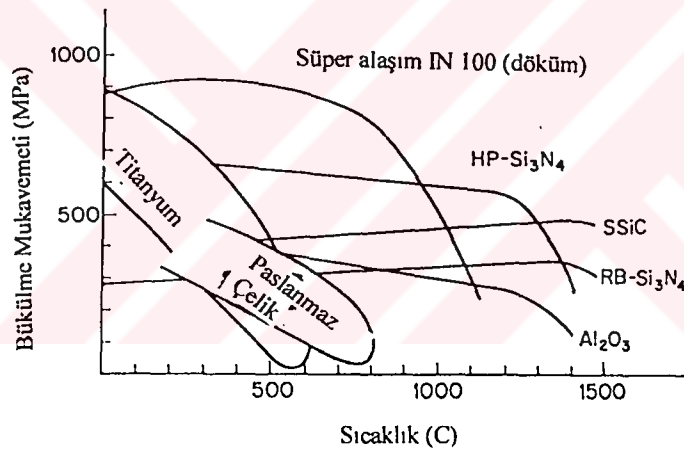


Şekil 1.1 Malzemelerin son yıllarda mukavemet açısından kaydettikleri gelişmeler [2]

İleri teknoloji seramikleri yüksek mekaniksel mukavemetlerinin yanında, kuvvetli iyonik ve kovalent bağlarından dolayı yüksek ergime noktalarına da

sahiptirler. Bunun sonucunda bunların sertlikleri ve aşınma dirençleri de oldukça yüksektir. Bunların yüksek sıcaklıklardaki özellikle basma mukavemetleri çok yüksektir. Korozyona ve oksitlenmeye karşı yüksek dayanım da malzeme açısından önemlidir.

İleri teknoloji seramiklerinin özgül ağırlıklarının metallerinkine oranla çok düşük olması önemli bir ayırım sağlamıştır. Bu özelliğin yüksek mukavemetle birlikte doğurduğu sonuç olan, çok yüksek mukavemet/ağırlık oranı, malzemenin makinelerin hızla hareket eden parçalarında kullanılmalarını sağlamıştır. En ilgi çeken, malzemelerin göstermiş oldukları yüksek sıcaklıklardaki mekaniksel özellikleridir. Kabul edilmelidir ki hiçbir metal 1100 °C' nin üzerinde mekanik yük altında herhangi bir zaman periyodunda soğutma sistemi olmaksızın kullanılamaz. Şekil 1.2' de de gösterildiği gibi ileri teknoloji seramikleri yüksek sıcaklıklarda kullanılmak için tek alternatif malzemelerdir.



Şekil 1.2 Bazı malzemelerin yüksek sıcaklıklardaki mekaniksel özellikleri [2]

Ne yazık ki, bu seramik malzemelerin en önemli karakteristiği kırılgan bir yapıya sahip olmalarıdır. Seramikler herhangi bir plastik deformasyon göstermeksizin ani olarak kırılırlar. Metallerde karşılaşılan plastiklik özelliğini göstermezler. Bu özellikleri, seramik malzemelerin metallerle karşılaştırıldığında daha karmaşık kristal yapılara sahip olmalarından ve atomlar arası iyonik ve kovalent bağlarının çok kuvvetli olmasından ileri gelir. Kullanılan uygulama alanları açısından düşük tokluk değerleri problem olur. Belirli miktarlarda

deformasyon gösteren bazı malzemelerin ilavesiyle seramik malzeme modifiye edilerek bu işin üstesinden gelinebilir.

Yapısal seramiklerin kullanım alanları iki ana grupta incelenebilir (Çizelge 1.2). Bu çizelge uygulama alanı açısından, aşınma direnci, korozyon direnci gibi basit özelliklere sahip bileşenlerin, düşük veya orta dereceli sıcaklık aralıklarında, sadece mekanik özelliklerinin arandığı yerleri içerir. Uygulama alanları oldukça geniş olmasına rağmen, daha kompleks yapıdaki seramiklerin çoğu son 30 yıl içerisinde geliştirilmişlerdir. Örneğin, seramik kesici uçların kullanımı 1972 yılından beri üç kat artmıştır. Gelecekteki beş yıl içerisinde de kullanımlarının üç kat daha artacağına inanılmaktadır [2]. Aşınmaya dirençli parçalarda ise, seramiklerin önümüzdeki beş yılda kullanımlarının iki kat artacağı sanılmaktadır. Çok daha yakın bir örnek ise, Avrupa’ da son çevresel gelişmelerden etkilenilip otomotiv endüstrisi uygulamalarında ileri teknoloji seramiklerinden katalizör parçacıklarının kullanımlarıdır. Son örnekte de görüldüğü üzere, ileri teknoloji seramiklerine yönelmenin en önemli sebeplerinden birisi de yüksek sıcaklıklarda gösterdikleri performansa karşı artan ilgidir.

Çizelge 1.2. Yapısal seramiklerin kullanım alanları [2]

Şu Andaki Kullanım Alanları	Potansiyel Kullanım Alanları
Brülörlerde, döküm kalıplarında, kesici uçlarda, çekme kalıplarında, filtrelerde, ısıtıcılarda, laboratuvar malzemelerinde, nozüllerde, membranlarda, koruma tüplerinde, pompa parçalarında, bilyelerde, tekstil makinelerinin parçalarında, aşınma dayanıklı parçalarda, ısısal yalıtkanlarda.	<i>Motor parçaları</i> ; silindir bloklarında, manifoldlarda, valflerde, sızdırmazlık gerektiren parçalarda, pistonlarda, millerde, bilyelerde. <i>Gaz türbin parçaları</i> ; bilyelerde, pervanelerde, ısı değiştiricilerde, rotor ve şaftta, yuvalarda, statorlarda.

Çizelge 1.2' deki ikinci listedeki uygulama alanları potansiyel olanları içerir. İleri teknoloji seramikleri için en önemli potansiyel uygulama alanları, araba motoru parçalarında, gaz türbinlerinde ve enerji çevirim sistemlerinde kullanılmalarıdır.

Bu uygulamalarda, seramik parçaların makinenin önemli bir parçası olduğu gerçeği unutulmamalıdır. Bu parçaların zarar görmesi durumunda, bütün sistemdeki fonksiyon yitirilecek ve makine çok ciddi bir şekilde hasar görecektir. Böylece, seramik parçanın güvenilirliği tüm sistemin güvenilirliği halini aldığı için, özelliklerin güvenilirliği ve kendini yenileyebilirliği en önemli etken olarak göz önüne alınacaktır.

1. 4. 2 Yüksek Sıcaklıkta Kullanılan Yapısal İleri Teknoloji Seramiklerinin Karşılaştırılmaları

İleri teknoloji malzemelerinde, yüksek gerilmelerde düşük gerinimleri sağlayabilmek için, malzemenin yüksek elastik modülüne sahip olması gerekir. Özel modül ise, bir malzemenin elastik modülünün, malzemenin özgül ağırlığına bölünmesiyle bulunan sonuçtur. Yani, birim ağırlık başına düşen ulaşılabilir mukavemettir. Elastik modülün en yüksek değeri ancak yüksek dayanıklılıktaki atomlar arası bağlarla sağlanabilir. Eğer malzemenin ağırlığını veya yoğunluğunu düşük tutmak istersek, düşük atom ağırlığına ve koordinasyon numaralarına sahip elementlerle çalışmalıyız. İleri teknoloji malzemeleri için diğer gerekli özellikler, kimyasal kararlılık, düşük elektriksel iletkenlik, yüksek oksidasyon ve sürünme dirençleridir. Bu kriterleri sağlayıp, ileri teknoloji seramikleri bünyesine girebilecek elementler periyodik cetvelde III, IV ve V gruplarda yer alır. Bu gruplar borürleri, karbürleri, nitrürleri, metal oksitlerden silisyumu, alüminyumu, berilyumu, ayrıca geçiş elementlerinden titanyum ve zirkonyumu içerir. Çizelge 1.3' de yumuşak çelikten camsı SiO_2 ' ya kadar belirli aralıklardaki malzemelerin tipik özellikleri verilmiştir.

İleri teknoloji seramikleri, yüksek mukavemetlerine ve yüksek ergime/bozunum sıcaklıklarına sahip olmalarına karşın, metallere karşılaştırıldıklarında dezavantajları, göstermiş oldukları düşük ısıl şok

dirençleridir. Ayrıca, ısısal iletimleri (K) oldukça düşüktür. Böylece, hızlı sıcaklık değişimlerinde ısısal gradyanlar oluşturup, değişik genleşme ve büzülme sebebiyet verirler. Eğer, bu şekilde oluşan iç gerilmeler, kritik kırılma gerilmesini (σ_F/E) geçmeyi başarsa (σ_F malzemenin kırılma gerilimidir) sonuç malzemenin kopması olur. Sonuçta, ileri teknoloji seramikleri yüksek sıcaklıkta veya ani sıcaklık değişimlerinin olduğu uygulama alanlarında kullanacaklarsa, düşük ısısal genleşme katsayısına (α) ve yüksek ısısal ilettime sahip bir seramik malzemeyi seçmek daha avantajlı olacaktır. Çizelge 1.3' de değişik malzemelere ait K/α oranları verilmiştir. Bu değerler tam olarak seramik malzemenin ısısal şok direncine eşit olmasa da (kritik kırılmaya ait herhangi bir terim içermediğinden ve seramik malzemenin tane boyutunun ve mikroyapısının kırılma gerilmesini etkilemesine rağmen bununla bağlantılı bir terimin de olmamasından dolayı), malzemeleri ayırmada oldukça yararlı bir şekilde yol gösterir.

Listedeki malzemeler içersinde, Al_2O_3 ve MgO yüksek ısısal genleşme katsayılarına sahip oldukları için düşük ısısal şok dirençlerine sahiptirler. AlN ise suyla hidrolize olur, BeO zehirlidir, BN üretimi zordur, grafitin ise oksitlenme direnci oldukça düşüktür. Böylece silisyum bazlı seramikler, yani Si_3N_4 ve SiC seramikleri yüksek sıcaklık uygulamaları için en uygun malzemeler durumuna gelmektedirler. Ne yazık ki, metallere karşılaştığımızda seramiklerin kırılma direnci çok yüksektir ve buna ek olarak, seramiklerin kırılması katastrofik tip denilen herhangi bir uyarı olmaksızın gerçekleşen kırılma tipine girer. Seramiklerin bu özelliğe sahip olmalarının sebebi, karmaşık kristal yapıları ve atomlar arası bağların kuvvetli kovalent bağlara kadar uzanıyor olmasıdır. Bundan dolayı, kırılma yüzeyinde çatlak ilerlemesini önleyecek plastik deformasyon hiç gerçekleşmemektedir. Bu tokluk problemini aşmak için son yıllarda seramiklerin mikroyapılarını değiştirerek bazı enerji absorplayan mekanizmalar geliştirilmiştir. Bunların en önemlileri, ikinci bir fazın oluşturulması [3] dönüşüm tokluğu [4] ve matriksin fiber veya visker takviyesiyle güçlendirilmesidir [5]. Ayrıca, yüksek tokluk, seramik tanelerinin, önceden seçilmiş, uygun ısısal genleşmeye sahip camsı matriks fazı içerisine ilavesiyle de elde edilir [6].

Çizelge 1.3. Bazı ileri teknoloji seramiklerinin özellikleri [7]

Malzeme	Ergime Veya Bozunum Sıcaklığı (°C)	Özel Modülü (GPa)	Isısal Genleşme Katsayısı ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) (20-1000°C)	Isısal İletkenlik $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Belirtilen sıcaklıkta)	K/ α Oranı ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{ } ^\circ\text{C}$)	Kırılma Tokluğu* ($\text{MPam}^{1/2}$)
Al_2O_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)	1,0	2,2
ZrO_2	2700	212	10,0	2,0(700)	0,2	8-9(TZP) 2,8(kübik)
BN	2700	48	0,8 ^a , 7,5 ^b	12,1 ^a , 26,8 ^b (1000)	3-15	
AlN	2450(b)	103	4,9	20,0(800)	4,1	3,0
Si_3N_4	1850(b)	117	3,0	36,0(1000)	12,0	5,3(S) 4,1-6(HIP)
$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	1700(b)	109	4,3	4,3(1320)	1,0	
SiC	2830(b)	172	4,3	70,0(400)	16,3	4,8(S) 4,8-6(HIP)
Grafit	3500	39	1,0 ^a , 27,0 ^b	600(1000)	22-600	0,5-1,8
Kristal Silika	1710	31	0,5	1,3(20)	2,6	0,7
Çelik	1500	38	11,0	40(20)	3,6	25-45

^a c-yönüne dik

b

bozunum sıcaklığı

^b c-yönüne paralel

S

sinterlenmiş

HIP

sıcak izostatik preslenmiş

1. 5. Silisyum Nitrür Seramikleri

1. 5. 1. α ve β Silisyum Nitrürün Kristal Yapıları

Vassilou ve Wilde [8] yapmış oldukları çalışmalar sonucunda 1952 yılındaki Leslie ve çalışma grubunun [9] silisyum içeren çeliklerden ortaya çıkardıkları ortorombik tip I yapıdaki silisyum nitrürün X-ışınları difraksiyonu paterninden farklı, hegzagonal tip II yapısındaki silisyum nitrürün iki farklı formunun varlığını göstermişlerdir. 1958 yılında Türkdoğan ve çalışma grubu [10], silisyumun nitrürleşmesi sırasındaki zaman ve sıcaklık değişimlerini incelerken, 1600 °C'nin üzerinde uzun süreli nitrürleme sonucunda silisyum nitrürün X-ışınları difraksiyonu paternindeki bazı piklerin diğer piklerin şiddetlerine oranla kaybolduğunu belirtmişlerdir. Böylece silisyum nitrür kalıntıları β olarak belirtilmiş ve çözünen düşük sıcaklık formu ise α olarak adlandırılmışlardır. Her iki polimorf da aynı kimyasal kompozisyona (Si_3N_4) ve aynı yoğunluk değerlerine ($3,19 \pm 0,01 \text{ gr/cm}^3$) sahiptirler. Popper ve Ruddlesden [11] ise daha önce gözlemlenen iki polimorfun ortorombik ve rombohedral yapıda olduklarını iddia etmişlerdir.

Bunlar gibi, önceki X-ışınları difraksiyonu paternleri üzerindeki yanlış açıklamaları izleyen Hardie ve Jack [12], 1957'de Türkdoğan ve çalışma grubunun örneklerini kullanarak her iki polimorfunda hegzagonal yapıda olduğunu ve ikisi arasındaki farkın ise α 'nın kristal yapısının c yönünde β 'ninkine oranla yaklaşık iki kat daha uzun olmasından kaynaklandığını göstermişlerdir.

Çizelge 1.4. Silisyum nitrürün farklı iki yapı modifikasyonu. [13]

Silisyum Nitrür	Birim Hücre İçerikleri	a (Å)	c (Å)	c/a	Hesaplanmış Yoğunluk (gr/cm ³)
α	Si ₁₂ O ₁₆	7,748	5,617	0,7250	3,184
β	Si ₆ N ₈	7,608	2,9107	0,3826	3,187

Yukarıdaki çizelgeden de görüldüğü gibi silisyum nitrür α ve β olarak iki farklı hekzagonal yapı modifikasyonunda bulunur. Bunlardan α -Si₃N₄'ün dizilimi hekzagonalde c-yönünde β -Si₃N₄ dizilimine oranla yaklaşık iki kat daha geniştir [12]. Yapılar silisyum ve azot atomlarını içeren tabakaların sırasıyla α ve β -Si₃N₄ modifikasyonları için ABCDABCD.... ve ABAB.... dizilimleriyle oluşur. α ve β yapılarında AB tabakaları aynı olmakla beraber, α fazındaki CD tabakasının varlığı, bu tabakanın AB tabakası üzerinde c-kayma düzleminde hareketiyle ilgilidir. Bu ayrıca, silisyum-azot arası bağ uzunluklarının β modifikasyonunda α modifikasyonuna oranla daha eşyapıda olmalarının sebebini ortaya koyar.

1. 5. 2. Sinterleme Metodları

Silisyum nitrür seramiklerini yoğunlaştırmak için değişik sinterleme yöntemleri kullanılabilir. Bu yöntemlerin özeti aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 1.5. Si₃N₄ seramiklerinin sinterleme yöntemleri ve karşılaştırmaları [13]

	Reaksiyon Bağlamalı (RBSN)	Sıcak Presleme (HPSN)	Sinterleme (SSN)	Sıcak İzostatik Presleme (HIPSIN)
Başlangıç Malzemesi	Si-tozu	Si ₃ N ₄ -tozu+katkılar	Si ₃ N ₄ -tozu+katkılar	Si ₃ N ₄ -tozu+katkılar
Üretim Basamakları	Kalıplama Nitrürleme≤1420 °C 72 saatten fazla	Sıcak presleme ≥1700 °C ≥0,5 saat ~30 MPa	Sinterleme ≥1750 °C ≥1 saat P _{N2} ≥0,1 MPa GPS tekniğiyle, P _{N2} ≥30 MPa	HİPleme ≥1750 °C ≥0,5 saat P _{A1} ≥100 MPa
Son Ürün	Sinterlendiği gibi	Son şekil için işlenmesi gerek	Sinterlendiği gibi	Preslendiği gibi
Çekme (%)	0	~10	~15	~10
Sinterleme Sonrası İşleme	Yok	İhtiyaç var	Az miktarda	Az miktarda
Porosite Miktarı (%)	≥20	~0	<3	~0
Kırılma Mukavemeti (MPa)	~300 (Oda sic.-1400 °C)	≥700 (Oda sic.-1000 °C)	≥700 (Oda sic.-1000 °C)	≥700 (Oda sic.-1000 °C)

Reaksiyon bağlamalı silisyum nitrür genelde, izostatik preslenmiş, enjeksiyon kalıplanmış veya alçı dökümle şekillendirilmiş yaş peletlerin 1200-1450 °C arasında azot gazı atmosferinde üretilmesidir. Bu metodun etkileyici avantajı, nitrürleme işleminde malzemenin az çekmesi, karmaşık şekillerin kabul edilebilir ölçülerde herhangi bir pahalı işleme tekniğine gerek kalmadan üretilebilmeleridir. Ancak bu tekniğin dezavantajı, yüksek poroziteli (%20-30 oranında) son ürünün, teorik mukavemeti düşürmesidir. Ancak bu mukavemet değeri 1200 °C' ye kadar malzemece korunur. Çünkü malzemedeki göz ardı edilebilir ölçüde camsı tane sınırları fazı vardır. Reaksiyon bağlamalı silisyum

nitür bundan dolayı 1600 °C' ye kadar iyi özelliklere, özellikle de oksidasyona karşı yüksek dirence, sahiptir.

Daha yüksek mukavemetlere ve geliştirilmiş yoğunluklara ulaşabilmek için, sıcak preslenmiş silisyum nitür daha ileri düzeyde bir üretim yöntemidir. Bu yöntemde, yoğunlaşmaya yardımcı olacak bir oksit içeren silisyum nitür tozları, grafit kalıbın içerisinde 15-40 MPa' a kadar preslenmekte ve aynı zamanda indüksiyon fırınında 1600-1800 °C' ye kadar ısıtılmaktadırlar. Sıcak preslenmiş Si_3N_4 hemen hemen tam yoğundur ve yüksek mukavemete sahiptir, ama, üretim bazı basit geometrik şekillerin üretimiyle sınırlıdır. Ayrıca, yoğunlaşması için katılan metal oksit katkı maddelerinden dolayı, cam yumuşama sıcaklığına geldiğinde mekanik ve kimyasal özelliklerini yitirmektedir.

Sıcak izostatik presleme metodu ise yakın tarihlerde silisyum nitür için geliştirilmiştir. Bu teknikte, öncelikle malzeme geleneksel tekniklerle (izostatik presleme, enjeksiyon kalıplama) şekillendirilir, daha sonra metal veya cam kapsül içersine alınarak paketlenir. Basınç aygıtının içersine bırakılır. Burada genelde kimyasal olarak tepkimeye girmeyen gaz, özelliklede argon gazı, basıncı arttırıcı olarak kullanılır. Tipik olarak 200MPa basınçta ve 2000 °C sıcaklıkta sinterleme gerçekleşir. Karmaşık şekilli parçacıklar sıcak izostatik preslemeyle üretilebilirler, çünkü, bu teknikte çok az katkı maddesi kullanılır veya hiç kullanılmaz.

Sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme teknikleri pahalı olduğu için, silisyum nitür bazlı seramiklerin büyük çapta üretimi için en ilgi çeken metod basınçsız sinterleme yöntemidir. Bu teknikte, toz karışımlarına sıkıştırma yoluyla istenen şekil verilir. Tipik sinterleme sıcaklıkları azot atmosferinde 1600-1800 °C arasındadır. Ancak bu teknikle malzemeyi tam yoğunluğuna ulaştırmak için büyük miktarda katkı maddesine ihtiyaç duyulur, çünkü Si_3N_4 ' ün ısıl ayrışmasından dolayı yüksek sinterleme sıcaklıklarına çıkılamaz.

Silisyum nitürün ayrışması probleminin üstesinden yüksek azot basınçlarında ısıtma ile gelinebilir. Buna örnek olarak basınçlı gazla sinterleme (GPS) metodunu verebiliriz. Bu yolla, daha yüksek sıcaklıklarda, katkı maddesi miktarını azaltarak yüksek yoğunluklara ulaşmak mümkündür.

1. 6. Silisyum Nitrür Seramiklerinin Sinterlenmesi Çalışmaları

1970'li yıllarda uzun deneyler sonucunda, α -Si₃N₄ fazının oksijen ile kararlı kılınabileceği öne sürülmüştür (Bkz. Wild ve arkadaşlarının 1972 yılındaki çalışmaları [14]). Fakat, α -Si₃N₄ tanelerinin yüzeyinde her zaman silika tabakası olmasına rağmen, bu fazın yapısal kararlılık için oksijen içermesine gerek olmadığı günümüzde geçerli görüştür. Şu anda kesin sonuçlara ulaşamamasına rağmen, bu fazlar hakkındaki geçerli teoriler Çizelge 1.6' da verilmiştir.

Çizelge 1.6. α -Si₃N₄ ve β -Si₃N₄ fazları hakkındaki geçerli teoriler [15].

Teori Numarası	α	β
1	Düşük sıcaklık fazı	Yüksek sıcaklık fazı
2	Tüm sıcaklıklarda kararsız	Tüm sıcaklıklarda kararlı
3	Yüksek oksijen basıncı	Düşük oksijen basıncı
4	Düşük sıcaklık ve yüksek oksijen basınçlı bölgelerde kararlı	Tüm sıcaklıklarda kararlı

İlk teori yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen α 'dan β 'ya dönüşüm sıcaklığı üzerine kuruludur. Tersinir reaksiyon gözlemlenmemiştir. İkinci teori β 'dan α 'ya dönüşümün imkansızlığı gerçeği üzerine kurulmuştur. Bu iki teori hemen hemen bütün araştırmacılar tarafından kabul görmüştür. Üçüncü teoriye göre, α ve β 'nın kararlılıkları sıcaklığa oranla oksijen basıncından daha çok etkilenir ve α silisyum oksinitrür olarak kabul edilir. Dördüncü teori ise termodinamik deneyler üzerine kurulmuştur ve iki ile üçüncü teorilerin arasında yer alır [16].

Silisyum nitrür çok düşük difüzyon hızına sahip, ergime noktası olmayan, kovalent bağlı bir malzemedir. Pauling [17] 1960 yılında silisyum ve azot atomları arasındaki kuvvetli kovalent bağlarının varlığının, kendinden difüzyonun çok küçük olmasına neden olduğunu göstermiştir. Kendinden difüzyonun düşük olması demek, silisyum ve azot atomlarının silisyum nitrür yapısı içersine difüzyonunun çok yavaş gerçekleştiğidir. Sıcaklık atomlar arası difüzyona izin verecek derecelere ulaştığında, silisyum nitrür azotun buharlaşmasıyla birlikte bozunuma uğramaya başlamıştır. 1983 yılında Popper [18] silisyum nitrür için katı faz sinterlemesinin zor olduğunu, fakat, aşağıdaki metodlardan bir veya birkaçının kombinasyonu ile bunun aşılabileceğini göstermiştir.

- a. Sinterlemede itici güç sağlamak için yüksek yüzey enerjisine sahip çok ince tozlar kullanmak,
- b. Çok yüksek sıcaklıklara çıkmak,
- c. Yüksek basınç uygulamak.

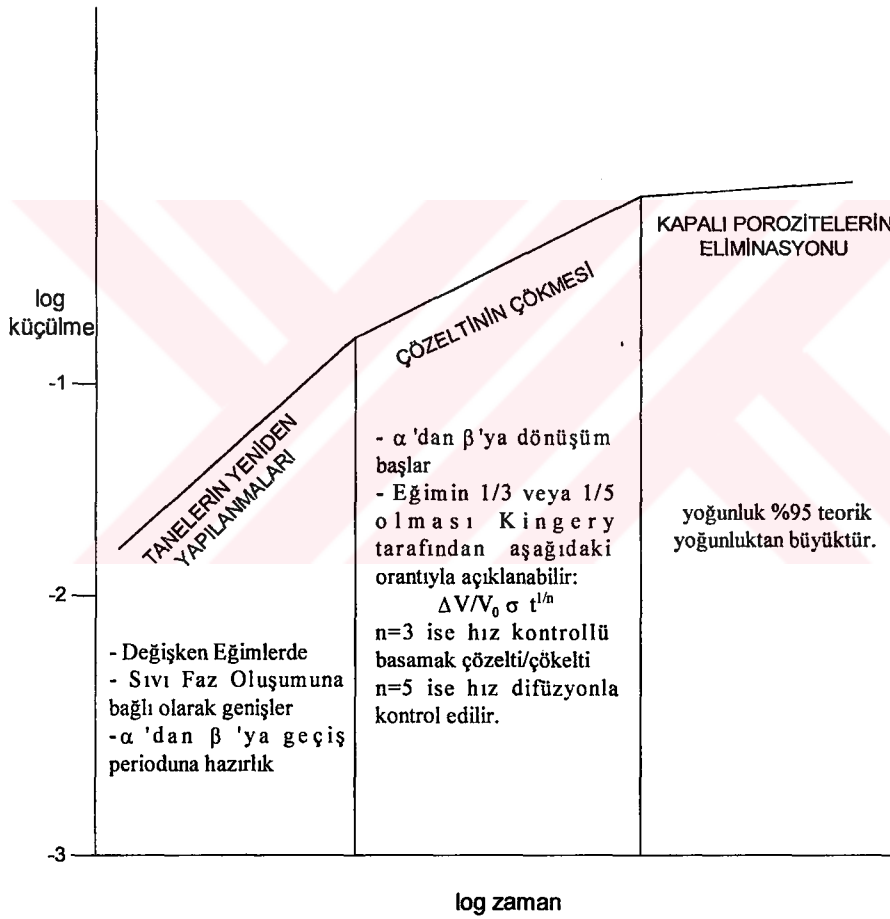
Ancak, deneyimler göstermiştir ki, a, b ve c beraber kullanılsalar dahi dayanıklı ürünler meydana gelmez. Yoğun ve kuvvetli silisyum nitrür üretmenin en iyi yolu sıvı faz sinterlemesi içeren üretim yöntemidir.

1. 6. 1. Sıvı Faz Sinterlemesi

Sıvı faz sinterlemesinin altında yatan genel düşünce, yüzey silikasının ve akışkanlaştırıcı katkıların (özellikle metal oksitlerin) kullanımıyla sinterleme sıcaklığında kütle taşınımına ve Si_3N_4 'ün yoğunlaşmasına izin veren oksinitrür sıvısının ilk olarak oluşturulmasıdır.

Kingery [19] 1959 yılında sıvı faz sinterlemesinin üç aşama içerdüğünü öne sürmüştür.

- Parçacıkların yeniden yapılanmaları: Sıvı fazın oluşumundan hemen sonra her bir katı parçacığın kılcal kuvvetlerin etkisi altında hareketleriyle meydana gelir.
- Çözeltinin çökmesi: Sıvı ortamın atomik taşınım veya difüzyon ile belirli bölgelerde yeniden çökmesini içerir. α 'dan β 'ya dönüşüm bu kademe süresince meydana gelir.
- Tane büyümesi: Bu kademe birleşme veya kapalı porların giderilmesi olarak açıklanır.



Şekil 1.3 Kingery'e göre sıvı faz sinterlemesinin üç kademesi [19].

Sıvı fazdan difüzyonun hızı kompozisyonuna ve sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklık ayrıca silisyum nitrürün sıvı içerisinde çözünmesini, sıvının viskozitesini,

ıslatma miktarını da etkiler. Viskozitenin azalması ve düşük ıslatma açıları sıvının katı taneler arasında ilerlemesini, yayınımını hızlandırır. Böylece çözünme ve tanelerin yeniden düzenlenmesi desteklenmiş olur. 1980 yılında Hampshire [20], Kingery'nin modelinin silisyum nitrür bazlı seramiklerin yoğunlaştırılmasına başarıyla uygulanabileceğini göstermiştir. Sıvı faz sinterlemede kullanılan bir çok katkı maddesi (örneğin MgO, Y₂O₃, Ln₂O₃) Si₃N₄ taneleri arasında çözünmemekte, ancak sinterleme sonrasında tane sınırlarında kristalin veya camı faza olarak kalmaktadır. Fakat, Al₂O₃ ve BeO gibi bazı katkı maddeleri sinterleme esnasında silisyum nitrür içerisinde çözünmektedir. Sinterleme davranışındaki bu değişiklik sinterlenmiş malzemelerin mekaniksel ve termal özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir.

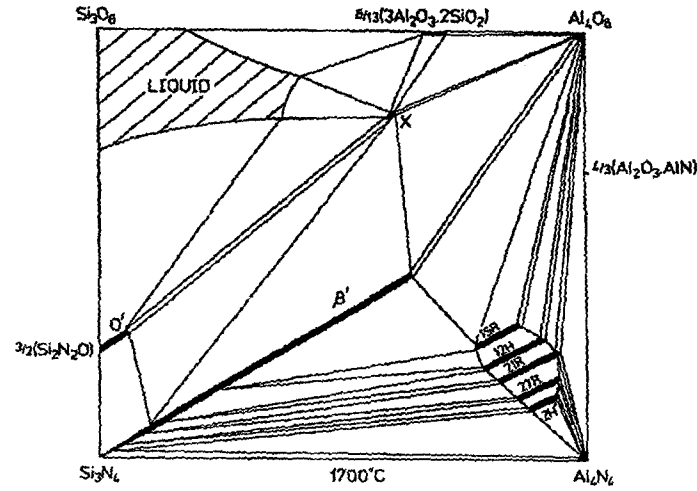
1. 7. SiAlON

Sıcak isostatik preslenmiş ürünlerde katkı maddesi miktarı oldukça az olmaktadır, ancak diğer yandan bunun maliyeti geniş kapsamlı uygulamalarda ekonomik olmaktan çıkmaktadır. Diğer bir alternatif yaklaşım ise seramik alaşımlama prensibinden yararlanarak, "sialon" üretimidir. Japonya'da ve Newcastle Üniversitesi'nde birbirinden ayrı yapılan çalışmalarla, bu malzeme keşfedilmiş ve içerdiği elementler olan Si-Al-O-N' den esinlenilerek bu isim verilmiştir.

1. 7. 1. Si-Al-O-N Yapıları

Sialon sistemleri mineral silikatların (SiO₄) tetrahedra yapılarının bir türevidir olan (Si, Al)(O, N) tetrahedralarının birbiri üzerine inşasıyla kurulmuşlardır.

Şekil 1.4' de gösterildiği üzere 1700 °C' deki Si-Al-O-N faz diyagramında eşdeğer miktar olarak alüminyum içeriği x-düzleminde (silisyumla dengede olarak) ve oksijen içeriği de y-düzleminde (azotla dengede) belirtilerek çizilmiştir.



Şekil 1.4. 1700 °C' deki Si-Al-O-N faz diyagramı [21].

Şekil 1. 4.'de de gösterildiği üzere 1700 °C' deki bu fazlardan, β -sialonun oluşumu, β - Si_3N_4 'deki silisyumun alüminyum atomuyla yer değiştirmesine bağlı olarak azotun da oksijen atomuyla yer değiştirmesiyle gerçekleşir. Bu işlem atomlar arası bağlarda kovalent ve iyonik bağların oranlarında değişikliklere yol açtığından dolayı malzemenin özelliklerinde değişikliklere izin verebilmektedir. Bu malzeme başarılı bir şekilde yaygın olarak kesici uçlarda kullanılmaktadır. Kaynak ve ekstrüzyon, ergimiş metali taşımak için pota, yatak malzemesi olarak ve aşındırıcı olarak kullanılması da diğer uygulamalarıdır.

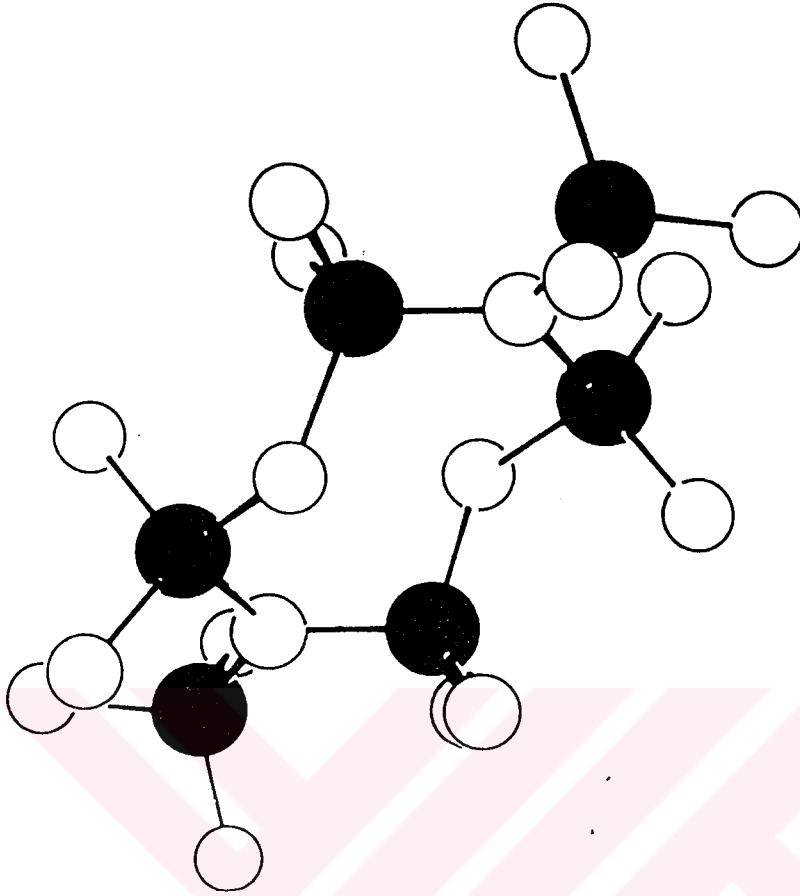
α -sialonlar ise α - Si_3N_4 'den silisyum atomunun ayrılıp yerine alüminyum atomunun yerleşmesi sonucunda oluşan yük dengesizliğinden dolayı ara yer bölgelerine katkı metal katyonlarının yerleşmesiyle türetilmişlerdir. Bunların da teknik uygulamaları en az β -sialonlarınkine kadar iyidir. Silisyum oksit nitrürden, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, Si ve N' in ayrılıp Al ve O ile yer değiştirmesi oldukça sınırlıdır ama bu işlemin sonucunda basınçsız sinterlemeyle yoğunlaştırılan ürün olan O-sialon seramikleri (Genel formülü: $\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{1+x}\text{N}_{2-x}$ 'dir ve $0 < x < 0,2$ ' dir) oksitleyici atmosferlerde oldukça kullanışlıdır.

Si-Al-O-N sisteminde AlN köşesine yakın altı önemli faz daha vardır. Bunların yapıları, birbirlerine çok benzemekle beraber, AlN bileşiklerinde sıkça görülen Wurtzite tipindeki yapıdır (Thompson ve arkadaşları [22]). Ramsdell sembollerleriyle anılan bu altı faz sırasıyla; 8H, 15R, 12H, 21R, 27R ve 2H' dir. Politip fazlar serisi olarak belirtilen bu fazlardan her biri belirli bir katı çözelti aralığı gösterir ve sistemde aynı çizgi üzerinde sabit metal/metal-dışı oranıyla, yani $(\text{Si}, \text{Al})_m(\text{O}, \text{N})_{m+1}$ tipinde ($4 < m < 9$) yer alır.

Sialon X-fazı "yüksek" ve "düşük" modifikasyonları olarak bulunur. Her biri triklinik birim hücrelerine sahiptirler ve kompozisyonları $\text{Si}_3\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ ' a yakındır. Buna ek olarak, kristal yapıları müllitinkine benzerdir [22].

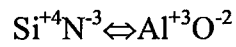
1. 7. 2. β -Sialon

Şekil 1.5' de de gösterildiği gibi, SiN_4 tetrahedraları üç boyutlu ağısı yapıyla birleşirler. Köşelerin paylaşımıyla oluşmuş bu yapı aynen dünyanın litosfer tabakasını oluşturan çeşitli silikat minerallerinin, SiO_4 birim hücrelerinin oluşturdukları zincirler, ikili sarmallar, ringler, tabakalar ve ağısı yapılar şeklinde birleşmelerine benzerdir. Buna ek olarak, β - Si_3N_4 ' deki atomik düzen, berilyum silikatlar (Be_2SiO_4) ve çinko silikatlar (Zn_2SiO_4)' ın dizilimlerinin aynısıdır ve aynı basit kristal kimyası prensipleri uygulanır. Ayrıca, silikat yapıları içerisinde alüminyum özel bir rol oynar. Çünkü, AlO_4 tetrahedronu hemen hemen SiO_4 tetrahedronu ile aynı boyutlardadır. Bu özelliğinden dolayı AlO_4 tetrahedronu SiO_4 ' le zincir yapılarında, ağısı yapılarda, halkalarda yer değiştirebilir. Bundan dolayı β - Si_3N_4 ' de silisyum atomu ile alüminyum atomu, silisyum miktarının üçte ikisine kadar yapıda herhangi bir değişiklik olmaksızın sürpriz olmayacak bir şekilde yer değiştirebilir, ancak eşit konsantrasyonda azot da oksijenle yer değiştirir.



Şekil 1.5. SiN₄ tetrahedraları [23]

(Siyah olanlar metal atomu, beyazlar ise ametal atomudur).



β -Si₃N₄ kristal yapısında olan β -sialon fazının kompozisyonu belli değerler arasındadır:



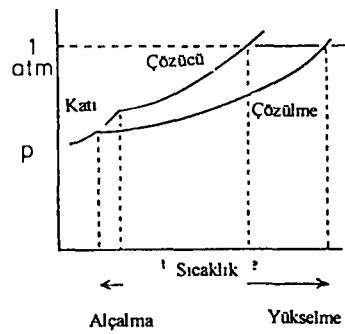
Yukarıdaki formül hekzagonal birim hücrelerin toplamını gösterir ve formüldeki z değişkeni 0 ve 4 arasında yer alır.

Sialon ve silisyum nitrür arasındaki ilişki bronz ve bakır arasındaki ilişkiyle açıklanabilir. Saf bakır yumuşak ve güçsüzdür, ama bakır atomlarının %40' ı çinko atomlarıyla yapıda herhangi bir değişikliğe sebep olmamak kaydıyla

yer değiştirirlerse, bakırdan daha sert, daha güçlü, daha düşük sıcaklıklarda ergiyen, dolayısıyla daha kolay işlenebilen bir alaşım ortaya çıkar.

β -sialonun atomlarının dizilişlerinin β - Si_3N_4 ' e benzeşmesinden dolayı, fiziksel ve mekanik özellikleri bu malzemeye yakındır (örneğin; yüksek mukavemet ve düşük ısıl genişleme katsayıları). Isıl genişleme katsayılarına bakacak olursak, $z=3$ için hazırlanmış β -sialon kompozisyonunda $\alpha=2,7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ iken ısıl genişleme katsayısı β - Si_3N_4 için $\alpha=3,5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ' dir. Ama, kimyasal olarak β -sialon, alüminyum oksidin bazı karakteristik özelliklerine, önemli değişikliklerle birlikte sahiptir. Si ve N atomları yerine geçen Al ve O atomları miktarı ne olursa olsun alüminyum atomu, Al_2O_3 yapısındaki gibi altı oksijen atomuyla bir yapı oluşturacağı yerde, dört oksijen atomu ile beraber bir yapı oluşturmayı tercih eder. Bu sebepten dolayı, Al-O arasındaki atomlar arası bağlar β -sialonda, Al_2O_3 ' deki orana %50 daha kuvvetlidir.

β -sialon katı çözüldür ve bütün çözümler gibi buhar basıncı her zaman için saf çözünen yani Si_3N_4 ' ten düşüktür (Şekil 1.6). Böylece, silisyum nitrüre oranla, magnezyum oksit ve itriyum oksit ilaveleriyle β -sialon düşük sıcaklıklarda daha fazla sıvı oluşturur. Sıvının hacminin kontrolüyle, aynen geleneksel seramiklerde olduğu gibi sıcak presleme kullanmaksızın, malzemenin basınçsız sinterleme yoluyla yoğunlaştırılmasına olanak sağlanır. Yoğunlaşma sıcaklığının düşük olması fazladan tane büyümesi engeller, böylece, küçük tane boyutuyla malzemenin mukavemeti sağlanır. Sonuç olarak, yüksek sıcaklıklarda buhar basıncını düşürmek, buharlaşmayı ve bozunumu azaltır. Normal kullanım koşullarında termodinamik olarak, β -sialon, β - Si_3N_4 ' e oranla daha kararlıdır.

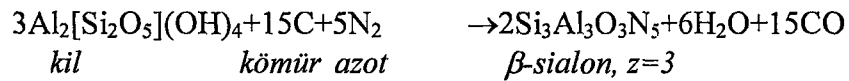


Şekil 1.6. Çözünen ve çözenin buhar basınçları [23].

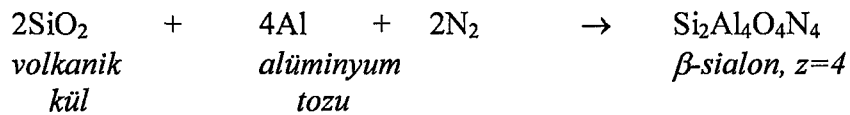
1. 7. 3. Üretim Rotası Ve Kullanılan Hammaddeler

Silisyum ve alüminyum dünya atmosferini oluşturan oksijen ve azot gazı elementleri gibi en çok rastlanan metalik elementlerdir. Bu yüzden sialon üretiminde hammadde darboğazının olması mümkün değildir. Sialonda teknolojik potansiyeli açısından en çok detaylı olarak araştırılan faz β -sialondur. Eşit ölçüde umut veren diğerleri α -silisyum nitrürden ve silisyum oksit nitrürden $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ türetilenlerdir. Ayrıca, β -sialonun bütün kompozisyon bölgelerinde değişik metotlarla üretilmesi henüz tam olarak keşfedilememiştir. Artan orandaki Al ve O içeriğiyle birlikte β -sialonun 1400 °C’ deki oksitlenmeye karşı direnci artmaktadır ve demir alaşımlarını işleyen kesici uçların ömrünü belirleyen demirdeki çözünürlükleri azalmaktadır. Bundan dolayı, β -sialon fazının yüksek z-değerleri daha fazla araştırılmayı beklemektedir.

Lee ve Cutler [24] aşağıdaki eşitlikten yola çıkarak kil ve kömür karışımı peletleri azot atmosferinde ısıtıp, β -sialon tozu üretmeyi başarmışlardır. Buradan hareketle, benzer üretim yöntemleriyle diğer azot seramiklerini, karışım oksitlerinin azot atmosferinde karbotermal indirgenmeyle üretimi genişçe araştırılmaktadır.



Daha sonra, Japon bilim adamı Umabayashi [25] azot gazı ortamında volkanik kül (safsızlık içeren silika) ve alüminyum tozlarının reaksiyonuyla β -sialon elde etmeyi başarmıştır:

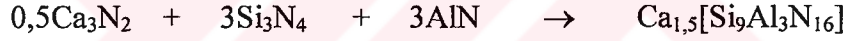


Hindistan’ ın tek başına yılda 13 milyon ton ürettiği pirinç kabukları içerisinde ana madde olarak selüloz ve silika barındırırlar. Bunların pirolizi geride karbon ve silikanın zengin bir karışımı olan ‘siyah kül’ bırakır. Bu da silisyum nitrür ve sialon üretimi için kullanışlı bir başlangıç maddesidir. Kil ve kömür,

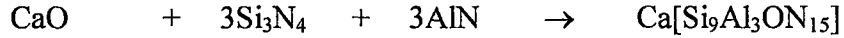
volkanik kül ve pirinç kabukları karmaşık uygulamalar (örneğin seramik türbinler) için saf β -sialonların üretimine uygun değildir. Fakat, bunlar kullanışlı refrakter tuğlalar, fırın hatları ve ergimiş metale dirençli malzemeler sağlarlar. β -sialonda özel uygulama alanlarına göre ve üretim yöntemine göre birçok kalitede toz vardır.

1. 7. 4. α -Sialonlar

α -sialon yapısı, α -silisyum nitrürün $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ birim hücresinin üzerine kuruludur. M-Si-Al-O-N sistemlerinde görülür ve M elementi Li, Ca, Y ve Nd' den Lu' a kadar bütün nadir toprak elementlerini kapsar. Belirli karışımlardaki nitrürle veya nitrürlerle oksitler, basınçsız olarak 1750 °C' ye kadar azot veya argon atmosferinde ısıtılırlar:



veya,



β -sialonun aksine, α birim hücresi ilave atomların doldurabileceği iki adet atomlar arası boş bölgeye sahiptir: α -sialon yapısı, Al^{+3} ile Si^{+4} , in kısmi yer değiştirmesi sonucunda oluşan yük dengesizliğinden dolayı etkilenen Ca^{+2} gibi katyonların Si-Al-O-N ağısı yapısı içersindeki atom boşluklarını doldurmasıyla bu ağısı yapıdan türetilir. α -sialon tamamen nitrürlerden sentezlendiğinde yük dengesizliği ilave edilen modifiye edici katyonlarla çözülür ve limit kompozisyonlar deneysel olarak başarılammışsa da, modifiye edici katyonlar limit kompozisyonlarında birim hücre başına iki katyonu geçmeyecek şekilde bulunurlar. Örneğin $\text{Ca}_2[\text{Si}_8\text{Al}_4\text{N}_{16}]$ veya $\text{Y}_2[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{N}_{16}]$ limit kompozisyonları gibi. Modifiye edici oksit kullanıldığı yerde, ağısı yapı içersinde oksijen atomu

azot atomunun yerine geçer, ama bunun limiti belki birim hücre başına bir oksijen atomu kadardır. α -sialon fazları 1750 °C' ye kadar vakum altında, azot atmosferinde ve karbonlayıcı atmosferlerde kararlıdır. Aynen β -sialonlarda olduğu gibi, bunlar da karışım oksitlerinin azot ortamında karbotermal indirgenme yöntemiyle hazırlanabilirler. 1350 °C' ye kadar oksitlenme dirençleri oldukça iyidir. Ayrıca, ısıl genişleme katsayıları silisyum nitrürle benzerdir (0-1350 °C arasında ısıl genişleme katsayıları $\sim 3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ' dir).

α -sialon ve β -sialon fazları birbirleriyle ideal olarak uyumludurlar ve değişik α -sialon: β -sialon oranlarında, gerekli nitrür ve oksit tozları karıştırılıp, tek basamaklı süreçte basınçsız sinterlenip, kompozitler hazırlanabilir. Kompozisyonun değişimine ve sinterleme koşullarındaki reaksiyona bağlı olarak α -sialon ve β -sialon mikroyapılarını değiştirmek ve kontrol etmek mümkün olsa da, bu durum tek fazlı sialon için mümkün değildir. Bu kompozitler kesici uç uygulamalarında kullanılabilirler, çünkü, artan α -sialon miktarıyla birlikte sertlik artmakta, ancak mukavemet değişmemektedir. Diğer değerler azalmasına rağmen, sertlik değeri sıcaklık arttıkça sabit kalmaktadır ve 1000 °C' de 50 α -sialon:50 β -sialon olarak hazırlanmış kompozitin sertliği saf β -sialonunkinin yaklaşık iki katıdır [23].

1. 8. $\alpha \leftrightarrow \beta$ Sialon Faz Dönüşümü

Si_3N_4 bazlı seramiklerin karakteristik özelliği, sinterleme sırasında gerçekleşen $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümüdür. Bu dönüşüm, sadece yoğunlaşmayı arttırmakla kalmayıp, aynı zamanda iğne-şekilli, seramik malzemenin toklaşmasını ve yüksek dayanımını sağlayan β -tanelerinin gelişmesini desteklemektedir. $\alpha \rightarrow \beta$ sialon dönüşümünün, α ile β Si_3N_4 tanelerinin arasındaki, 1450 °C' nin üzerinde β - Si_3N_4 ' ün daha kararlı olmasından kaynaklanan, yeniden yapılanmalı polimorfik dönüşümün aksine, tamamen kimyasal olarak kontrol edilebilen (çünkü, α -sialonun yapısında ilave metal katyonu bulunması gerekmektedir), bir dönüşüm

olduğu çözümlenmiştir. Bundan dolayı, başlangıç kompozisyonunu seçerken tek önemli parametre, ürünün α veya β -sialon olmasının, mutlaka sıcaklığa ve diğer proses parametrelerine bağlı olarak belirlenmesidir. Ancak, bu konu üzerinde yapılan son çalışmalarda, Mandal ve Thompson [26, 27], yüksek sıcaklıklarda α -sialon ürünü veren, belirli bir α -sialon kompozisyonunun, sinterleme sonrası düşük sıcaklıklardaki ısıtma işlemleriyle β -sialona dönüştürülebileceğini göstermişlerdir. Örneğin [28], 1800 °C’ de sinterlendikten sonra oda sıcaklığına kadar hızlı soğutulmuş $\text{Yb}_{0,053}\text{Si}_{1,78}\text{Al}_{0,185}\text{O}_{0,185}\text{N}_{2,486}$ kompozisyonuna sahip bir numune, %90’ nın üzerinde eşeksenli (ortalama 3 μm tane boyutuna sahip) α -sialon ürünü verir. Yaklaşık olarak 1000 °C’ nin üzerinde yapılan ısıtma işlemleriyle, α -sialon taneleri, β -sialon tanelerine ve Yb^{+3} katyonunca zengin camsı faza veya tane büyüklüğü oldukça küçük kristal fazlara dönüşmektedir. β -sialon ürününe sahip aynı numuneyi tekrar 1580 °C’ ısıtma işlemine tabi tuttuğumuzda, tersinir dönüşümle ($\beta \rightarrow \alpha$) beraber α -sialon tanelerinin yeniden oluşumu gözlenmektedir. Böylece, $\alpha \rightarrow \beta$ sialon dönüşümünün tersinin de mümkün olduğu açıkça gözlenebilir. Bu dönüşümler ısıtma işlem sıcaklığının değişimiyle kontrol edilebilir.

Bu dönüşüm, sialon seramiklerinde, faz içeriğinin ve mikroyapının optimizasyonu için mükemmel bir mekanizma sağlar. Bu yolla, tek başlangıç kompozisyonuyla, daha önceden belirlenmiş sertlik, mukavemet ve tokluk değerlerine ulaşmak mümkündür.

1. 9. Mekaniksel Özellikler

1. 9. 1. Sertlik

Sertlik, ileri teknoloji seramikleri olan kesici uçlarda ve aşındırıcılarda malzeme seçiminde en önemli kriteri oluşturmaktadır. Sertlik plastik deformasyonla, yani sertlik cihazının ucunun malzeme üzerinde bıraktığı izin alanıyla ters orantılıdır. Bu da, uygulanan gerinime paralel bir dislokasyon

hareketi direnci olmasından kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı, direnci ne kadar arttırırsak, uca verilen yükten etkilenen hacmi o kadar azaltabiliriz ve sertliği arttırırız. Silisyum nitrür bazlı seramiklerin sertlikleri üretim teknikleriyle değişmektedir. CVD (Kimyasal buhar çöktürme) yöntemiyle hazırlanmış saf, yoğun α - Si_3N_4 malzemesinin ölçülen sertliği 100 g yükte ve oda sıcaklığında 3000-4000 kg/mm^2 'dir [29]. Diğer bir yandan sıcak presle üretilmiş, çok kristalli β - Si_3N_4 tek fazının oda sıcaklığındaki ve 500-1000 g arasındaki yüklerdeki sertliği ($H_{V0,5}$ 'ten H_{V1} 'e) 2000-3000' dir [30]. Bilindiği üzere, sertlik uygulanan yükte azalır.

Sialon seramiklerinin sertliği ayrıca, faz içeriklerine ve mikroyapıya (porozite, tane büyüklüğü, şekli, dağılımı, ikincil faz(lar), vb.). Tane sınırı fazı içermeyen, yoğun, çok kristalli, tek faz β -sialon seramiklerinde oda sıcaklığındaki sertlik formüldeki ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$) artan z değeriyle birlikte azalmaktadır. Bunun sebebi tane boyutunun yüksek z değerlikli sialonlarda, düşük z değerlikli olanlara oranla 5 ile 10 kat arasında büyük olmasıdır. α -sialon seramiklerinde ise sıcak presleme ile hazırlanmış numunelerin ise sertlikleri H_{V10} değerinde 1800-1900 olarak belirlenir. Bu değer yaklaşık olarak $M_x\text{Si}_{3-(3x+n)}\text{Al}_{(3x+n)}\text{O}_n\text{N}_{4-n}$ formülündeki x değerinin $0,08 \leq x \leq 0,25$ aralığında yaklaşık olarak sabittir.

α - β karışım sialonlarının sertliği hakkında herhangi bir yaygın olmamasına rağmen, sertlik α -sialon miktarıyla beraber artar.

1. 9. 2. Kırılma Tokluğu

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

Düşük sıcaklıklarda Si_3N_4 bazlı seramikler kırılma yapıya sahiptirler ve kırılmaya sebebiyet verecek hataların oluşturduğu çatlakların ilerlemesi çok hızlı olur. Çatlak ilerlemesine karşı göstermiş oldukları direnç malzemenin K_{IC} ' dir. Bundan dolayı ileri teknoloji seramiklerinde yüksek kırılma tokluğu, bu

seramiklerin kırılma yapıları problemini aşmak için şarttır. Faber ve Evans [31] (1984) yüksek uzunluk ve en oranlarında (anizotropik tane) yüksek kırılma tokluğu değerlerine ulaşıldığını belirtmişlerdir. Si_3N_4 bazlı seramiklerde kırılma tokluğu başlangıç tozundaki $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozunun artışıyla doğru orantı gösterir. Çünkü, β -sialon tanelerinin anizotropik büyümesi için belli bir miktar $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ çekirdeğine ihtiyaç duyulur [32].

Silisyum nitrür bazlı seramikler için çeşitli kırılma tokluğu mekanizmaları önerilmiştir [33]. Bunlar; mikro çatlaklar, çatlak köprüsü ve çatlağın yön değiştirmesidir.

Mikro çatlaklar, uygulanan gerimden dolayı oluşan ana çatlağın taneler ve tanelerin ara yüzeylerinde ayrışmasıdır.

Çatlak köprüsü, uzamış tanelerin çatlağın ilerlemesini zorlaştırmasıyla, çatlağın tanenin üzerinden geçerek ilerlemesidir. Bu sayede kırılmaya karşı olan direnç oldukça artar.

Çatlağın yön değiştirmesi, çatlak ilerlerken, yönü uygulanan gerilmenin yönüne doğru değiştikçe, çatlağın ilerlemesi zorlaşır. Si_3N_4 bazlı seramiklerde uzamış $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerinin varlığı, çatlağın yönünü değiştirebildiğinden dolayı, kırılma tokluğunu arttırır.

1. 9. 3. Sürünme Direnci

Yüksek sıcaklıklarda zamana bağlı sürünme deformasyonu ve sürünme kopması malzemelerin uygulanan yüke karşı dayanımlarında en etkili faktörlerdir. Sialon seramiklerinin sürünmesi aradaki camsı fazın akışkanlığıyla kontrol edilir. Sürünme davranışı üç basamakta gerçekleşir. Bunlar:

1. Birincil sürünme veya geçiş sürünmesi: viskoelastik olarak düzeltilinebilir bir bileşenidir. Akıcı tane sınırlarının hareketiyle elastik deformasyon oluşur.

2. Tane sınırları difüzyonu veya Coble sürünmesi: Az miktardaki camsı tane sınırlarının varlığıyla difüzyon artar. Bu süreç, uygulanan gerinim, kırılma sınırının altındaysa uzun zaman aralıklarında devam eder.
3. Üçüncül sürünme: Camsı fazın bulunduğu tane aralarının kanallarında, yüksek gerilmelerden ve/veya sıcaklıklardan kaynaklanan tane sınırı kaymaları sırasında, porozitelerin oluşmasıdır.

İkinci basamaktaki sürünme hızı, en uzun basamak bu olduğu için oldukça önemlidir ve genellikle sürünme davranışının toplam süresini yaklaşık olarak bu basamak belirler.

1. 10. Taneler Arası Sıvı Fazın Mekaniksel Özelliklere Etkisi

Sıvı faz sinterlemesi yöntemiyle sinterlenmiş Si_3N_4 seramikleri, azot, metal silikat ve ilave katkı maddelerinin oluşturduğu, taneler arası artık bir faz ihtiva ederler. Bu faz, kompozisyon ve uygulanan soğuma koşulları gibi faktörlere bağlı olarak, camsı (amorf) veya kristalin olabilir.

Wötting ve arkadaşları [34] 1986 yılında yapmış oldukları bir dizi çalışmayla, silisyum nitrür bazlı seramiklerin mekaniksel özelliklerinin, oda sıcaklığıyla amorf tane sınırı fazının yumuşama sıcaklığı arasında; artık porosite, aspekt oranı, sıvı fazın miktarı (özellikle oda sıcaklığında) ve silisyum nitrür tanelerinin çok az miktarda büyümesi etkilerinin kombinasyonu ile kontrol altında tutulabileceğini göstermişlerdir. Böylece, yüksek aspekt oranlı Si_3N_4 taneleriyle birlikte küçük β -sialon taneleri içeren mikro yapının kontrolüyle, oda sıcaklığından 1000 °C' ye kadar olan aralıkta, mekaniksel özelliklerin optimizasyonu başarılmıştır.

Fakat yüksek sıcaklıklarda, mekanik özellikler tane sınırı fazı ya da fazlarının doğasına şiddetli bir şekilde bağlıdır. Lange [35] 1980 yılında, taneler arası camsı fazın yumuşama sıcaklığı olan 900-1000 °C' lerde, küçük streslerin kısa süre sonra, tane sınırlarının derin bir şekilde kayması sonucu sürünmeye, kritik çatlak büyümelerine ve malzemenin ani kırınımına sebep olduklarını

göstermiştir. Raj ve Ashby [36] 1975 yılında, yüksek gerinme seviyelerinde kırılmanın sebebinin, ikili veya üçlü tane sınırlarında mikroporozitelerin oluşumundan kaynaklandığını belirtmişlerdir. Mikroporların büyümesi, viskozitesi yüksek akışkandan veya çözeltinin yeniden çökmesinden dolayı oluşan küçük boyuttaki porların sonradan birleşerek çatlaklara yol açması ve daha sonra çatlak boyutundaki büyümenin kritik boyutlara ulaşmasıyla sonuçlanır. Iskoe ve arkadaşları [37] 1976 yılında, kalsiyum gibi camsı faza kolayca girebilen kirliliklerin, Si_3N_4 bazlı seramiklerin mukavemet ve sürünme direnci performanslarına zarar verdiğini göstermişlerdir.

Bundan dolayı, taneler arası fazın (özellikle camsı ise) silisyum nitrürün bazlı seramiklerin yüksek sıcaklıklarda kimyasal ve mekanik özelliklerinin belirlenmesinde kritik önemi vardır. Son 25 yılda, birçok araştırmacı, sürünme deformasyonunun başlangıcını ve mukavemetteki düşmeyi önemli ölçülerde azaltmayı başarmışlardır. Bunun için, ya taneler arası camsı faz miktarını düşürme yada camsı fazı refrakterliği yüksek kristalin fazlara çevirme yöntemlerini kullanmışlardır.

1. 11. Tane Sınırları Camsı Fazını Atma veya Azaltmanın Metotları

Yoğun azot seramiklerinde, camsı faz miktarını azaltmak için kullanılan birkaç yaklaşım vardır. Bunlar;

- a. Yüksek viskozitelere ve yüksek sıcaklıklarda kararlı katı hallere sahip sıvılar oluşturabilen yoğunlaştırma ilave malzemeleri kullanmak,
- b. HIP veya GPS gibi daha etkili sinterleme yöntemleri kullanarak sinterleme ilave maddelerinin miktarını azaltmak ve ayrıca başlangıç tozlarının saflığını daha yüksek seviyelere çıkartmak,
- c. Si_3N_4 hücre yapısının içersinde çözünebilen ilave maddeleriyle tek veya düşük kompozisyonlarda ikinci faz yapan başlangıç kompozisyonu seçmek,

- d. Ana sinterleme hammaddelerini ve ilave katkı maddelerini kontrollü bir şekilde eklemek,
- e. Üretim sonrası sinterleme işlemini uygulamak,
- f. Artık camsı fazı, sinterleme sonrası ısı işlemlerle kristalleştirmek,
- g. Tane sınırlarındaki camsı fazı gaz halinde uzaklaştırmak için vakum ısı işlemini uygulamak,
- h. Yeni beş bileşenli fazları kristalleştirmek için ötektik üstü ısı işlemini yapmak.

1. 11. 1. Sinterleme Katkı Maddelerinin Seçimi

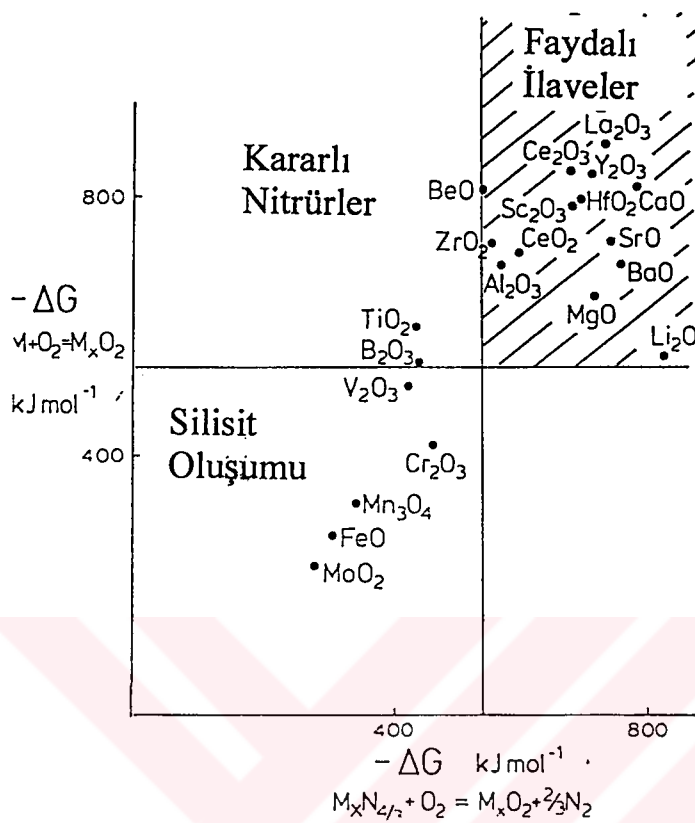
Mitomo [15] (1990) ve Tuersley ve arkadaşları [38] (1989), etkili bir sinterleme sağlamak ve kalıntı refrakter özelliklere sahip tane sınırı fazını azaltmak için, sinterleme ilave maddelerinin seçiminde etkili olan faktörlere ait bir liste vermişlerdir. Bunlar:

- a. Yüksek kimyasal kararlılığa ve sinterleme ortamında taneler arasında oluşan M-Si-(Al)-O-N oksinitrür sıvısının viskozitesini arttırıcı özelliğe sahip olması,
- b. Sıvı fazın aşağıda belirtilenleri gerçekleştirebilecek şekilde modifikasyonu,

- (i) Si_3N_4 ' ün çözünürlüğünü,
- (ii) Yüksek yumuşama sıcaklığına sahip herhangi bir camsı faz oluşturulmasını,
- (iii) Oksitlemeye dayanıklı fazın içerisinde kristalleşebilme kolaylığını arttırıcı olmalıdır.

Negita [39], 1985 yılında değişik oksitleri, sinterlemede kendi etkilerine göre sınıflandırmıştır. Serbest oluşum enerjisinin ve ergime noktasının belirli bir değerin üzerinde olması gerektiğini iddia etmiştir (Şekil 1.7). Şekil üzerinde de görüleceği üzere, sinterleme sıcaklığında (>1700) kararlı silikatlar ve nitrürler oluşturan her metal (örneğin birçok geçiş elementi) ve sinterleme sıcaklığında uçucu bileşikler veren bütün metaller (örneğin I grup metalleri) hesaba

katılmamıştır. Bu da, II. ve III. Gruptaki metallerin oksitlerini ve birçok nadir toprak elementlerini saf dışı bırakmıştır.



Şekil 1.7. Si₃N₄ bazlı seramiklerde kullanılabilir katkı maddeleri [39].

Hampshire ve arkadaşları [40] 1985 yılında, metal katyonların viskoziteye etkilerini %28 eşdeğer M (M=Mg, Ca, Y, Nd), %56 eşdeğer Si, %16 eşdeğer Al, %82 eşdeğer N kompozisyonuna sahip cam kullanarak ortaya çıkarmışlardır. Sonuç olarak, 950 °C' nin üzerinde itriyum sialon camının viskozitesinin büyüklük olarak neodmiyum sialon camının viskozitesinden bir kat, kalsiyum camından 2,5 kat yüksek viskozitede olduğunu ve son olarakta, magnezyum sialon camının viskozite büyüklüğünden 4 kat fazla olduğunu bulmuşlardır. Bu yazarlar ayrıca, cam geçiş sıcaklığı, T_g' nin de aynı dizilimle, yani, Y>Nd>Ca>Mg olarak değiştiğini göstermişlerdir.

Hampshire [41], Patel [42] yapmış oldukları çalışmalarla, % 4 yüzey silikası ihtiva eden silisyum nitrürle Çizelge 1.7' deki değişik metal oksitleri karıştırıp, sıvı faz oluşum başlangıç sıcaklıklarını gözlemlemişlerdir. Bunun

sonucunda, $(Y, Ln)_2O_3-Si_3N_4-SiO_2$ sisteminin ötektik sıcaklığının (T_e), diğer Metal oksit- $Si_3N_4-SiO_2$ sistemlerinden daha yüksek olduğunu göstermişlerdir.

Çizelge 1.7. %5 metal oksit ilavesiyle yoğunlaştırılmış silisyum nitrürler için sıvı faz oluşum sıcaklıkları [41, 42].

İlave Maddesi	Sıvı Faz Oluşum Sıcaklığı (°C)
Li_2O	1050
MgO	1390
CaO	1485
La_2O_3	1480
CeO_2	1470
Nd_2O_3	1460
Sm_2O_3	1370
Gd_2O_3	1510
Dy_2O_3	1500
Y_2O_3	1500
Yb_2O_3	1460

Drew ve arkadaşları [43] 1981 yılında yaptıkları çalışmalarla, değişen N:O oranlarında oksinitrür camlarının özelliklerinin değiştiğini, viskozitelerinin, cam geçiş sıcaklıklarının ve refraktif indekslerinin artan azot içeriğiyle birlikte arttığı sonucuna varmışlardır. Korgul ve Thompson [44] (1989), $LnSiO_2$ camlarında ($Ln= La, Nd, Ce$) oksijen içeriğinin, atomik bazda %20' ye kadar camın içindeki azotla yer değiştirebileceğini göstermişlerdir.

Bundan dolayı, Si_3N_4 bazlı malzemelerin yoğunlaştırılmasında, iki valans elektronlu metal oksit ilaveleri yerine, son yörüngesinde üç atom bulduran metal oksitler kullanılırsa, katkı malzemesi miktarı azalacağından dolayı tane sınırlarında daha az camsı faz oluşur. Ayrıca, refrakterliği daha yüksek cam oluşumları gözlenir.

1.11. 2. Basınçlı Sinterleme

1.11.2.1. Sıcak İzostatik Pres (HIP)/Sıcak Pres (HP)

Bu yöntemde, Si_3N_4 ile ilavelerin karışım tozları belirli bir basınç altında yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılır. Böylece, yeniden yapılanma ve tane sınırları difüzyonu arttırılır. Basınçlı sinterleme metodlarından birisi de tek yönlü basınç uygulamaktır. Örneğin, geleneksel sıcak presleme (HP) tekniğiyle, molce %0,025-0,05 metal oksit içeren $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozlarına 20-30 MPa basınç uygulanır ve neredeyse teorik yoğunluğa yakın değerlerde malzemeler üretilir. Tsuge ve arkadaşları, 1975 yılında yapmış oldukları çalışmalarla, çok az miktarda ilave maddeler kullanarak sıcak preslemeyle yüksek mukavemete sahip seramikler üretilebileceğini göstermişlerdir [45]. Fakat, bu tekniğin en önemli dezavantajı, sadece kolay şekillerin üretilebilmesi ve işlemin kolayca otomasyona çevrilememesidir.

Diğer bir yöntem de, izostatik basınç uygulanmasıdır (HIP). Miyamoto ve arkadaşları [46] 1986 yılında, Ingelström ve Ekström [47] 1987 yılında yaptıkları çalışmalarla, sıfır veya çok az (ağırlıkça $\approx\%1$) ilave katkı maddesi içeren, camla kapsüllenmiş silisyum nitrürün sıcak presle yoğunlaştırılabileceğini göstermişlerdir. Bu teknik oldukça ilgi çekicidir, çünkü, yüksek sıcaklık özelliklerini arttıran, ihmal edilebilecek miktardaki, kalıntı camsı tane sınırı fazı ile yoğun sialon seramiklerinin üretimine olanak sağlamaktadır. Sıcak presde olduğu gibi, maliyet yüksektir, ama, parça sayısı arttığında maliyet düşebilir.

1. 11. 2. 2. Gaz Basıncılı Sinterleme

Mitomo [48] 1976 yılında gaz basınçlı sinterlemenin temelini oluşturan, yüksek azot basınçlarında ısıtma ile Si_3N_4 ' ün bozunumunun önlenilebileceğini göstermiştir. Diğer metotlardan farklı olarak GPS' de daha yüksek sinterleme sıcaklıklarına güvenle çıkılabilmekte, bu da, malzemenin tane sınırlarındaki difüzyonu hızlandırmaktadır. Gazza [49] 1983 yılında yapmış olduğu bir dizi çalışmada iki basamaklı sinterleme döngüsünü kullanarak, sinterleme öncesi basamağı olarak adlandırılan birinci basamakta göreceli olarak daha az basınç (0,1 MPa) kullanıp, ikinci basamakta azot basıncını 2 MPa' a çıkarmıştır. Birinci basamak süresince, açık porositeler giderilmeli, yoksa, ikinci basamakta yoğunlaşmayı tamamlamayı başarmak imkansızlaşacaktır. Çünkü, ikinci basamakta oldukça yüksek basınçtaki gaz porların içine sızacak, bu da yoğunlaşmayı önleyecek ya da gazın ısıl genişlemesinden dolayı porların şişmesine neden olacaktır. Hirosaki ve arkadaşları [50] 1990 yılında GPS sistemini kullanarak silisyum nitrür bazlı seramiklerin çok az ilave maddesiyle beraber sinterlenip, oldukça az camsı faz içeriğiyle malzemenin tam yoğunlaştırılabileceğini göstermişlerdir. Hattori ve arkadaşları [51] 1986 yılında GPS yardımıyla malzemenin içindeki camsı faz miktarının azaltılmasının yanında, ayrıca malzemenin mukavemet dağılımının da (Weibull Modülü) geliştirilebileceğini açıklamışlardır.

1. 11 . 2. 3. Sinter HIP Prosesiyle Sinterleme

Yüksek sıcaklıklardaki mekanik uygulamalar açısından, silisyum nitrürün düşük miktarda ilave maddesiyle yoğunlaştırılmış olması önemlidir. Bu tip malzemelerin/kompozisyonların yoğunlaştırılması ise yüksek sıcaklıkta ve basınçta uygulanan bir sinterleme rotası gerektirir. Kapsül-HIP yöntemiyle çok az miktarda sinterlemeyi kolaylaştırıcı ilave oksitler katarak silisyum nitrürü tam

yoğunlaştırmak mümkündür, ancak, bu tekniğin en önemli dezavantajı kaplamadan kaynaklanan yüksek maliyetlerdir. Alternatif kapsülsüz metotlar olan sinter-HIP ve postHIP' te ise başarılı bir uygulama yapabilmek için, yüksek basınç basamağından önceki basamak olan geleneksel sinterleme basamağında porların kapanmasının üstesinden gelecek miktarda sıvı faz oluşturucu sinterleme ilavelerinin içeriğinin yeteri kadar yüksek olması gerekir. Yüksek miktardaki camsı tane sınırı fazlarının bulunmasından dolayı sinterlenmiş parçanın maksimum kullanım sıcaklığının, kapsül-HIP yöntemiyle üretilmiş malzemeninkini fazla geçmeyecek şekilde olduğu kabul edilir. Malzemelerden yüksek refrakterlik özelliklerinin yanı sıra, en iyi tokluk ve mukavemet özellikleri de beklenmektedir. Silisyum nitür için bu ancak sinterleme sırasında eğer iğnemsî şekilli, taneleri birbirine kenetleyici tipik oluşumlar gözlemlendiğinde elde edilir [52]. Yoğunlaştırma metodundan ayrı olarak, bir miktar sıvı faz bu mikroyapının oluşması için gereklidir. Genel kullanılan sinterleme ilavesi olan itriya için kapsül-HIP uygulamalarında bu miktar %2' dir. Sinter-HIP veya postHIP prosesleri için ise itriya/alümina karışımının miktarı en az %6 olmalıdır. Özellikle sinter-HIP uygulamalarında, eğer bütün üretim aşamaları optimize edilebildiyse, önemli miktardaki ilave madde içeriği azaltılabilir. Fakat optimizasyon yapılırken en önemli üç etken yani, tam yoğunluk, yeterli mikroyapı eldesi ve yüksek sıcaklıklardaki mukavemet, dikkate alınmalıdır.

Silisyum nitür için sinter-HIP yöntemi sinterleme ve basınç basamağı olmak üzere iki bölüme ayrılabilir. Bu basamakların kontrolleri, çeşitli anahtar parametrelerin, geri planda bazı basit teorik düşüncelerin optimizasyonu ile yapılır. Sıcaklık parametresinin belirlenmesinde, ısıl stres problemi, silisyum nitürün ayrışması ve tane büyümesi hesaba katılmalıdır [53]. Buna ek olarak, silisyum nitürün ayrışmasını önlemek için fazla miktarda azot gazı basıncına da ihtiyaç vardır, fakat ileri düzeydeki sıkışma porların içersinden gaz geçişini engeller [54, 55]. Yoğunlaşma hareketi üzerine bu teorik düşüncelerle sinter-HIP yönteminde her an karşı karşıya kalabiliriz [56].

Basınç basamağına geldiğimizde, açık poroziteler tamamen giderildiyse, sonuç yüksek yoğunlaşmadır [57, 58]. Küçük ve birbirine kenetlenmemiş tanelerden oluşan bir mikroyapı, etkin basınç yardımıyla yoğunlaştırılabilir [59].

Bu yüzden, basınç basamağı, ideal olarak, porosite kapanması sona erer ermez başlamalıdır. Bu basamakta, ileri düzeydeki optimizasyon için, değişkenlere ilaveten, basınç düzeyi ve sinterleme zamanının optimizasyonu da vardır.

1. 11. 3. Geçici Sıvı Faz Sinterlemesi

Geçici sıvı faz sinterlemesi terimi, sinterlemenin başlangıcındaki yoğunlaştırıcı sıvı fazın daha sonra silisyum nitrür taneleri içerisinde katı çözeltili oluşturacak şekilde çözünmesi prosesine verilen addır. Böylece, tane sınırlarındaki kalıntı camsı faz miktarında azalma olur. Ekström [60] 1990 yılında, tek faz α -sialon ve β -sialon seramikleriyle, karışık α - β sialon seramiklerinin dikkatli bir biçimde hazırlanan toz karışımlarının HP veya HIP yöntemiyle, hiç veya çok az miktarda tane sınırları camsı fazı içerecek şekilde üretilebileceğini göstermiştir. Geçici sıvı faz sinterlemesiyle yoğunlaştırılmış silisyum nitrürün mekaniksel özellikleri, yoğun silisyum nitrür seramikleriyle aynıdır. Camsı fazın yokluğundan dolayı yüksek sıcaklıkta özelliklerinin korur, ama, matris fazının mekanik özellikleri, Si_3N_4 yapısının içerisine artan miktarlarda giren (Al-O) veya Y ile kötüleşir.

1. 11. 4. İlave Maddelerinin Kontrollü Katılması

Tane sınırı fazını kontrol etmek için kullanılan diğer bir metotta Butler ve arkadaşlarının [61] 1984 yılındaki çalışmalarında kullandıkları, alüminyum ve azot içeren politip fazlarının kontrollü miktarlarda katılmasıyla, kompozisyonun, azot içeriğinin ve taneler arası fazların hacimce oranının ve β -sialonun yerine konulma düzeyinin kontrol edilmesidir. Artan azot miktarının ve taneler arası fazı kristalleştirmenin yararlı etkileri sayesinde, diğer kristalleştirilmemiş, az miktarda azot içeren, taneler arası camsı faz(lar) bulunduran azot seramiklerine oranla,

yüksek sıcaklıklarda ani mukavemet, sürünme ve çatlak büyümesine karşı dayanım artar.

Ekström [60] 1990 yılında, ZrO_2 veya $ZrO_2(Y_2O_3)$ ile az miktarda Al_2O_3 ilavesiyle, yüksek sinterleme sıcaklıklarında, Zr-Al-Si-O-N-(Y) sıvısının yoğunlaşmadaki yardımından sonra, Al-O' nun sıvıdan çekildiğini ve β -sialonun içersinde yer aldığını, kalan sıvının soğuma sırasında tane sınırlarında kristalleşerek ZrO_2 veya $ZrO_2(Y_2O_3)$ ve Si_2N_2O oluşturduğunu ve böylece çok az miktarda kalıntı camsı faz kaldığını göstermiştir. Bu malzemeler, oda sıcaklığında oldukça iyi özellikler gösterdikleri gibi, yüksek sıcaklıklara çıkıldığında da bu özelliklerini korurlar.

1. 11. 5. Üretim Sonrası Sinterleme

Ueno ve Horiguchi [62] 1989 yılında yapmış oldukları çalışmada, AlN ' nin Y_2O_3 ilavesiyle yoğunlaştırılmasını çalışmışlardır. Sinterleme süresince, itriyum oksit, AlN taneleri yüzeyindeki oksit tabakasıyla tepkimeye girmiş ve itriyum alüminat tane sınırı fazını oluşturmuştur. Bu faz daha sonra seramik yapıdan, $1800\text{ }^\circ\text{C}$ ' nin üzerinde karbo-ısısal koşullarda azot gazı atmosferinde uzaklaştırılmaktadır. Bu proses süresince, itriyum alüminat, Al_2O_3 kaybı kadar itriyum nitrüre dönüşmektedir. Bu YN, seramikten hidrolize uğrayarak, geride eser miktarda oksijen veya kalıntı porosite bırakarak kolayca ayrılmaktadır.

Aynı tip seramiklerde, tane sınırlarının uzaklaştırılması için, Kuramoto ve arkadaşları [63] 1989 yılında itriyumun yerine $3CaO.Al_2O_3$ kullanmışlardır. Tane sınırı fazını, sinterleme sırasında uzaklaştırmışlar ve işlemin basit iki basamağa ayrıldığını göstermişlerdir. Birinci basamakta, sıcaklık düzenli bir şekilde $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ' den $1800\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye arttırılmakta ve bu sırada yoğunlukta ani bir artış gözlenmektedir. Bu sırada, kalsiyum alüminatın taneler arası üçlü noktalarda olduğu belirlenmiştir. İkinci basamak süresince ise, sıcaklık $1800\text{ }^\circ\text{C}$ ' de on saat sabit tutulmakta ve kalsiyum ve oksijen miktarında bir azalma gözlenmektedir. AlN tanelerinin büyümesi, tane sınırlarında por oluşumunu engellemektedir.

Si_3N_4 bazlı seramiklere 1992 yılına kadar böyle bir metot uygulanamamıştır, çünkü, Si_3N_4 ' ün bozunum sıcaklığı düşüktür (1820 °C).

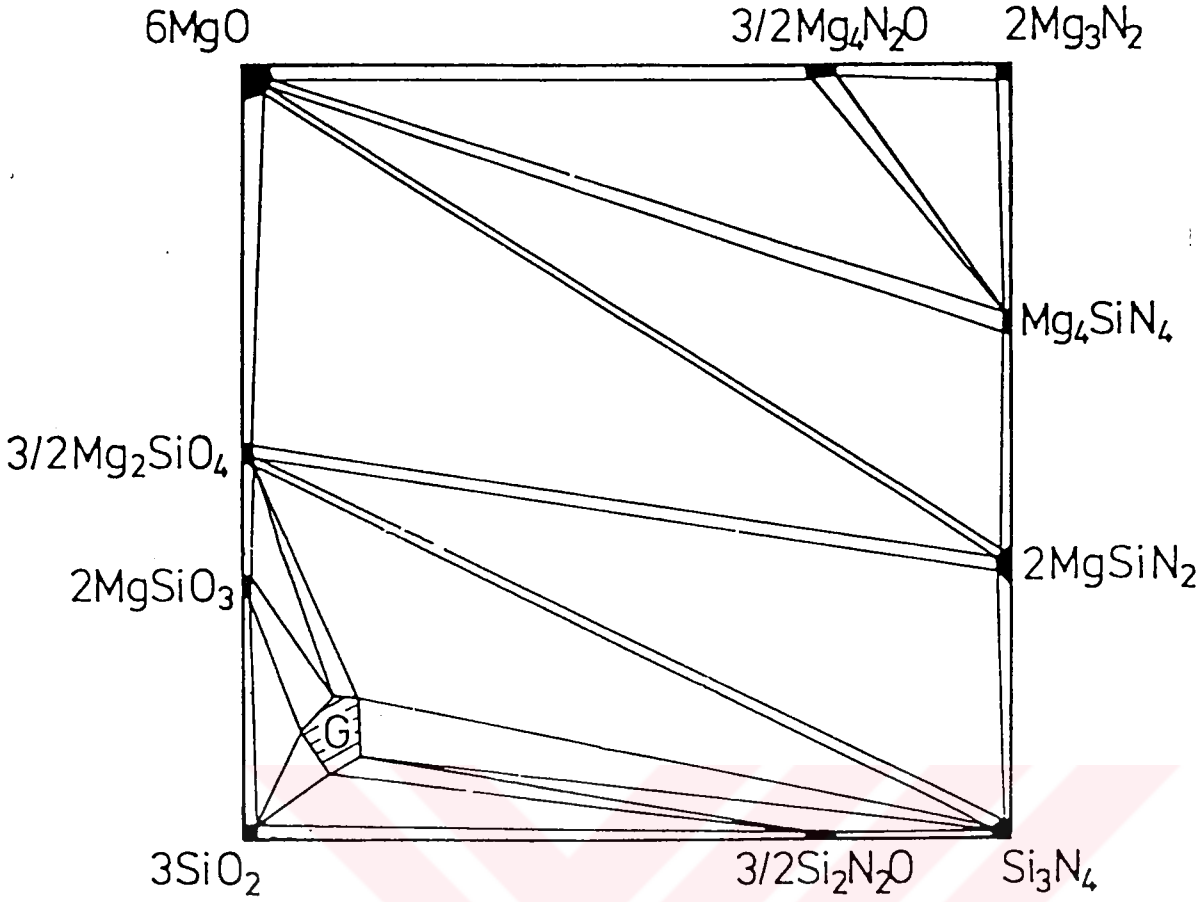
1. 11. 6. Tane Sınırı Fazının Isıl İşleme Devitrifikasyonu

Tane sınırı yapısını modifiye eden en iyi anlaşılabilen ve yaygın metot, taneler arası camsı fazın, kristalin fazların karışımına devitrifiye etmektir. Bu yöntemde amaç, yüksek sıcaklık uygulamalarında Si_3N_4 bazlı seramiklerin mekaniksel özelliklerini kötü yönde etkileyen tane sınırı camsı fazını, ısıl işlemlerle kristalin faz(lar)a dönüştürerek, malzemenin kullanım sıcaklığını daha yükseklerle çekmektir.

1. 11. 6. 1. M-Si-O-N Sistemleri

Mg-Si-O-N Sistemi

Jack [64] (1978) ve Lange [65] (1980), MgO ' i yoğunlaştırıcı ilave maddesi olarak kullanmışlardır ve Mg-Si-O-N sisteminde Si_3N_4 tane sınırı fazı olan, sıvı fazı kesen hiçbir kristal fazın olmadığını rapor etmişlerdir. Perera [66] 1976 yılında bu sistemde cam oluşum bölgesini bulmuş ve bu bölgenin çok küçük bir alan olduğunu göstermiştir. Bu camlardan oluşan, en sık gözlenen kristal fazları enstatit (MgSiO_3) ve/veya $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ile birlikte forsterittir (Mg_2SiO_4) (Şekil 1.8).

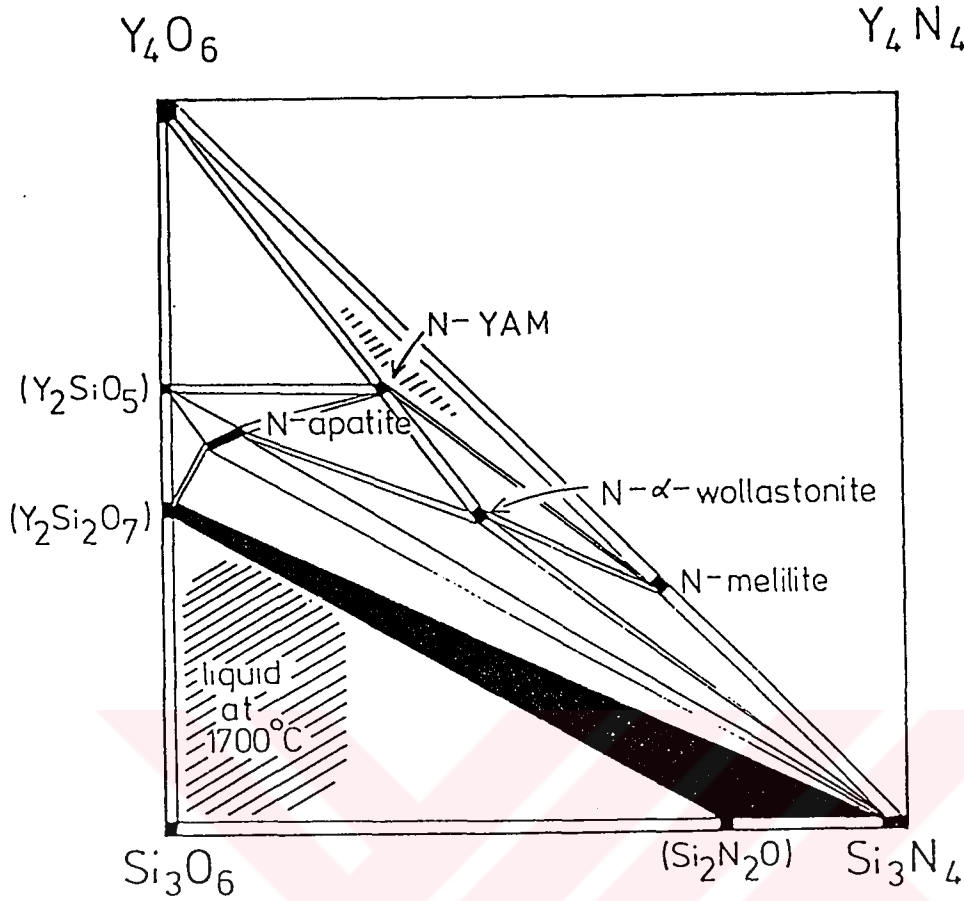


Şekil 1.8. Mg-Si-O-N sistemi ve oluşabilecek tane sınırı fazları [64].

Y-Si-O-N Sistemi

MgO yerine sinterleme katkı maddesi olarak Si_3N_4 ' te Y_2O_3 ' ün kullanılabileceğini Gazza [67] 1973 yılında göstermiştir. Son ürün çok iyi derecede mekanik özellikler göstermiştir. Bu gelişmeler, Y-Si-O-N sistemi üzerindeki çalışmaları yoğunlaştırmıştır. Yüzey silikası ve ilave miktarına bağlı olarak, bu malzemenin tane sınırlarındaki camsı fazın ısıl işlemi, bir veya daha fazla, dört bileşenli, kristal yapılı, itriyum silisyum oksit nitrür oluşumu ile sonuçlanmaktadır. Bundan dolayı, mekanik özelliklerdeki iyileştirmeler devitrifikasyonla başarılmıştır (Tsuge ve arkadaşları [45]).

Şekil 1.9' da gösterilen, Y-Si-O-N sisteminde dört tane sınırı fazı Rae [68] tarafından 1976 yılında tanımlanmıştır.



Şekil 1.9. Y-Si-O-N sistemi ve kristalleşebilecek tane sınırı fazları [68].

Bu fazlar:

- | | | |
|-----------------------------|--|-------------------------------|
| a. N-melilit | $Y_2O_3 \cdot Si_3N_4 = Y_2Si_3O_3N_4$ | (Rae [68]) |
| b. N- α -vallastonit | $Y_2O_3 \cdot Si_2N_2O = YSiO_2N$ | (Lange ve arkadaşları [69]) |
| c. N-YAM | $2Y_2O_3 \cdot Si_2N_2O = Y_4Si_2O_7N_2$ | (Morgan [70]) |
| d. N-apatit | $Y_{10}(SiO_4)_6N_2$ | (Gaukler ve arkadaşları [71]) |

İtriyum oksitle yoğunlaştırılmış Si_3N_4 seramiklerinin mekaniksel özellikleri eşdeğer miktarda MgO ile yoğunlaştırılanlardan daha iyi olsa da, Lange ve arkadaşları [69] ve Jack [16] yapmış oldukları çalışmalarla, ağırlıkça %10 üzerinde Y_2O_3 kullanılarak yoğunlaştırılan seramiklerde, 900-1100 °C' de gözlenen, katastrofik şekilde oksidasyonun olduğunu belirtmişlerdir. Bu oluşumun açıklamasının, son üründe bulunan kristal yapıdaki tane sınırı

fazlarının, özellikle azot melilit fazının ($Y_2Si_3O_3N_4$), 1000 °C' de oksitlenmeye başlayarak itriyum silikat ve silikaya dönüştüğü ve bunun da %30 gibi büyük bir hacim artışına sebep olduğundan ileri geldiğine inanılmaktadır. Bu büyük hacim genişmesi çatlakları açmakta ve böylece de ileri düzeyde reaksiyon için yeni yüzeyler oluşturmaktadır. Daha sonra, Patel ve Thompson [72] bu olayın herhangi bir özel fazdan değil, numunenin toplam hacim genişmesinden kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Si_3N_4 bazlı seramiklerde Y-Si-O-N fazlarını refrakter tane sınırı fazı olarak düşünecek olursak, N- α -vallastonit diğer oksit-nitrür fazlarına, özellikle hemen oksitlenen N-melilite oranla daha uygun bir malzeme olarak göze çarpar. İtiryum disilikatlar oldukça iyi oksitlenme dayanımı sunmalarına rağmen, kompozisyon kontrolü açısından diğer azot türleriyle eşleştirmede yetersiz kalmaktadır.

Ln-Si-O-N Sistemi

Ln-silisyum oksit nitrür sistemlerinin yüksek sıcaklık kimyalarının, Y-Si-O-N sistemleriyle benzer olmalarından dolayı, Y-Si-O-N' un dört bileşenli fazları, bazı istisnalar dışında Ln-Si-O-N sisteminde de oluşur. $Ln_2Si_3O_3N_4$ formülüne sahip melilit fazları, lantanum elementi dışındaki bütün lantanitlerde tüm aralıklar üzerinde oluşur. $Ln_4Si_2O_7N_2$ formülasyonuna sahip J-fazları da benzerdir, ama, La-J-fazının kararlılığı sınırlıdır. Apatit, bütün seriler üzerinde oluşur. Düşük Z değerlerinin sonunda, $Ln_8(SiO_4)_6$, $Ln_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ ve $Ln_{10}(SiO_4)_6N_2$ kompozisyonları arasında uzanan, üçgen bir katı çözümlü bölge vardır. $LnSiO_2N$ kompozisyonuna sahip vallastonit ise Ln-Si-O-N oksit nitrürleri içerisinde en az kararlılığa sahiptir. Ancak, La, Ce ve Nd son üyeleri, itriyum vallastonitten çok daha iyi ısıl kararlılığa sahiptir. Korgul ve Thompson [44] 1989 yılında yapmış oldukları çalışmalarla, azot camlarının kristalizasyonu çalışmalarında vallastonit kompozisyonu olan $YSiO_2N$ kompozisyonuna sahip camın hazırlanmasının mümkün olmadığını, buna rağmen $LnSiO_2N$ (Ln=La, Ce, Nd) camlarının üretiminin, bu sistemlerde sıvı faz alanının daha geniş olmasından dolayı

üretilebileceğini göstermişlerdir. Daha yüksek Z değerine sahip nadir toprak elementleri (La, Ce, Nd), Y-Si-O-N sisteminde karşılığı olmayan, $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Si}_3\text{N}_4$ ile $\text{Ln}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ kompozisyonlarını içerirler. Bu fazlar çok fazla miktarda azotça zengin olduklarından, karşılığı gelen Ln-Si-O-N camlarından devitrifikasyonları zordur.

Diğer M-Si-O-N Sistemleri

Jama [73] 1975 yılında sinterleme ilavesi olarak Li_2O ' yu kullanmıştır. Li-Si-O-N sistemindeki tek dört bileşenli fazın LiSiNO olduğunu görmüş, fakat bu fazın yaklaşık 1200 °C' de bozunduğunu anlamıştır.

Dodsworth ve Thompson [74] Sc-Si-O-N sistemini çalışmışlardır . Bu sistemde $\text{Sc}_3\text{SiO}_5\text{N}$ fazı tek dört bileşenli fazdır ve 1000 °C' de oksitlenme direnci oldukça düşüktür. Ayrıca Sc_2O_3 ile çalışmak oldukça yüksek bir maliyete sahiptir.

Thompson ve Gauckler [75] 1977 yılında Be-Si-O-N sistemin çalışmışlardır. İkincil fazların bulunmasına gerek kalmaksızın, $(\text{Be},\text{Si})_3(\text{O},\text{N})_4$ tek fazlı seramiklerinin üretiminin mümkün olduğunu rapor etmişlerdir. Ancak, BeO zehirli bir malzemedir.

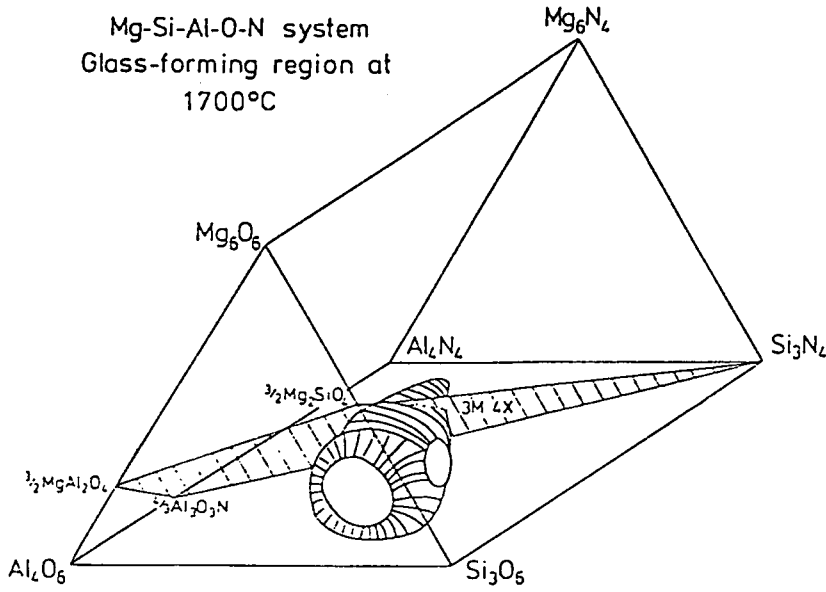
Buang [76] 1979 yılında Zr-Si-O-N sistemini çalışmıştır. Tek mümkün tane sınırı fazının ZrSiO_4 olduğunu ortaya çıkartmıştır. Fakat, sıvı faz Si_3N_4 - ZrSiO_4 uzantısında bulunmaz ve ZrSiO_4 tek başına sınırlı refrakterliğe sahiptir.

1. 11. 6. 2. M-Si-Al-O-N Sistemleri

Mg-Si-Al-O-N Sistemi

MgO' nun sinterleme ilavesi olarak daha önceki kullanımları (Hendry ve arkadaşları [77], 1975) magnezyumun β -sialon matrisi içerisinde bir miktar çözünebildiğini göstermiştir (Şekil 1.10). Daha sonra Lewis ve arkadaşları [78] 1980 yılında, 1000-1600 °C' lerde β -sialon seramiklerinde Mg_2SiO_4 (forsterit) kompozisyonunun çözünürlüğünü göstermişlerdir. Mg-Si-Al-O-N sisteminde 1600 °C' nin üzerinde cam oluşum bölgesi 3M:4X düzlemi üzerinde yayılır (Şekil 1.10) ve hızlı soğutmanın sonucunda iki fazlı β -sialon-cam seramikleri oluşur.

Mg-Si-Al-O-N camlarının 3M:4X düzleminde kristalleştirmeleri 1980 yılında Drew [79] ve 1981 yılında Wild ve arkadaşları [80] tarafından çalışılmıştır. Çalışmalar yeni bir yüksek Mg içerikli meta kararlı bir faz göstermiştir. β'' fazı 900-1000 °C' de oluşur. Bu faz β - Si_3N_4 ile aynı yapıdadır. Fakat, Si yerine Mg ve Al yapının içersine girmesiyle ve azotun büyük bir kısmının oksijenle yerdeğiştirmesi sonucu, birim hücre oldukça genişlemiştir. β'' fazı $Mg_{1,4}Si_{1,3}Al_{0,3}O_{0,3}N_{0,7}$ tipi camlardan kristalleşir (Wild ve arkadaşları [81]). 1150 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda, β'' fazı, forsterit ve Mg-N-petalite (Mg_2SiAlO_4N) dönüşür. Bu sistemde yoğun iki fazlı (beş bileşenli) β -sialon kompozisyonları oluşturmak mümkündür.



Şekil 1.10. Mg-Si-Al-O-N sistemi ve 3M:4X sistemiyle kesiştiği düzlem [79].

Mg-Si-Al-O-N sisteminde bulunan diğer tane sınırı fazları spinel ($MgAl_2O_4$) ve korderittir ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$). Magnezyum spinel konusunda Hendry ve arkadaşları [77] (1975) ve Lewis ve arkadaşları [78] (1980) oldukça iyi sonuçlar veren çalışmalar yapmışlardır. Bayliss [82] 1988 yılında, β -sialon-spinel çizgisi üzerindeki bu kompozisyonlarda sıvı oluşmadığını göstermiştir. Böylece, mümkün faz bileşenleri sadece β -sialon+X+cam veya β -sialon+ $MgAl_2O_4$ +X+cam olmaktadır, ama, bu malzemelerin özellikleri çok iyi değildir.

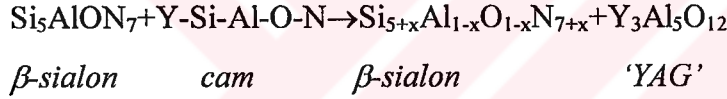
Korderit fazı bu sistemde β -sialon ile dengede olduğu için tane sınırı fazı olarak potansiyel ilgi çeker. Bonnell ve arkadaşları [83] 1987 yılında korderit ve β -sialon kompozitlerinin avantajlarını göstermişlerdir. Oda sıcaklığındaki tokluk, tane sınırlarındaki cam $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ' e kristalleşirse artmaktadır. Fakat ötektik sıcaklığı (1250 °C) göstermiştir ki bu malzeme yüksek sıcaklık uygulamaları için uygun değildir.

Jameel ve Thompson [84] 1986 yılındaki çalışmalarıyla göstermişlerdir ki, korderit bazlı camlarda, her 7,5 oksijen atomunu azotla yer değiştirmek mümkündür. Sonuçta oluşan camı, oksit camına oranla devitrifiye yapmak daha zordur. Çekirdekleştirici olarak TiO_2 katkısıyla, TiO_2 kullanılmadan 1200 °C' de devitrifiye edilene oranla daha küçük ve dendritik yapıda olmaktadır.

Y-Si-Al-O-N Sistemi

Şekil 1.11 Y_2O_3 ile yoğunlaştırılmış sialon seramiklerinde potansiyel tane sınırı fazlarını göstermektedir [64].

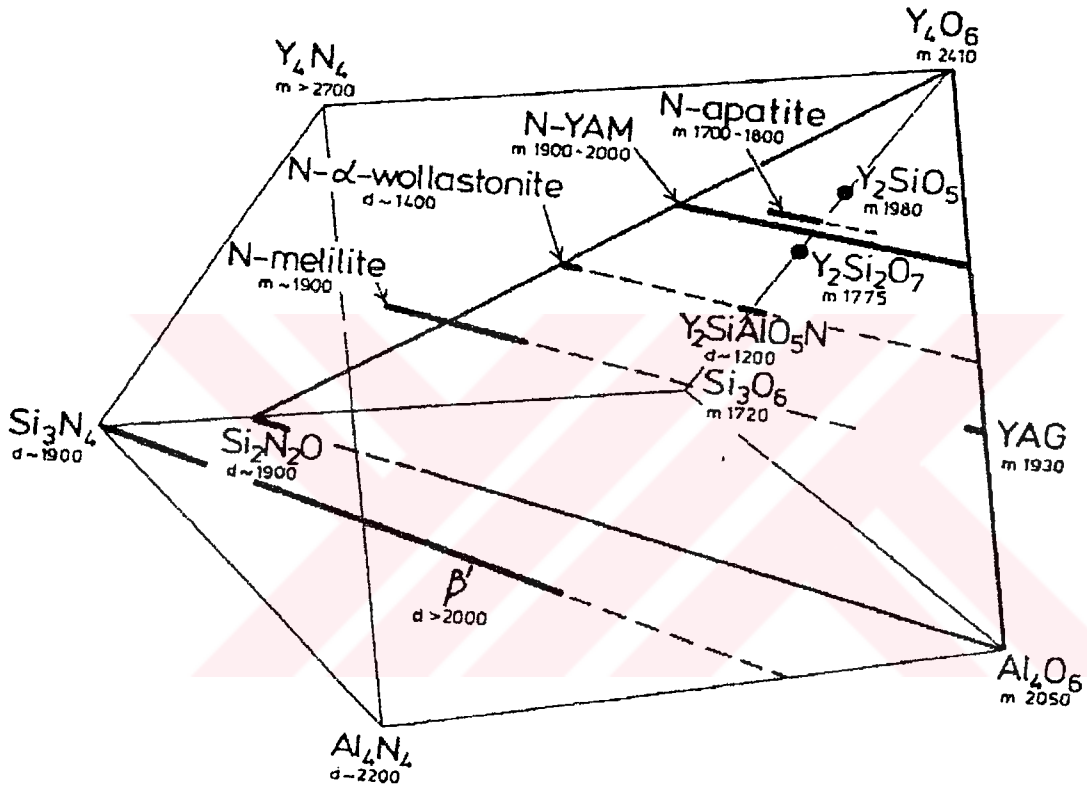
İtriyum oksit veya itriyum oksit ve alümina karışımıyla yapılan reaksiyon sinterlemesinden sonra, karışım oksitleri ve azot bazlı tozlar, gerekli sialon kompozisyonuna göre, β -sialon oluşturacak ve yoğunlaşmayı sağlamaya yetecek kadar itriyum oksit-sialon sıvısı oluştururlar. Bahsedilen sıvı soğuma esnasında taneler arası camı fazı oluşturur. Bu oksit nitrid camı diğer oksit camlarına göre daha yüksek mukavemete ve refrakterliğe sahiptir. Ama 1400 °C’ de sinterleme sonrası ısı işlemle veya kontrollü soğutmayla bu oksit nitrid camı yerini tane sınırlarında, kristal haldeki itriyum-alüminyum-garnet (‘YAG’, $Y_3Al_5O_{12}$) fazına ve biraz değişmiş β -sialon kompozisyonuna aşağıdaki reaksiyona göre bırakır.



Bu durum, beş bileşenli Y-Si-Al-O-N sistemini belirten Jänecke prizmasında bir düzlem olarak tanımlanır. Reaksiyonun yukarıdaki eşitliğe göre gerçekleşebilmesi için toplam kompozisyonun ve taneler arası cam kompozisyonunun da aynı düzlem üzerinde uzanması gereklidir.

Ln-Si-Al-O-N Sistemi

Ln-Si-Al-O-N sistemlerindeki fazlar arası ilişkiler, Y-Si-Al-O-N sistemininkilerle benzer olmasına rağmen, bu sistemle ilgili, özellikle yüksek Z değerlerine sahip nadir toprak elementi oksitlerinin sinterleme ilavesi olarak kullanımı hakkında çok az miktarda basılı bilgi vardır.



Şekil 1.11 Y₂O₃ ile yoğunlaştırılmış sialon seramiklerinde potansiyel tane sınırı fazları [64].

β -sialonla birlikte refrakter ikincil bir faz içeren yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemelerin hazırlanması Slasor [85] (1988) ve Jasper [86] (1990) tarafından Nd-Sialon sisteminde çalışılmıştır. NdAG fazı ($\text{Nd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) kararlı olmadığından, monoalüminat (NdAlO_3) bu sistemde en iyi refrakter ikincil fazdır.

Ancak, 1750 °C' deki faz ilişkileri göstermiştir ki melilit fazı, β -sialon+cam seramiklerinin oluşumunu engeller. Yüksek sıcaklıklarda ve bekleme sürelerinde, β -sialon+cam malzemeleri elde etmek mümkündür. Isıl işlemle de cam NdAlO_3 ' e dönüştürülebilir (Slasor ve Thompson [87]).

Buang [76] 1979' da, Ce-sialon sisteminde alüminyum içeren N- α -vallastonite rastlanmadığını rapor etmiştir. Slasor ve arkadaşları [87] bu sonucun Nd-sialon sistemi için de doğru olduğunu belirtmişlerdir.

Kompozisyonu $\text{Ln}_3\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{3+x}\text{O}_{12+x}\text{N}_{2-x}$ olan U-fazı ($\text{Ln} = \text{La, Dy}$), Ln-Si-Al-O-N tane sınırlarının veya kütle olarak camların 950-1400 °C' ye ısıtılarak kristal ürünü olarak göstermişlerdir (Käll ve arkadaşları [88]).

Düzlemin alüminyumca zengin tarafında, β -alümina tipi $\text{Ln}_2\text{O}_3.11\text{Al}_2\text{O}_3$ fazı, 12H ve LnAlO_3 fazı ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Nd}$) ile birlikte bulunur. Çok az miktarda Ln içerdiği için, β -sialon- $\text{Ln}_2\text{O}_3.11\text{Al}_2\text{O}_3$ başlangıç kompozisyonunu yoğunlaştırmak çok zordur (Slasor [85]).

Ln-Si-Al-O-N sisteminde, yüksek sıcaklık uygulamaları söz konusu olduğunda, en fazla gelecek vadeden tane sınırı fazları apatit ve vallastonittir. Bunlar alüminyuma katı çözeltili içersinde yer verirler ve β -sialonla denge içersindedirler.

Diğer M-Si-Al-O-N Sistemleri

Lityum sialonları Jama [73] tarafından 1975 yılında geliştirilmiştir. Lityum sialonlarının azot çözebilen iki alüminasilikat fazı vardır. Bunlar, LiAlSiO_4 ve $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ' dir. Bu fazların β -sialonda tane sınırlarındaki camlardan tamamen kristalleştirilmesi mümkündür. Ancak, ötektik sıcaklıkları düşüktür (970 °C) ve ısısal döngülere maruz kaldıklarında göstermiş oldukları hacim değişmesi,

bunların yüksek sıcaklık mühendislik malzemelerinde kullanımlarını imkansızlaştırmaktadır.

Ca-Si-Al-O-N camlarının ısıtılması sonucunda azot çözünümlüyle gehlenit ($\text{Ca}_2(\text{Si, Al})_3(\text{O, N})_7$) fazının oluşabileceğini Drew [79] 1980 yılında bulmuştur.

Ba-Si-Al-O-N sisteminde tane sınırları fazından kristalleşebilen selziyan ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) fazını 1987 yılında Pickup ve Brook [89] keşfetmişlerdir. Si_3N_4 -selziyan seramikleri mukavemetlerinin %60' ını 1400 °C sıcaklıkta koruyabilirler. Ayrıca, selziyanın ısıl genleşme katsayısı $8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ gibi oldukça iyi termal şok dayanımı ortaya koyacak düzeydedir.

Cheng' in [90] 1991 yılında yapmış olduğu çalışmalar sonucunda Zr-Si-Al-O-N seramiklerinde kararlı olmayan 4 veya 5 faz tayin edilmiştir. Ancak bunlar içerisinde ZrO_2 tek mümkün tane sınırı fazıdır, çünkü malzemeye toklaştırıcı özellikler katar.

1. 11. 7. Vakum Isıl İşlemi

Si_3N_4 seramiklerinde uygulama alanı bulan bu ısıl işlem yönteminin temeli bölüm 1.11.5' e dayanmaktadır. Vakum ısıl işleminde, Si_3N_4 seramiklerindeki tane sınırlarındaki kalıntı camsı faz, yoğunlaştırılmış üründen tamamen uzaklaştırılabilmektedir. Bu yöntemde diğer ilave maddelerine oranla daha uçucu bir metal oksitle yoğunlaştırılan malzeme, sinterleme sonrası vakum ortamında ve sinterleme sıcaklığının hemen hemen 200-300 °C altında ısıl işleme tabi tutulmaktadır. Bu sayede, vakum ısıl işlemi sırasında sıvı halde olan tane sınırlarındaki M-Si-O-N fazı, metal buharı, silisyum mono oksit (SiO) ve azot karışımı olarak kaynayıp, uçmaktadır. Bu işlem sonucunda biraz büzülme olmakla beraber, teorik yoğunluğun %99' una tane sınırı fazı olmaksızın ulaşılabilir. Bu çalışmalarda daha çok buharlaşma sıcaklığı düşük metal katyonları (Mg, Li) kullanılabilmiştir [91, 92].

Bu yöntemle elde edilen malzemeler yüksek sıcaklıklarda (1500 °C' ye kadar) yüksek performans göstermesine rağmen, düşük sıcaklıklarda tam yoğun

olarak üretilmiş malzemelere göre, mekanik özellikleri açısından mukavemeti düşüktür. Bu yöntemin uygulandığı malzemenin kalınlığı da sınırlıdır. Ayrıca, buharlaşan metalin toplanması problem oluşturabilmektedir.

1. 11. 8. Sialon Seramiklerinin Ötektik Sıcaklığının Üzerinde Isıl İşlemi

Sialon tip seramiklerin refrakterlik özelliğini iyileştirmeye yönelik bu yöntemde, ısıl işlem sırasında oluşan, olası oksit/oksi-nitrür kristalin fazlarının, N:O oranını, ötektik üstü sıcaklıklara çıkararak, alternatif fazlara dönüştürerek arttırabilmektedir. Bu yöntemin, diğer devitrifikasyon yöntemlerinden farkı, tane sınırlarındaki kristalin faz(lar)ın ötektik sıcaklığının üzerinde uygulanması ve bu sayede atomların yüksek sıcaklıklarda kolay yerdeğiştirmelerinden ve sialon tanelerindeki azotun çözünüp tane sınırlarındaki kristalin faz(lar)ın içersine difüzyonuyla, tane sınırlarında mekaniksel özellikleri daha iyi kristalin fazlar oluşturarak, malzemenin yüksek sıcaklık özelliklerinin iyileştirilmesidir. 1992 yılında Newcastle Üniversitesi'nde yapılan çalışmalarda düşük atom numaralı nadir element oksitleri ile (Nd, Sm) yoğunlaştırılmış sialon seramiklerin literatürde ilk defa ötektik sıcaklığının üzerinde yapılan ısıl işlem (Above Eutectic Temperature-AET) sonrasında tane sınırlarında Al-içeren melilit kristalin fazı ($M'=M_2Si_{3-x}Al_xO_3+xN_{4-x}$, $x<1$) gözlemlenmiştir [93, 94, 95]. Bu kristalin fazın azot miktarı M-Si-Al-O-N sistemlerinde çözülebilecek maksimum değeri içermektedir (25 atom%, $x=1$). Bu fazın en önemli özelliği ergime sıcaklığının yüksek olmasından >1750 °C dolaylı sialon matris ile oluşturacağı ötektik sıcaklığı 1650-1750 °C arasındadır. Bu değer literatürdeki değerlerle karşılaştırıldığında en az 300 °C daha yüksektir. Ötektik sıcaklığın üzerinde yapılan ısıl işlem sonuçları bu kristalin fazın 1450-1650 °C arasında ve çok kısa sürede kristalleştirilebileceğini göstermiştir [93, 94, 95]. Ayrıca AET tekniği kullanılarak yapılan ısıl işlemin ötektik sıcaklığının altında (Below Eutectic Temperature-BET) yapılan ısıl işlem tekniği ile karşılaştırıldığında daha başka avantajlar da sağladığı gözlemlenmiştir. Bu avantajlar:

a. AET tekniğinin ötektik sıcaklığının üzerinde yapıldığından, kristalleşme tane sınırlarındaki camsı fazın sıvı hale geçmesinden dolayı çok kolay gerçekleşmektedir (ısı işlem süresi 6-10 saat), BET tekniğinde ise sıvı faz olmadığından sadece camın kristalleşmesini içermesinden dolayı oldukça yavaş ve zor bir tekniktir (1-30 gün).

b. Kristalleşecek olan camsı faz tane sınırlarında bulunduğu için özellikle iki tane arasındaki ince filmleri BET tekniği ile kristalleştirmek çok zordur (hatta imkansızdır). Fakat, AET tekniği ile, ısı işlem esnasında, tane sınırlarındaki fazın sıvı hale geçmesinden dolayı, iki tane arasındaki ince filmleri üçlü noktalara hareket ettirerek, burada kristalleştirmek mümkün olmaktadır.

1550°C kadar yapılan oksidasyon testi sonucunda sadece pasif oksitlenme gözlemlenmiştir [93, 94, 95]. Bu sonuçlar sialon seramiklerinde ilk defa bu kadar yüksek seviyede oksidasyona direncin olduğunu kanıtlamıştır. Fakat ne yazık ki aynı şartlarda sürünme direncinde fazla bir gelişme gözlemlenememiştir. Bunun sebebinin tane sınırlarındaki M' fazının yüksek sıcaklıklarda mukavemetinin düşük olduğundan kaynaklandığı savunulmuştur.

1. 12. Tane Sınırı Fazı Azaltılmış α - β Sialon Seramikleri

Isıl işlemle tane sınırı fazının devitrifikasyonu için yapılan çalışmalarda, tane sınırı kompozisyonundan kristalleştirilebilecek uygun bir kristal faz bulunamamıştır. Ayrıca, belirtildiği gibi, bu yöntemle oluşturulan yeni malzemenin kullanım sıcaklığı ancak ısı işlem yapılan sıcaklığa kadardır. Bu sıcaklıktan sonra, kristal faz bozunmakta ve tekrar tane sınırlarında sıvı faz oluşturmaktadır.

Vakum ısı işleminde ise, tane sınırlarındaki camsı faz, vakum yöntemiyle buharlaştırılmaktadır. Bu sayede tane sınırı fazı içermeyen malzemenin yüksek sıcaklık özellikleri artırılmaktadır. Fakat, bu yöntemin de bazı dezavantajları vardır. Örneğin, buharlaşan tane sınırı fazının bıraktığı poroziteler malzemenin

oda sıcaklığı uygulamalarında mukavemetini oldukça düşürmektedir. Bunun yanında, işlem kalın parçalara uygulanamamaktadır. Ayrıca, buharlaşan bileşiklerin fırın içersinde toplanacağı yer sorun yaratmaktadır.

Ötektik üstü ısı işleminde ise, üretilen malzemenin kullanım sıcaklığı arttırılmaktadır, ancak, Si_3N_4 ' ün maksimum kullanım sıcaklığına erişilememektedir. Ayrıca, bu işlem sonucunda üçlü noktalarda oluşturulan kristalin fazların mukavemetleri düşük olabilir.

Bu çalışmada, tane sınırı fazının miktarını minimum düzeye indirmek için, α ve β sialon bölgesinden $m=0,8$ ve $n=1,7$ değerlerine sahip bir kompozisyon seçilmiştir. Seçilen kompozisyonun önemi, kompozisyonun daha önceki çalışmalarda olduğu gibi yoğunlaşmayı kolaylaştırmak için sıvı faz oluşturan bölgelerden seçilmiş olmamasıdır. Seçilen bu kompozisyonla hazırlanan numuneler sırasıyla öğütme ve sinterleme işlemlerine tabi tutulmuşlardır. İki farklı sinterleme yöntemi (Basıncısız sinterleme ve Sinter-HIP) uygulanarak hazırlanan numunelerin sinterleme davranışları incelenip, üretilen seramik numunelerin yoğunlukları, faz dağılımları, mikroyapıları ve sertlikleri belirlenip, ilave maddelerinin bunlar üzerine etkileri tartışılacaktır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2. 1. Toz Spesifikasyonları

Çizelge 2.1' de bu çalışmada kullanılmış olan tozlar ve bunların kimyasal analizleri verilmiştir. Bu tez içindeki kompozisyonların hesaplanması sırasında, kullanılan Si_3N_4 tozunun yüzeyinde homojen olarak ağırlıkça %1,4 O tabakası; AlN tanelerinin ise yüzeyinde %1,6 O tabakası bulunduğu varsayılmıştır.

Çizelge 2.1. Toz Spesifikasyonları.

Malzeme	Kaynak	İçerdiği Safsızlıklar (Üretici Bilgileri)	İçerdiği Fazlar
Si_3N_4	UBE(E10)	Ağırlıkça %1,4 O	%95 α - Si_3N_4 %5 β - Si_3N_4
Al_2O_3	Alcoa (A17)	Ağırlıkça %0,08 Na_2O Ağırlıkça %0,03 SiO_2 Ağırlıkça %0,03 CaO	%100 Al_2O_3
AlN	H. C. Starck-Berlin (Grade C)	Ağırlıkça % 1.6 O	%100 AlN
Ln_2O_3 (Ln=Nd,Sm,Dy, Yb)	Aldrich Chemical Co.	%99.9 saf	%100 Ln_2O_3

Bu çalışmada kullanılan nadir toprak elementlerinin oksitleri, içerlerinde bulunan uçucuları ve nemi atmak için 800 °C' de 4 saat süreyle kül fırınında kalsinasyona tabi tutulmuşlardır.

2. 2. Toz Hazırlanması

Başlangıç tozlarının karıştırmak ve öğütmek için yağ öğütme tekniği kullanılmıştır. Tozlar, öğütücü bilya olarak 75 gr sialon bilya ihtiva eden Fritsch firmasına ait Pulverisette 5 model eksensel bilyalı değirmene 50 gr önceden hazırlanmış toz karışımı yüklenmiş, üzerine yağ ortamı sağlamak için 100 ml propanol alkol ilave edilerek, 300 dev/dk dönme hızında 6 saat öğütülmüşlerdir.

Alkole karışık tozlar daha sonra Heidolph firmasına ait WB2000 model evaporatörde 30 dev/dk hızda 50 °C sıcaklıkta kurutulmuşlardır. Böylece tozlar soğuk preslemeye hazır hale getirilmişlerdir.

2. 3. Toz Şekillendirmesi

Peletler birbirini takip eden iki metodla hazırlanmışlardır.

- a. *Tek yönlü presleme:* Silindirik yağ peletler tek yönlü pres yardımıyla 30 MPa' da şekillendirilmişlerdir. Bu şekilde teorik yoğunluğun %60' ına ulaşılmıştır. Peletler üzerinde, farklı basınç bölgelerinin oluşumunu önlemek için düşük presleme basıncı uygulanmıştır. Bilindiği gibi basınç fazla uygulanırsa, kalıbın duvarıyla tozlar arasındaki sürtünme kuvvetleri artacak, bu da heterojen yoğunlaşma bölgeleriyle, çatlamalara ve laminasyonlara yol açacaktır.
- b. *Izostatik presleme:* Bu yöntem peletlerin yağ yoğunluklarının artırılması için kullanılmıştır. Tek yönlü soğuk presle basılmış peletler, lateks koruyucuların içersine yerleştirildikten sonra, koruyucunun içindeki hava alınmıştır. Daha sonra, bu numuneler, yağ ortamıyla dolu olan Stansted Fluid Power firmasına ait FPG2568/2569 ürün kodlu izostatik presin haznesine yerleştirmiştir. Buradaki sistem sıkıştırılan sıvının her yönde eşit basınç uygulayarak, numunelerin daha fazla yoğunlaşmalarını sağlamasıdır. Bu yöntem kullanılarak bütün numuneler için 400 MPa basınç uygulanmıştır.

2. 4. Sinterleme

2. 4. 1. Sinter-HIP Yöntemiyle Yoğunlaştırma

Sialon seramikleri için sinter-HIP yöntemi sinterleme ve basınç basamağı olmak üzere iki bölüme ayrılabilir. Bu basamakların kontrolleri, çeşitli anahtar parametrelerin, geri planda bazı basit teorik düşüncelerin optimizasyonu yapılr. Sıcaklık parametresinin belirlenmesinde, ısıl gerilme problemi, silisyum nitrürün ayrışması ve tane büyümesi hesaba katılmalıdır. Buna ek olarak, silisyum nitrürün ayrışmasını önlemek için fazla miktarda azot gazı basıncına da ihtiyaç vardır, fakat ileri düzeydeki sıkılaşıma porların içersinden gaz geçişini engeller. Yoğunlaşma hareketi üzerine bu teorik düşüncelerle sinter-HIP yönteminde her an karşı karşıya kalabiliriz. Bu yüzden sıcaklığın optimizasyonu oldukça önemlidir.

Basınç basamağına geldiğimizde, eğer açık poroziteler tamamen giderildiyse, sonuç yüksek yoğunlaşmadır. Bu yüzden, basınç basamağı, ideal olarak, porozite kapanması sona erer ermez başlamalıdır. Bu basamakta, ileri düzeydeki optimizasyon için, değişkenlere ilaveten, basınç düzeyi ve sinterleme zamanının optimizasyonu önemlidir.

Bu yöntemde, soğuk izostatik preslenen numuneler BN pota içersine konulmuşlar ve üzerleri ısıtıcı elemanlardan ve birbirlerinden kaynaklanabilecek etkileşimleri önlemek amacıyla BN spreyiyle kaplandıktan sonra fırının içersine yerleştirilmişlerdir. ASEA firmasına ait QIH6 model sinter-HIP ünitesi kullanılarak, malzemeler 1 saat, 1 MPa basınç altında 1800 °C' de bekletilmişler, daha sonra sıcaklık aynı kalmak koşuluyla basınç 50 MPa çıkartılmış ve numuneler bu şartlar altında 2 saat daha sinterlenmişlerdir.

2. 4. 2. Basınçsız Sinterleme Yöntemiyle Yoğunlaştırma

Soğuk izostatik presleme uygulamasından sonra numuneler basınçsız sinterlemeyle yoğunlaştırma aşaması için grafit potanın içerisine yerleştirilip, üzerleri yüksek sıcaklıkta potadan veya ısıtıcı elemanlardan kaynaklanan karbon bileşiklerinden ve birbirlerinden etkilenmemeleri için ortalama 10 µm tane boyutuna sahip BN tozuyla kaplanmıştır. Basınçsız sinterleme ile yoğunlaştırmada numuneler, Thermal Technology firmasına ait 1000-4560-FP200 model atmosfer kontrollü yüksek sıcaklık fırınında, azot atmosferinde, dakikada 30 °C ısıtma hızıyla 1800 °C' ye çıkmışlar ve bu sıcaklıkta 2 saat sinterlenmişlerdir. Bu fırında sıcaklık ölçümü ateş renginden kendi kendine sıcaklık ölçebilen pirometre yardımıyla yapılmıştır.

2. 5. Yığinsal Yoğunluk Ölçümü

Yığinsal yoğunluk, görünür katı yoğunluğu, ve görünür porosite dikkatli bir şekilde (özellikle küçük [<1 gr.] numuneler için) su taşıma metodu (Arşimet terazisi) metoduyla hesaplanmıştır.

Numuneler öncelikle saf suyun içerisinde porların içerisindeki havanın atılması için ≈ 5 saat kaynatılmış, soğutulduktan sonra da 24 saat açık porositelere ıslatmanın tam sağlanabilmesi için bu su içerisinde bekletilmişlerdir. Daha sonra numuneler suyun içerisinde Arşimet terazisi yardımıyla asılı olarak tartılmışlar (W_1), sudan çıkarılıp yüzeydeki su silindikten sonra tekrar tartılmışlar (W_2), son olarak da tamamen kurutulduktan sonra tartılmışlardır (W_D). Yoğunluklar aşağıdaki eşitlikten yararlanılarak bulunmuşlardır;

$$\text{Yığinsal Yoğunluk} = \frac{W_D \times \text{Suyun yoğunluğu}}{W_2 - W_1}$$

2. 6. X-Işınları Difraktometresiyle Karakterizasyon

Doğrudan faz tayini, fazların yaklaşık oranlarda dağılımı Rigaku Rint 2000 serisi X-ışınları difraktometresi yardımıyla, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda=1,54056\text{\AA}$) ışınması kullanılarak yapılmıştır. Numunelere, X-ışınları difraktometresi çekimi, metallografi (parlatma) işlemi öncesi ve sonrası olmak üzere iki defa uygulanmıştır. Her iki çekimde de numuneler 20-50 °C' lik açılarda taranmışlardır. Daha sonra bilgisayardaki JCPDS indeksi sayesinde faz analizleri yapılmıştır. Değişik fazların dağılımlarının yaklaşık oranları, piklerinin şiddetleri yardımıyla bulunmuştur.

2. 7. Taramalı Elektron Mikroskopuyla Mikroyapı Tayini

Numuneler SEM mikroskopuna hazırlanmak için önceden kendinden sertleşen soğuk bakalitlere alındılar. Bakalite gömülen numuneler, otomatik parlatma cihazıyla, farklı mikron boyutuna sahip polimere veya metale gömülmüş elmas parçacıklarıyla parlatıldılar ve en son kademe olarak 1 μm ' lik elmas pasta ile yüzey düzgünlüğü tamamen sağlandı. Parlatılan numuneler, SEM çalışması sırasında elektron demetinin yüzeyi yüklememesi için, yüzey iletkenliği sağlamak amacıyla altın ile kaplandı.

Mikroyapısal analizler Camscan S4 serisi taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yapıldı. Kullanım esnasında hem ikincil elektron görüntülerinden, hem de geri yansıyan elektronların görüntülerinden yararlanıldı. Bunlarla birlikte, nokta ve ekran kalitatif analizleri SEM' e bağlı olarak çalışan Oxford Instrument firmasına ait 5108 model EDX (enerji saçınımlı X-ışınları) cihazıyla yapıldı.

2. 8. Sertlik Ölçümü

Parlatılmış numuneler üzerinde, piramit elmas uç kullanılarak, oda sıcaklığında sertlik ölçümleri yapılmıştır. Sertlik ölçümlerinde Shimadzu firmasına ait H MV-2000L model mikro sertlik ölçüm cihazı kullanıldı. Sertlik değerleri numunelerin 1Kg yük altında 10 saniye bekletilmeleriyle bulunmuştur.

2. 9. Oksitlenme Davranışları Testi

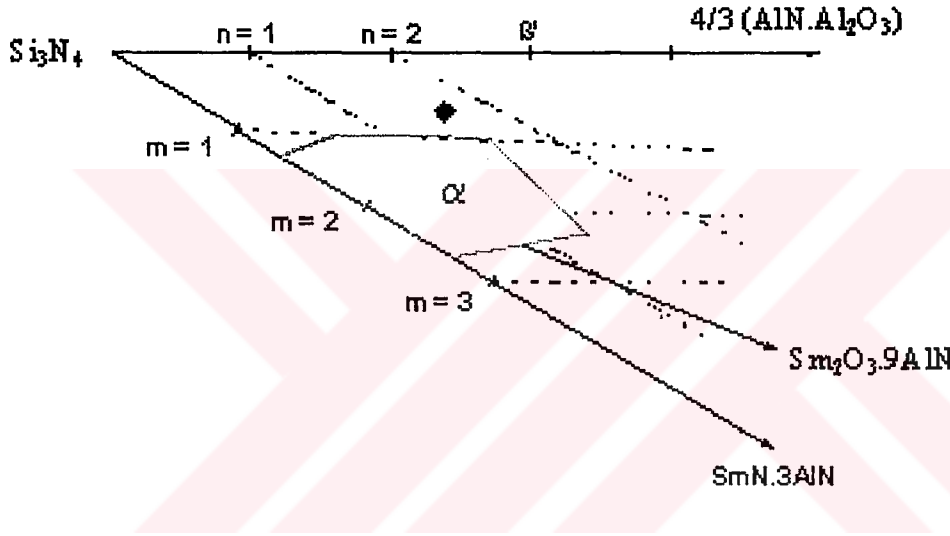
Numunelerin oksitlenme dirençlerinin ölçümü için Nabertherm firmasına ait HT08/17 model molibdenum disilisit ısıtıcı elemanlı fırın kullanılmıştır. Numunelerin, bu fırın içersinde 12 saat süreyle 1250, 1350, 1400 °C' de hava atmosferinde oksitlenme testine tabi tutulmalarıyla, oksitlenme davranışları görsel ve ağırlık ölçümü ile tespit edilmiştir.

3.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Birçok durumda sialon sistemlerine sinterleme katkı maddesi olarak ilave edilen metalik katyonlar, soğuma esnasında α -sialon fazı içerisinde kararlı olarak kalamadıklarından dolayı, taneler arası sınırlarda kalıntı olarak yer alırlar. Bu kalıntıların içerikleri metal, silisyum, alüminyum, oksijen, azot elementleridir. Tane sınırlarındaki camsı faz, kendi yumuşama sıcaklığına (T_g) ulaştığında (900-1100 °C), seramik malzemenin mekanik ve kimyasal özelliklerini kötü yönde etkiler. Azot seramiklerinde, taneler arasındaki camsı fazın miktarını azaltmanın çeşitli yöntemleri vardır. Bu yöntemlerden detaylı olarak Bölüm 1.11’ de bahsedilmiştir. Sialon seramiklerinin yüksek sıcaklık özelliklerinin iyileştirilmesi için halen kabul edilen en ekonomik ve kabul gören yöntem uygulanabilecek ısı işlemlerle, tane sınırlarındaki camsı fazı, yüksek sıcaklıkta mekaniksel ve kimyasal özellikleri daha iyi olan kristalin faza dönüştürmek olmuştur. Sialon seramiklerinin ısı işlemleri Mandal ve arkadaşları tarafından yakın zamanda detaylı olarak incelenmiştir [21]. Elde edilen sonuçlar camsı fazı kompozisyonu aynı veya benzer olan kristalin bir faza dönüştürmenin oldukça zor veya da elde edilen kristalin fazın kimyasal özelliklerinin (oksidasyon) iyileştirilmesine rağmen, mekaniksel özelliklerinde (sürünme) istenilen gelişmenin sağlanamadığını göstermiştir. Ayrıca, kristalin fazın yüksek sıcaklıklarda tekrar ergiyip camsı sıvı faza dönüşmesi, oluşturulan kristalin fazın ötektik sıcaklığına ulaşıldığında kaçınılmazdır. Aradaki sıvı faz miktarını azaltmanın bir diğer yöntemi de, başlangıç kompozisyonunu, sinterleme sıcaklığında daha az miktarda sıvı faz oluşturacak bölgelerden seçmektir.

Bundan dolayı, bu çalışmada taneler arası camsı fazı yüksek sıcaklıklarda minimuma indirecek bir kompozisyon α - β sialon bölgesinde seçilmiştir (Şekil 3.1). Bu kompozisyona ait m ve n değerleri sırasıyla 0,8 ve 1,7’dir. İlave maddesi olarak seçilen nadir toprak elementi oksitleri olarak da sırasıyla Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , $(Nd, Yb)_2O_3$, Dy_2O_3 ve Yb_2O_3 seçilmiştir. Bu şekilde farklı oksitler seçmedeki amaç; yoğunlaştırmayı kolaylaştırıcı ilave maddesi olarak kullanılan oksitlerin katyon büyüklüklerinin tane sınırı fazı, α -sialon ve β -sialon miktarlarına olan

etkilerini araştırmaktır. Bu çalışmada iki farklı yoğunlaştırma yöntemi kullanılmıştır. Bunlar basınçsız sinterleme ve sinter-HIP yöntemleridir. Basınçsız sinterleme yöntemi, diğer yoğunlaştırma yöntemiyle elde edilen sonuçların kontrolü veya karşılaştırması için uygulanmıştır. Bu alışmalar sayesinde, sadece nadir toprak elementi oksitlerinin sialonun yoğunlaşması üzerine etkileri araştırılmakla kalmamış, bunun yanında üretilen numunelerin mekaniksel (sertlik) ve kimyasal (oksidasyon) davranışlarıyla beraber farklı yoğunlaşma yöntemlerinin (basınçsız sinterleme ve sinter-HIP) seramik malzeme üzerindeki etkileri gözlemlenmiştir.



şekil 3.1. Başlangıç kompozisyonun yeri.

3. 1. Başlangıç Kompozisyonlarının Hazırlanması ve Sinterlenmesi

Genelde, α - β sialon seramikleri üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde, başlangıç kompozisyonlarının, yoğunlaştırmayı kolaylaştırmak açısından, kalıntı sıvı faz oluşturabilecek bölgelerden seçildiği gözlemlenmektedir [97]. Bu çalışmada başlangıç kompozisyonun sıvı faz içermeyen α - β sialon bölgesinde seçilmesinin sebebi, seramik malzemenin yüksek sıcaklıktaki mekaniksel ve

kimyasal özelliklerini arttırmak için, taneler arası camsı faz miktarını minimuma indirmektedir.

Seçilen bu kompozisyonu hazırlamak için Si_3N_4 , AlN ve Al_2O_3 karışımıyla birlikte ek olarak molar miktarı sabit yoğunlaştırıcı ilaveler kullanılmıştır. Kullanılan ilave maddelerin ve diğerlerinin ağırlıkça % miktarları Çizelge 3.1' de verilmiştir. Yığın hesaplamaları, Si_3N_4 ve AlN tozlarının yüzeylerindeki sırasıyla SiO_2 ve Al_2O_3 oksit tabakaları göz önünde bulundurularak yapılmıştır. Daha sonra tozlar dikkatlice tartılarak, her bir kompozisyon için 50 gr.'lık karışımlar oluşturulmuştur. Karışımlar 6 saatlik bir öğütmenin sonucunda evaporatörde karıştırma ortamı olarak kullanılan propanol alkolden uzaklaştırılmış ve tamamen kurutulduktan sonra, önce 30 MPa' da şekillendirilmiş, sonra yaş yoğunluklarını arttırmak için 400 MPa' da soğuk izostatik prese tabi tutulmuşlardır.

Çizelge 3.1. Kullanılan hammaddelerin ağırlıkça % miktarları.

Kompozisyon	Kompozisyonu oluşturan hammaddeler ve miktarları (%)			
	M_2O_3	Si_3N_4	AlN	Al_2O_3
$\text{Nd}_{0,2662} \text{Si}_{9,5} \text{Al}_{2,5} \text{O}_{1,7} \text{N}_{14,3}$	7,36	74,89	12,30	5,45
$\text{Sm}_{0,2662} \text{Si}_{9,5} \text{Al}_{2,5} \text{O}_{1,7} \text{N}_{14,3}$	7,60	74,69	12,27	5,44
$(\text{Nd}, \text{Yb})_{0,2662}$ $\text{Si}_{9,5} \text{Al}_{2,5} \text{O}_{1,7} \text{N}_{14,3}$	4,28 Yb_2O_3 3,66 Nd_2O_3	74,43	12,22	5,42
$\text{Dy}_{0,2662} \text{Si}_{9,5} \text{Al}_{2,5} \text{O}_{1,7} \text{N}_{14,3}$	6,96	75,21	12,35	5,47
$\text{Yb}_{0,2662} \text{Si}_{9,5} \text{Al}_{2,5} \text{O}_{1,7} \text{N}_{14,3}$	8,51	73,96	12,15	5,38

3. 2. Başlangıç Kompozisyonlarının Yoğunlaştırılması

Tek yönlü preste şekillendirildikten sonra izostatik olarak preslenen numuneler sinter-HIP veya basınçsız sinterleme yoğunlaştırma teknikleri uygulanarak sinterlenmişlerdir.

Sinter-HIP yöntemiyle yoğunlaştırılan numuneler, BN pota içersine yerleştirildikten sonra üzerlerine BN toz spreyi sıkılmış ve numuneler fırın içersine yerleştirilmiş, önce 1800 °C' de 1 MPa basınç altında 1 saat açık porozitelerin kapanması için ön sinterlenmiş, daha sonra sıcaklık sabit kalarak basınç 50 MPa' a çıkarılmış ve aynı şartlarda 2 saat daha sinterlemeye devam edilmiştir.

Sinter-HIP' li numunelerin parlatılmış yüzey kesitleri üzerinde optik mikroskop ve SEM kullanılarak yapılan çalışmalarda açık porozitelere rastlanmamakla beraber, basınçsız sinterlemeyle yoğunlaştırılmış numunelerin aynı şekilde hazırlanmış yüzeylerinde az miktarda mikro poroziteler gözlenmiştir. Bu da gösteriyor ki, sinter-HIP' le yoğunlaştırılan numuneler teorik yoğunluklarına ulaşmışlardır (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2. Sinter-HIP' li numunelerin görünen yoğunlukları.

Katkı Maddesi	Kasyon (+3) Yarıçapı (Å)	Yoğunluk (gr/cm ³)
Nd ₂ O ₃	0,995	3,16
Sm ₂ O ₃	0,964	3,34
Yb ₂ O ₃ -Nd ₂ O ₃	0,927	3,34
Dy ₂ O ₃	0,908	3,33
Yb ₂ O ₃	0,858	3,37

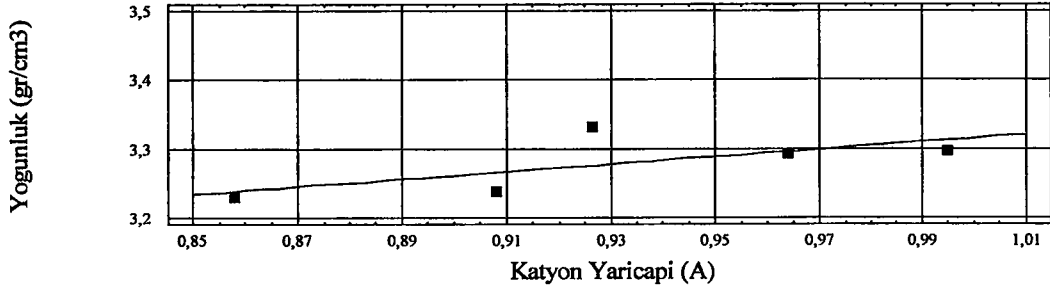
Atmosfer kontrollü yüksek sıcaklık fırınında 1800 °C' de, 1 atm. basınç altında 2 saat sinterlenen numunelere ait yoğunluk değerleri ve bu numunelerin %teorik yoğunlukları Çizelge 3.3' de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Basıncısız sinterlemeyle yoğunlaştırılmış malzemelerin yoğunluk değerleri, %teorik yoğunlukları ve ilave maddelerinin katyon yarıçapları.

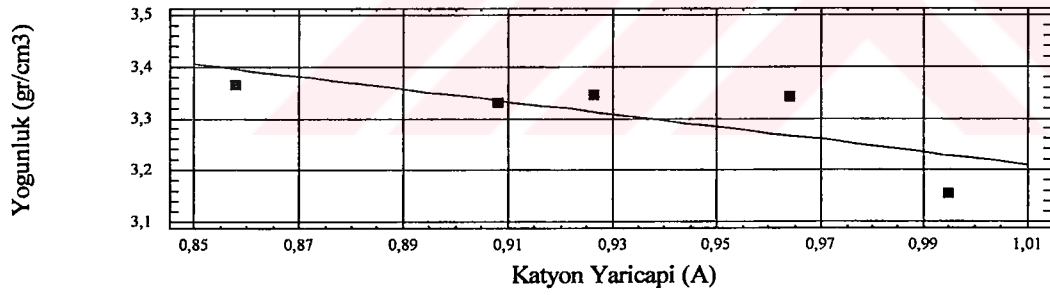
Katkı Maddesi	Katyon (+3) Yarıçapı (Å)	Yoğunluk (gr/cm ³)	% Teorik Yoğunluk
Nd ₂ O ₃	0,995	3,30	Ölçülemedi
Sm ₂ O ₃	0,964	3,29	98,53
Yb ₂ O ₃ -Nd ₂ O ₃	0,927	3,33	99,60
Dy ₂ O ₃	0,908	3,24	97,31
Yb ₂ O ₃	0,858	3,23	95,97

Sinter-HIP' li ve basıncısız sinterlenmiş numunelerin ölçülen yoğunlukları (Çizelge 3. 2 ve Çizelge 3. 3), nadir toprak elementinin artan atom numarasıyla beraber doğrusal bir değişim gözlenmiştir (Şekil 3. 2). Sinter-HIP' le yoğunlaştırılmış numunelerin katyon yarıçapı arttıkça göstermiş oldukları azalma, ilave maddesi olarak katılan oksitlerin molekül ağırlıklarından (ilave oksitin molekül ağırlığı arttıkça teorik yoğunluk artar) kaynaklanmıştır. Yoğunluk değerlerinden ve SEM görüntülerinden yola çıkılarak, basıncısız sinterleme yöntemiyle yoğunlaştırılmış numunelerin yoğunluklarının teorik yoğunluklarına oranı Çizelge 3.3' de verilmiştir. Ayrıca, sinter-HIP' le yoğunlaştırılmış numuneler, aynı ilave maddesiyle basıncısız sinterlemeyle yoğunlaştırılanlar için, teorik yoğunluk olarak kabul edilmişlerdir.

Oluşturulan sialon kompozisyonunun yoğunlaşmasını kolaylaştırıcı olarak eklenen Nd₂O₃, Sm₂O₃, (Nd,Yb)₂O₃ ilave maddelerinin kullanıldığı ve basıncısız sinterleme yöntemiyle sinterlenen numunelerin yoğunlukları çizelgede de görüldüğü üzere oldukça yüksektir(Çizelge 3.3). Dy ve Yb katkılı numunelerin yoğunluklarının basıncısız sinterlemede oldukça düşük çıkması ise bu iki elemente ait oksitlerin yani Yb₂O₃ ve Dy₂O₃' ün ötektik sıcaklıklarının oldukça yüksek olmasından kaynaklandığına inanılmaktadır. Ayrıca bu numunelerin SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere α-sialon baskın durumdadır. Bu da yoğunlaşmayı sağlayıcı sıvı fazın oldukça az olduğunu ve azotça zengin olduğunu göstermektedir.



(a)



(b)

Şekil 3. 2. Basıncsız sinterlenmiş (a) ve Sinter-HIP ile yoğunlaştırılmış (b) numunelerin yoğunluklarının kullanılan ilave oksitin katyon yarıçapıyla olan ilişkileri.

Sinter-HIP yapılmış numunelerle, basınçsız sinterlenmiş numuneler arasındaki yoğunluk farkının tek sebebi, sinterleme başlangıç kompozisyonu sıvı faz içermediğinden dolayı, sinter-HIP prosesindeki yüksek basıncın etkisiyle yoğunlaşmanın sağlanmasından dolayıdır.

3. 3. Sinterlenmiş Numunelerin Faz Analizleri

Sinterlenmiş numunelerin faz analizleri X-ışınları difraktometresi yardımıyla yapılmıştır. Çekilen difraktometreler üzerinde kristal fazların kantitatif analizleri α -sialon için karakteristik (102) ve (210), β -sialon içinse (101) ve (210) düzlemlerinden gelen bilgilerin şiddet oranlarından aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır.

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

Formülde, I_{α} ve I_{β} sırasıyla α -sialon ve β -sialon fazları için gözlenen şiddet değerlerini, W_{β} β -sialonun ağırlık oranını, K ise aşağıdaki iki eşitlikten elde edilen birleştirilmiş orantı sabitidir.

$$I_{\beta} = K_{\beta} \times W_{\beta}$$

$$I_{\alpha} = K_{\alpha} \times W_{\alpha}$$

β (101)- α (102) yansımaları için bu sabit 0,518' ken, β (201)- α (210) yansımaları için ise 0,544' dür [96].

Sinter-HIP uygulanan numunelerin yüzeyleri (Nd_2O_3 katkılı numuneninki dışında) tamamen (%100) α -sialon fazıyla örtülüdür (100 μm kalınlığında). Nd_2O_3 katkılı numunenin yüzeyinde ise α -sialon ve β -sialon fazlarına ait karakteristik

pikler gözlenmiştir. β -sialon fazına ait karakteristik piklerin şiddeti oldukça yüksektir. Aynı numunelerin kesitinden X-ışınları difraksiyonu aldığımızda ise yüzeylerindeki faz dağılımlarından farklı olarak, bütün numunelerin kesitlerinde α -sialon ve β -sialon fazlarının varolduğu tespit edilmiştir (Çizelge 3.4). Çizelgeden de görüleceği üzere yüzeyden kesite doğru indikçe numunelerin içersindeki β -sialon fazının miktarı artmaktadır. Dy_2O_3 ve Yb_2O_3 katkı numunelerde α -sialon miktarının yüzeyde ve kesitte birbirine yakın miktarlarda çıkmasının sebebi, soğuma esnasında katyon yarıçapı diğerlerine oranla daha küçük olan Dy^{+3} ve Yb^{+3} katyonlarının α -sialon yapısı içersinde kararlılıklarını koruyabilmeleridir. Nd_2O_3 katkı numunede ise yüzeyde ve kesitte β -sialon gözlenmesinin sebebi, katyon yarıçapı bu ikisine oranla daha büyük olan Nd^{+3} katyonunun soğuma esnasında α -sialon yapısı içersindeki kararlılığını yitirip, yapının β -sialon ve camı faza dönüşmesinden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 3.4. Sinter-HIP' le yoğunlaştırılmış numunelerin yüzeylerinin ve kesitlerinin XRD analizleri.

	KATKI MADDESİ	% α_{ort}	% β_{ort}
Yüzey	Nd_2O_3	30,8	69,2
	Sm_2O_3	100	0
	$Yb_2O_3-Nd_2O_3$	100	0
	Dy_2O_3	100	0
	Yb_2O_3	100	0
	Kesit	Nd_2O_3	32,3
Sm_2O_3		66,1	33,9
$Yb_2O_3-Nd_2O_3$		75,9	24,1
Dy_2O_3		80,8	19,2
Yb_2O_3		84,0	16,0

Yüzeyi ve kesiti farklı fazlar içeren numunelerde, bu olaya fırının soğuması sırasında, numunenin yüzeyinin, iç kısımlarından daha hızlı soğuması neden olmuştur. Bu malzemenin yüzeyinin α -sialon olmasından dolayı yüzey

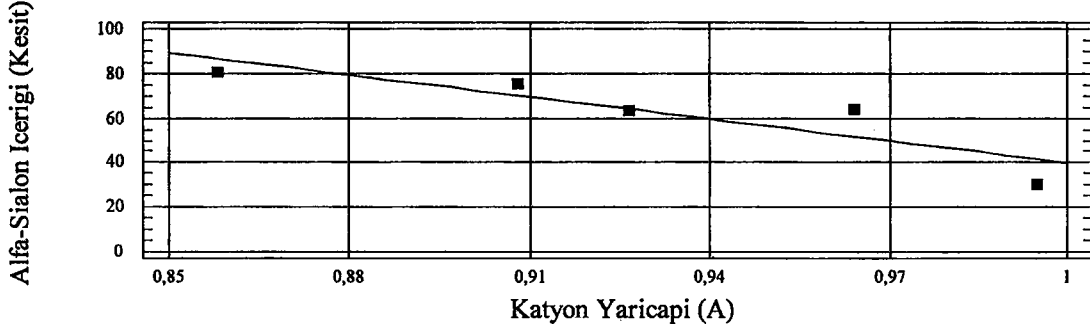
sertliğinin oldukça yüksek olacağı düşünülmektedir. Ancak bu katmanın oldukça ince olmasından dolayı, yüzey sertlik ölçümleri hassas yapılamamıştır.

Basınçsız sinterlemeyle yoğunlaştırılmış numunelerle ilgili X-ışınları difraktometresi sonuçları Çizelge 3.5' de verilmiştir. Bu numunelerin kesitlerinde yapılan faz analizinde Nd_2O_3 numunesi dışındaki numunelerde α -sialon ve β -sialon fazlarına rastlanmıştır. Nd_2O_3 katkılı sialon numunesinde ise bu iki fazın yanında M' fazı gözlenmiştir. Bu fazın sinter-HIP yapılmış olan Nd_2O_3 katkılı sialon numunesinde gözükmemesinin sebebi, basınçsız sinterlemede uygulanan sinterleme süresinin, sinter-HIP' te uygulanandan daha kısa olmasıdır. Bu daha kısa süre, ilave maddesi katyonlarının β -sialonla reaksiyona girip α -sialon fazı oluşturmaya yetmemiştir. α -sialon fazının yerine alüminyum içeren melilit fazının oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca, basıncın termodinamik olarak reaksiyonların hızı üzerindeki etkisi de dikkate alınmalıdır.

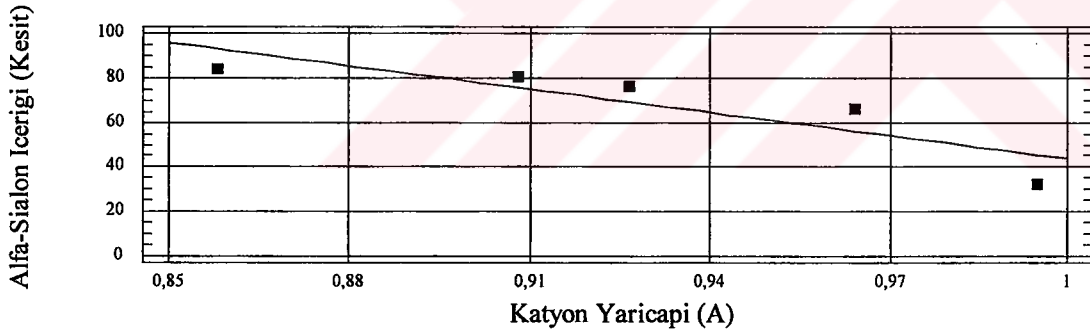
Çizelge 3.5. Basınçsız sinterleme ile yoğunlaştırılmış numunelerin XRD sonuçları.

	Katkı Maddesi	% α_{ort}	% β_{ort}
Yüzey	Nd_2O_3	80,4	19,6
	Sm_2O_3	87,6	12,4
	$\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$	81,4	18,6
	Dy_2O_3	80,2	19,8
	Yb_2O_3	79,5	20,5
	Kesit	Nd_2O_3	30,5
Sm_2O_3		64,2	35,8
$\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$		63,1	36,9
Dy_2O_3		75,3	24,7
Yb_2O_3		80,8	19,2

XRD sonuçlarının, ilave maddesi katyon yarı çapıyla bir ilişkisi vardır. Katyon yapı çapı küçüldükçe malzemenin içerdiği α -sialon miktarı artar [97] (Şekil 3. 3). Bu şekilden de görüldüğü üzere, katyon çapıyla α -sialon miktarı arasındaki bu ilişki yapılan çalışma ile de doğrulanmıştır. Buradan da anlaşılıyor ki, katyon çapı küçüldükçe, α -sialonun kararlılığı artar ve oda sıcaklığında daha fazla α -sialon içeriği olan ürünler elde edilir.



(a)



(b)

Şekil 3. 3. Basıncısız sinterlenmiş (a) ve Sinter-HIP ile yoğunlaştırılmış (b) numunelerin kesitlerindeki, kullanılan ilave maddesi oksitlerinin katyon yarıçapları ve α -sialon içerikleriyle olan ilişkileri.

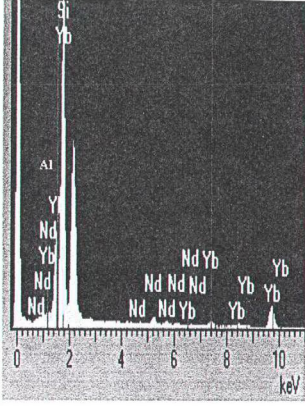
3. 4. Sinterlenmiş Malzemelerin Mikroyapıları Üzerindeki Çalışmalar

Bu çalışmalar numunelerin parlatılmış yüzeyleri üzerinde SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve bu elektron mikroskobu üzerindeki elementer analiz yapabilen EDX (Enerji Saçılımlı X-Işınları Analizi) yardımıyla yapılmıştır.

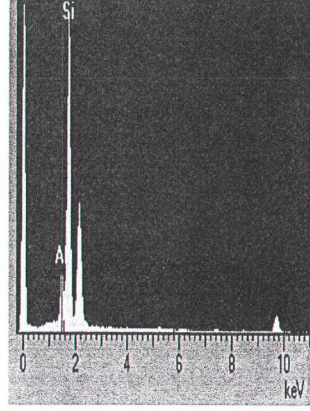
Görüntüler atom numarasına göre kontrast veren geri yansıyan elektron görüntülerinden (BEI) elde edilmiştir. Bu görüntülerde ortalama atom ağırlığı daha küçük olan β -sialon taneleri siyah, ortalama atom ağırlığı ondan daha büyük olan α -sialon taneleri gri ve ortalama atom ağırlığı daha büyük olan taneler arası camsı faz veya kristal fazları ise beyaz olarak gözlemlenmiştir. İlave maddelerinin etkisinden kaynaklanan fazlar arasındaki bu atom ağırlıkları farkları, her bir faz üzerinde yapılan noktasal EDX analizleriyle gözlemlenmiştir. SEM çalışmaları sırasında her bir fazdan, yani α -sialon, β -sialon ve tane sınırı fazları üzerinde yapılan EDX analizleri sonucunda, Şekil 3.4' de de gözlendiği gibi α -sialon fazında metal katyonu bulunduğu, β -sialon fazı içerisinde metal katyonuna ait herhangi bir X-ışını gelmediği ve amorf faz içerisinde (eğer varsa) metal katyonu olduğu belirlenmiştir.

Parlatılmış kesitlerin yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri Şekil 3.5' de verilmiştir.

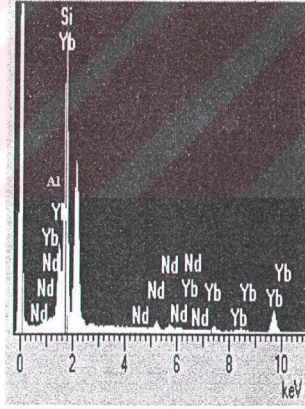
Bu görüntülerden de anlaşılacağı gibi katyon çapı küçüldükçe α -sialon kararlılığı artmakta ve sıvı faz miktarı oldukça azalmaktadır. Bunun da sebebi hekzagonal α -sialon fazının içerisinde yer alan ilave katkı maddelerinin katyonlarının çapları küçüldükçe α -sialon yapısı içerisindeki kararlılıkları artmaktadır. Bu katyonlar, numune sinterleme sıcaklığından oda sıcaklığına soğutulurken α -sialon yapısının içerisinde kalarak, sonuçta oda sıcaklığında daha fazla α -sialon içeriğine sahip ürünler oluşturmaktadırlar (Örneğin, Dy^{+3} ve Yb^{+3} katyonları gibi). Eğer katyon bu fazın içerisinde kararlı değilse α -sialon bozunuma uğrayarak, reaksiyonlar sonucunda sialonun ilave metal katyonu içermeyen fazı olan β -sialon ve camsı faz oluşmaktadır. Bu camsı faz, taneler içersine giremeyen metal katyonları ile tanelerden çözünen azot, alüminyum, silisyum ve oksijen atomlarını bünyesinde toplar. Soğuma esnasında tane sınırlarındaki bu karışımdan



(a)

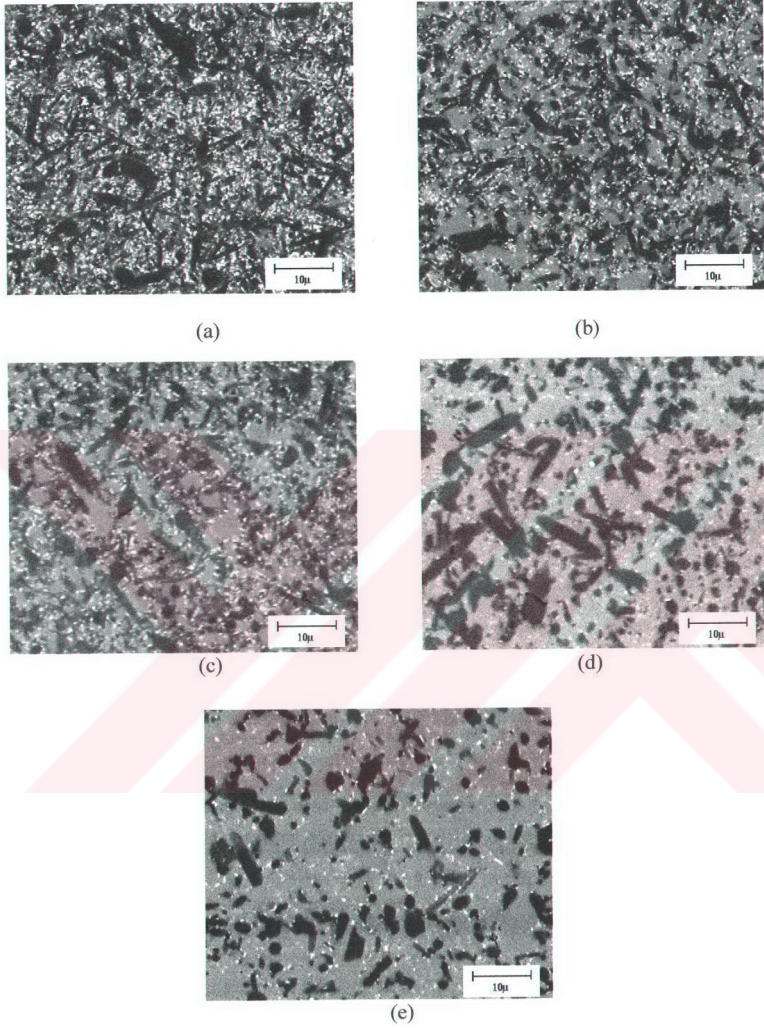


(b)



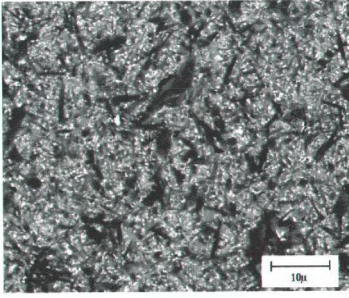
(c)

Şekil 3.4. Sinter-HIP'li $(\text{Nd}, \text{Yb})_2\text{O}_3$ numunesine ait α (a), β (b) ve camsı faz (c) bölgelerine ait EDX analizi sonuçları.

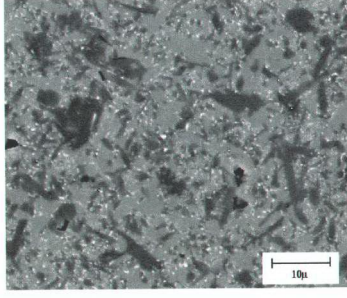


Şekil 3.5. Sinter-HIP' li numunelere ait SEM görüntüleri

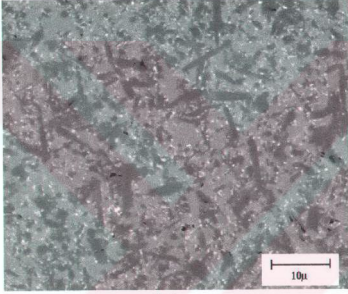
- (a). Nd_2O_3 katkılı
- (b). Sm_2O_3 katkılı
- (c). $(\text{Nd}, \text{Yb})_2\text{O}_3$ katkılı
- (d). Dy_2O_3 katkılı
- (e). Yb_2O_3 katkılı



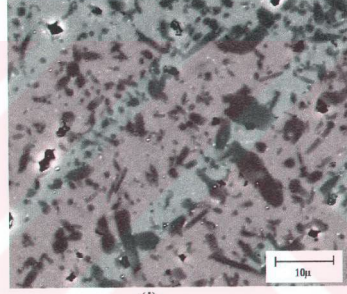
(f)



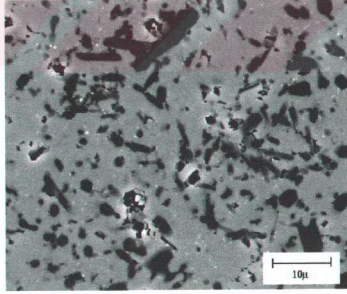
(g)



(h)



(i)



(j)

Şekil 3.5. (Devam) Basıncsız sinterlemeyle yoğunlaştırılmış numunelerin SEM görüntüleri

(f).Nd₂O₃ katkılı

(g).Sm₂O₃ katkılı

(h).(Nd, Yb)₂O₃ katkılı

(i).Dy₂O₃ katkılı

(j).Yb₂O₃ katkılı

kristalin fazlar da oluşabilmektedir. Örneğin, ilave maddesi olarak Y_2O_3 kullanıldığında, uygun şartlar gerçekleşirse, taneler arası üçlü noktalarda İtiryum Alüminyum Garnet (YAG) fazı oluşabilmektedir [21].

Bu tane sınırlarındaki camsı faz sinterleme esnasında taneler arasındaki difüzyonu artırarak yoğunlaşmayı sağlamaktadır. Bu yüzden α -sialonun daha baskın olduğu basınçsız sinterlenmiş Dy_2O_3 ve Yb_2O_3 numunelerinde yoğunlaşma illeri düzeyde gerçekleşmemiş ve porozite oluşumları gözlenmiştir (Şekil 3.5). β -sialonun daha fazla olduğu numunelerde, özellikle Nd_2O_3 ve Sm_2O_3 ' de sıvı faz miktarı fazla olduğundan teorik yoğunluğa yakın yoğunlaşma gerçekleşmiştir. İlave maddesi olarak $(Nd,Yb)_2O_3$ karışım oksitleri kullanılan numunede ise ortalama katyon çapı sadece Nd_2O_3 ile sinterlenenden küçük olduğu için α -fazının kararlılığı buna göre daha iyi sağlanmıştır (Bkz. Şekil 3.5). Ancak α -sialon fazının kararlılığını arttıran bir diğer etkinin de kompozisyon içerisinde bulunan Yb_2O_3 olduğu tartışılmaz bir gerçektir. Böylece karışım nadir toprak elementleri kullanılarak XRD sonuçlarından görüldüğü gibi malzemenin α -sialon içeriği artırılmış ve SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi malzeme içerisindeki tane sınırları camsı fazı miktarı azaltılmıştır. Numunelerde daha önce yapılan çalışmalarda daha az miktarda tane sınırı fazı bulunduğu saptanmıştır [97, 21].

Bu çalışmalar sonucunda SEM görüntülerinin de XRD sonuçlarını kanıtladıkları görülmüştür.

3. 5. Sinterlenmiş Numunelerin Sertlik Ölçümü Sonuçları

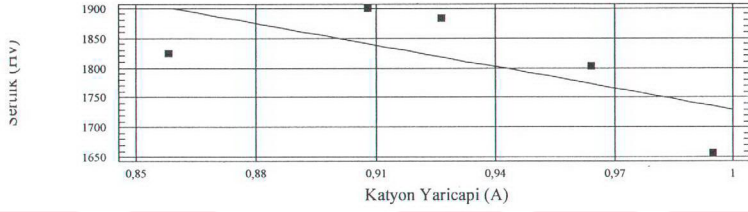
Sinterlenmiş numuneler üzerinde yapılan sertlik deneyi sonuçları H_v sertlik tablosuna bağlı olarak Çizelge 3.6' de verilmiştir.

Çizelge 3.6 Sinter-HIP ve Basıncsız Sinterlemeyle Yoğunlaştırılmış numunelerin sertlikleri.

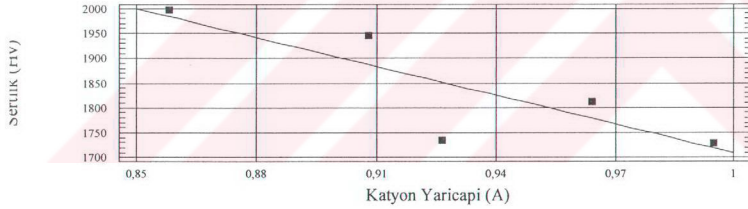
Katkı Maddesi	H _v Sertlik Değerleri	
	Sinter-HIP	Basıncsız Sinterleme
Nd ₂ O ₃	1729	1658
Sm ₂ O ₃	1813	1803
Yb ₂ O ₃ -Nd ₂ O ₃	1735	1884
Dy ₂ O ₃	1945	1900
Yb ₂ O ₃	1998	1824

Sertlik değerleri XRD ve SEM sonuçlarında aldığımız analizlerle orantılıdır. Yani numunenin içerdiği artan α -sialon miktarıyla doğru orantılı olarak artmaktadır. Basıncsız sinterlenmiş ve sinter-HIP' le yoğunlaştırılmış numunelere ait sertlik değerlerinin kanyon yarıçaplarıyla olan ilişkileri Şekil 3. 6' de gösterilmiştir.

Basıncsız sinterlemeyle yoğunlaştırılan numunelerin bazılarının sertlik değerlerinin düşük olmasının nedeni öncelikle içerdikleri poroziteden kaynaklanmaktadır (Dy₂O₃ ve Yb₂O₃ katkılı numuneler). Diğer numunelerin ise sertlik değerleri sinter-HIP' li numunelerle benzer ya da daha yüksektir. Bu numunelerin sertlik değerlerinin yüksek olmasına sebep ise içerdikleri camsı faz miktarlarının oldukça düşük olmasıdır (Bkz. Şekil 3. 5). Bilindiği üzere, sialon seramiklerinde bulunan tane sınırlarındaki yüksek miktardaki camsı faz sertliği düşürür. Bu yüksek sertlik değerleri de üretilen α - β sialon numunelerindeki camsı faz miktarının azaltıldığını işaret etmektedir.



(a)



(b)

Şekil 3. 6. Basıncısız sinterlenmiş (a) ve sinter-HIP' le yoğunlaştırılmış (b) numunelere ait sertlik değerlerinin katyon yarıçaplarıyla olan ilişkileri.

3. 6. Sinterlenmiş Numunelerin Oksitlenme Davranışları

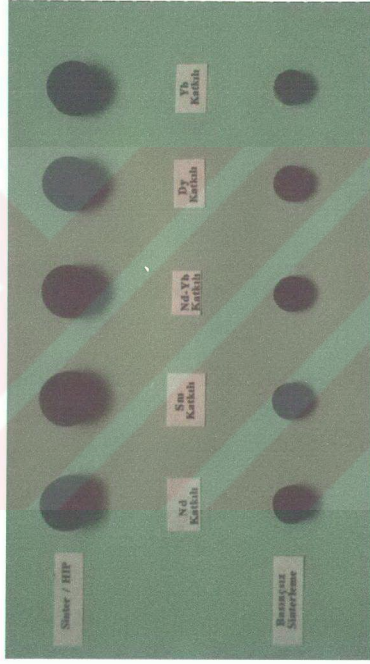
Maksimum 1750 °C' ye çıkabilen MoSi₂ ısıtıcı elemanlı Nabertherm firmasına ait fırında numunelerin oksitlenmesi çalışmaları üç değişik sıcaklıkta 12 saat hava atmosferine tabi tutularak yapılmıştır. Başlangıçtaki numunelerinin fotoğrafları şekil 3.7'de verilmiştir. Numuneler 1250 °C' de bekletildiklerinde Şekil 3.7' deki fotoğraflarından da görüldüğü gibi herhangi bir değişime uğramamışlardır. Fakat ağırlık artışlarından da anlaşılacağı üzere malzemelerde pasif oksitlenme başlamıştır (Çizelge 3. 7). Bu sonuçlara dayanarak, SEM görüntülerindeki sıvı faz miktarının önceki çalışmalara oranla daha az miktarda olduğunu söyleyebiliriz.

Çizelge 3. 7. Sinter-HIP'li ve basınçsız sinterlenmiş numunelerin oksitleme testi sırasında ölçülen ağırlık farkları (%).

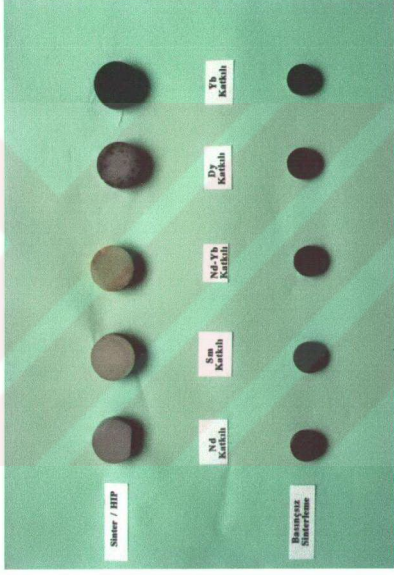
Sinterleme Yöntemi	İlave Oksit	%Ağırlık Farkı (25°C-1250°C)	%Ağırlık Farkı (1250°C-1350°C)	%Ağırlık Farkı (1350°C-1400°C)
Sinter-HIP	Nd ₂ O ₃	0,08	0,28	0,16
	Sm ₂ O ₃	0,06	0,29	-0,14
	Nd ₂ O ₃ -Yb ₂ O ₃	0,07	0,16	-0,06
	Dy ₂ O ₃	0,04	0,17	0,03
	Yb ₂ O ₃	0,03	0,06	-0,11
Basınçsız Sinterleme	Nd ₂ O ₃	0,14	0,45	0,18
	Sm ₂ O ₃	0,09	0,29	-0,25
	Nd ₂ O ₃ -Yb ₂ O ₃	0,08	0,52	0
	Dy ₂ O ₃	0,05	0,18	-0,23
	Yb ₂ O ₃	0,07	0,08	-0,09

Aynı numunelerin oksitlenme test sıcaklığı 1350 °C' ye çıkartıldığında Yb_2O_3 ve Dy_2O_3 numunelerinde görünürde bir değişiklik olmamış, ancak diğerlerinde yüzeylerindeki az miktardaki kabarcıklardan aktif oksitlenmenin başladığı ve gaz çıkışı olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.7). Bu da, özellikle bu iki numunede pasif oksitlenmenin halen devam ettiğini ve numunelerin tane sınırlarındaki camsı faz miktarının çok az olduğunu göstermektedir.

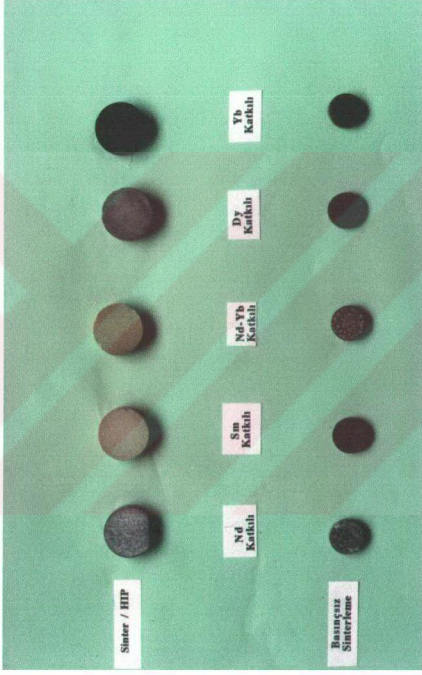
Numuneler 1400 °C' de aynı deneye tabi tutulduklarında $(\text{Nd}, \text{Yb})_2\text{O}_3$ ve Nd_2O_3 numunelerinin dışındaki tüm numunelerde aktif oksitlenme gözlenmiştir (Şekil 3.7). Bu durumda bize aktif oksitlenen numunelerde malzemelerin ötektik sıcaklığına eriştiğimizi göstermektedir. $(\text{Nd}, \text{Yb})_2\text{O}_3$ ve Nd_2O_3 numunelerinde ise oksitleme sıcaklığında taneler arasında M' ve YAG (İtriyum Alüminyum Garnet) fazlarının oluştuğu düşünülmektedir. Oksitlenme davranışları tane sınırı fazına göre daha iyi olan bu fazlar, malzemenin ileri düzeyde oksitlenmesini önlemiş olabilirler.



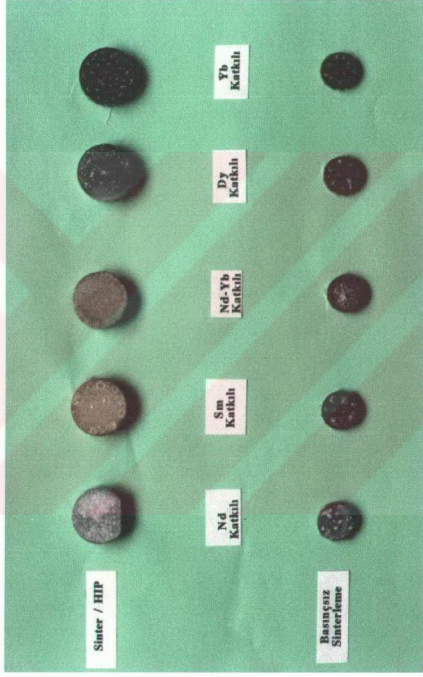
Şekil 3. 7. Numunelerin oksitleme testine girmeden önceki görüntüleri.



Şekil 3. 7. (Devam) Numunelerin 1250 °C’ de oksitlendikten sonraki görüntüleri.



Şekil 3. 7. (Devam) Numunelerin 1350 °C' de oksitlendikten sonraki görünümleri.



Şekil 3. 7. (Devam) Numunelerin 1400 °C’ de oksitlendikten sonraki görüntüleri.

Bu sonuçlardan da anlaşıldığı üzere sıvı faz miktarının az olduğu Yb_2O_3 ve Dy_2O_3 ilaveli numunelerde, oksitlenme daha yavaş olmaktadır. Çünkü yüksek sıcaklıklarda sialonların yüzeylerinde bu malzemeleri aktif oksidasyondan koruyan bir SiO_2 tabakası oluşmaktadır. Malzemeyi düşük sıcaklıklarda aktif oksitlenmeden koruyan bu silika tabakası, yüksek sıcaklıklara çıkıldığında taneler arası camsı fazla ötektik oluşturmakta ve belli bir sıcaklık seviyesinden sonra pasif oksitlenme karakterini aktif hale dönüştürmektedir.



4. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Teknolojinin gelişmesiyle beraber, her geçen gün kimyasal dirençleri (oksitleme, sürünme ve korozyon) ve mekaniksel özellikleri (sertlik, tokluk) daha iyi olan malzemelere ihtiyaç artmaktadır. Yapısal ileri teknolojisi seramikleri içerisinde de en büyük ilgiyi çeken malzemelerden birisi de silisyum nitrür bazlı seramiklerden olan SiAlON' lardır. Sialon seramiklerinin bu kadar ilgi çekmesinin sebebi ise, malzemenin göstermiş olduğu yüksek sertlik ve tokluk değerlerinin yanısıra, yüksek sıcaklıklarda göstermiş oldukları oldukça iyi korozyon, oksidasyon ve sürünme dirençleridir. Ancak, bu malzemenin yoğunlaştırılması ve içerdiği fazların kararlı halde kalması için, malzeme ilave maddeleri kullanılarak sinterlenmektedir. Bu yoğunlaştırıcı ilave maddeleri, tanelerin yapısına giremediği durumlarda, tane sınırlarında amorf veya kristal faz olarak kalmaktadır. Sinterleme sonrasında kalan bu tane sınırı fazları ise düşük sıcaklıklarda herhangi bir sorun çıkarmamakla beraber, seramik malzeme yüksek sıcaklıklara çıkarıldığında, kimyasal özelliklerinde bazı kayıplar olmaktadır. Çünkü, tane sınırlarındaki amorf faz yüksek sıcaklıklara çıkıldığında aktifleşmekte, yani ergimektedir. Tanelerdeki atomların tane sınırlarına olan difüzyonlarını arttırarak, tane sınırı miktarının her an artışına neden olmaktadır. Bunlar da, malzemenin kimyasal özelliklerini oldukça azaltmaktadır.

Bu çalışmada, başlangıç kompozisyonu yardımıyla, tane sınırlarındaki camsı fazın miktarı minimum seviyelere çekilmeye çalışılmıştır. Sinterlenmiş numunelerin SEM fotoğraflarından görüldüğü üzere, malzemenin içerdiği camsı faz miktarı azaltılmıştır. Numunelerin oksitleme davranışları da incelendiğinde, oldukça yüksek sıcaklıklara kadar (1400 °C) malzemenin özelliklerini koruduğu anlaşılmıştır. Bunun sebebi olarak da, sıvı faz miktarının azlığını ve karışım oksitli numuneye Nd_2O_3 ilaveli numunedeki oksitleme dayanımı yüksek M' fazının varlığını gösterebiliriz.

Tane sınırlarında camsı fazı azaltmanın yanında, kullanılan ilave oksitler yardımıyla, farklı oranlarda α ve β -sialon fazları içeren malzemeler üretilmiştir. Böylece, yüksek sıcaklık özellikleri iyileştirilen numunelerin, oda sıcaklığındaki

mekaniksel özellikleri de optimize edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, α -sialon fazını kullanılan oksitler içerisinde en iyi kararlı kılan ilave katkı malzemesinin, beklendiği gibi Yb_2O_3 olduğu gözlenmiştir. Ayrıca bu malzemenin, SEM görüntülerinden elde edilen bulgulara göre, içerdiği sıvı faz miktarı da diğerlerine oranla oldukça azdır.

Ayrıca, yoğunlaştırıcı oksit ilavesi olarak Nd_2O_3 ve Yb_2O_3 karışım oksitlerinin kullanıldığı numunelerde yapılan XRD çalışmalarıyla, bu karışım oksitlerinin Yb_2O_3 ' den dolayı, Nd^{+3} kationunun α -sialonun içerisindeki kararlılığını arttırdığı (Saf Nd_2O_3 katkılı numunedeki Nd^{+3} kationunun kararlılığına oranla) gözlenmiştir. Bu numunenin, 1400 °C sıcaklıkta yapılan oksitlenme davranışı testinde hala pasif oksitlendiği görülmüştür.

Sertlik ölçümü çalışmaları sonucu elde edilen değerlerde sertliklerinin de literatürdeki verilerle karşılaştırıldığında yüksek olduğu gözlemlenmiştir [97, 21]. Bundaki en önemli sebebin ise yine tane sınırı fazının azaltılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Beş değişik ilave oksitlerle incelenen numunelerin sinterlenme davranışı, oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklık özelliklerin tümünün optimizasyonu düşünüldüğünde, sonuç olarak Nd-Yb katkılı malzemenin en iyi ilave oksit katkısı olduğu söylenebilir.

Gelecekte, benzer başlangıç kompozisyonu kullanılarak, özellikle iki oksit içeren ilave maddeleriyle çalışmalar yapıp, malzemenin kimyasal ve mekaniksel davranışları optimizasyonu daha iyi sağlanabilir. Bu optimizasyon sayesinde sinterleme sonrası tane sınırlarındaki camsı faz miktarı daha da azaltılıp, malzemenin yüksek sıcaklık davranışları geliştirilebilir.

5. KAYNAKLAR

1. Yano Research Institute Ltd., Fine Ceramics Edition, Yano Research Institute, 1984.
 2. Gauckler, L.J., "Processing and Properties of Advanced Structural Ceramics", High-Tech Ceramics: Viewpoints and Perspectives, Ed. by Gernot Kostorz, published by Academic Press Limited, p.61, 1989.
 3. Wei, G.C., and Becher, P.F., J.Am.Ceram.Soc. 67, p.571, 1984.
 4. Garvie, R., Hannink, R.H.J., and Pascoe, R.T., Nature 258, p.703, 1975.
 5. Rice, R., Chemtech 13, p.236, 1983.
 6. Gauckler, L., in "High-Tech Ceramics", Ed. by Kostroz, G., p.90, 1989.
 7. Lackey, W.J., et.al., in "Proceedings of the 1st International Symposium on Ceramic Components for Engine", Ed. by Somiya, S., Kanai, E. and Anda, K., p.770, 1986.
 8. Vasiliou, B., Wilde, F. G., Nature 179, p. 435, 1957.
 9. Leslie, W. C., Carroll, K. G., Fisher, R. M., Trans. Amer. Inst. Mining Met. Eng. 4, p.204, 1952.
 10. Turkdogan, E. T., Bills, P. M., Tippett, V. A., J. Appl. Chem. 8, p. 296, 1958.
 11. Popper, P., Ruddlesden, S. N., Nature 179, p. 1129, 1957.
 12. Hardie, D. and Jack, K.H., Nature 180, p.332, 1957.
-

13. Ziegler, G., Heinrich, J. and Wötting, G., *J. Mater. Sci.* **22**, p.3045, 1987.
14. Wild, S., Grieveson, P. and Jack, K.H., in "Special Ceramics 5", Ed. by Popper, P., 1972.
15. Mitomo, M., in "Silicon Nitride 1", Ed. by Somiya, B., Mitomo, M., Yoshimura, M., p.4, 1990.
16. Jack, K.H. in "Progress in Nitrogen Ceramics", Ed. by Riley, F.L., p.47, 1977.
17. Pauling, L., in "Nature of the Chemical Bond", p.97, 1960.
18. Popper, P. in "Progress in Nitrogen Ceramics", Ed. by Riley, F.L., p.187, 1983.
19. Kingery, W.D., in "Ceramic Fabrication Processes", Ed. by Kingery, p.131, 1959.
20. Hampshire, S., PhD Thesis, University of Newcastle upon Tyne, 1980.
21. Mandal, H., PhD. Thesis on "Heat-Treatment of Sialon Ceramics", University of Newcastle upon Tyne, Department of Mechanical, Materials and Manufacturing Engineering, 1992.
22. Thompson, D.P., Korgul, P. and Hendry, A., in "Progress in Nitrogen Ceramics", Ed. by Riley, F.L., p.65, 1983.
23. Jack, K.H., "Sialons and Related Nitrogen Ceramics for Industrial Application", printed in *The Chemical Industry*, published by Ellis Horwood Limited, Chichester, 1982.

24. Lee, J. G. and Cutler, I. B. American Ceramic Society Bulletin, 58, p. 869, 1979
25. Umebayashi, S. In Nitrogen Ceramics, Ed. by Riley, F. L., Noordhoff, Leyden, p. 323, 1977.
26. Mandal, H. , Thompson, D. P. , Extröm, T. Journal of European Ceramic Society, 12, p. 421, 1993.
27. Mandal, H. , Thompson, D. P. Proceedings of 21st Century Ceramics, Stoke-on-Trent, England, April 1995, Ed. by Thompson, D. P and Mandal, H. , Publ. by The Institute of Materials, London, UK, p. 261, 1996.
28. Mandal, H. , Camuscu, N. , Thompson, D. P. “Effect of Starting Composition, Type of Rare Earth Sintering Additive and Amount of Liquid Phase on $\alpha \leftrightarrow \beta$ Sialon Transformation”, Journal of European Ceramic Society, 1996.
29. Niihara, K. and Hirai, T., Powder Metall.Int. 16, p. 223, 1984.
30. Greskovich, C. and Yeh, H.C., J.Mater.Sci.Lett. 2, p. 657, 1983.
31. Faber, K.T. and Evans, A.G., J.Am.Ceram.Soc. 67, p. 225, 1984.
32. Lange, F.F., Singhal, S.C. and Kuznicki, R.C., J.Am.Ceram.Soc. 60, p. 249, 1973.
33. Lewis, M.H., Leng-Ward, G. and Jasper, C., in Ceramic Powder Science II, Ed. by Messing, G.L., Fuller, E.R. and Hausner, H., p. 1019, 1988.
34. Wötting, G., Kanka, B. and Zeigler, G., in Proc.Int.Symp., “Non-oxide Technical and Engineering Ceramics”, Ed. by Hampshire, S., p. 92., 1986.

35. Lange, F.F., Clarke, D.R., and Davis, B.I., *J.Mater.Sci.* 15, p. 611, 1980.
36. Raj, R., and Ashby, M.H., *Acta Metall.* 23, p. 666, 1975.
37. Iskoe, J.L., Lange, F.F. and Diaz, E.S., *J.Mater.Sci.* 11, p. 908, 1976.
38. Tuersley, I.P., Leng-Ward, G. and Lewis, M.H., in 3rd Int. Symp., "Ceramic Materials and Components for Engines", Ed. by Tennery, V.J., p.861, 1989.
39. Negita, K., *J.Mat.Sci.Lett.* 4, p. 755, 1985.
40. Hampshire, S., Drew, R.A.L., and Jack, K.H., *Physics and Chemistry of Glasses* 26, p. 184, 1985.
41. Hampshire, S., and Jack, K.H., in "Special Ceramics 7", Ed. by Taylor, D. and Popper, p.37, 1981.
42. Patel, J.K., PhD Thesis, University of Newcastle upon Tyne, 1992.
43. Drew, R.A.L., Hampshire, S., and Jack, K.H., in "Special Ceramics 7", Ed. by Taylor, D. and Popper, p.116, 1981.
44. Korgul, P. and Thompson, D.P., in "Complex Microstructures", Ed. by Stevens, R. and Taylor, D., p.79, 1989.
45. Tsuge, A., Nishida, K. and Komatsu, M., *J.Am. Ceram.Soc.* 58, p. 323, 1975.
46. Miyamoto, Y., Tanaka, K., Shimada, M., and Koizumi, M., in 2nd Int.Symp., "Ceramic Materials and Components for Engines", Ed. by Bunk, W., and Hausner, H., p.271, 1986.

47. Ingelström, N. and Ekström, T., in Conference on "Hot Isostatic Pressing", 15-16 June 1987, Luleå, Sweden.
48. Mitomo, M., *J.Mater.Sci.* 11, p. 1107, 1976.
49. Gazza, G.E., in "Progress in Nitrogen Ceramics", Ed. by Riley, F.L., p.273, 1983.
50. Hirotsuki, N., Kuramoto, N., and Inomata, Y., *J.Mater.Sci.* 25, p. 1872, 1990.
51. Hattori, Y. Tajima, Y., Yabuta, K., Matsuo, Y., Kawamura, M. and Watanabe, T., in 2nd Int.Symp., "Ceramic Materials and Components for Engines", Ed. by Bunk, W. and Hausner, H., p.172, 1986.
52. Lange, F.F., *J.Am.Ceram.Soc.*, 62, p.428, 1979.
53. Oberacker, R., Kühne, A., Komac, M. and Thümmeler, F., *Interceram*, 40, p.400, 1991.
54. Greskovich, C., *J.Am.Ceram.Soc.*, 64, p.725, 1981.
55. Kang, S.J.L. and Yoon, K.J., *Europ.Ceram.Soc.*, 1, p.135, 1989.
56. Oberacker, R., Kühne, A., Komac, M. and Thümmeler, F., in Euro-Ceramics II, 1991.
57. Greskovich, C. and Rosolowski, J.H., *J.Am.Ceram.Soc.*, 59, p.336, 1976.
58. Bellosi, A., Biasini, V. and Guicciardi, S., in Euro-Ceramics, Ed. by G. de With, R.A. Terpstra and R.Metselaar published by Elsevier Sci., London, p.3.216, 1989.

59. Oberacker, R., Kühne, A., Komac, M. and Thümmeler, F., in Proceedings ISO 4 'MPR Publ.Services, p.36.1, 1991.
60. Ekström, T. and Day, D. E., *J.Am.Ceram.Soc.* 73, p.2712, 1990.
61. Butler, E., Lumby, R.J., Szweda, A. and Lewis, M.H., in "Proceedings of the 1st International Symposium on Ceramic Components for Engine", Ed. by Somiya, S., Kanai, E. and Ando, K., p.169, 1984.
62. Ueno, F. and Horiguchi, A., in Proc 1st EcerS meeting "Euroceramics", Ed. by With, G.de, Terpstra, R.A. and Metselaar, R. 1, p.385, 1989.
63. Kuramoto, N., Tanigushi, H. and Aso, I., *Am.Ceram.Soc.Bull.* 68, p.886, 1989.
64. Jack, K.H., *Science of Ceramics* 11, p.125, 1981.
65. Lange, F.F., *Int.Met.Rev.* 25, p.12, 1980.
66. Perera, D.S., PhD Thesis, University of Newcastle upon Tyne, 1976.
67. Gazza, G.E., , *J.Am.Ceram.Soc.* 56, p.662, 1973.
68. Rae, A.W.J.M., PhD Thesis, University of Newcastle upon Tyne.
69. Lange, F.F., Singhal, S.C. and Kuznicki, R.C., *J.Am.Ceram.Soc.* 60, p.249, 1977.
70. Morgan, P.E.D., and Carroll, P.J., *Mat.Res. Bull.* 12, p.251, 1977.
71. Gauckler, L., H., Hohnke, H. and Tien, T.Y., *J.Am.Ceram.Soc.* 63, p.35, 1980.
72. Patel, J.K. and Thompson, D.P., *Br.Ceram.Trans.J.* 87, p.70, 1988.

73. Jama, S.A.B., PhD Thesis, University of Newcastle upon Tyne, 1975.
74. Dodsworth, J. and Thompson, D.P., in "Special Ceramics 7", Ed. by Taylor, D. and Popper, p.60, 1981.
75. Thompson, D.P. and Gauckler, L., J. Am., Ceram. Soc. 60, p.470, 1977.
76. Buang, K.B., PhD Thesis, University of Newcastle upon Tyne, 1979.
77. Hendry, A.H., Perera, D.S., Thompson, D.P. and Jack, K.H., in "Special Ceramics 6", Ed. by Popper, p.99, 1975.
78. Lewis, M.H., Bhatti, A.R., Lumby R.J and North, B., J. Mat. Sci. 15, p.438, 1980.
79. Drew, R.A.L., University of Newcastle upon Tyne, 1980.
80. Wild., S., Leng-Ward, G. and Lewis, M.H., J. Mater. 16, p.1818, 1981.
81. Wild., S., Leng-Ward, G. and Lewis, M.H., J. Mater. 19, p.1830, 1984.
82. Bayliss, R.W., PhD. Thesis, University of Warwick, 1988.
83. Bonnell, D.A., Tien T. Y. and Ruhle M., J. Am. Ceram Soc. 70, p.464, 1987.
84. Jameel, N.S. and Thompson, D. P., in "Special Ceramics 8" 37, Ed by Howlett, S.P. and Taylor, D., p.107, 1986.
85. Slasor, S., PhD Thesis, University of Newcastle upon Tyne, 1988.
86. Jasper, C.A., PhD Thesis, University of Warwick, 1990.

87. Slator, S. and Thompson, D.P., in Proc. Int. Symp., "Non-oxide Technical and Engineering Ceramics", Ed. by Hampshire, S., p.228, 1986.
88. Käll, P.-O., Grins, J., Olsson, Liddell, K., Korgul, P. and Thompson, D.P., J. Mater. Chem. 1, p.233, 1991.
89. Pickup, H. and Brook, R.J., in "Engineering with Ceramics 2", Ed. by Freer, R., Newsam, S.K. and Syers, G., p.69, 1987.
90. Cheng, Y., Internal Progress Report, Wolfson Laboratory for Nitrogen Ceramics, University of Newcastle upon Tyne, 1991.
91. Mandal, H., Thompson, D.P. in "Proceedings of 5th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines", Shanghai, May 1994, Edited by D.S. Yan, X.R. Fu and S.X. Shi, World Scientific Publication, Singapore, p. 45, 1995.
92. Mandal, H., Thompson, D.P. in "Proceedings of 21st Century Ceramics", Ed. by D. P. Thompson and H. Mandal, p. 249, 1996.
93. Cheng, Y.B and Thompson, D.P., "Aluminium Containing Nitrogen Melilite Phases", Journal of the American Ceramic Society 77, p.143, 1994.
94. Cheng, Y.B and Thompson, D.P., "Preparation and Grain Boundary Devitrification of Samarium α -Sialons", Journal of the European Ceramic Society, p.13, 1994.
95. Mandal, H., Thompson, D.P. and Cheng, Y.B., " α -Sialon Ceramics with Crystalline Melilite Grain-Boundary Phase", Proceedings of 5th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines, Shanghai, May 1994, Ed. by D.S. Yan, X.R. Fu and S.X. Shi, World Scientific Publication, Singapore, p.202, 1995.

96.Liddell, K. MSc Thesis, University of Newcastle upon Tyne, UK, 1979.

97.Ekström, T. and Nygren, M. J. Am. Ceram, Soc. , 75 [2], p.259, 1992.

