

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SİC ESASLI SERAMİKLERİN
SPARK PLAZMA SİNERLEME (SPS) YÖNTEMİ İLE
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Mehtap Deniz AKARSU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Doktora Programı

NİSAN 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SİC ESASLI SERAMİKLERİN
SPARK PLAZMA SİNERLEME (SPS) YÖNTEMİ İLE
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

**Mehtap Deniz AKARSU
(506092417)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Doktora Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Filiz Çınar ŞAHİN

NİSAN 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün **506092417** numaralı Doktora Öğrencisi **Mehtap Deniz AKARSU**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**SiC ESASLI SERAMİKLERİN SPARK PLAZMA SİNERLEME (SPS) YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Filiz Çınar ŞAHİN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Onuralp YÜCEL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gültekin GÖLLER
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ayhan MERGEN
Marmara Üniversitesi

Teslim Tarihi : **12 Mart 2015**
Savunma Tarihi : **10 Nisan 2015**

Aileme ve dostlarıma,

ÖNSÖZ

Doktora tezimin yönetimini üstlenen, her zaman bir yol gösterici olarak gördüğüm, her türlü desteğini esirgemeyerek bilgi ve tecrübesi ile çalışmalarına katkıda bulunan çok değerli hocam Prof. Dr. Filiz Çınar ŞAHİN'e sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmam süresince her türlü yardım ve önerilerini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e ve yönetimlerindeki laboratuvarlardan faydalanmama izin veren Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerimin gerçekleştirilmesinde çok büyük emeği geçen Tek. Hasan DİNÇER'e, Dr. Ahmet TURAN'a, mekanik ve mikroyapı çalışmalarımın gerçekleşmesinde emeği geçen, yardım ve desteklerini esirgemeyen H.Hüseyin SEZER'e, Talat ALPAK'a ve Dr. Murat ALKAN'a, tüm doktora eğitimim boyunca her konuda bana destek olan ve her zaman yanımda olan sevgili arkadaşlarım Yük. Müh. Meral CENGİZ ve Yük. Müh. Burcu APAK'a doktora çalışmalarım esnasında çalışmalarına katkıda bulunan, yardımlarını esirgemeyen tüm bölüm hocalarıma, yardımcılarına ve çalışanlarına teşekkür ederim.

Hayatımın her anında hep yanımda olan, benden sevgi, destek ve anlayışlarını esirgemeyen sevgili annem, babam ve ablalarım, her zaman olduğu gibi tez çalışmam sırasında da bana hep destek olan sevgili eşim Ali Cem AKARSU'ya, doktora eğitimim boyunca kazandığım başarı bursu ile bana ekonomik destek sağlayan TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı'na, sonsuz teşekkür, sevgi ve saygılarımı sunarım.

Mart 2015

Mehtap Deniz AKARSU
Malzeme Yüksek Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxi
SUMMARY.....	xxv
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK İNCELEMELER.....	3
2.1 Silisyum Karbür (SiC)	3
2.1.1 Silisyum karbürün kristal yapısı ve stokiometrisi	4
2.1.1.1 Alfa silisyum karbür ve politipleri.....	6
2.1.1.2 Beta silisyum karbür	8
2.1.2 Silisyum karbür üretimi	8
2.1.2.1 Acheson prosesi.....	11
2.1.3 Silisyum karbürün özellikleri.....	13
2.1.4 Silisyum karbürün kullanım alanları	15
3. SİNERLEME.....	17
3.1 Sinterleme Değişkenleri.....	17
3.2 Sinterleme Aşamaları	18
3.2.1 Birinci aşama (başlangıç aşaması)	18
3.2.2 İkinci aşama (ara aşama).....	18
3.2.3 Son aşama	19
3.2.4 Sinterleme aşamalarının termodinamik ve kinetik olarak incelenmesi	19
3.3 Sinterleme Mekanizmaları.....	23
3.3.1 Katı hal sinterlemesi	24
3.3.2 Sıvı Faz Sinterlemesi	29
3.4 Basıncsız Ve Basınç Yardımıyla Sinterleme	32
3.4.1 Sıcak presleme (HP)	33
3.4.2 Sıcak izostatik presleme (HP)	34
3.4.3 Spark plazma sinterleme	35
3.4.3.1 SPS prosesinin esasları	38
DC darbeli akım enerjisi etkisi.....	39
3.4.3.2 Spark plazma sinterleme prosesinin mekanizması	40
SPS sırasındaki sıcaklık profili	43
SPS sisteminde kalıp şeklinin numune üzerine etkisi	44
Elektrik alan etkisi.....	46
Isıtma hızı etkisi	46
Uygulanan Basıncın Etkisi.....	47
Akımın Etkisi	48
Darbeli akımın etkisi	49
Akımın malzeme taşınımı üzerindeki etkisi	49

4. KATKI MALZEMELERİ VE SİNERLEME ÜZERİNE ETKİSİ	51
4.1 Silisyum karbür tozlarının sinterlenmesinde kullanılan katkı malzemeleri	51
4.1.1 Oksit olmayan katkı malzemeleri	52
4.1.1.1 Bor-karbon katkısı sistemi	53
4.1.1.2 TiB ₂ katkısı ile oluşturulan sistemler	54
4.1.2 Oksit katkı malzemeleri.....	55
4.1.2.1 Oksit katkıların termodinamik açıdan incelenmesi	55
4.1.2.2 Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ sinterleme katkısı sistemi	58
5. LİTERATÜRDE MEVCUT ÇALIŞMALAR	63
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	71
6.1 SiC Esaslı Seramiklerinin Üretimi.....	72
6.1.1 Monolitik SiC seramiklerinin üretimi	74
6.1.2 SiC-B ₄ C Seramiklerinin Üretimi	78
6.1.3 SiC-Al ₂ O ₃ seramiklerinin üretimi	82
6.1.4 SiC-Y ₂ O ₃ Seramiklerinin Üretimi.....	84
6.1.5 SiC-TiB ₂ seramiklerinin üretimi	87
6.2 Karakterizasyon Çalışmaları.....	90
6.2.1 Toz malzeme karakterizasyonu	90
6.2.2 Spark plazma sinterlenmiş SiC esaslı seramiklerin karakterizasyonu	90
6.2.2.1 Yoğunluk değerlerinin belirlenmesi	91
6.2.2.2 XRD Analizleri	91
6.2.2.3 Vickers sertlik ölçümleri.....	91
6.2.2.4 Kırılma tokluğu ölçümleri	92
6.2.2.5 Mikroyapı karakterizasyonu	93
7. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ	95
7.1 Monolitik SiC Seramikleri	95
7.1.1 Yoğunluk değerlerinin belirlenmesi.....	95
7.1.2 Vickers sertlik değerlerinin belirlenmesi	98
7.1.3 Kırılma tokluğu değerlerinin belirlenmesi	100
7.1.4 Mikroyapı analizleri	102
7.1.5 Sinterlenme davranışlarının belirlenmesi	104
7.2 SiC-B ₄ C Seramikleri	106
7.2.1 Yoğunluk değerlerinin belirlenmesi.....	106
7.2.2 Vickers sertlik değerlerinin belirlenmesi	108
7.2.3 Kırılma tokluğu değerlerinin belirlenmesi	109
7.2.4 Mikroyapı analizleri	111
7.2.5 XRD analizleri	113
7.2.6 Termodinamik incelemeler.....	114
7.2.7 Sinterlenme davranışlarının belirlenmesi	115
7.3 SiC-Al ₂ O ₃ Seramikleri	117
7.3.1 Yoğunluk değerlerinin belirlenmesi.....	117
7.3.2 Vickers mikrosertlik değerlerinin belirlenmesi	119
7.3.3 Kırılma tokluğu değerlerinin belirlenmesi	121
7.3.4 Mikroyapı analizleri	123
7.3.5 XRD analizleri	125
7.3.6 Termodinamik incelemeler.....	126
7.3.7 Sinterlenme davranışlarının belirlenmesi	128
7.4 SiC-Y ₂ O ₃ Seramikleri	129
7.4.1 Yoğunluk değerlerinin belirlenmesi.....	129
7.4.2 Vickers mikrosertlik değerlerinin belirlenmesi	131

7.4.3 Kırılma tokluğu değerlerinin belirlenmesi.....	133
7.4.4 Mikroyapı analizleri	135
7.4.5 XRD analizleri.....	138
7.4.6 Termodinamik incelemeler	139
7.4.7 Sinterlenme davranışlarının belirlenmesi	141
7.5 SiC-TiB ₂ Seramikleri.....	142
7.5.1 Yoğunluk değerlerinin belirlenmesi	142
7.5.2 Vickers mikrosertlik değerlerinin belirlenmesi.....	143
7.5.3 Kırılma tokluğu değerlerinin belirlenmesi.....	145
7.5.4 Mikroyapı analizleri	147
7.5.5 XRD analizleri.....	148
7.5.6 Termodinamik incelemeler	149
7.5.7 Sinterlenme davranışlarının belirlenmesi	152
8. GENEL SONUÇLAR	155
KAYNAKLAR.....	161
ÖZGEÇMİŞ	169

KISALTMALAR

α -SiC	: Alfa-silisyum karbür
β -SiC	: Beta-silisyum karbür
γ	: Spesifik ara yüzey enerjisi
γ_{LV}	: Sıvı-buhar yüzey enerjisi
γ_{SL}	: Katı-sıvı yüzey enerjisi
γ_{SV}	: Katı-buhar yüzey enerjisi
σ	: Stefan Boltzman sabiti
A	: Yüzey enerjisi
AlN	: Alüminyum nitrür
Al ₂ O ₃	: Aluminyum oksit
B	: Bor
B ₄ C	: Bor karbür
C	: Karbon
CO	: Karbon monoksit
D	: Parçacık çapı
E	: Elektrik alanı
F	: Faraday sabiti
G	: Tane boyutu
k	: Boltzmann sabiti
O	: Oksijen
m	: Difüzyon mekanizmasına bağlı sabit
n	: Difüzyon mekanizmasına bağlı sabit
P	: Boyunun dairesel profilinin yarıçapı
q	: Birim hacim başına oluşan homojen ısı
R ₁	: Tane yarıçapı
R ₂	: Boyun bölgesinin yarıçapı
Si	: Silisyum
SiC	: Silisyum karbür
SiO ₂	: Silisyum oksit
Si ₃ N ₄	: Silisyum nitrür
T	: Sıcaklık
TiB ₂	: Titanyum diborür
X	: Boyun çapı
Y ₂ O ₃	: Yitriyum oksit
z	: Difüzyondaki etkili yüzey
ZrB ₂	: Zirkonyum diborür

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Silisyum karbürün politipleri.	6
Çizelge 2.2 : 25 °C'deki silisyum karbür yapıları ile ilgili veriler.	8
Çizelge 2.3 : Silisyum karbürün özellikleri.	14
Çizelge 3.1 : Sinterlenebilirliği ve mikroyapıyı etkileyen değişkenler.	17
Çizelge 3.2 : Sinterleme başlangıcındaki kinetik eşitlikler için parametreler	22
Çizelge 3.3 : Syntex inc.firmasının ürettiği SPS cihazlarının özellikleri.	36
Çizelge 3.4 : Fct sistem GmbH firmasının ürettiği SPS cihazlarının özellikleri.	37
Çizelge 3.5 : Thermal Technology LLC firmasının ürettiği SPS cihazlarının özellikleri.	37
Çizelge 5.1 : Monolitik SiC üretimi ile ilgili literatür çalışmaları.	66
Çizelge 6.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan SPS sisteminin özellikleri.....	72
Çizelge 6.2 : α -SiC tozu için üretici firmanın belirttiği kimyasal bileşim ve bazı fiziksel özellikler.	75
Çizelge 6.3 : Katkısız α -SiC seramiklerine ait deneylerin SPS parametreleri.	78
Çizelge 6.4 : B_4C tozu için üretici firmanın belirttiği kimyasal bileşim ve bazı fiziksel özellikler.	79
Çizelge 6.5 : SiC-%5 B_4C seramiklerine ait deneylerin SPS parametreleri.	81
Çizelge 6.6 : α - Al_2O_3 tozları için üretici firmanın belirttiği bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.	82
Çizelge 6.7 : SiC-%5 Al_2O_3 seramiklerine ait deneylerin SPS parametreleri.....	83
Çizelge 6.8 : Y_2O_3 tozları için üretici firmadan alınan veriler.	84
Çizelge 6.9 : SiC-%5 Y_2O_3 seramiklerine ait deneylerin SPS parametreleri.....	86
Çizelge 6.10 : TiB_2 tozları için üretici firmadan alınan kimyasal bileşim ve bazı fiziksel özellikler.	87
Çizelge 6.11 : SiC-%5 TiB_2 seramiklerine ait deneylerin SPS parametreleri.....	89
Çizelge 7.1 : Farklı sıcaklık ve basınçlarda sinterlenmiş numunelerin rölatif yoğunluk değişimi.	95
Çizelge 7.2 : Kademeli basınç uygulamasının rölatif yoğunluk üzerine etkisi.....	97
Çizelge 7.3 : Farklı SPS sıcaklık ve basınçlarında elde edilen mikrosertlik değerleri.	99
Çizelge 7.4 : Farklı sıcaklık ve basınçlarda sinterlenmiş B_4C katkılı SiC numunelerin rölatif yoğunluk değişimi.	106
Çizelge 7.5 : Farklı SPS sıcaklık ve basınçlarında B_4C katkılı SiC numunlerinde elde edilen Vickers mikrosertlik değerleri.	109
Çizelge 7.6 : Farklı sıcaklık ve basınçlarda spark plazma sinterlenen SiC-%5 Al_2O_3 seramiklerine ait rölatif yoğunluk değerleri.....	118
Çizelge 7.7 : Farklı SPS sıcaklık ve basınçlarında elde edilen mikrosertlik değerleri.	121
Çizelge 7.8 : Farklı sıcaklık ve basınçlarda sinterlenmiş SiC-%5 Y_2O_3 seramiklerine ait rölatif yoğunluk değerlerinin değişimi.	130

Çizelge 7.9 : Farklı SPS sıcaklık ve basınçlarında elde edilen mikrosertlik değerleri.	133
Çizelge 7.10 : Farklı sıcaklık ve basınçlarda sinterlenmiş SiC-%5 TiB ₂ seramiklerine ait rölatif yoğunluk değerleri.	142
Çizelge 7.11 : Farklı SPS sıcaklık ve basınçlarında elde edilen mikrosertlik değerleri.	145

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : β -SiC ve α -SiC yapılarının şematik gösterimi.....	4
Şekil 2.2 : Silisyum karbür kristallerinin karakteristik tetrahedron yapısı.	5
Şekil 2.3 : Silisyum-karbon birim hücresinin şematik gösterimi.	5
Şekil 2.4 : Karbon-silisyum faz diyagramı.	6
Şekil 2.5 : 6H α -SiC yapısında (112) düzlemi boyunca tabaka dizilimi.	7
Şekil 2.6 : α -SiC yapısının şematik gösterimi (2H).	7
Şekil 2.7 : β -SiC yapısında ABCABC şeklindeki tabaka dizilimi.	8
Şekil 2.8 : SiC sentezleme reaksiyonunda serbest enerji değişimleri.	9
Şekil 2.9 : Sıcaklığın ortalama SiC kristal boyutuna etkisi.	10
Şekil 2.10 : SiC sentezleme reaksiyonunun şematik gösterimi.	10
Şekil 2.11 : SiC sentezinde daralan hacim modeli için reaksiyon kinetikleri (Karbon kristal boyutları.	11
Şekil 2.12 : Acheson fırını kesiti ve reaksiyon ürünlerinin gösterilişi.	12
Şekil 2.13 : Bor karbür ve silisyum karbür spesifik ısılarının sıcaklık ile ilişkisi.	13
Şekil 2.14 : Bor karbür ve silisyum karbür ısı iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi.	15
Şekil 3.1 : Gözenek yapısı değişiminin resimsel gösterimi.	19
Şekil 3.2 : Sinterlenmede yoğunlaşma ve çekilme.	21
Şekil 3.3 : Sinterleme sonucu yoğunlaşma ve tane büyümesi	21
Şekil 3.4 : Küresel partiküller arası boyun oluşumu	22
Şekil 3.5 : Sinterleme (katı faz) sırasında temas halindeki üç parçacık arasında boyun büyümesi ve değişik taşınım mekanizmaları	24
Şekil 3.6 : Laplace gerilmesi (a) boyun bölgesinde (a =partikül yarıçapı, x =sinterleme boyun yarıçapı ve (b) gözenekler çevresinde.....	25
Şekil 3.7 : Boyun çapı X olan iki küresel partikül için sinterleme profili.	26
Şekil 3.8 : Sinterlemenin göstergesi olan boyun boyut oranı, yüzey alanı azalması, büzülme ve yoğunlaşma üzerinde sinterleme süresinin etkisi (iki farklı sıcaklık için)	26
Şekil 3.9 : Sinterlenmede bir noktada temas ile başlayan partiküller arası bağ gelişiminde iki küresel sinterleme modeli.....	27
Şekil 3.10 : İki küresel toz arası sinterleme modeli için uygulanan sinterleme mekanizmaları.	28
Şekil 3.11 : Sıvı faz sinterlemenin üç aşaması için şematik çekilme eğrisi.....	30
Şekil 3.12 : İki farklı toz karışımı için sıvı faz sinterleme aşamaları	31
Şekil 3.13 : Katı ve sıvı arasındaki ıslatma davranışı.	32
Şekil 3.14 : Sıcak pres sisteminin şematik görünümü.	33
Şekil 3.15 : Sıcak izostatik pres şematik görünümü.....	35
Şekil 3.16 : SPS prosesiyle üretimi mümkün olan malzeme grupları	38
Şekil 3.17 : Spark plazma sinterleme (SPS) sisteminin şematik gösterimi.	39
Şekil 3.18 : Toz partikülleri arasındaki darbeli akım akışı.	40
Şekil 3.19 : Açık-kapalı darbeli doğru akımın etkileri.	41
Şekil 3.20 : Spark plazma ile boyun oluşumunun temel mekanizmaları.....	42

Şekil 3.21 : Kalıp yüzey sıcaklığına bağlı olarak 5cm yarıçaplı grafit kalıbın merkezi ve köşesi arasındaki sıcaklık farkının değişimi.....	44
Şekil 3.22 : SPS’de akımın gönderilmesi ile oluşan ısıl gradyanlar	45
Şekil 3.23 : SPS’de ilerleyen süre ile oluşan ısıl gradyanlar.	45
Şekil 3.24 : SPS sistemi ile elde edilen numunede ısıl gradyanlar.	46
Şekil 4.1 : Eşitlik 4.(5)-(12) ile gösterilen bütün SiC oksidasyon reaksiyonları için sıcaklık-Gibbs standart serbest enerji değişimi.....	57
Şekil 4.2 : 1750 °C’de çeşitli metal oksit katkıların Gibbs standart serbest oluşum enerjilerini karşılaştırılmasına dayalı kararlılık diyagramı.....	58
Şekil 4.3 : Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ -SiO ₂ 3’lü faz diyagramı.....	59
Şekil 5.1 : Sinterleme sıcaklığının rölatif yoğunluk üzerine etkisi.....	63
Şekil 5.2 : Vickers sertliğinin sinterleme sıcaklığı ile değişimi.	64
Şekil 5.3 : Ölçülen rölatif yoğunluğa bağlı olarak Young modülü ve eğme dayanımındaki değişim.....	65
Şekil 5.4 : Belirtilen sinterleme şartlarında SPS sonrası tozun ham ve sonuç yoğunlukları	66
Şekil 5.5 : Uygulanan farklı yükler altında SPS ile üretilmiş SiC esaslı numunelerin çekilme başlangıç sıcaklıkları.	67
Şekil 5.6 : Çeşitli sıcaklıklarda sinterlenmiş SiC-ağ. %10 (Al ₂ O ₃ +Y ₂ O ₃) seramiklerinin Y ₂ O ₃ miktarına bağlı olarak rölatif yoğunluklarının değişimi	69
Şekil 5.7 : Çeşitli sıcaklıklarda sinterlenmiş SiC- ağ. %10 (Al ₂ O ₃ +Y ₂ O ₃) seramiklerinin Y ₂ O ₃ miktarına bağlı olarak lineer çekilmesi.	70
Şekil 6.1 : 50 mm çapındaki numunelerin üretildiği SPS sistemi.	72
Şekil 6.2 : (a) Kalıp içi, (b) hazırlanmış kalıp, (c) SPS sistemine yerleştirilmiş kalıp.	73
Şekil 6.3 : SPS cihazının kontrolü için kullanılan program	73
Şekil 6.4 : Deneylerde kullanılan α-SiC tozuna ait X-ışını analizi.	74
Şekil 6.5 : Deneylerde kullanılan SiC tozuna ait partikül boyut dağılımı.....	75
Şekil 6.6 : Deneylerde kullanılan α-SiC tozuna ait SEM görüntüsü (7500X).	75
Şekil 6.7 : 50 mm çaplı, 5 mm kalınlığındaki numune.	76
Şekil 6.8 : 50 mm çaplı numunelerin üretiminde kullanılan grafit kalıp ve punçlar.	77
Şekil 6.9 : 50 mm çaplı, 5 mm kalınlığındaki numunenin görüntüsü.....	77
Şekil 6.10 : Monolitik SiC seramiklerine ait deneysel çalışmalar akım şeması.	78
Şekil 6.11 : Katkı malzemesi olarak kullanılan B ₄ C tozuna ait X-ışınları analizi.	79
Şekil 6.12 : Deneylerde kullanılan B ₄ C tozuna ait partikül boyut dağılımı.	80
Şekil 6.13 : 50 mm çaplı, 5 mm kalınlığındaki SiC- %5 B ₄ C numunesi.	80
Şekil 6.14 : SiC-%5 B ₄ C seramiklerine ait deneysel çalışmalar akım şeması.	81
Şekil 6.15 : Katkı malzemesi olarak kullanılan Al ₂ O ₃ tozuna ait X-ışınları analizi.	82
Şekil 6.16 : 50 mm çaplı, 5 mm kalınlığındaki SiC-%5 Al ₂ O ₃ numunesi.....	83
Şekil 6.17 : SiC-%5 Al ₂ O ₃ seramiklerine ait deneysel çalışmalar akım şeması.....	84
Şekil 6.18 : Katkı malzemesi olarak kullanılan Y ₂ O ₃ tozuna ait X-ışınları analizi.	85
Şekil 6.19 : Deneylerde kullanılan Y ₂ O ₃ tozuna ait partikül boyut dağılımı.....	85
Şekil 6.20 : 50 mm çaplı, 5 mm kalınlığındaki SiC-%5 Y ₂ O ₃ numunesi.....	86
Şekil 6.21 : SiC-%5 Y ₂ O ₃ seramiklerine ait deneysel çalışmalar akım şeması.....	87
Şekil 6.22 : Katkı malzemesi olarak kullanılan TiB ₂ tozuna ait X-ışınları analizi.	88
Şekil 6.23 : Deneylerde kullanılan TiB ₂ tozuna ait partikül boyut dağılımı.....	88
Şekil 6.24 : 50 mm çaplı, 5 mm kalınlığındaki SiC-%5 TiB ₂ numunesi.....	89
Şekil 6.25 : SiC-%5 TiB ₂ seramiklerine ait deneysel çalışmalar akım şeması.	90
Şekil 6.26 : Vickers mikrosertlik testinin (a) kesit ve (b) üstten görüntüsü.....	92

Şekil 7.1 : Farklı sıcaklık ve basınçlarda sinterlenmiş numunelerin Vickers mikrosertlik değişimi.	98
Şekil 7.2 : Farklı SPS sıcaklık ve basınçlarında elde edilen kırılma tokluğu değerleri.	100
Şekil 7.3 : 1950 °C-80 MPa basınç altında spark plazma sinterlenen numunenin çatlak ilerlemesi mikroyapı görüntüsü (7000X).....	101
Şekil 7.4 : 1950 °C-80 MPa basınç altında spark plazma sinterlenen numunenin parlak yüzey SEM görüntüsü (2500X)	102
Şekil 7.5 : SiC seramiklerinin kırık yüzey SEM görüntüleri (5000X) (a) 1850 °C-40 MPa, (b) 1850 °C- 80 MPa,(c) 1950 °C-40 MPa,(d) 1950 °C-80 MPa..	103
Şekil 7.6 : 1950 °C-40 MPa basınç altında spark plazma sinterlenen numunenin parlak yüzey SEM görüntüsü (2000X)	104
Şekil 7.7 : Farklı SPS sıcaklık ve basınçlarda sinterlenen monolitik SiC seramiklerinin yerdeğiştirme eğrileri.	105
Şekil 7.8 : Farklı sıcaklık ve basınçlarda sinterlenmiş numunelerin Vickers mikrosertlik değişimi.	108
Şekil 7.9 : Farklı SPS sıcaklık ve basınçlarında sinterlenen SiC-%5 B ₄ C seramiklerine ait kırılma tokluk değerleri.	110
Şekil 7.10 : 1800 °C-80 MPa basınç altında spark plazma sinterlenen numunenin çatlak ilerlemesi mikroyapı görüntüsü (7000X).	110
Şekil 7.11 : 1800 °C-80 MPa basınçta spark plazma sinterlenen SiC-%5 B ₄ C numunesinin kırık yüzey SEM görüntüsü (5000X) ve EDS analizi.....	112
Şekil 7.12 : 1800 °C-80 MPa basınçta spark plazma sinterlenen SiC-%5 B ₄ C numunesinin EPMA görüntüsü üzerine yapılan X-ışını haritalaması (a) BSE genel görüntüsü (b) silisyum (c) bor (d) karbon.	113
Şekil 7.13 : SiC-%5 B ₄ C seramiklerine ait XRD diyagramları (a) 1700 °C-40 MPa, (b) 1700 °C- 80 MPa, (c) 1800 °C-40 MPa, (d) 1800 °C-80 MPa.	114
Şekil 7.14 : SiC-%5 B ₄ C numunelerinin FactSage 61 Thermfact-GTT Technologies 2009 termokimyasal veritabanı programı ile reaksiyon modülüne göre hesaplanan grafik.	115
Şekil 7.15 : Farklı SPS sıcaklık ve basınçlarda sinterlenen SiC-%5 B ₄ C seramiklerinin yerdeğiştirme eğrileri.	117
Şekil 7.16 : Farklı sıcaklık ve basınçlarda spark plazma sinterlenmiş SiC-%5 Al ₂ O ₃ seramiklerine ait Vickers mikrosertlik değişimi.	120
Şekil 7.17 : Farklı SPS sıcaklık ve basınçlarında spark plazma sinterlenen SiC-%5 Al ₂ O ₃ seramiklerine ait kırılma tokluk değerleri.	121
Şekil 7.18 : 1800 °C-80 MPa basınç altında spark plazma sinterlenen SiC-%5 Al ₂ O ₃ numunesinin çatlak ilerlemesi mikroyapı görüntüsü (7000X).	122
Şekil 7.19 : SiC-%5 Al ₂ O ₃ seramiklerinin kırık yüzey SEM görüntüleri (5000X).	124
Şekil 7.20 : 1700 °C-40 MPa basınçta spark plazma sinterlenen SiC-%5 Al ₂ O ₃ numunesinin kırık yüzey SEM görüntüsü (5000X) ve EDS analizi.	125
Şekil 7.21 : SiC-%5 Al ₂ O ₃ seramiklerine ait XRD diyagramları (a) 1700 °C - 40 MPa, (b) 1700 °C- 80 MPa, (c) 1800 °C-40 MPa, (d) 1800 °C-80 MPa.	126
Şekil 7.22 : SiC - %5 Al ₂ O ₃ numunelerinin FactSage ile reaksiyon modülünde hesaplanan grafik.	127
Şekil 7.23 : Farklı SPS sıcaklık ve basınçlarda sinterlenen SiC-%5 Al ₂ O ₃ seramiklerinin yerdeğiştirme eğrileri.	129
Şekil 7.24 : Farklı sıcaklık ve basınçlarda sinterlenmiş SiC-%5 Y ₂ O ₃ seramiklerine ait Vickers mikrosertlik değişimi.	132

Şekil 7.25 : Farklı SPS sıcaklık ve basınçlarında sinterlenen SiC-%5 Y ₂ O ₃ seramiklerine ait kırılma tokluk değerleri	133
Şekil 7.26 : 1800 °C-80 MPa basınç altında spark plazma sinterlenen SiC-%5 Y ₂ O ₃ numunesinin çatlak ilerlemesi mikroyapı görüntüsü (7000X).....	134
Şekil 7.27 : SiC-%5 Y ₂ O ₃ seramiklerinin kırık yüzey SEM görüntüleri (5000X).	136
Şekil 7.28 : 1700 °C-40 MPa basınçta spark plazma sinterlenen sinterlenen SiC-%5 Y ₂ O ₃ numunesinin parlak yüzey SEM görüntüsü (5000X).	136
Şekil 7.29 : 1700 °C -40 MPa basınçta spark plazma sinterlenen SiC - %5 Y ₂ O ₃ numunesinin kırık yüzey SEM görüntüsü (5000X) ve EDS analizi. ...	137
Şekil 7.30 : SiC-%5 Y ₂ O ₃ seramiklerine ait XRD diyagramları (a) 1700 °C-40 MPa, (b) 1700 °C- 80 MPa, (c) 1800 °C-40 MPa, (d) 1800 °C-80 MPa.	138
Şekil 7.31 : SiC-%5 Y ₂ O ₃ numunelerinin FactSage ile reaksiyon modülünde hesaplanan grafik.....	140
Şekil 7.32 : Farklı SPS sıcaklık ve basınçlarda sinterlenen SiC-%5 Y ₂ O ₃ seramiklerinin yerdeğiştirme eğrileri.	141
Şekil 7.33 : Farklı sıcaklık ve basınçlarda sinterlenmiş SiC-%5 TiB ₂ seramiklerine ait Vickers mikrosertlik değişimi	144
Şekil 7.34 : Farklı SPS sıcaklık ve basınçlarında sinterlenen SiC-%5 TiB ₂ seramiklerine ait kırılma tokluk değerleri	146
Şekil 7.35 : 1800 °C-80 MPa basınç altında spark plazma sinterlenen SiC-%5 TiB ₂ numunesinin çatlak ilerlemesi mikroyapı görüntüsü (3000X).....	146
Şekil 7.36 : SiC-%5 TiB ₂ seramiklerinin kırık yüzey SEM görüntüleri (5000X).	148
Şekil 7.37 : 1700 °C-40 MPa basınçta spark plazma sinterlenen SiC-%5 TiB ₂ numunesinin kırık yüzey SEM görüntüsü (5000X) ve EDS analizi. ...	149
Şekil 7.38 : SiC-%5 TiB ₂ seramiklerine ait XRD diyagramları (a) 1700 °C-40 MPa, (b) 1700 °C- 80 MPa, (c) 1800 °C-40 MPa, (d) 1800 °C-80 MPa.....	150
Şekil 7.39 : SiC-%5 TiB ₂ numunelerinin FactSage ile reaksiyon modülüne göre hesaplanan grafik.....	151
Şekil 7.40 : Farklı SPS sıcaklık ve basınçlarda sinterlenen SiC-%5 TiB ₂ seramiklerinin yerdeğiştirme eğrileri.	152

SiC ESASLI SERAMİKLERİN SPARK PLAZMA SİNTERLEME (SPS) YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Silisyum karbür (SiC), yüksek ergime sıcaklığına, yüksek sertliğe ve yüksek elastisite modülüne sahip olan, iyi korozyon direnci gösteren ve düşük yoğunluklu seramik bir malzemedir. Sahip olduğu bu özellikler SiC malzemelere ileri mühendislik uygulamaları, uçak-uzay sanayi, nükleer enerji prosesleri ve balistik uygulamalar gibi çok geniş bir kullanım alanı kazandırmaktadır.

SiC gibi kovalent bağlı seramik malzemelerin tek başlarına sinterlenmeleri ve teorik yoğunluğa ulaşılarak şekillendirilmeleri oldukça zordur. Bu tip malzemelerin sahip oldukları güçlü kovalent bağlar ve yüksek ergime sıcaklıkları sebebiyle, monolitik olarak konvansiyonel metodlarla sinterlenmeleri güçtür. Bu nedenle sinterlenme sonucunda yoğun bir yapı elde edilebilmesi için sisteme sıvı veya katı faz sinterlenme mekanizmasını hızlandıracak katkı maddeleri eklenmeli ve/veya yüksek sıcaklık ve basınç şartlarında çalışılmalıdır.

Monolitik SiC seramiklerini sinterlemek amacıyla genellikle basınçsız sinterleme, sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme gibi geleneksel sinterleme teknikleri uygulanmaktadır. Ancak bu yöntemlerin uygulanması sırasındaki yüksek sinterleme sıcaklıkları, uzun sinterleme ve soğuma süreleri monolitik SiC seramiklerinde tane büyümesine sebep olmaktadır.

Sonuç olarak bu yöntemlerle üretilen monolitik SiC seramiklerinde mukavemet ve tokluk değerleri çok düşük olmaktadır ve bu durum bahsedilen yöntemlerle üretilen SiC seramiklerinin uygulama alanlarını kısıtlamaktadır.

Spark plazma sinterleme tekniği yeni geliştirilmiş bir üretim yöntemi olup diğer yöntemlere kıyasla daha düşük sıcaklıklar ve daha kısa sürelerde tozun tam yoğunluğa ulaştırılmasını sağlamaktadır. Bu yöntemde hızlı ısıtma ile yüksek yoğunluklara hızla çıkılmakta ve tane büyümesinin önüne geçilmektedir. Sonuç olarak SPS tekniği ile konvansiyonel üretim yöntemlerine nazaran çok daha düşük sinterleme sıcaklıkları ile tam yoğunlukta ve daha yüksek performanslı malzemeleri üretmek mümkün olmaktadır.

Bu çalışmada temel amaç SPS tekniğini kullanarak yüksek yoğunlukta monolitik SiC seramiklerini üretmek ve SPS sıcaklık ve basınç değerlerinin mikroyapı, çekilme davranışı ve mekanik özellikler üzerindeki etkilerini incelemektir. Bu amaçla SPS tekniği kullanılarak 1800-1950 °C arasındaki dört farklı sıcaklıkta ve 40, 60 ve 80 MPa olmak üzere üç farklı basınç değerinde deneyler yapılmış ve hiçbir sinterleme katkısı kullanılmamıştır.

Farklı sıcaklık ve basınç değerlerinin yoğunluk, Vickers sertliği, kırılma tokluğu, çekilme davranışı ve mikroyapı üzerindeki etkileri incelenmiş ve çalışmanın sonunda %99 rölatif yoğunluğa sahip monolitik SiC seramikleri elde edilmiştir.

Monolitik SiC seramiklerinde en yüksek rölatif yoğunluk (%99,7), Vickers sertlik ve kırılma tokluğu değeri 1950 °C 80 MPa basınç altında spark plazma ile sinterlenen numunede elde edilmiş olup, bu değerler sırasıyla 31,9 GPa ve $3,6 \pm 0,3 \text{ MPa.m}^{1/2}$ 'dir.

Uygulanan yüksek ısıtma hızı monolitik SiC seramiklerinin rölatif yoğunluğunu düşürmüştür. Yüksek ısıtma hızlarında gerçekleştirilen sinterlemelerde yoğunlaşma için gerekli zaman olmadığından elde edilen yoğunluk değerleri 100 °C /dak ısıtma hızlarında elde edilen numunelerin yoğunluklarından daha düşük değerlerde kalmıştır. Bu durumda bekleme süresi ya da uygulanan basınç artırılarak yoğunlaşma arttırılabilmektedir.

SiC malzemelerin sergiledikleri en önemli mekanik zayıflık, yüksek rölatif yoğunluklarda dahi düşük kırılma tokluğuna sahip olmalarıdır. Bu çalışmada bir takım sinterleme katkıları kullanılarak SiC'ün düşük sıcaklıklarda sinterlenebilmesine ve daha yüksek kırılma tokluğu değerlerine ulaşılmasına çalışılmıştır.

Sinterleme katkılarının türüne bağlı olmak üzere SiC'ün katı ya da sıvı faz sinterleme mekanizmalarından biriyle yüksek yoğunluk değerlerine ulaşması mümkündür. SiC'ün B ve C katkılarıyla sinterlenmesinde aktif olan mekanizma ise katı faz difüzyon prosesi olmaktadır.

Sinterleme katkısı olarak yitria ve alümina kullanılması durumunda SiC tozlarının yüzeylerinde var olan SiO₂ ile bu katkılar bir sıvı faz oluşturmakta ve oluşan sıvı faz yoğunluk artışını sağlamaktadır.

Sıvı faz sinterlemesi SiC'ün 1700 °C'ye yakın sıcaklıklarda yoğunlaşmasına olanak vermektedir. Sıvı faz sinterlemesiyle üretilmiş SiC seramikleri katı faz sinterlemesiyle üretilmiş olanlara nazaran daha yüksek kırılma tokluğu değerleri sergilemektedirler. Ancak bu yöntemde karşılaşılan en büyük problem SiC'ün sinterlenmesi sırasında var olan oksit katkıların SiC ile reaksiyona girmeleridir.

Bu çalışmada ayrıca bazı oksit (Al₂O₃, Y₂O₃), borür (TiB₂) ve karbür (B₄C) katkıları ile SiC seramiklerinin SPS tekniği kullanılarak üretimi yapılmıştır. Sinterleme prosesi 1700-1800 °C arasındaki üç farklı sıcaklıkta, 40, 60 ve 80 MPa olmak üzere üç farklı basınç değerinde ve vakum atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

Farklı katkıların ve farklı sıcaklık ve basınç değerlerinin çekilme davranışı, yoğunluk, Vickers sertliği, kırılma tokluğu ve mikroyapı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Numunelerin sertlik ve kırılma tokluğu değerleri vickers indentasyon yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Spark plazma sinterlemesi yöntemiyle üretilen SiC numunelerinin mikroyapıları ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir.

Hacimce %5 oranında yapılan B₄C ilavesinin sinterleme sıcaklığını düşürdüğü, daha düşük sıcaklık ve basınçlarda daha yüksek rölatif yoğunluk değerleri elde edildiği gözlemlenmiştir.

Hacimce %5 B₄C katkısı aynı SPS parametrelerinde (1800 °C, 40 MPa) sinterlenen monolitik SiC seramiklerinden daha yüksek rölatif yoğunluğa (%99,2) ve sertliğe (34,1 GPa) ulaşılmasını sağladığı gözlenmiştir.

Hacimce %5 Al₂O₃ katkısı aynı SPS parametrelerinde (1800 °C, 40 MPa) sinterlenen monolitik SiC seramiklerinden daha yüksek rölatif yoğunluğa (%97,3) ve sertliğe (26,8 GPa) ulaşılmasını sağladığı gözlenmiştir.

Hacimce %5 Y_2O_3 katkısı aynı SPS parametrelerinde (1800 °C, 40 MPa) sinterlenen monolitik SiC seramiklerinden daha yüksek rölatif yoğunluğa (%96,9) ve sertliğe (22,5 GPa) ulaşılmasını sağladığı gözlenmiştir.

SiC-%5 TiB_2 seramiklerinde artan sıcaklık ve basınç ile difüzyon hızının artması ve bunun sonucu olarak rölatif yoğunluk değerlerinin yükselmesi ile sertlik değerlerinde artış gözlenmiştir. Düşük sinterleme sıcaklığı ve basıncı ile (1700 °C, 40 MPa) yapı içerisinde oluşan porozite (R.Y %86,5) sertlik değerlerinde düşüşe neden olurken, artan sinterleme sıcaklığı ve basıncı ile (1800 °C, 80 MPa) yapı içerisindeki porozite miktarının azalmasının (R.Y %96,2) sertlik değerlerinde artışa sebep olduğu gözlemlenmiştir.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF SiC BASED CERAMICS BY USING SPARK PLASMA SINTERING (SPS) METHOD

SUMMARY

Silicon Carbide (SiC) ceramic has good physical, chemical and mechanical properties such as high melting point, high hardness, high Young's modulus, good corrosion resistance, and low density. Such properties give to SiC materials a wide application area such as advanced engineering ceramics, aerospace materials, nuclear energy processing materials, and ballistic protection materials. One of the greatest drawbacks in the manufacture of SiC is the difficulty in sintering dense samples without the use of additives and/or pressure. This is because the covalent nature of the Si-C bonds and the low self-diffusion coefficients require very high sintering temperatures and pressures. Usually, common sintering techniques, such as pressureless sintering, hot pressing (HP), and hot isostatic pressing (HIP) were employed to sinter the monolithic SiC ceramic, however, due to the above-mentioned methods present high sintering temperature, long sintering and cooling time, the monolithic SiC ceramic exhibits coarse-grained microstructure. As a consequence, the strength and toughness of the monolithic SiC ceramic synthesized by these sintering methods referred above is very low. Thus, the applications of SiC ceramics are rather limited.

Spark plasma sintering (SPS) method is a newly developed technique that enables the compacted powder to be fully densified at a comparatively low temperature, and in very short time. the grain growth is prohibited and the densification is accelerated by rapid heating. Hence, fully dense ceramics with higher performance can be achieved using SPS technique at lower sintering temperature in comparison with the conventional sintering process.

In this study, in order to achieve fully densified monolithic SiC ceramic, experiments were conducted by the SPS technique at four different temperatures in the range of 1800-1950 °C under three different pressures, 40, 60 and 80 MPa without using sintering additives. The objective is to highlight the contribution of the SPS temperature and pressure on the microstructure, densification behaviour and some mechanical properties.

The starting α -SiC powder (UF-10 H.C Starck, Germany) with its average particle size of 0.7 μm , was wet-mixed in ethanol with SiC balls in a plastic bottle to ensure homogeneity. Then, the slurry was dried at 100 °C for 24 hours in an oven and ethanol was removed. After drying and sieving to 150 μm , a graphite die with a 50 mm inner diameter was filled with the powder, and they were sintered by the SPS technique (SPS-7.40MK-VII, SPS Syntex Inc.) under a vacuum atmosphere by applying 40 and 80 MPa of pressure. The used DC pulse sequence is 12:2, implying that the current is ON during 12 pulses (3.3 ms each) and OFF during two time intervals.

The sintering process was carried out at four different temperatures in the range of 1800-1950 °C with a heating rate of 100 °C/min under a vacuum atmosphere. The temperature of the SPS process was measured with an optical pyrometer that was

focused on the surface of the die. The current was controlled manually. Linear shrinkage of the specimens during the SPS process was continuously monitored by displacement of the punch rods. After soaking the powder at a desired temperature for 5 min, the applied current was reduced, the pressure was released, and the specimen was cooled down to room temperature. The densified samples were in the form of disks 50 mm in diameter and 5 mm thick and sand-blasted to remove the graphitic sheet. The densities of the sintered bodies were measured by Archimedes' method in distilled water. Samples were polished by using diamond polishing solution. The hardness and fracture toughness (K_{IC}) of the samples were evaluated by the Vickers indentation technique at a load of 49 N (Struers, Duramin A300) from the polished surfaces. Fracture toughness values were determined by measuring the half-length of a crack formed around the indentations.

The densification of specimens during the SPS process was evaluated by the displacement of punch rods due to the shrinkage of samples. To get the actual sample shrinkage blank runs were carried out at identical SPS conditions and the displacement data from the blank runs were subtracted from the total displacement. Under higher pressure values such as 80 MPa the graphite die (without SiC powder) expanded up to approximately 1600 °C and between 1600 °C and 1820 °C displacement remained constant and from 1820 °C to SPS temperature the die started to shrink significantly. Under lower pressure values such as 40 MPa only expansion of the graphite die (without SiC powder) was observed. Up to the SPS temperature the graphite die continued expanding and during the soaking time the displacement remained constant.

For most published results on SPS, the recorded temperature is obtained from the pyrometer directly. The recorded temperature values differ significantly from the temperature that should be obtained from the sample. Since cylindrical geometry is used in SPS, it is possible to make a simple model to obtain the temperature of the sample. When the sample is small, thin and centrally positioned, the temperature distribution can be assumed to be according to the graphite die only. The temperature difference between the edge of the die and the centre of the sample is therefore strongly dependent on both the die surface temperature and the properties and geometry of the die. Using the the high temperature properties of the graphite die (thermal conductivity 100 W m^{-1}) which was utilised in our experiments, the temperature difference between the centre and the edge of a 5 cm diameter die was obtained as 262 °C and 346 °C at a surface temperature of 1800 °C and 1950 °C, respectively.

The effects of different temperatures and pressures on the density, Vickers hardness, fracture toughness, densification behaviour and microstructure were examined. Under an applied pressure of 40 MPa, as the sintering temperature was increased from 1800 to 1950 °C, the relative density of the bulk compact increased from 87% to 97.4% due to the pore elimination and expedited rearrangement of the grains. Fully dense monolithic SiC ceramics with a relative density of approximately 99% were obtained. Applying higher pressure is a very effective way to achieve high relative densities for the SiC specimens without sintering additives. This condition is attributed to the difference of relative density values where the pressure (80 MPa) was applied above 1000 °C in one specimen and at 1950 °C in another specimen both SPSed at 1950 °C with a 5-minute soaking time. Higher sintering temperatures resulted in higher densification rates of spark plasma sintered SiC ceramics, which led to a decrease in porosity. Under an applied pressure of 80 MPa, as the sintering temperature was increased from 1800 to 1950 °C, the relative density increased from 95.5% to 99.7%, with much of the densification taking place by the time the temperature reached 1850

°C. The highest relative density value obtained was approximately 99.7% for the sample SPSed at 1950 °C while applying 80 MPa of pressure, revealing that the sintering pressure has a significant influence on the relative density of the SiC ceramics. The Vickers hardness value of 10.2 GPa was attained in the sample spark plasma sintered at 1800 °C under an applied pressure of 40 MPa; however, increasing the sintering temperature to 1950 °C caused it to reach 28.7 GPa. For the sample SPSed at 1800 °C while applying 80 MPa of pressure, the Vickers hardness value was measured as 28.5 GPa. As the sintering temperature increased to 1950 °C, the Vickers hardness value reached 31.9 GPa. It was concluded that a higher sintering temperature and pressure led to an increase in the Vickers hardness of the SiC ceramics due to accelerated densification results in the value of the relative density. The fracture toughness values varied between 3.3 ± 0.2 and 3.6 ± 0.3 MPa.m^{1/2}. The highest fracture toughness that could be achieved, 3.6 ± 0.3 MPa.m^{1/2}, was with the sample SPSed at 1950 °C while applying 80 MPa of pressure.

The most important mechanical weakness of SiC even it is sintered to high relative densities is its low fracture toughness. In this study, fracture toughness of SiC was tried to be increased and it was objected to lower the sintering temperature by using some sintering additives.

Depending on the kinds of doped sintering aids, SiC may be densified to high density by either a solid-state or liquid phase sintering mechanisms. Sintering of SiC with the aid of B and C is regarded to take place by solid-state diffusion process.

The use of yttria or alumina as sintering additives, which form together with the SiO₂ existing on the surface of the starting SiC-powder, a liquid phase during the sintering, promotes the densification and microstructural development. Liquid phase sintering allows densification of SiC at temperatures close to 1700 °C. The liquid-phase sintered SiC ceramics have high fracture toughness compared with solid phase sintered SiC. However, a major problem associated with sintering of SiC in the presence of oxide additives is the reaction between the SiC and the oxides.

Futhermore in this study, SiC ceramics were consolidated by both solid state and liquid phase sintering mechanisms using spark plasma sintering technique. For this purpose, SiC ceramics were fabricated by SPS technique with the use of some oxide (Al₂O₃, Y₂O₃), boride (TiB₂) and carbide (B₄C) additives. The sintering process was carried out at three different temperatures in the range of 1700-1800 °C applying three different pressures 40,60 and 80 MPa under vacuum atmosphere. The effect of additive, different temperatures and pressures on densification behaviour, density, vickers hardness, fracture toughness and microstructure were examined. The hardness and fracture toughness of the samples were evaluated by the vickers indentation technique. Microstructure of spark plasma sintered SiC samples were characterized by using Scanning Electron Microscope (SEM) technique.

The addition of 5 vol.% B₄C resulted in an increase in relative density from 87% to 99.2% for the samples SPSed at 1800 °C under a pressure of 40 MPa in comparison with monolithic SiC SPSed at the same parameters.

The addition of 5 vol.% TiB₂ resulted in an increase in relative density from 87% to 90.2% for the samples SPSed at 1800 °C under a pressure of 40 MPa in comparison with monolithic SiC SPSed at the same parameters.

The use of non-oxides as a sintering additive, which reacts with the SiO₂ existing on the surface of the starting SiC-powder, forms a liquid phase during the sintering

process and the liquid promotes the densification. The addition of 5 vol.% Al_2O_3 resulted in an increase in relative density from 87% to 97.3% for the samples SPSed at 1800 °C under a pressure of 40 MPa. This result is in a good correlation with the liquid phase sintering which enhances the densification.

The addition of 5 vol.% Y_2O_3 resulted in an increase in relative density from 87% to 96.9% for the samples SPSed at 1800 °C under a pressure of 40 MPa in comparison with monolithic SiC SPSed at the same parameters.

1. GİRİŞ

SiC seramiklerinin sahip oldukları yüksek ergime sıcaklığı (2545 °C), düşük teorik yoğunluk (3,21 g/cm³), yüksek sertlik (24,5-28,2 GPa), yüksek young modülü (441-475 GPa), yüksek oksidasyon ve korozyon direnci, düşük termal iletkenlik, düşük termal genleşme katsayısı, yüksek termal şok dayanımı gibi özellikleri, bu malzemelere havacılık ve uzay endüstrisi, aşındırıcı takım malzemeleri ve parlatma işlemleri, ileri teknoloji seramikleri, nozül ve zırh malzemeleri gibi pek çok uygulama alanları bulmalarına olanak sağlamaktadır [1].

Silisyum karbür gibi Si-C atomları arasında güçlü kovalent bağları (%88) olan seramik malzemelerin katkısız ve/veya basınçsız yüksek yoğunluklara sinterlemek oldukça güçtür. Sıcak presleme, sıcak izostatik presleme gibi konvansiyonel sinterleme yöntemleri ile ancak çok yüksek sinterleme sıcaklıklarında ($T \geq 2100^\circ\text{C}$) ve uzun bekleme sürelerinde ($t \geq 30$ dak.) monolitik olarak teorik yoğunluklara sinterlemek mümkündür. Sıcak pres gibi konvansiyonel sinterleme yöntemleri genellikle SiC bileşiklerinin termal ayrışmasına ve tane büyümesine neden olmaktadır. Sonuç olarak konvansiyonel sinterleme metotları ile sinterlenen SiC seramiklerinin mekanik özellikleri oldukça düşüktür [2].

Yeni gelişmekte olan bir sentezleme ve proses tekniği olan spark plasma sinterleme (SPS) prosesi ile ZrB₂, B₄C ve SiC gibi kovalent bağlı seramikler diğer tekniklere nazaran daha kısa bekleme süreleri ve düşük sıcaklıklarda elde edilebilmektedir. SPS tekniğinin ana çalışma prensibi basınç uygulanırken doğru akımın grafit kalıplardan ve sıkıştırılmış tozdan geçmesi esnasında tozun ısınmasına dayanır. SPS tekniğinin hızlı olması nedeniyle mikroyapı kontrol edilebilmektedir. Tane büyümesinin kısıtlanması ve densifikasyonun artışı ile mekanik özelliklerde gelişme sağlanmaktadır.

Silisyum karbürün, kovalent bağlı yapısından ve Si-C atomlarının 2300 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda bile düşük difüzyon oranına sahip olmasından dolayı katkısız yüksek yoğunluklara sinterlenebilmesi oldukça zordur. Ek olarak kırılma tokluğunun

düşük olması nedeni ile mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacı ile belirli oranlarda farklı katkı malzemelerine gerek duyulmaktadır. Silisyum karbürün olumsuz özellikleri giderilirken, ilave edilen katkı malzemesinin yapıya kattığı olumsuz özelliklerle de en aza indirmek için katkı malzemeleri çok az miktarlarda yapıya ilave edilmektedir. Sonuç olarak, silisyum karbürün sinterleme davranışını ve mekanik özelliklerini iyileştirmek adına ikinci faz olarak farklı miktarlarda B_4C , TiB_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 gibi katkı maddeleri ilave edilmektedir [3,4].

Bu çalışmada öncelikle, kovalent bağ yapısı nedeni ile yüksek yoğunluklara sinterlenmesi oldukça güç olan silisyum karbür seramiklerinin spark plazma sinterleme metoduyla monolitik olarak üretimi ve optimum üretim parametrelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Üretilen monolitik silisyum karbür seramiklerinin densifikasyon davranışları incelenmiş, rölatif yoğunluk değerleri ölçülmüş, faz ve mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri belirlenmiştir. 50 mm çaplı numunelerin üretiminde basınç, sıcaklık ve ısıtma hızı gibi parametrelerin sertlik, kırılma tokluğu, çekilme davranışı ve mikroyapı üzerine etkisi incelenmiştir.

İkinci grup deneylerde ise, sinterleme işlemlerinde çeşitli oksit (Al_2O_3 , Y_2O_3), karbür (B_4C) ya da borür (TiB_2) katkılarıyla üretim yapılmış ve optimum parametreler belirlenmiştir. Bu katkıların SiC seramiklerinin densifikasyon davranışları, mekanik özellikleri, faz ve mikroyapıları üzerine etkileri incelenmiş, monolitik silisyum karbür seramikleriyle karşılaştırılmıştır. Aynı zamanda katkılı SiC seramiklerinin üretim parametreleri olan sıcaklık ve basınç değişiminin sertlik, kırılma tokluğu, çekilme davranışı ve mikroyapı üzerine etkisi incelenmiştir.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1 Silisyum Karbür (SiC)

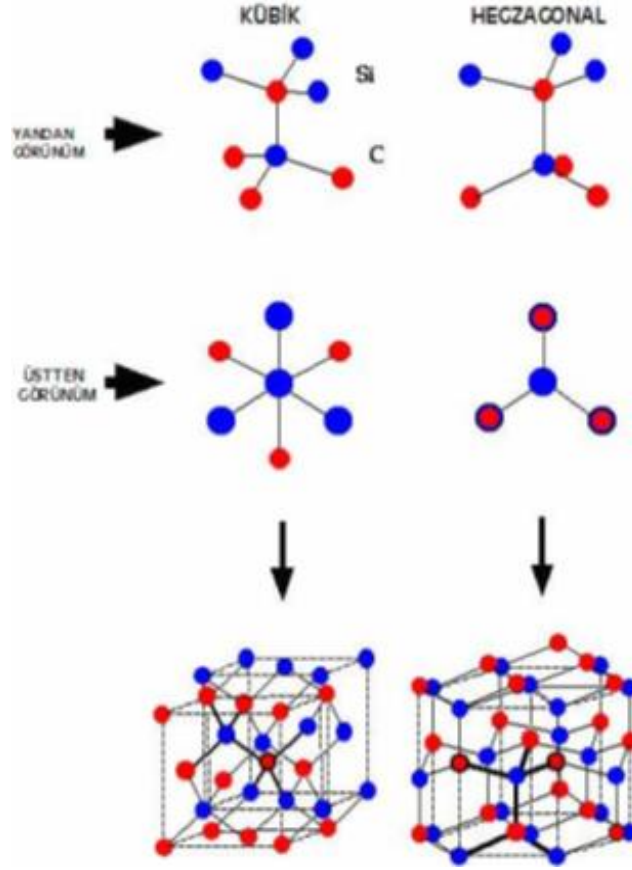
Silisyum karbür ilk olarak 1891 yılında Acheson'un karbon tozu-kil karışımından elektrik akımı geçirilmesiyle sentezlenmiştir. Acheson ürettiği malzemenin karbon ve alüminyum oksit (corundum) karışımı olduğunu düşündüğünden “carborundum” ismiyle markalaştırılmıştır (CARBOncoRUNDUM). Kısa zaman sonra Acheson aslında SiC ürettiğini belirlemiş ve bu malzeme aşındırıcı olarak büyük bir ticari başarı kazanmıştır [1,2].

Silisyum karbür en çok kullanılan yapısal seramiklerden bir tanesidir. 1970’li yıllardan beri birçok yeni uygulama alanları bulunmuştur. Sahip olduğu özellikler sayesinde karmaşık mühendislik uygulamalarında tungsten karbür yerine özellikle aşınmaya karşı direncin önem kazandığı uygulamalarda kullanılmaya başlamıştır. Silisyum nitrürle kıyaslandığı zaman üretimi, kullanılan hammaddeler açısından oldukça ucuzdur. Silisyum karbür ürünlerin hammadde ve üretim maliyetleri diğer oksit olmayan seramik ürünlere oranla düşük olduğundan birçok alanda rekabet edebilmektedir [3].

Kristal yapısının ve özelliklerinin izotropik oluşundan dolayı silisyum karbür diğer birçok malzemeye oranla açıklanması ve irdelenmesi kolay bir malzemedir. Temel birim hücresinde her bir atom diğer bir elemente ait dört atomlu tetrahedron tarafından sarılmıştır ve her bir element bir diğeriyle bir çift elektronu paylaşmaktadır. (Karbonun dört $2sp^3$ orbitali ile silisyumun dört sp^3 orbitali) (Şekil 2.1).

Silisyum karbür, mekanik ve özellikle balistik performansı, azalan porozite ile artan bir malzemedir. Bu tip malzemelerin sahip oldukları güçlü kovalent bağlar ve yüksek ergime sıcaklıkları sebebiyle, monolitik olarak konvansiyonel metodlarla sinterlenmeleri güçtür [1,4,5]. Bu nedenle sinterlenme sonucunda yoğun bir yapı elde edilebilmesi için sisteme sıvı veya katı faz sinterlenme mekanizmasını hızlandıracak katkı maddeleri (B_4C , Al_2O_3 , Y_2O_3 , TiB_2) eklenmeli ve/veya yüksek sıcaklık ve basınç şartlarında çalışılmalıdır [1,6,7,8]. Sıcak pres gibi geleneksel sinterleme yöntemlerine

karşın son zamanlarda gelişen teknoloji olan spark plazma sinterleme yöntemi ile daha düşük sıcaklıklarda (1700–1800 °C’de), kısa sürelerde (5-10 dk.) ve teorik yoğunluğa daha yakın yoğunluklar elde etmek mümkündür [8].



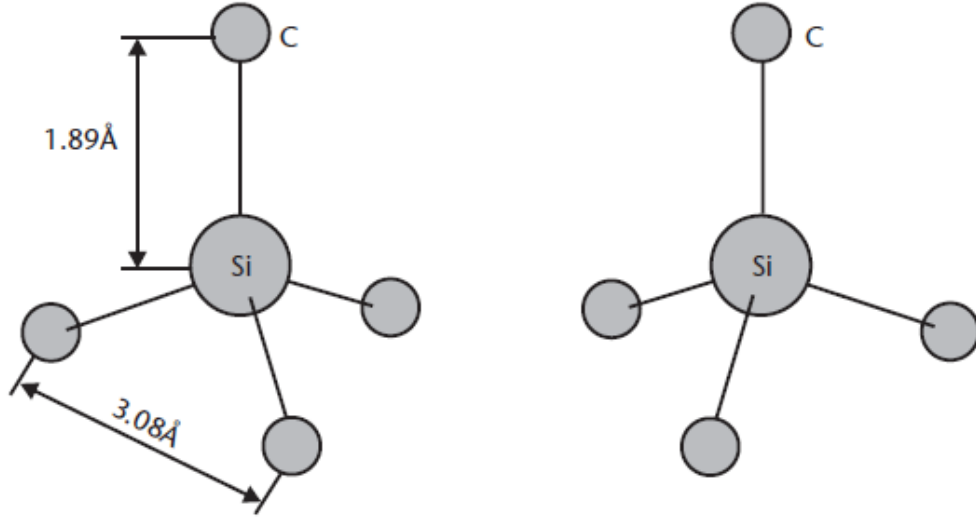
Şekil 2.1 : β-SiC ve α-SiC yapılarının şematik gösterimi [8].

2.1.1 Silisyum karbürün kristal yapısı ve stokiometrisi

Silisyum karbürün ana kristal yapısı silisyum atomunun merkezde olacak şekilde dört karbon atomunun oluşturduğu tetrahedron yapıdır. Diğer tip kristal yapısı ise atomların ilkinde göre 180° döndürülmüş halidir. Karbon ve silisyum atomları arasında 1,89 Å mesafe varken, karbon atomları arasındaki mesafe 3,08 Å’tur (Şekil 2.2) [9].

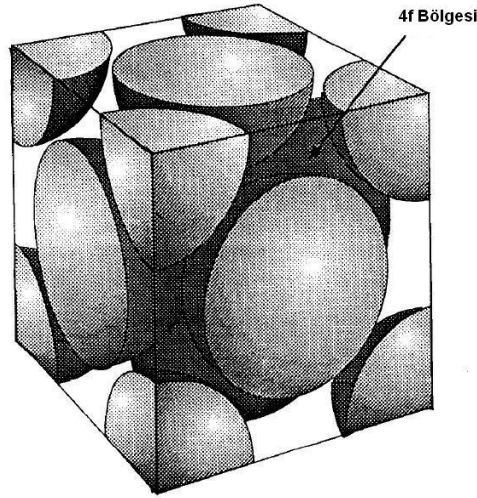
Her SiC birim hücresinde sekiz atom, 1/8x8 (silisyum) köşelerde, 1/2x6 (silisyum) yüzeylerde ve 4 (karbon) birim hücrenin içinde yer alacak şekilde yerleşmiştir (Şekil 2.3) [3]. Bu kristal yapısında her bir atomun koordinasyon sayısı dördür.

Silisyum karbürde bağlanmalar esasen kovalenttir. Bağı oluşturan atomlar küçük, bağ mesafeleri kısadır ve güçlü bağlardır. Bu bağlar karbona ait altı elektronun dördü ve silisyuma ait ondört elektronun dördünün paylaşımı ile oluşmuşlardır. Ortalama bağ enerjisi yaklaşık 300 kJ/mol’dür [1].



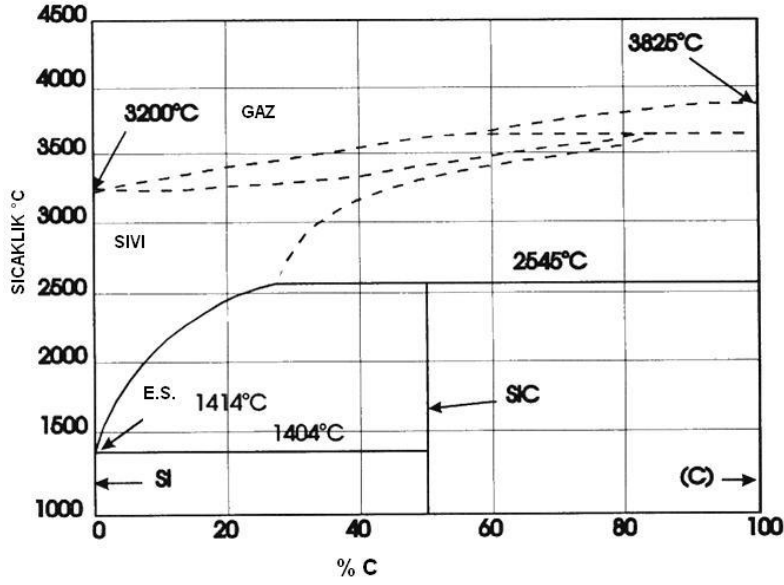
Şekil 2.2 : Silisyum karbür kristallerinin karakteristik tetrahedron yapısı [9].

Silisyum karbür yapısında ayrıca iyonik bağlar da bulunmaktadır. İyonik bağlar iki farklı atom arası valans elektronlarının transferi ve bu yolla pozitif yüklü katyon ve negatif yüklü anyonların oluşumu ile bu iyonlar arası farklı yüklerin etkileşimiyle oluşmaktadır. Hesaplanan kovalent bağ enerjisi E_o 9,42 eV ve iyonik bağ enerjisi E_p 1,41 eV'tur [10].



Şekil 2.3 : Silisyum-karbon birim hücresinin şematik gösterimi [3].

β -SiC'ün peritektik reaksiyon sıcaklığından (2545 ± 40 °C) daha düşük sıcaklıklarda α -SiC'e göre daha kararlı olduğu bilinmektedir. Yapılan bazı çalışmalarda β -SiC'ün α -SiC'e dönüşümünün 2100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştiği ve tersine dönüşümün de azot atmosferinde yüksek basınçta (30-40 atm) mümkün olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.4) [11,12,13].



Şekil 2.4 : Karbon-silisyum faz diyagramı [1].

2.1.1.1 Alfa silisyum karbür ve politipleri

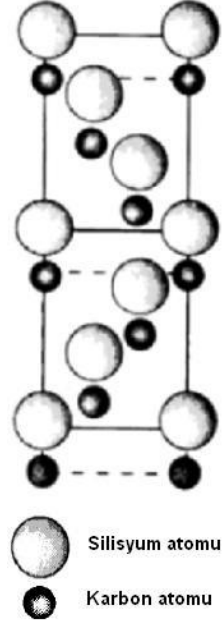
Silisyum karbür; kübik β -SiC ve hepsine birden α -SiC adı verilen çeşitli hegzagonal ve rombohedral yapılarda olmak üzere temelde iki değişik kristal yapıya sahiptir [10,14].

Çizelge 2.1 : Silisyum karbürün politipleri[1].

Politip	Kristal Yapısı	Tabaka Sayısı	Dizilim
C(β -SiC)	Kübik	1	ABCABCABC
2H(α -SiC)	Hegzagonal	2	ABABAB
4H(α -SiC)	Hegzagonal	4	ABACABAC
6H(α -SiC)	Hegzagonal	6	ABCACBABCACBA
15R(α -SiC)	Rombohedral	15	ABDACBCABACABCBA

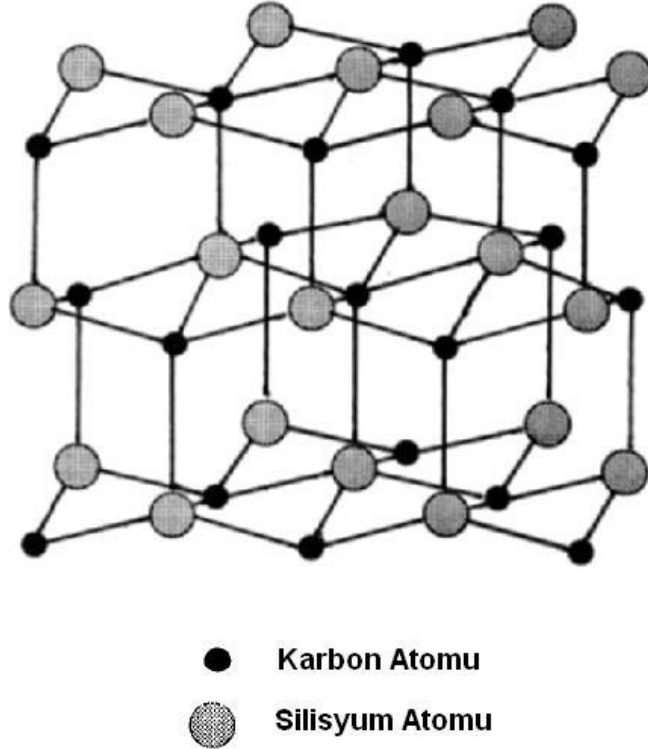
α -SiC, silisyum karbürün yüksek sıcaklık formudur. Tek olan β -SiC'e benzemeksizin α -SiC'ün 250'ye yakın gözlemlenmiş politipi bulunmaktadır [15]. Bu politipler rombohedral veya hegzagonal yapıya sahip olabilmektedir. Politipler polimorflardan farklı olarak termodinamik olarak aynı faza sahiptirler, aynı şartlarda üretilmişlerdir ve benzer özellik ve yapıdadırlar. Politiplerin sıkı paket düzlemleri özdeştir ancak farklı bir istiflenme düzenine sahiptir. $\{0001\}$ sıkı paket düzlemine sahip hegzagonal yapıdaki α -SiC için iki boyutta latis sabitleri aynıdır ancak üçüncü boyutta farklıdır

[11]. α -SiC için ana politipler Çizelge 2.1’de gösterilmiştir. İçlerinden en yaygın olanı 6H-SiC’dir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 : 6H α -SiC yapısında (112) düzlemi boyunca tabaka dizilimi [1].

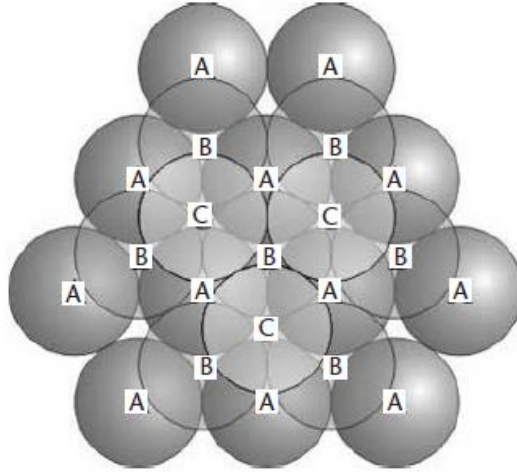
2H minerali bir çinko sülfür (ZnS) minerali olan wurtzitin yapısındadır (Şekil 2.6). Bu yapı 1400 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda modifikasyona uğrayıp 3C ve 6H politiplerine dönüşebilmektedir.



Şekil 2.6 : α -SiC yapısının şematik gösterimi (2H) [16].

2.1.1.2 Beta silisyum karbür

Basit kübik yapıdaki β -SiC, sentezlemenin 2100 °C'nin altında yapıldığı koşullarda elde edilmektedir. β -SiC “zincblende” tipinde yüzey merkezli kübik bir yapıdır (Şekil 2.1). Zincblende esasen sfalerit adıyla bilinen bir çinko sülfür (ZnS) mineralidir. Şekil 2.2’te gösterildiği üzere zincblende yapısı küpün köşegenlerine dik AA dizilimine sahip birbirine eş atom düzlemleriyle gösterilmiştir [17]. β -SiC yapısının bir başka gösterimi de Şekil 2.2’de verilmiştir (4f bölgeleri karbon atomlarının yerleştikleri alanlardır.). β -SiC yapısının politipi yoktur (Çizelge 2.2). β -SiC’e ait 3C kübik politipi için istiflenme sıklığı ABCABCABC şeklinde üçerli tabakalar birbirleriyle özdeş olacak Şekildedir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 : β -SiC yapısında ABCABC şeklindeki tabaka dizilimi [9].

Çizelge 2.2 : 25 °C’deki silisyum karbür yapıları ile ilgili veriler [1].

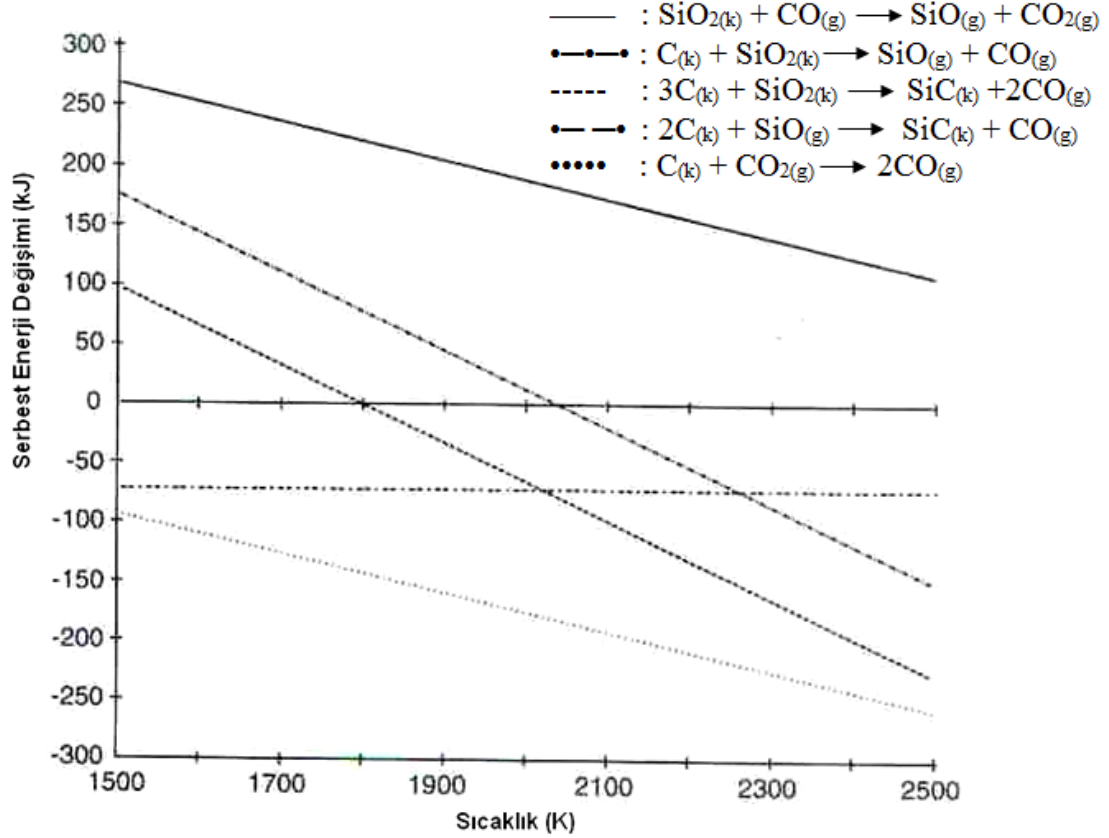
Politip	Yoğunluk(g/cm ³)	a ₀ (nm)	c ₀ (nm)	Uzay Grubu
C(β -SiC)	3,214	0,43596		f43m
2H(α -SiC)	3,214	0,30763	0,50480	C6mc
4H(α -SiC)	3,235	0,3076	1,0046	
6H(α -SiC)	3,211	0,3080	1,5117	
15R(α -SiC)	3,274	0,3073	3,730	R3m

2.1.2 Silisyum karbür üretimi

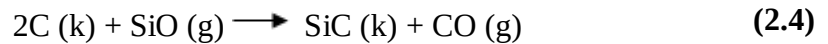
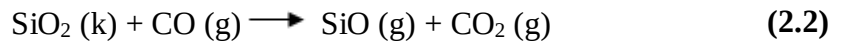
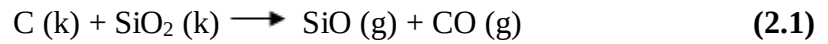
Silisyum karbür hem kübik (β -fazı) hem de hegzagonal (α -fazı) kristal yapılarında bulunabilmektedir. α -fazı genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyon sonucu ve uzun reaksiyon süreleri sonunda sentezlenmektedir. β -fazı ise genellikle

daha düşük reaksiyon sıcaklıklarında sentezlenmektedir ve yüksek sıcaklıklara ısıtıldığı takdirde α -SiC'e dönüşmektedir.

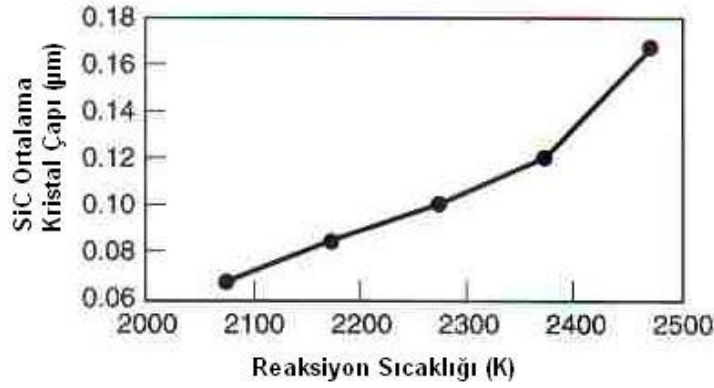
Karbon ile silisyumun temas ettiği noktada ilk anda SiO (g) fazı oluşmaktadır. β -SiC'ün sentezlenmesi bu SiO (g) gaz ara fazının oluşumu ve devam eden reaksiyonları ile gerçekleşmektedir (Eşitlik 2.1, 2.2, 2.3, 2.4) (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 : SiC sentezleme reaksiyonunda serbest enerji değişimleri [18].



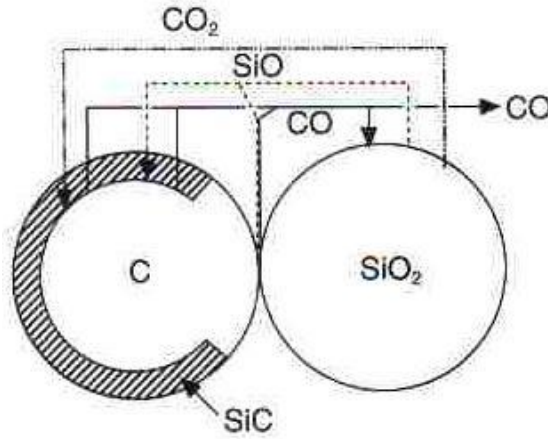
Kullanılan karbon kaynağının ürünün morfolojisi ve reaksiyon hızı üzerinde büyük bir etkisi bulunmaktadır. Tane büyümesinden önce oluşan SiC kristalleri başlangıçta kullanılan karbon kristallerine benzemektedir. SiC kristalleri artan sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde sinterlenmekte ve taneler büyümektedir (Şekil 2.9). Başlangıçta kullanılan SiO_2 kristal boyutlarının da reaksiyon hızı üzerindeki etkisi az olmakla beraber ince taneli karbon kristalleri iri tanelilere göre daha hızlı reaksiyon vermektedir.



Şekil 2.9 : Sıcaklığın ortalama SiC kristal boyutuna etkisi [18].

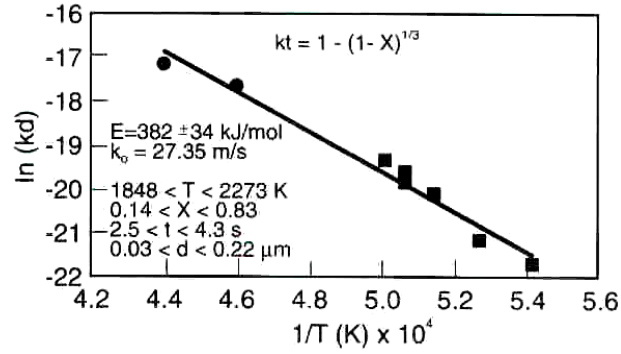
SiO (g) ile karbonun karbon partikülleri üzerinde gerçekleşen reaksiyonu gaz-katı reaksiyon karakterlerinin tümünü taşımaktadır. SiC ürün tabakasının büyümesi ile reaksiyon yüzeyi azalmakta ve bu da reaksiyon hızında düşüşe sebep olmaktadır (Şekil 2.10). SiC sentezi tek yönlü faz sınırı kontrollü, reaksiyon bölgesi kalınlığının küresel karbon partikül boyutlarına göre çok küçük olduğu bir reaksiyon ile karakterize edilmektedir. Eşitlik 2.5'in farklı karbon partikül boyutları için deneysel verileri Şekil 2.11'de görülmektedir.

$$k = \frac{1-(1-X)^{1/3}}{t} = \frac{27,4}{d} \exp\left(\frac{-383000}{R_g T}\right) \quad (2.5)$$



Şekil 2.10 : SiC sentezleme reaksiyonunun şematik gösterimi [18].

Silisyum karbürün, silisyum dioksitin karboisıl redüksiyonu ile sentezlenmesi için verilen aktivasyon enerjileri geniş bir aralıkta değerler almaktadır ($251 < E_a < 552 \text{ kJ/mol}$). Reaksiyon hızlarındaki farklılıklar kullanılan karbon kaynaklarının reaktiviteleri ve kristal boyutları arasındaki farklılıklar ile tutarlıdır [18].



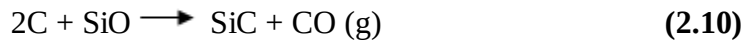
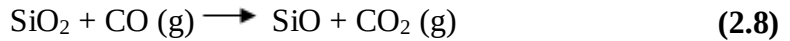
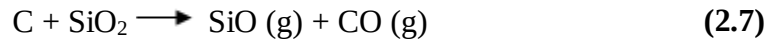
Şekil 2.11 : SiC sentezinde daralan hacim modeli için reaksiyon kinetikleri (Karbon kristal boyutları ● d=0,22µm, ■ d=0,03µm) [18].

2.1.2.1 Acheson prosesi

Silisyum dioksitten silisyum karbür üretimi eşitlik 2.6'da belirtilen reaksiyon ile gerçekleşmektedir.

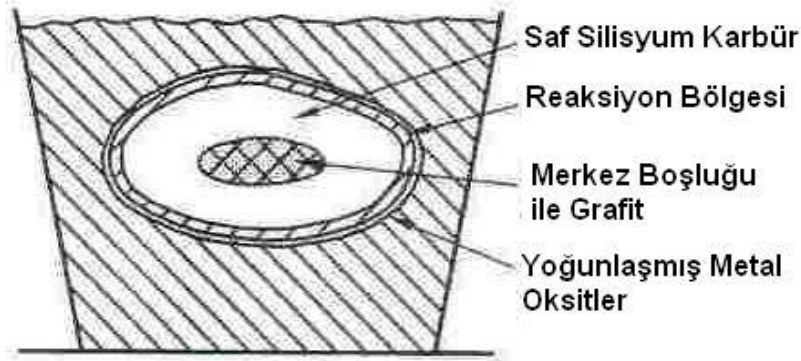


Prosesle ilgili geçmişte yapılmış açıklamaların birçoğu ve günümüzde yapılanların bir kısmı, SiC oluşumunun yalnızca katı fazdaki SiO₂ ile karbon arası gerçekleştiğini varsaymaktır. Silisyum dioksitin ergime sıcaklığı olan 1727 °C'nin üzerinde gerçekleşen reaksiyonların daha verimli olacağı öngörülse de böyle bir reaksiyonda silisyum atomlarının karbon atomlarına yaklaşıp reaksiyona girebilmeleri için çok büyük bir difüzyon hareketi gereklidir. Bu yaklaşım SiC üretiminde kullanılan büyük partikül boyutları için kabul edilebilir değildir. SiC oluşumu bu yaklaşımın yerine buhar fazındaki kütle transferlerine dayanan dört alt reaksiyon ile gerçekleşmektedir (Eşitlik 2.7, 2.8, 2.9, 2.10) [18].



Bu reaksiyonlar SiO₂ ve kok kömürünün reaksiyona girmesiyle SiC ve CO oluşumu için daha kabul edilebilir bir yol çizmektedirler. Öncelikle SiO₂ partiküllerinin bitişiklerindeki kok kömürü ile reaksiyonları sonucu silisyum monoksit (SiO) ve karbon monoksit (CO) serbest kalmaktadır. Oluşan karbon monoksit diğer silisyum dioksit bölgeleri ile reaksiyona girerek SiO ve karbon dioksit (CO₂) oluşumu sağlamaktadır. Oluşan karbon dioksit karbon ile redüklenerek karbon monoksite

dönüşmektedir. Sistemdeki silisyum monoksit oluşumu da karbon ile direk reaksiyona girerek SiC elde edilmektedir. SiC üretimi bu Şekilde bir seri reaksiyon sonucu 1697 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir [6].



Şekil 2.12 : Acheson fırını kesiti ve reaksiyon ürünlerinin gösterilişi [6].

Acheson fırınlarında üretimi yapılan SiC içi boş bir silindir şeklinde elde edilmektedir (Şekil 2.12). Silindirin dış yüzeyinde de bir miktar SiC oluşumu vardır. Çember şeklindeki bu en dış yüzeyde SiC ile beraber karbon partikülleri ve kum partikülleri de yer almaktadır. Reaksiyon sonucu aynı zamanda çok büyük miktarlarda CO oluşmakta ve reaksiyonun olduğu bölgenin dışına çıkmaktadır.

Tüm SiC karbür üretimlerinde öncelikle küçük kristalli kübik beta formu oluşmaktadır. Beta silisyum karbür (β -SiC) formunun 525 °C gibi düşük bir sıcaklıkta dahi oluşabildiği bilinmektedir. Ancak Acheson fırınlarında reaksiyon 1527 °C üzerinde sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Saf β -SiC'ün alfa kristal formuna (özellikle 6H kristal politipine) dönüşümü 1900 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Daha ilerleyen aşamalardaki kristal büyümesi buhar taşınımı mekanizması ile yürümektedir.

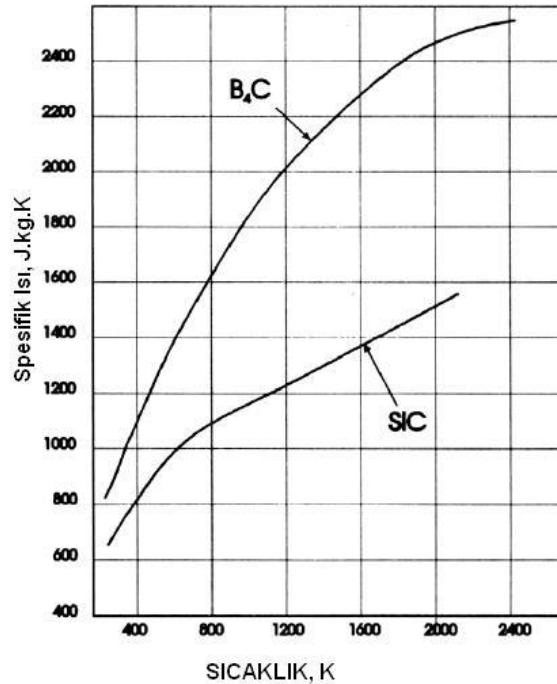
Saf SiC renksizdir ve saydamdır. Ancak bu derece saf SiC üretimi azotun SiC içerisinde çözünebilir oluşundan ve ona yeşil bir renk vermesinden dolayı ticari açıdan mümkün olmamaktadır. Yapıya eklenen alüminyum artan konsantrasyonuna bağlı olmak üzere maviden siyaha doğru renk vermektedir. Alüminyumun maksimum çözünürlüğü %2,0'dır. Borun yapıda çözünmesi kahverengi kristallerin oluşumuna neden olmaktadır. %0,2 çözünürlüğe kadar bu renk siyaha yakın tonlara dönüşmektedir. Borun maksimum çözünürlüğü %0,5'tir. Demir genellikle SiO_2 hammaddelerinde rastlanan bir empüredir. Silisyum karbür oluşumunda karbon ve karbon monoksit arasındaki reaksiyonu etkileyerek bir katalizör görevi görmektedir.

Ancak demirin silisyum karbür latisinde çözünabilirliği yoktur ve üretim sırasında reaksiyon bölgesinin dış yüzeyine doğru geçmektedir.

Al ve B katkıları kristal büyüme hızını ve kristal yapısını etkilemektedir. Saf SiC 2100 °C'nin üzerine ısıtıldığında 6H yapısına dönüşmektedir. Al katkısı bu dönüşümün 6H politipi yerine 4H politipine olmasını sağlamaktadır. Ayrıca beta formunda alfa formuna dönüşüm hızı da artmaktadır [6].

2.1.3 Silisyum karbürün özellikleri

Karbür bileşikler sınıfında yer alan silisyum karbürün molekül ağırlığı 40,1 g/mol ve yoğunluğu 3,21 g/cm³'tür. Doğada bileşik olarak bulunmamasına rağmen, ana bileşenleri olan silisyum ve karbona oldukça bol miktarda rastlanmaktadır. Bu malzeme çok sert bir malzeme olup çok yüksek aşınma ve sürünme mukavemetine sahiptir. SiC'in B₄C ile kıyaslanarak spesifik ısı ve ısı iletkenlik katsayıları Şekil 2.13 ve 2.14'te verilmiştir. İndirgeyici atmosferde erozyon ve kimyasal etkileşimlere karşı mükemmel bir direnç gösterir (Çizelge 2.3) [4].



Şekil 2.13 : Bor karbür ve silisyum karbür spesifik ısılarının sıcaklık ile ilişkisi [1].

SiC bu özellikler sonucunda yüksek ısı şok dayanımı sergiler. Isıl iletkenlik kristal yapıda çözünen safsızlıkların varlığından etkilenir. Yüksek saflıkta silisyum karbür elde etmek zordur, çünkü sinterleme için eklenen safsızlıklar ve reaksiyon için kullanılan silisyumda bulunan safsızlıklar bunu engeller. Sinterlenmiş silisyum karbür,

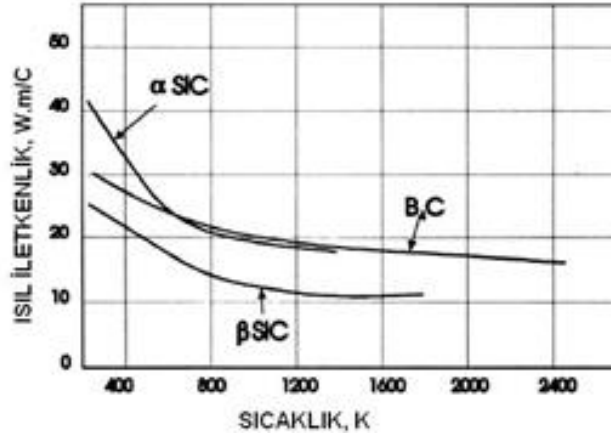
seramik malzemeler içerisinde en dayanıklılardan birisidir. Mukavemetin sınırlanması kristal aglomeratlara, aşırı büyümeye, uzamış tanelere ve porozite gibi hatalara bağlıdır.

Çizelge 2.3 : Silisyum karbürün özellikleri [1].

Kompozisyon	SiC
Molekül Ağırlığı (g/mol)	40,097
Renk	Saf ise sarıya yakın yeşil (Bor, azot veya alüminyum katkısı renkte değişikliğe sebep olabilmektedir.
Yoğunluğu (g/cm ³)	α -SiC(6H) : 3,211 β -SiC : 3,214
Ergime Sıcaklığı	~2545 °C’de dekompoze olur (1atm’de)
Spesifik Isı (J/mol.K)	α -SiC : 27,69 (Şekil 2.13) β -SiC : 28,63
Oluşum Isısı (-ΔH)(kJ/mol.K)	α -SiC : 25,73±0,63 β -SiC : 28,03±2
Isıl İletkenlik (W/m.°C)	α -SiC : 41,0 (Şekil 2.14) β -SiC : 25,5
Isıl Genleşme (10 ⁻⁶ /°C)	α -SiC : 5,12 β -SiC : 3,8
Elektriksel Direnç (Ω.cm)	α -SiC : 0,0015-10 ³ β -SiC : 10 ⁻² -10 ⁶
Dielektrik Sabiti (300K’de)	α -SiC(6H) : 9,66-10,03 β -SiC : 9,72
Vickers Sertliği (GPa)	24,5-28,2
Elastisite Modülü (GPa)	441-475
Kayma Modülü (GPa)	192
Hacim (Bulk) Modülü	96,6
Poisson Oranı	0,142
Kırılma Mukavemeti (MPa)	350-600
Oksidayson Dayanımı	SiO ₂ tabakası oluşumuna karşı mükemmel dayanıma sahip
Kimyasal Dayanımı	Oda sıcaklığında inerttir

Silisyum karbürün ticarileşmesini sağlamış özelliklerinden birisi sertliğidir. Acheson silisyum karbürün sertliğini keşfettiği zaman elması dahi kesebilecek bir yetenekten bahsetmiştir. Bu yetersiz bir açıklama dahi olsa silisyum karbür en etkili

aşındırıcılardan biridir. Bor karbür kadar sert değildir ancak silisyum karbür malzeme sıyırma işlemlerinde daha etkili olmaktadır.



Şekil 2.14 : Bor karbür ve silisyum karbür ısı iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi [1].

2.1.4 Silisyum karbürün kullanım alanları

Silisyum karbür, ileri teknoloji malzemelerine ihtiyaç duyulan bir çok alanda kullanılmakla birlikte, genel olarak saflık seviyelerine göre; metalurjik, abrazif ve sinter amaçlı olmak üzere, üç ana grupta sınıflandırılmaktadırlar [19].

Toz silisyum karbür, çelik üretiminde ve diğer metalurjik proseslerde deoksidan olarak, zımparalama ve kumlama proseslerinde aşındırıcı olarak ve refrakter çimentolarında katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Şekillendirilmiş silisyum karbür, refrakter ürünlerde, tuğlalar, tüpler ve diğer şekillerde, elektrikli ısıtıcı elemanlarında ve dirençlerde, yarıiletken olarak çeşitli uygulamalarda, seramik kompozitlerde, radyasyon ölçümlerinde sensör malzemesi olarak (amorft SiC), sıcaklık ölçümü yapan termočiftlerde kılıf malzemesi olarak ve hafif zırh uygulamalarında zırh malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Silisyum karbür kaplamalar ise nükleer atık depolarında, füzyon reaktörü uygulamalarında ve mavi LED'lerde kullanılmaktadır [20,21].

Yüksek performans seramiklerinde, en çok kullanılan reaksiyon sinterlenmiş ve sinterlenmiş silisyum karbürdür. Bu tür ticari uygulamalarda sertlik, kimyasal saflık ve aşınma dirençli karakteristiklerinden dolayı kullanılır.

Ayrıca seramik motorlarda ve turboşarj kısımlarda silisyum karbür uygulamaları deneme aşamasındadır. Türbin motorlarında uygulamaları artmaktadır. Silisyum karbür bilgisayar ciplerinde de kullanılmaktadır.

Yüksek ısı iletkenliklerinden dolayı uzay teknolojisinde lazer aynaları olarak kullanılmakta ve savunma sanayinde çalışmalar yapılmaktadır. Silisyum karbürün balistik etki dayanımı düşük olmasına rağmen, seramik zırh malzemesi olarak da uygulamaları mevcuttur [19,22].

3. SİNERLEME

Sinterleme bir partikül ya da yüksek yüzey alanına sahip bir kütlenin mukavemet artışı, yüzey alanında azalma ve genellikle de yoğunlaşma ile sonuçlanan ısı işlem olarak tanımlanır. Temelde poroz bir malzemeden porların uzaklaştırılması ve aynı zamanda partiküller arasında güçlü katı bir bağın oluşması olarak tanımlanmaktadır. Bu işlem ergime noktası altındaki sıcaklıklarda katı hal atom taşınım olaylarıyla gerçekleştirilebilir, ancak çoğu zaman sıvı faz oluşumunu da içerebilmektedir. Toz partikülleri, toz boyutundan kaynaklanan yüksek yüzey enerjisini ortadan kaldıran atom hareketleri sayesinde sinterlenir.

Birim hacim başına yüzey enerjisi, partikül çapı ile ters orantılıdır. Yüzey enerjisi tipik olarak yüzey alanı üzerinden değerlendirilir. Bu nedenle yüksek özgül yüzey alanına sahip daha küçük olan partiküllerin daha fazla enerjisi vardır ve daha hızlı sinterlenirler [23].

3.1 Sinterleme Değişkenleri

Toz malzemelerin sinterlenebilirliğini ve sinterleme sonrası mikroyapılarını belirleyen değişkenler iki ana kategoriye ayrılmışlardır. Bunlar; malzemenin kendi özellikleriyle ilgili değişkenler ve proses değişkenleridir (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1 : Sinterlenebilirliği ve mikroyapıyı etkileyen değişkenler [24].

Malzemeye Bağlı Değişkenler :	Toz: Şekil, boyut, boyut dağılımı, topaklanma, karışmışlık Kimyasal: Kompozisyon, empürite, non-stokiometri, homojenlik
Prosesle Bağlı Değişkenler :	Sıcaklık, zaman, basınç, atmosfer, ısıtma ve soğutma hızı

Malzemenin kendi iç değişkenleri; tozun partikül boyutu, partikül şekli, partikül boyut dağılımı, partiküllerin aglomerasyon dereceleri ve kimyasal kompozisyonudur. Bu değişkenler tozun sıkıştırılabilirliğini ve sinterlenebilirliğini etkilemektedir (Yoğunluk artışı ve tane büyümesi). Özellikle iki veya daha fazla toz ile hazırlanan kompozisyonlarda toz karışımının homojenliği oldukça önem taşımaktadır.

Homojenliğin arttırılabilmesi için mekanik öğütme ve karıştırma proseslerinin dışında sol-gel ve beraber çöktürme (coprecipitation) gibi kimyasal prosesler de geliştirilmiştir.

Sinterleme prosesi ile ilgili diğer değişkenler daha çok termodinamik ile ilgili değişkenlerdir. Bunlar zaman, sıcaklık, atmosfer, basınç ve ısıtma ile soğutma hızlarıdır [24].

3.2 Sinterleme Aşamaları

3.2.1 Birinci aşama (başlangıç aşaması)

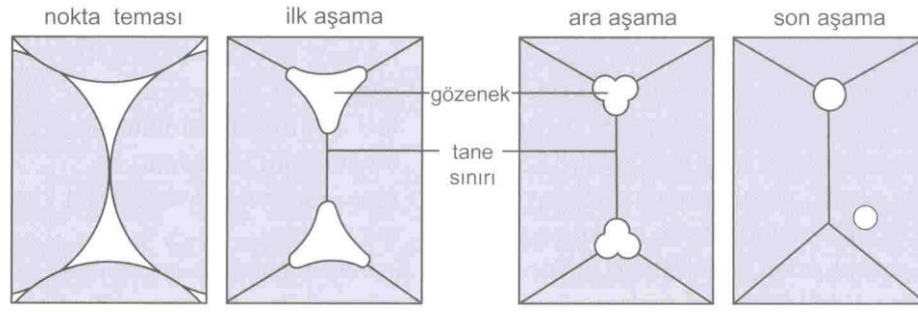
Her parçacık üzerinde birkaç noktada boyun büyümesi ile karakterize edilir. Fakat boyunlar birbirinden bağımsız olarak büyür. Sinterlemenin ilk aşamasında tane sınırlarının gözeneklerle kesişmesi tane büyümesine engel teşkil eder. Parça boyutlarında değişme görülmez. Parçacıkların temasını azaltacak nitelikte maddeler (yüzey oksitleri) bu aşamayı güçleştirir ve sinterleme sonrası mukavemeti olumsuz yönde etkiler.

3.2.2 İkinci aşama (ara aşama)

Özelliklerdeki en önemli gelişmeler sinterlemenin ara aşamasında gerçekleşmektedir. Bu aşama gözenek yuvarlaklaşması, tane büyümesi ve çoğunlukla da yoğunluk artışı ile karakterize edilir. Sinterlemenin ikinci aşamasında boyunlar birbiri ile etkileşim haline geçmekte ve birbiri üzerine gelecek ölçüde büyümektedir. Her nekadark gözenekler yuvarlaklaşıp düzgün hale gelmişse de birbiri ile bağlantılıdır. Sinterlemenin ilerlemesiyle taneler büyür ve gözenekler küçülür. Bu aşamanın sonuna doğru küresel ve kapalı gözenekler oluşur.

Ara aşamada yoğunluk teorik yoğunluğun %92'si mertebesinde olup gözenek yapısı düzgündür. Boşlukların ortadan kalkması tane büyümesi, tane dönmesi ve tane bükülmesi ile gerçekleşir. Hacim ve tane sınırı difüzyonu ile yoğunlaşmanın olduğu ara aşamada tane sınırı difüzyonu daha etkindir. Tane sınırında bulunan gözenekler kaybolur, fakat tane sınırında olmayan gözenekler değişmez [25].

Gözenek yuvarlaklaşması ve gözenek göçünde de anlaşılabacağı üzere ara aşamada yüzey taşınımı etkindir. Sinterleme esnasında gözenek yapısındaki değişikliklerin gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 : Gözenek yapısı değişiminin resimsel gösterimi [26].

3.2.3 Son aşama

Sinterlemenin son aşamasında iç yapıda kapalı gözenekler bulunur. Sinterlemenin son aşamasında gözenek boyutu eğer kapalı gözenekler hareketli ise tane büyümesi sırasında tane sınırları ile birlikte hareket ederek yoğunlaşmanın sürmesini sağlarlar. Ancak yüzey alanının azalması nedeniyle, başlangıç yüzey enerjisinin çoğu tüketildiğinden sinterlemenin son aşaması yavaştır. Böylece yakıt bittikçe sönen ateş gibi kalıntı yüzey enerjisi tükendikçe sinterleme de yavaşlar.

Son aşama sinterleme sırasında gözenekler kapanır, birbirinden ve tane sınırından ayrılarak, küresel veya mercek şeklini almaya çalışır. Şekil 3.1’de gösterildiği gibi tane sınırında yer alıyorsa küresel taşınım ile küçülürler. Eğer gözenekler tane sınırından ayrılırsa küresel gözenekler oluşur. Bazı hallerde tane büyümesi gibi gözenek büyümesi de oluşur. Bu durumda gözenek sayısı azalırken ortalama gözenek boyutu artar. Gözenek yüzeyi eğriliğindeki ve boşluk yoğunluğundaki farklılıklar, daha az kararlı olan küçük gözeneklerin kaybolmasına ve daha kararlı olan büyük gözeneklerin irileşmesine yol açar. Bu olay “Ostwald olgunlaşması” olarak adlandırılır. Eğer gözenekte hapsolmuş gaz varsa gözenekğin ortadan kalkmasını yavaşlatır veya engeller. Bu nedenle eğer tam yoğun parça üretilmek istenirse vakumda sinterleme tercih edilir.

Sinterlemenin son aşamasına doğru gözenekler küresel Şekli ve kapalıdır. Ayrıca aşırı tane büyümesi görülür ve başlangıçtaki parçacıklar mikro yapıda görünmez olur [27].

3.2.4 Sinterleme aşamalarının termodinamik ve kinetik olarak incelenmesi

Sinterleme, kohesif olmayan, Şekilledirme prosesleri ile kompaktlaştırılmış başlangıç tozlarını sıcaklığın etkisi ile (her ne kadar porozitesi %40 olup kompaktlığı %60 olsa

da çoğunlukla kompakt diye adlandırılır) ‘kaynaştırarak’ genellikle polikristal ve mekanik olarak kohesif bir katı haline dönüştürme, yoğunlaştırma işlemidir.

Bir katının yüzeyi buradaki katı atomlarının serbest entalpiyi minimize edebilmek için normal çevresine sahip olmamalarından dolayı (birim alan başına düşen enerji: γ_{sv} , s ‘katı’ ve v ‘buhar’ için kullanılmıştır) fazla enerjiye sahiptir. Bir polikristalde taneler, sınırların yapısal düzensizliklerinden kaynaklanan fazla enerjili (γ_{ss} ya da $\gamma_{GB,ss}$ ‘katı-katı’ için γ_{GB} , ‘tane sınırı’ için kullanılmıştır) tane sınırları ile birbirlerinden ayrılmışlardır. Genelde $\gamma_{ss} < \gamma_{sv}$ ise polikristal oluşturmak için sinterlenme ile enerjisini düşürür: Sinterlemenin termodinamik itici gücü sistemin arayüzey enerjisini düşürmektir.

Mekanik enerji sistemin serbest enerjisinin düşürülmesidir (Eşitlik 3.1).

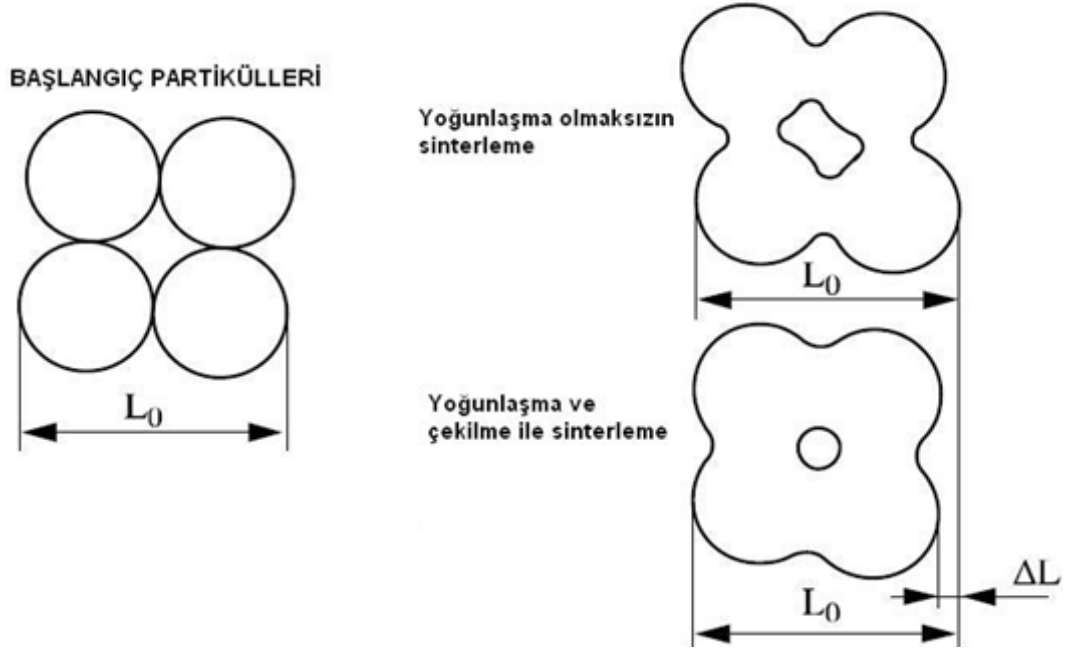
$$\Delta G_T = \Delta G_{VOL} + \Delta G_{GB} + \Delta G_S \quad (3.1)$$

ΔG_T , G’deki toplam değişim ΔG_{VOL} , ΔG_{GB} ve ΔG_S sırasıyla hacim, tane sınırı ve yüzey ile alakalı terimlerde değişimi temsil eder.

Arayüzey enerjisi $G = \gamma A$ formunda olup; γ spesifik arayüzey enerjisi ve A yüzey enerjisidir. Enerjinin düşürülmesi üç yolla mümkündür: i) γ ‘nın değerini düşürmek, ii) A arayüzey enerjisini düşürmek ve iii) bu etkileri birleştirmek. γ_{ss} γ_{sv} ’den daha düşükse, katı-buhar yüzeylerini tane sınırlarından değiştirmek γ ’yı düşürür. A’nın düşmesini; örneğin, n tane küçük kürenin s yüzeyinin v hacminin irileşmesi $S < ns$ yüzeyine sahip (bu irileşme yağ-su emülsiyonlarında daha kolay görülebilmekte), $V = nv$ hacimli daha iri kürelere dönüştürerek tane büyümesine neden olarak yapmak mümkündür.

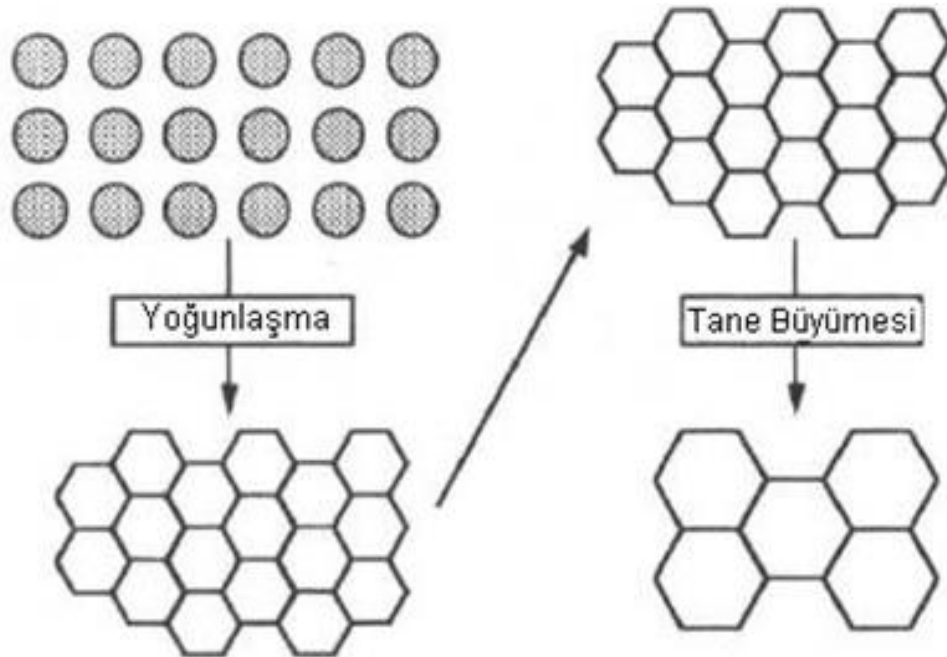
Sinterleme prosesinin aşamasında boyunlar tane sınırlarına dönüşmekte ve malzeme akışı için ana yolu teşkil etmektedirler. Kümelenmiş yapı kesin bir yoğunluğa ulaştığında kapalı porların toplam boşluk hacmine oranında ani bir artış gerçekleşir. Sonunda kapalı porlar giderek küreselleşirler ve por yüzeyleri termodinamik olarak dengeye ulaştığında sinterleme prosesi sonlanır (Şekil 3.2). Tane büyümesi polikristalin yapının tane sınırı sayısını düşürerek termodinamik enerjisini azaltma ve daha kararlı hale gelme eğilimi sebebiyle oluşmaktadır (Şekil 3.3). Yapıda bulunan ikinci bir faza ait partiküllerin tane sınır hareketlerini azaltarak tane büyümesini engellediği bilinmektedir. Buna göre belli bir partikül boyut aralığında ortalama tane boyutu partiküller arası hacimsel oran arttıkça artacaktır [28].

Özetlemek gerekirse sinterleme prosesi kendiliğinden gerçekleşen ve kimi zaman birbiriyle rekabet eden dört oluşumu içermektedir.



Şekil 3.2 : Sinterlenmede yoğunlaşma ve çekilme [28].

- 1) Pekişme: Boyun oluşumları ile partiküllerin kaynaşması
- 2) Yoğunlaşma: Porozitenin azalması ve çekilme
- 3) Tane büyümesi: Tanelerin büyümesi
- 4) Fizikokimyasal reaksiyonlar: Toz içerisinde ve pekişmiş malzeme içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar [28].



Şekil 3.3 : Sinterleme sonucu yoğunlaşma ve tane büyümesi [29].

Çizelge 3.2 : Sinterleme başlangıcındaki kinetik eşitlikler için parametreler [30].

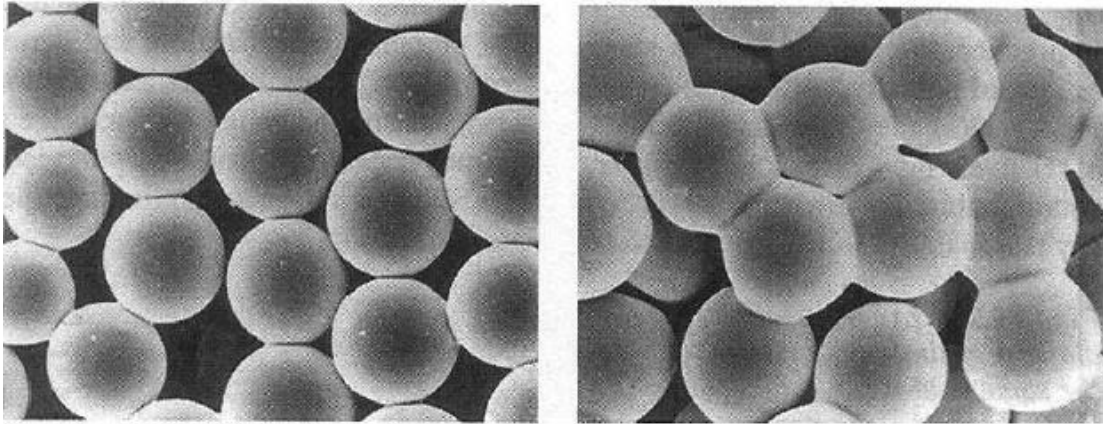
Mekanizma	n	M	K
Viskoz akış	2	1	$\frac{3\gamma}{2\eta}$
Plastik akış	2	1	$\frac{9\pi\gamma b D_V}{kT}$
Buharlaştırma-Yoğunlaşma	3	2	$\sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{3P\gamma}{\rho^2} \left(\frac{M}{kT}\right)^{3/2}$
Latis Difüzyonu	5	2	$\frac{80D_V\gamma\Omega}{kT}$
Tane Sınırı Difüzyonu	6	2	$\frac{20\delta_B D_B\gamma\Omega}{kT}$
Yüzey Difüzyonu	7	3	$\frac{56D_S\gamma\Omega^{4/3}}{kT}$

γ : yüzey enerjisi, b: Burgers vektörü, T: sıcaklık, δ_B : tane sınırı kalınlığı, M: molekül ağırlığı, η : viskozite, k: Boltzmann sabiti, ρ : teorik yoğunluk, Ω : atom hacmi, P: buhar basıncı, D_V , D_S ve D_B sırasıyla: hacim, yüzey ve tane sınırı difüzyon katsayılarıdır.

Sinterleme prosesinde başlangıç aşamasında birbirinden bağımsız partiküller arasında boyun oluşumu ile bağlantılar kurulmaktadır (Şekil 3.4). Bu aşamada Eşitlik 3.2’de belirtilen zaman-sıcaklık ilişkisi kurulabilmektedir [29].

$$\frac{x^n}{R^m} = Kt \quad (3.2)$$

Burada x boyun yarıçapı, R partikül yarıçapı, t zaman, K, n ve m’de Çizelge 3.2’de belirtildiği üzere kütle transfer mekanizmasına bağlı sabitlerdir [30].



Şekil 3.4 : Küresel partiküller arası boyun oluşumu [29].

Sinterleme sırasında ortamda bulunan ya da kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan gazlar kapanan porlarda hapsolurlar. Porlar içerisinde oluşan gaz basıncı yoğunluk artış hızını büyük ölçüde düşürmektedir.

3.3 Sinterleme Mekanizmaları

Sinterleme işlemi metalürjik anlamda altıkısımda gerçekleşir. Bunlar, başlangıç toz tane bağların oluşması, taneler arası boyun olarak isimlendirilen köprü bağlarının oluşması, gözeneklerin küresel şekle gelmesi, gözenek kanallarının kapanması, gözeneklerin daralması ile hacmin küçülmesi ve yoğunluk artışının sağlanması şeklinde sıralanabilir [31].

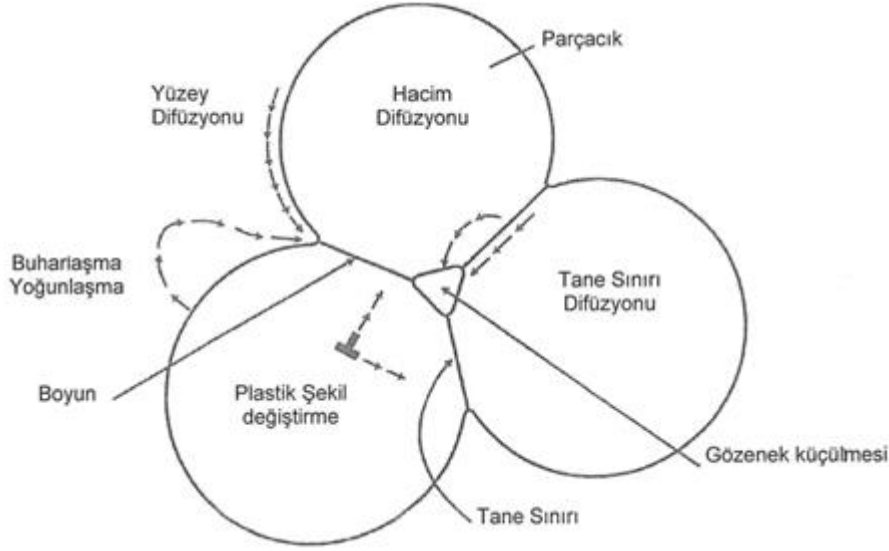
Ancak, sinterleme prosesindeki malzeme taşınım hareketleri çeşitli kütle transfer mekanizmaları ile gerçekleşmektedir. Bu mekanizmalar, temel olarak altı tane olup malzemenin kimyasal bağ tiplerine, sinterleme prosesinde sıvı faz olup olmadığına ve sinterleme prosesinin hangi aşamada olduğuna bağlıdır [30].

Bu mekanizmalar birbirine temas eden üç tane için şematik olarak Şekil 3.5’de verilmektedir.

- 1) Yüzey difüzyonu
- 2) Yüzeyden boyuna gerçekleşen latis difüzyonu
- 3) Buharlaşma-yoğunlaşma (sinterleme prosesinin başlangıç ve orta aşamalarında gerçekleşmektedir. Yapıda herhangi bir çekilmeye sebep olmamaktadır.)
- 4) Tane sınırı difüzyonu
- 5) Latis difüzyonu
- 6) Dislokasyonlar boyunca difüzyon (Sinterleme prosesinin orta ve son aşamalarında gerçekleşmektedir ve çekilmeye sebep olmaktadır.) [30,32].

Partiküller arası boyun oluşumu ve bağlanması bu altı mekanizmadan tümünde görülmektedir. Mekanizmalardan ilk üçü olan yüzey difüzyonu, yüzeyden boyuna gerçekleşen latis difüzyonu ve buharlaşma-yoğunlaşmadayapıda herhangi bir yoğunlaşma (densifikasyon) olmadan boyun oluşumu gerçekleşmektedir. Çok kristalli seramiklerin sinterlenmesinde bu mekanizmaların 4. ve 5. si olan tane sınırı difüzyonu ve latis difüzyonu en önemli yoğunlaşma mekanizmalarıdır. 6. mekanizma olan dislokasyonlar boyunca difüzyonda plastik akma ile boyun oluşumu ve yoğunlaşma gerçekleşir fakat bu mekanizma genellikle metallerin sinterlenmesinde

daha etkindir. 1. 2. ve 3. mekanizmalar yoğunlaşmanın gerçekleşmediği mekanizmalar olmasına rağmen sinterleme esnasında ihmal edilemezler. Bu mekanizmalar etkin olduğunda yoğunlaşma hızı düşer çünkü sinterleme için itici güçlerden biri olan boyun bölgesi yüzeyinin eğriliği azalır [33].



Şekil 3.5 : Sinterleme (katı faz) sırasında temas halindeki üç parçacık arasında boyun büyümesi ve değişik taşınım mekanizmaları [28].

Sinterlemenin başlangıç aşamasında tane büyümesi yüzey difüzyonu ile gerçekleşir. Yüksek sıcaklıklarda tane sınırı difüzyonu, yüzey difüzyonundan daha etkin hale gelir ve tane büyümesine katkıda bulunur. Bu nedenle sinterlemenin son aşamasında hızlı tane büyümesi meydana gelmektedir. Nano boyutlu tozların sinterlenmesi esnasında yüzey difüzyonunun densifikasyona etkisi daha fazladır. Nano boyutlu partiküllerin sahip oldukları geniş yüzey alanı (yüksek yüzey serbest enerjisine ve sinterleme için yüksek itici güce sahip olduğundan) sinterleme esnasında tane/por yapısının oluşmasında önemli bir rol oynamaktadır. Seramiklerin sinterlenmesi esnasında porlar kapanır ve taneler yüzey difüzyonu, tane sınırı difüzyonu ve latis difüzyonu ile büyür [34].

Sinterleme mekanizmaları, genel olarak; katı, sıvı ve reaksiyon sinterlemesi olarak üç grupta toplanmıştır.

3.3.1 Katı hal sinterlemesi

Herhangi bir katı hal sinterlemede sinterlemeye neden olan itici güç sistemin serbest enerjisinin azalmasıdır. Bu;

- partikül temas noktalarının büyümesi sonucu spesifik yüzey alanının küçülmesine,
- porozite (gözenek) hacminin azalması ve/veya gözeneklerin küreselleşmesine,
- toz partiküller bünyesinde üretim süreçlerinde oluşabilecek olan atom boşlukları ve dislokasyon gibi kristal yapı hatalarının elimine (yok) edilmesine,

neden olur. Termodinamiğe göre herhangi bir katı malzemenin ergime derecesinin altında kararlı durumu tek kristalli halidir. Bu durum sinterlemede pratik olarak mümkün değildir. Çünkü çoğuzaman sinterlenmiş bir parça kalıntı gözeneklerin bulunduğu polikristal yapıdadır. İstenendayanımın ve sertliğin elde edilebilmesi için yüksek yoğunlukta küçük ve homojen dağılımlı taneyapısına sahip parçalar elde edilmelidir [35].

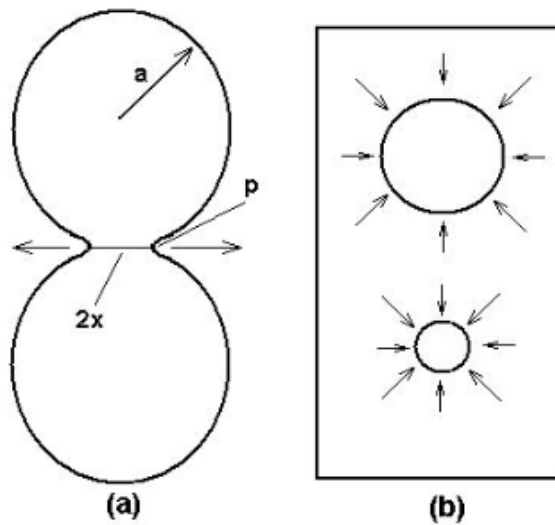
Temas halindeki iki partikül (Şekil 3.6) dikkate alındığında itici gücün termodinamik olarak Laplace Eşitliği (Eşitlik 3.3) ile tanımlanabilir;

$$\sigma = \gamma (1/x - 1/p) \quad (3.3)$$

Şekildeki içbükey yüzey çekme gerilmesine (σ) maruz kalmaktadır. γ , yüzey gerilmesidir. Şayet σ kritik stres değerini aşarsa boyun plastik ve yarı akışkan akış ile büyür. Gözeneklerin küçülmesinde;

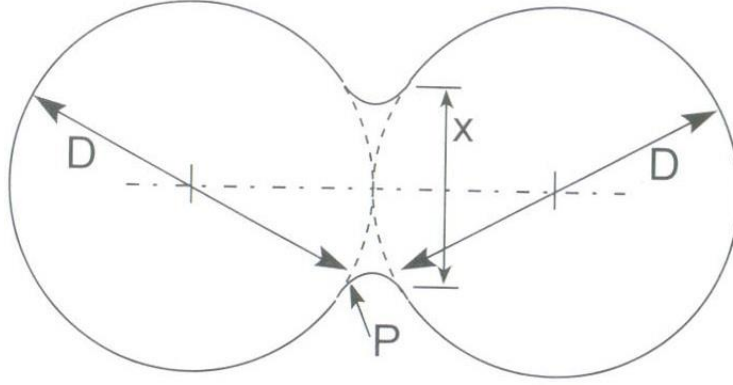
$$\sigma = 2\gamma / r_{\text{gözenek}} \quad (3.4)$$

formülünden yararlanılır. Gözenekler basma gerilmesine, σ , maruz kalır. Sinterleme ile amaç bu gerilmelerin ortadan kaldırılmasıdır [35,36].



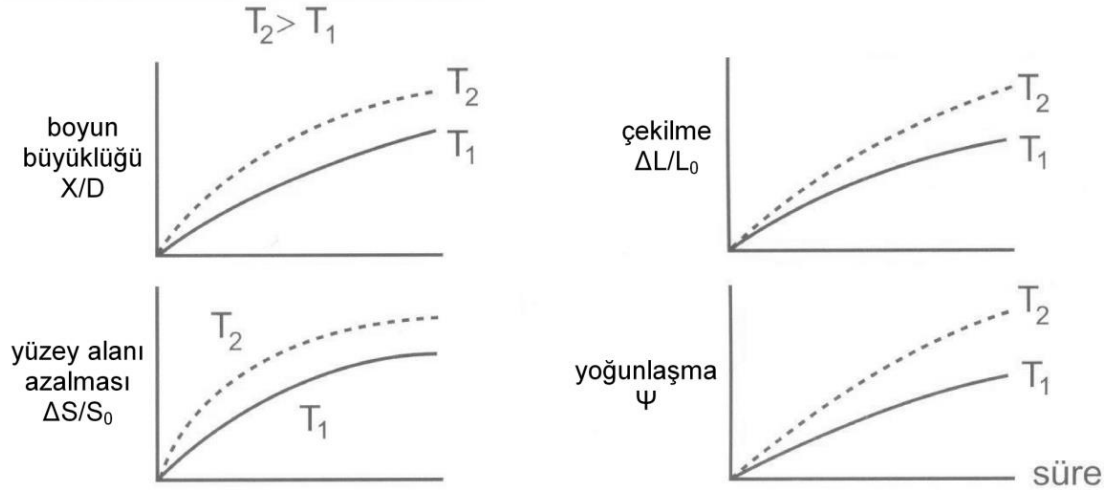
Şekil 3.6 : Laplace gerilmesi (a) boyun bölgesinde (a=partikül yarıçapı, x=sinterleme boyun yarıçapı, p=boyun dış kavis yarı çapı) ve (b) gözenekler çevresinde [35].

Sinterlemenin diğ er bir ölçüsü de boyun boyut oranıdır (X/D) ve Şekil 3.7’de gösterildiği gibi boyun çapının partikül çapına bölümü ile belirlenir. Burada boyun çapı X , parçacık çapı D ve boyunun dairesel profilinin yarıçapı P ’dir. Gerçekleş en boyun büyümesine ilaveten sinterlenen bir kütle bü zülür (yani gözenekler atılır), yoğunlaşır ve mukavemeti artar [37].



Şekil 3.7 : Boyun çapı X olan iki küresel partikül için sinterleme profili [38].

Sinterlemenin başlı ca göstergesi olan boyun boyut oranından baş ka yüzey alanı azalması, bü zülme ve yoğunlaş ma (densifikasyon) gibi diğ er göstergeleri de oldukça önemlidir (Şekil 3.8).



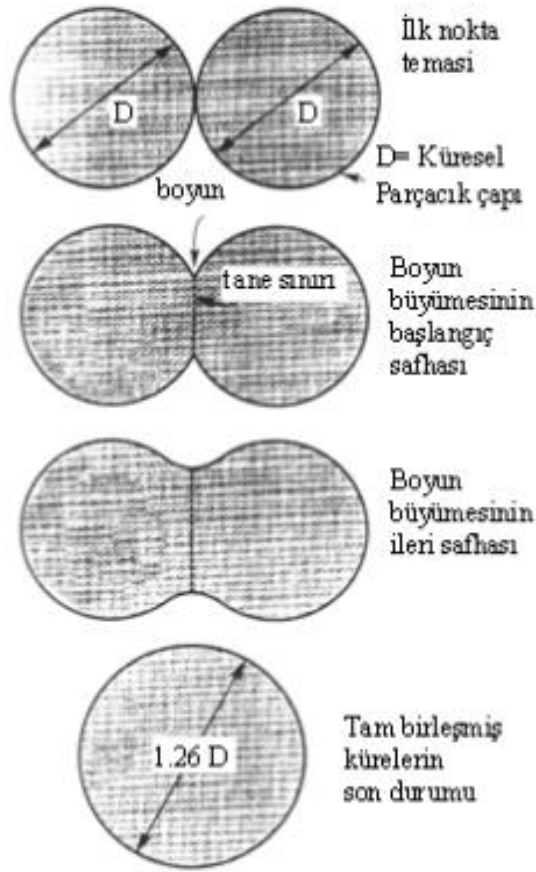
Şekil 3.8 : Sinterlemenin göstergesi olan boyun boyut oranı, yüzey alanı azalması, bü zülme ve yoğunlaş ma üzerinde sinterleme süresinin etkisi (iki farklı sıcaklık için) [26].

Sinterleme esnasında meydana gelen çekilme, yoğunluk artışı ve gözenek azalmasına bağlıdır. Yüksek ham yoğunluklar küçük sinterleme çekilmeleri ve yüksek son yoğunluk verir. Diğ er bir parametre de yoğunlaşmadır. Sinterleme ile olan kısmi yoğunluk değişiminin gözeneksiz katı yoğunluk değişimine oranı olarak tanımlanır. Yoğunlaş ma, son yoğunluk, boyun büyüklüğü, yüzey alanı ve çekilme oranı

sinterleme sırasında parçacıklar arası bağlanma ve gözeneklerin giderilmesi ile ilgili ölçülerdir [34,37].

Şekil 3.9'da gösterildiği gibi, birbirleri ile kontakt halindeki iki partikül ele alındığında, bir toz kompaktında (sıkıştırılmış toz yığını) bulunan her bir partikülde buna benzer birçok kontakt vardır.

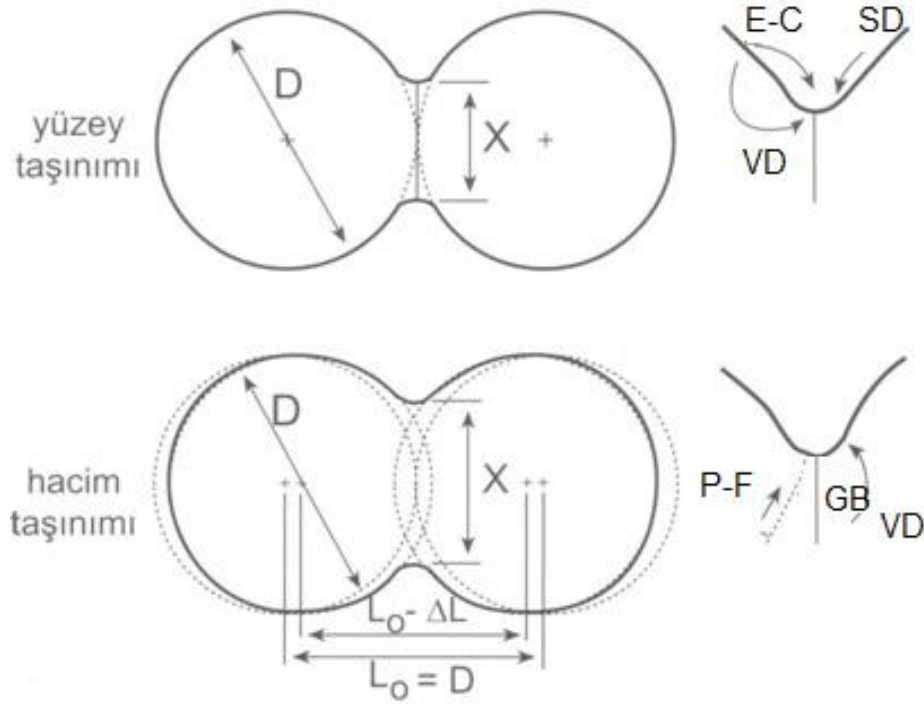
Sinterleme prosesinin ilerlemesiyle temas eden partiküller arasındaki bağlar genişler ve birleşir. Her bir kontaktda katı-buhar arayüzeyi yerine bir tane sınırı büyür. Şekilde gösterildiği gibi uzun süreli bir sinterleme sonucunda iki partikül tamamen birleşerek başlangıç çapının 1.26 katı büyüklüğünde tek bir küre oluşmasına neden olur [38].



Şekil 3.9 : Sinterlemede bir noktada temas ile başlayan partiküller arası bağ gelişiminde iki küreli sinterleme modeli [38].

Ne kadar kütle akışı olacağını taşınım mekanizmaları belirler. Yüzey taşınımı ve kütle taşınımı olmak üzere iki tip taşınım mekanizması etkilidir. Bu taşınımlar Şekilde iki küre geometrisi ile gösterilen çizimdeki gibi kütle akışına neden olan gerçek atomik taşınım mekanizmalarından oluşur. Yüzey taşınımı için; buharlaşma-yoğuşma E-C,

yüzey difüzyonu SD, hacim difüzyonu VD, Hacim taşınımı için; tane sınırı difüzyonu GB, plastik akma PF, hacim difüzyonu VD ile gösterilmektedir (Şekil 3.10) [38].



Şekil 3.10 : İki küresel toz arası sinterleme modeli için uygulanan sinterleme mekanizmaları [38].

Yüzey taşınımı çekilme veya yoğunluk artışı olmayan boyun büyümesini içerir. Yüzey difüzyonu ve buharlaşma-yoğuşma (E-C), yüzey taşınım kontrollü sinterlemede en önemli katkı yapan iki olaydır. Birçok malzemede, düşük sıcaklıkta gerçekleşen sinterleme olayında yüzey difüzyonu baskındır.

Hacim taşınım kontrollü sinterleme çekilmeye neden olur. Kütle, tane sınırından bazen de tane içinden gelir ve boyun yanındaki gözeneğin yüzeyinde toplanır. Hacim taşınım mekanizmaları hacim difüzyonu, tane sınırı difüzyonu, plastik akış ve viskoz akış içerir. Özellikle preslenmiş tozlarda ısıtma sırasında plastik akış son derece önemlidir. Ancak toz en yüksek sıcaklığa ulaştığında plastik akış önemini kaybeder. Metallerde viskoz akış tane sınırında sıvı fazların olması durumunda mümkündür. Kristalli malzemelerin yoğunlaşmasında tane sınırı difüzyonu oldukça önemlidir ve pek çok metalin yoğunlaşmasında esas difüzyon mekanizmasıdır. Yüzey ve hacim taşınım işlemleri boyun büyümesine neden olurken, aralarındaki en önemli fark sinterleme esnasındaki yoğunluk veya çekilmedir. Hacim taşınım mekanizmaları genellikle yüksek sıcaklıklarda baskındır [34].

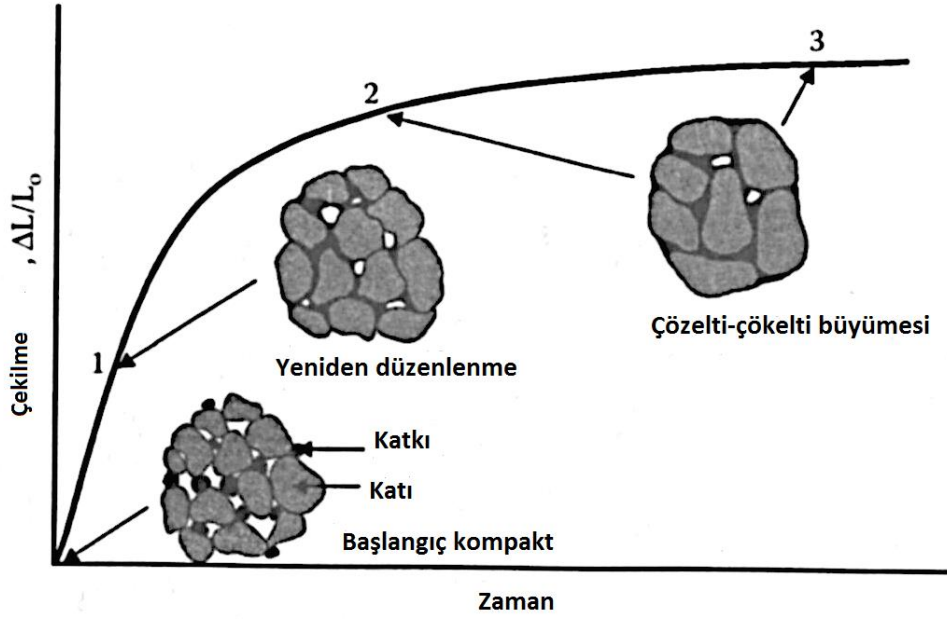
3.3.2 Sıvı Faz Sinterlemesi

Toz karışımı içeren iki bileşenli faz sistemlerinde düşük sıcaklıkta ergiyen faz oluşturmak mümkündür. Sıvı faz sinterlemesi geniş aralıklarda ergiyen alaşımlara ve kompozitlere uygulanır. Katı tanelerin sıvıda çözünmesi, sıvının katıyı ıslatmasına sebep olarak taneleri birlikte tutmaya yarayan kapiler kuvvetin oluşmasını sağlar. Aynı zamanda, yüksek sıcaklık katıyı yumuşatırken yoğunlaşmaya yardımcı olur. Yüksek difüzyon hızları oluşan sıvı ile bağlantılı olup, hızlı sinterleme ve düşük sinterleme sıcaklıkları ile sonuçlanır. Sonuç ürün istenen özellikte bir kompozittir ve sıvı faz sinterleme ticari sinterleme prosesleri arasında baskın bir yöntemdir [39].

Sıvı faz sinterleme prosesi başka üretim yöntemleri ile imal edilemeyen yüksek sertlikteki malzemelerin yoğunlaşması için oldukça ideal bir yöntemdir. Bu duruma ana bir örnek WC-Co sistemi teşkil eder. 1310 °C’ de oluşan ötektik, mikrometre boyutunda WC taneleri arasında bağ oluşturarak yüksek yoğunluklu kesici-delici sistemlerde kullanılmasını sağlar.

Sinterleme sırasında oluşan sıvı faz kapiler etki ile parçacıklara yeterli iç basınç uyguladığından dış basınca gerek yoktur. Kapiler kuvvet büyük miktarda dış basınca eşit etki yapar.

Isıtma sırasında katı taneleri katı faz sinterlemesine maruz kalırlar. Katı-sıvı çözünürlük ilişkilerine bağlı olarak farklı mikroyapı gelişim yolları mümkün olmaktadır. Sıvı için genel şart ise katıyı ıslatmasıdır. Bu durumda, yeni oluşan sıvı katı taneleri arasına nüfuz eder ve sinter bağlarını çözerek tanelerin yeniden düzenlenmesine sebep olur. Sıvı içerisindeki katının çözünürlüğünden dolayı sıvı taşınma hızını arttırarak yoğunlaşmayı ve tane büyümesini hızlandırır. Süregelen mikroyapı kabalaşması ve bağlanma sertliği arttırırken gözeneklerin yüzey enerjisi kendilerini yok etmelerine sebep olur. Şekil 3.11 sıvı faz sinterlemedeki tipik çekilme eğrisini göstermektedir. Sıvı fazın miktarı ve yerinin sinterlemede önemli etkisi bulunur. En etkili olanı ise sıvı fazın katı tanelerinin arasına yerleşmesidir. Sonuç olarak, kaplanmış tozlar ideal bir başlangıç noktasıdır. Bundan başka ıslanmayı güçlendiren, difüzyonu hızlandıran ya da kompozitin sertliğini arttıran katkıların tanımlanması ara yüzey enerjisine ve faz ilişkilerine bağlıdır. Yapılan araştırmalarda katılardan başka parçacık boyutu, ham yoğunluk, ısıtma hızı, en yüksek sıcaklık, bekleme süresi ve soğutma hızı gibi proses değişkenlerine de işaret edilmektedir [40].

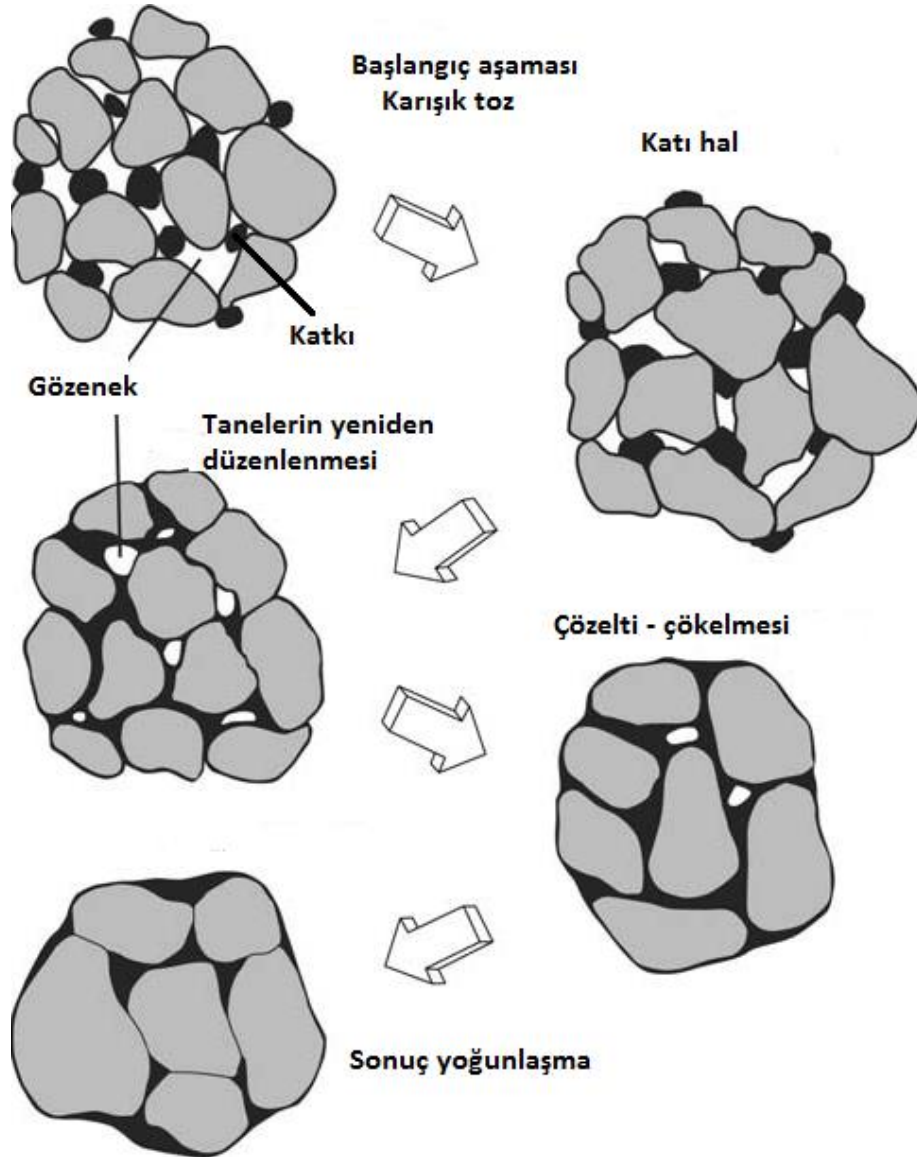


Şekil 3.11 : Sıvı faz sinterlemenin üç aşaması için şematik çekilme eğrisi [41].

Sinterleme işleminin yüksek sıcaklık aşamasında iç yapıda bulunan sıvı faz hızlı yoğunluk artışı ve tane büyümesine neden olur. Başlangıçta katıyı ısıtılan sıvının parçacıklar üzerine uyguladığı kapiler kuvvetler sonucu parçacıkların yeniden düzenlenmesiyle yoğunluk artışı olur. Yeniden düzenlenme sonucu oluşan yoğunluk artışı, oluşan sıvı faz miktarına, parçacık büyüklüğüne ve katının sıvı fazda çözünürlüğüne bağlıdır. Sıkıştırılmış kütle içindeki gözenek miktarının azalması sıvı faz akışını güçleştirir. Bu nedenle yoğunlaşma hızı giderek azalır. Belirli bir aşamadan sonra çözünürlük ve difüzyon daha etkin hale gelir ve çözünme ve tekrar çökme safhasına geçilir. Bu safhada yoğunlaşma ve tane büyümesine katkıda bulunan Ostwald olgunlaşması ve tane şekli oluşumunun her ikisi de difüzyon kontrollü işlemlerdir. Bu işlemlerin oluşabilmesi için katı fazın sıvı fazda çözünürlüğünün olması gerekir. Sıvı faz sinterlenmesi esnasında meydana gelen yoğunlaşma aşamaları Şekil 3.12’de verilmektedir [40].

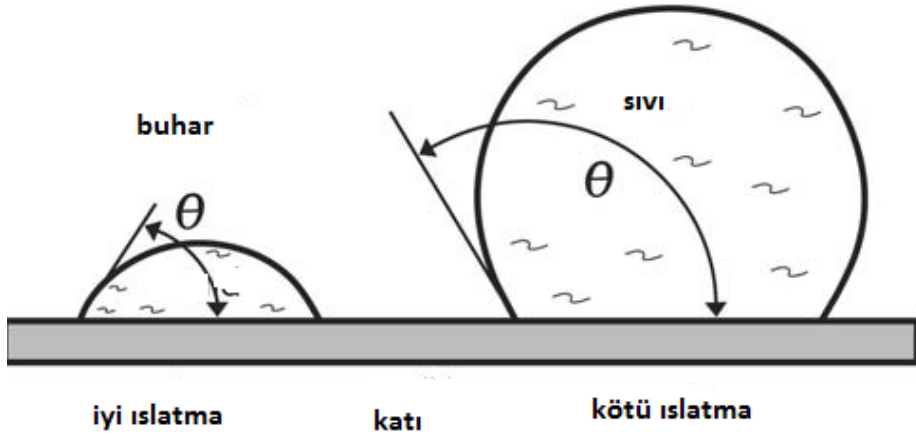
Sıvı faz sinterlemesinde sıvı faz oluşumu için iki ana mekanizma vardır. Bunlardan birincisi, farklı kimyasal bileşimlerde toz karışımı kullanmaktır. Isıtma sırasında, tozlar arasındaki kimyasal kompozisyon gradyanları, farklı bileşimdeki karıştırılmış tozların difüzyon ile etkileşim içine girmesini sağlar. Yoğunlaşma sıvı fazın (katı ergiyik) oluşumuyla gerçekleşir. İkincisi ise sıvı fazın toz karışımında bulunan bileşenlerden bir tanesinin ergimesi veya ötektik faz oluşumu ile oluşmasıdır. Eğer sıvı ve katı arasında çözünabilirlik yoksa, yoğunlaşma katı iskeletin sinterlenmesi ve

gözeneklerin sıvı faz ile kapatılması ile gerçekleşir. Mikroyapı gelişiminin anlaşılması ve kontrol edilmesi oldukça önemlidir [40].



Şekil 3.12 : İki farklı toz karışımı için sıvı faz sinterleme aşamaları [40].

Sıvı faz sinterlemesinde sıvı olduğu zaman mikroyapı katı, sıvı ve buhar fazlarını içerir. Katı üzerinde yayılan sıvı, katı-buhar arayüzeyini sıvı-katı ve sıvı-buhar arayüzeyi ile yer değiştirmesine neden olur. Şekil 3.13'te temas açısına göre iyi ve kötü ıslatmaya örnek verilmiştir. Düşük yüzey gerilimine sahip sıvılar katıyı kolayca ıslatırken, yüksek yüzey gerilimine sahip sıvılar kötü bir ıslatma gösterirler, büyük temas açıları oluştururlar [40].



Şekil 3.13 : Katı ve sıvı arasındaki ıslatma davranışı [40].

Şekil 3.24’te gösterildiği gibi sıvı faz katı tanelerin üzerinde yayılmalıdır. Yatay bir düzlemde temas açısı (θ) üç arayüzey enerjilerinin dengesi ile bağlantılıdır. (Eşitlik 3.5).

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (3.5)$$

Bu eşitlikte, γ_{SV} katı-buhar yüzey enerjisi, γ_{SL} katı-sıvı yüzey enerjisi, γ_{LV} ise sıvı-buhar yüzey enerjisidir [40].

3.4 Basıncsız Ve Basınç Yardımıyla Sinterleme

Genellikle sinterleme yüksek sıcaklıklarda yapılan ısıtma işlemiyle gerçekleştirilir. Fakat bazı zorlu uygulamalarda dışarıdan uygulanan basınç ile desteklenmektedir.

- Basıncsız sinterleme: Isıl işlem sırasında dış basınç uygulanmaz.
- Basınç yardımı ile sinterleme: Isıl işlem sırasında dış basınç uygulanır (Tek yönlü ya da izostatik basınç).

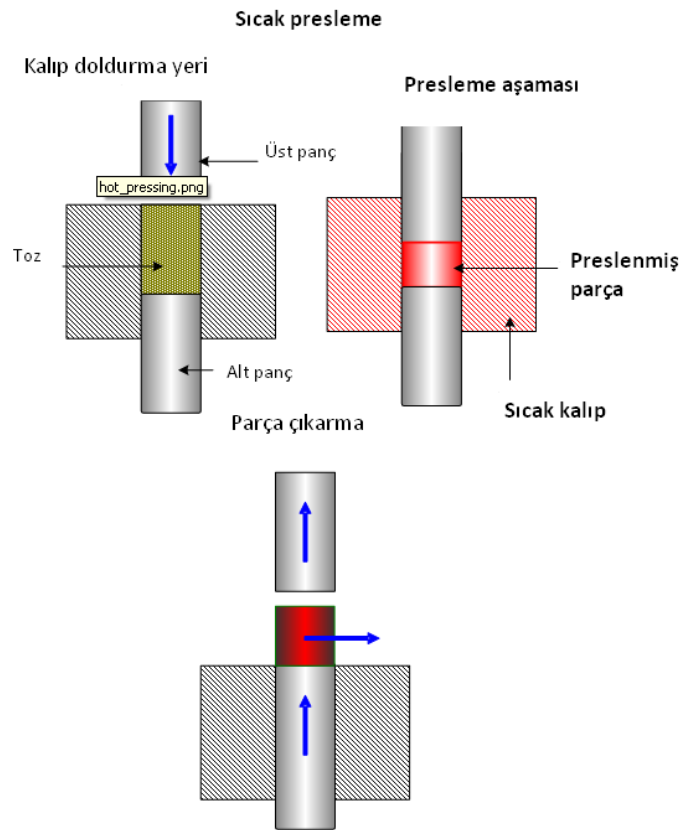
Basınç yardımlı sinterleme, genellikle sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme şeklinde uygulanmaktadır. Uygulanan basınç ile tane büyüme hızı etkilenmeden partiküller arası temas basıncı artırılarak yoğunlaşma için itici güç oluşturulur [22].

Basınç yardımı ile sinterleme için yüksek sinterleme sıcaklıklarına dayanıklı, yük uygulama kapasitesine sahip özel ekipmanlı cihazlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yüzden bu tip uygulamalar özel malzemelerin üretiminde kullanılan pahalı yöntemlerdir [28].

3.4.1 Sıcak presleme (HP)

Sıcak presleme, rijit bir kalıp içerisinde yüksek sıcaklıkta eksenel bir basınç uygulanması ile sinterleme yapılabilen bir prosestir. Kalıplar genellikle grafitten üretilir, böylece dış kaynaklı bir indüktif ısıtma mümkün olur. Eksenel bir kuvvet uygulanmasına rağmen kalıp yüzeylerinde meydana gelen sürtünme nedeniyle merkezden yanlara doğru değişen bir kuvvet dağılımı gözlenir.

Bir sıcak pres, kalıp etrafında yerleşen ısıtıcı elemanlar ile preslemeyi uygulayacak hidrolik sistem ve bunlara yardımcı sistemlerden oluşur. Sıcak presleme işlemi kalıp boşluğunun toz malzeme ya da önceden soğuk Şekillendirme yöntemlerinden biriyle Şekillendirilmiş malzeme ile doldurulması ve istenilen koşullarda ısıtmanın ve preslemenin gerçekleştirilmesi ile uygulanır (Şekil 3.14). En yüksek sıcaklık ve basınç, kullanılan kalıp malzemesine bağlıdır ve sırasıyla 2200 °C ve 50 - 60 MPa olabilmektedir.



Şekil 3.14 : Sıcak pres sisteminin şematik görünümü [44].

Kullanılan toz yüksek kalitede ve çok küçük tane boyutuna sahip olmak zorunda değildir. Geleneksel basınçsız sinterleme yöntemine göre daha düşük sinterleme sıcaklıklarında yoğunlaşma gerçekleşir. Sıcak pres işleminin vakum altında

gerçekleştirilmesinin avantajları ise porozitenin ortadan kalkması, fırın dirençlerinin ve sinterlenen malzemenin korunmasıdır. Malzemenin cinsine ve malzemedan istenilen özelliklere göre çeşitli inert atmosferlerde de (oksijen içermeyen, azot, argo, vb.) sıcak pres işlemi yapılabilmektedir [42].

Bu prosesin dezavantajları yüksek maliyetli olması, kısıtlı Şekillerde üretim yapılabilmesi, üretim sonrası ürünün işleme maliyetlerinin yüksek olması ve kalıp sarflarının maliyetlerinin yüksek olmasıdır. Aynı zamanda sıcak presleme yavaş bir prosestir ve uzun sinterleme süresi tane boyutunun büyümesine neden olabilmektedir. Kullanılan kalıp nedeniyle sıcaklığı kontrol etmek oldukça zordur. En önemli problem uygun kalıp malzemesinin seçimidir. Kalıbın, presleme sıcaklığında uygulanan basınca plastik deformasyon göstermeden dayanması, sıcak tozla herhangi bir reaksiyona girmemesi gerekir. Grafit en sık kullanılan kalıp malzemesidir. Semente karbürler, berilyum nikel ve kobalt esaslı süperalaşımlar sıcak preslemenin kullanıldığı diğer kalıp malzemelerindendir [42,43].

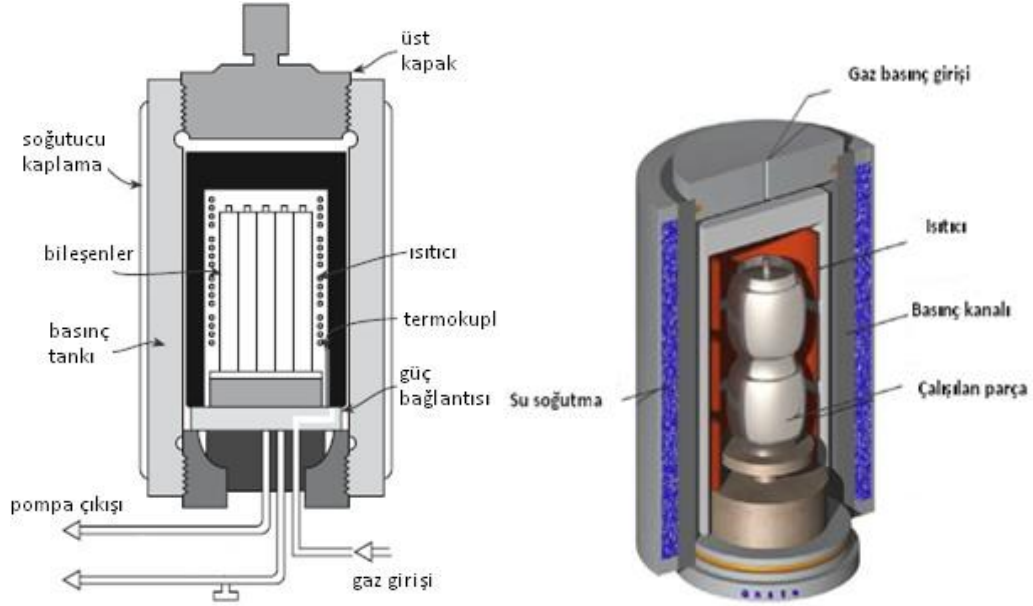
3.4.2 Sıcak izostatik presleme (HP)

Sıcak izostatik presleme her yönden basıncın uygulandığı ve esnek kalıpların kullanıldığı bir tekniktir. Seramiklerde yoğunluğu arttırmak için genellikle sıcak pres yöntemi kullanılır. Bu yöntemde tozların içinde bulunduğu kaba üç eksenli olarak gaz vasıtasıyla basınç uygulanırken, içten ısıtmalı bir hazne ile ısıtılarak sinterleme işleme gerçekleştirilir. Basınç kamerasının bir fırın sistemi ile ısıtılması soğuk izostatik preslemeden farklıdır. Basınç argon veya helyum gazı ile sağlanır. Burada soğuk izostatik preslemede kullanılan plastik veya torbalar yerine metalik veya cam kalıplar kullanılır. Sıcak izostatik presleme koşulunda cam, viskoz akma göstererek toz ile birlikte homojen olarak deforme olur.

Kalıp malzemesinde en önemli parametre etkin sinterleme sıcaklığında kalıbın basıncı iletilecek kadar deformasyonu gösterebilmesidir. Çelik, camlar, paslanmaz çelik, tantalum, titanyum en çok kullanılan kalıp malzemeleridir. ZrO_2 , Al_2O_3 , Si_3N_4 gibi seramik malzemelerin; WC-Co, TiC-Fe, Al_2O_3 -ZrO₂ gibi kesici takım uçlarının; nikel ve titanyum alaşımları gibi havacılık malzemelerinin, alaşım çeliklerinin, kompozitlerin ve elektronik seramiklerin üretiminde kullanılmaktadır [46,47].

Uygulanan sıcaklık 2000°C' ye çıkabilirken, basınç 30-100 MPa arasında değişir. Sıcak izostatik preslemede yaygın olarak Argon gazı kullanılırken, oksitleyici veya

reaktif gazlar da kullanılabilir. Sıcak izostatik presin iki farklı çeşidi vardır. Birincisi etrafı bir hazne ile çevrilmiş model, ikincisi ise hazne ile çevrilmemiş modeldir. İkinci modelde numune önce Şekillendirilip sinterlenir, sonra sıcak izostatik preslenir [22].



Şekil 3.15 : Sıcak izostatik pres şematik görünümü [23,45].

Sıcak izostatik presin en önemli avantajı tane büyümesi olmadan yoğun malzemeler üretilmesidir. Dezavantajı ise maliyetinin yüksek oluşudur [22].

3.4.3 Spark plazma sinterleme

Yeni gelişmekte olan bir sentezleme ve proses tekniği olan spark plazma sinterleme (SPS), belirli aralıklarla elektrik enerjisinin toz partiküllere verilerek şarj edilmesi ve etkin bir şekilde yüksek sıcaklıkta anlık arkların oluşturulması ile daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürelerde sinterlemenin gerçekleştirilmesini sağlar. Tozun doğrudan kendi üstüne uygulanan enerjiden ısınmasını kullanarak, hızlı bir sinterleme metodu olarak bilinen bu yöntem, kendi kendine gelişen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) ve mikrodalga sinterlemeye benzer. Spark plazma sinterleme sistemi, sıcak presleme (HP), sıcak izostatik presleme (HIP) ve basınçsız sinterleme gibi geleneksel yöntemlere nazaran, operasyonun kolaylığı, sinterleme enerjisinin kesin kontrolü ve sinterleme hızı, hızla tekrarlanabilirlik, güvenlik ve güvenilebilirlik gibi birçok avantaj sunar [48].

Spark plazma sinterleme ve (Plazma Etkin Sinterleme (PAS) ve Elektrik Akımı Destekli Sinterleme (ECAS)) gibi hızlı, yüksek enerji verimli teknikler ince taneli ve

neredeyse tamamıyla yoğun malzemelerin üretiminde kullanılır. Bu tür teknikler yüksek ısıtma ve soğuma hızı, kısa proses süreleri ve uygulanan basınç ve atmosfer kontrolü gibi avantajları nedeniyle yeni malzeme geliştirilmesi ve mikroyapı kontrolü açısından önemlidir. Elektriksel enerjileme yöntemi kullanılarak yapılan sinterleme prosesleri hakkındaki teknolojik gelişmeler 1930'lu yılların sonunda Amerika'da başlamıştır. Spark sinterleme olarak bilinen ve 1960'lı yıllarda Japonya'da patenti alınan sistem sinterleme esnasında darbeli akım yönteminin uygulanması esasına dayanmaktadır [48]. SPS fırınları ilk olarak Dr. Sinter markası ile 'Sumimoto Coal Mining Co.' firması tarafından Japonya'da üretilmiştir [49]. Dünya çapındaki SPS üretici firma bilgileri ve ürettikleri SPS cihazlarının özellikleri Çizelge 3.3, 3.4 ve 3.5'te verilmektedir [50-52].

Çizelge 3.3 : Syntex inc.firmasının ürettiği SPS cihazlarının özellikleri [50].

Üretici Firma	Syntex Inc. (SPS sistemleri, AR&GE, üretim ve satış Kawasaki, Japonya)				
Model	Boyutlar (W×D×H, mm)	Max. Sinterleme Basıncı [kN]	Max. Voltaj [V]	Max. Akım [A]	Ağırlık (kg)
SPS-5.40MK-IV	1200×1350×2670	500 (51tonf)	12	8000	6000
SPS-5.40SMK-VI	2200×1400×2900	500 (51tonf)	7,2	15000	8000
SPS-7.40MK-V	1350×1300×2670	1000 (102tonf)	8	10000	6500
SPS-9.40MK-VII	1650×1640×3500	3000 (306tonf)	8	20000	15000

Endüstriyel üretimdeki eksiklikler, yüksek maliyet ve o zamanki uygulamaların yetersiz olması nedeniyle çalışmalar çok fazla geliştirilememiştir. 80lerin sonu 90ların başı gibi ikinci jenerasyon teknolojik gelişmeler yaşanmıştır. Düşük basınç (en fazla 5 ton) ve düşük darbeli doğru akım (88 amp) kullanımına uygun olan plazma etkin sinterleme (Plasma Activated Sintering) sistemi ortaya çıkarılmıştır. Bu ileri teknolojinin üçüncü jenerasyonu olarakta düşük ve yüksek basınç (10-100 ton) uygulanarak malzeme üretimine olanak sağlayan, yüksek darbeli doğru akım (2000-20.000 amp) geçirebilen spark plazma sinterleme sistemi geliştirilmiştir.

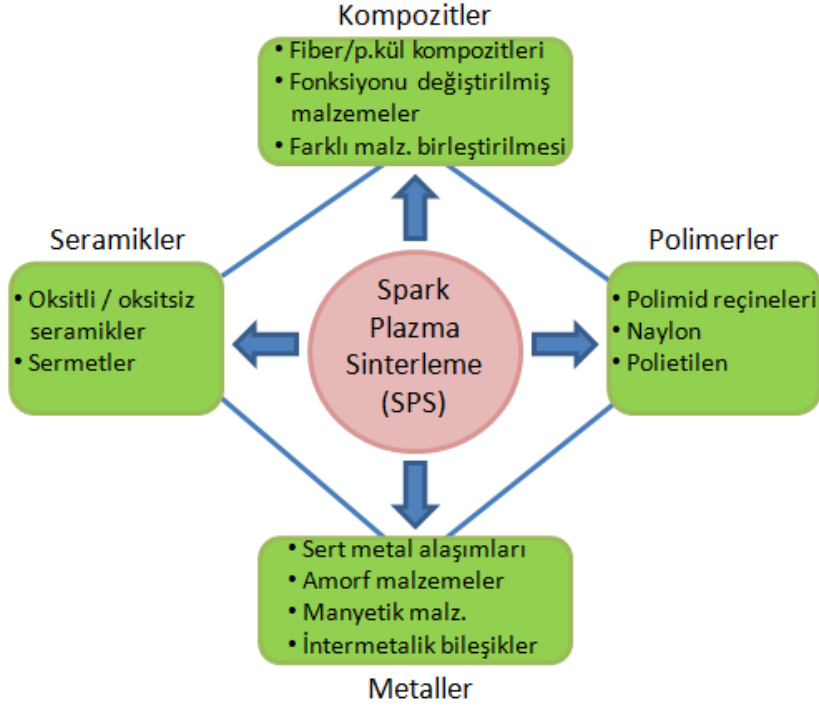
Çizelge 3.4 : Fct sistem GmbH firmasının ürettiği SPS cihazlarının özellikleri [51].

Üretici Firma	Fct System GmbH (Almanya)				
Model	Parça Boyutu [mm]	Max. Sinterleme Basıncı [kN]	Max. Voltaj [V]	Max. Akım [A]	Max. Isıtma Gücü [kVA]
HP D 1.25	Ø 15	12,5	12	3000	25
HP D 10	Ø 50	100	7,2	5500	37
HP D 25	Ø 80	250	8	8000	60
HP D 60	Ø 120	600	8	16000	150
HP D 125	Ø 150	1250	8	24000	180
HP D 250	Ø 300	2500	8/16	48000/24000	360
HHP D 25	Ø 80	250			100
HHP D 400	Ø 400	4000			1000

SPS prosesi işlevsel malzemeler (Functionally graded materials-FGM), intermetalik birleşikler, fiber takviyeli seramikler (FRC), metal matriks kompozitler (MMC) ve nanokristalin malzemeler gibi geleneksel sinterleme metodlarıyla üretimi zor olan malzemelerin prosesinde yaygın olarak kullanılır. SPS sistemi ile üretimi mümkün olan malzeme grupları Şekil 3.16’da verilmektedir.

Çizelge 3.5 : Thermal Technology LLC firmasının ürettiği SPS cihazlarının özellikleri [52].

Üretici Firma	Thermal Technology LLC (Amerika)	
Model	Max. Sinterleme Basıncı [t]	Max. Akım [A]
SPS Model 10 Series:	10	3000
SPS Model 25 Series:	25	5000-10000
DCS Model 100 Series:	100	30000
DCS Model 250 Series:	250	60000



Şekil 3.16 : SPS prosesiyle üretimi mümkün olan malzeme grupları [48]

3.4.3.1 SPS prosenin esasları

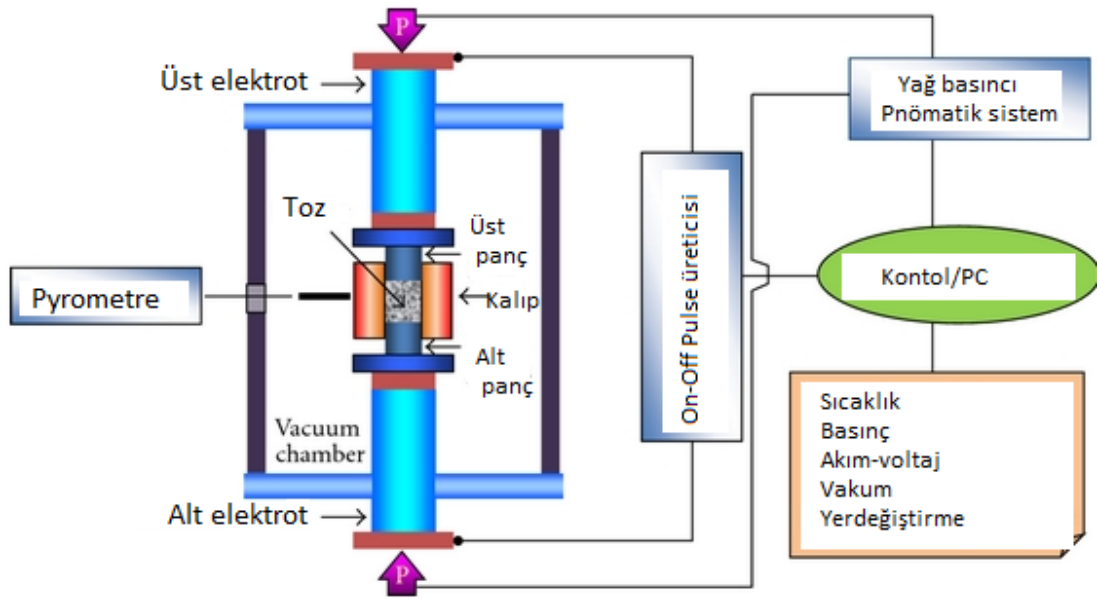
Spark plazma prosesi, akımın ve basıncın birlikte uygulanmasıyla tozların sinterlenmesini içerir. Tozlar bir kalıbın (genel olarak grafit kalıp) içine konur ve akımın (genellikle aralıklı doğru akım) kalıp ve toz üzerinden geçmesi esnasında basınç uygulanırken, tozun ısınması sağlanır [53]. Ancak, dışarıdan ısı kaynağı kullanmak yerine darbeli elektrik akımı numuneden ve elektriksel iletken kalıptan (grafit) geçirilmesiyle kalıbın da ısıtıcı kaynağı gibi davranmasına sebep olur. Böylece numune hem içerden hem dışardan ısıtılır. Verimli ısı transferi sebebiyle, uygulanan mekanik gerilim ve elektrik alanına bağlı artırılabilen difüzyon hızı ile difüzyon yönlü prosesler çok hızlı gelişmektedir [54].

SPS prosesi, grafit kalıbın ve sıkıştırılmış toz malzemenin darbeli spark (kıvılcım) akımı ile doğrudan ısıtılması sayesinde çok yüksek ısı verimlilik özelliği gösterir. Homojen ısıtma, yüzey saflaşması ve spark dağılımı ile oluşan aktivasyon sayesinde homojen, yüksek kaliteli sinterlenmiş numuneler üretilir [48,49].

SPS tekniğinin hızlı olması nedeniyle tamamiyle yoğun yapıları birkaç dakika gibi kısa sürelerde, tane büyümesi gerçekleşmeden elde etmek mümkündür. Sıcak presleme gibi geleneksel sinterleme yöntemlerinde, toz boyutunun tane büyümesi nedeniyle sinterlenmiş üründe mikron seviyelerine yükselmesi nano boyutlu tozların

sinterlenmesi sırasında, bu malzemelerden beklenen mekanik özelliklere ulaşılamamasına neden olmaktadır [55,56].

SPS sistemi; SPS sinterleme cihazı, elektrot görevi gören su soğutmalı pistonların olduğu tek eksenli basınç düzeneği, su soğutmalı vakum haznesi, vakum/hava/argon-gaz atmosfer kontrol ünitesi, darbeli doğru akım güç jeneratörü, su soğutma kontrol ünitesi, basınç, pozisyon, sıcaklık ölçüm ünitesi sistemlerinden oluşmaktadır (Şekil 3.17) [48].

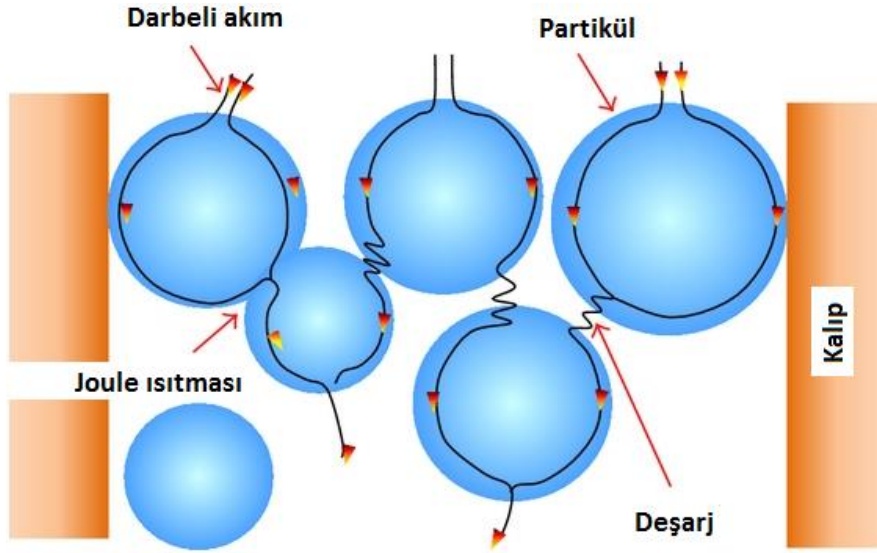


Şekil 3.17 : Spark plazma sinterleme (SPS) sisteminin şematik gösterimi [57].

DC darbeli akım enerjisi etkisi

Açık kapalı (on-off) darbeli doğru akım kullanılması 1. Spark plazma 2. Spark darbe basıncı 3. Joule ısınma ve 4. Elektrik alan difüzyon etkisi oluşturmaktadır. SPS prosesinde toz partiküllerinin yüzeyleri, darbeli doğru akım kullanılmayan geleneksel sinterleme proseslerine oranla daha kolay saflaştırılır ve aktif hale gelir. Mikro ve makro düzeyde malzeme taşınımı arttığı için düşük sıcaklıklarda ve kısa sürelerde yoğun yapıda malzeme elde edilmesi mümkündür [48].

Sıcak pres gibi geleneksel sinterleme yöntemlerinde doğru akım (DC) ya da alternatif akım (AC) güç kaynağı olarak kullanılır. Bu proseslerde sinterleme için gerekli ana faktörler, güç kaynağı (I^2R) tarafından oluşturulan Joule ısınması ve uygulanan basıncın etkisiyle malzemede oluşan plastik deformasyondur. SPS sisteminde ise açık-kapalı doğru akım voltajı ve akım, yüklü toz partikülleri arasında deşarja (boşaltmaya) neden olur (Şekil 3.18) ve joule ısıyı yaratır [48].



Şekil 3.18 : Toz partikülleri arasındaki darbeli akım akışı [58].

SPS sistemindeki darbeli akım ile Joule ısınması ve basınç etkisiyle oluşan plastik deformasyonun yanı sıra, başlangıç aşamasında partiküller arasında etkili bir deşarj (discharge) meydana gelmektedir. Yüksek sıcaklık sıçratma (sputtering) olayı spark plazma tarafından oluşturulur ve spark darbe basıncı (spark impact pressure) toz partikülleri yüzeyindeki adsorplanan gazları ve safsızlıkları elimine etmektedir. Elektrik alan, yüksek hızlı iyon göçüne bağlı olarak yüksek hızlı difüzyona neden olmaktadır [34].

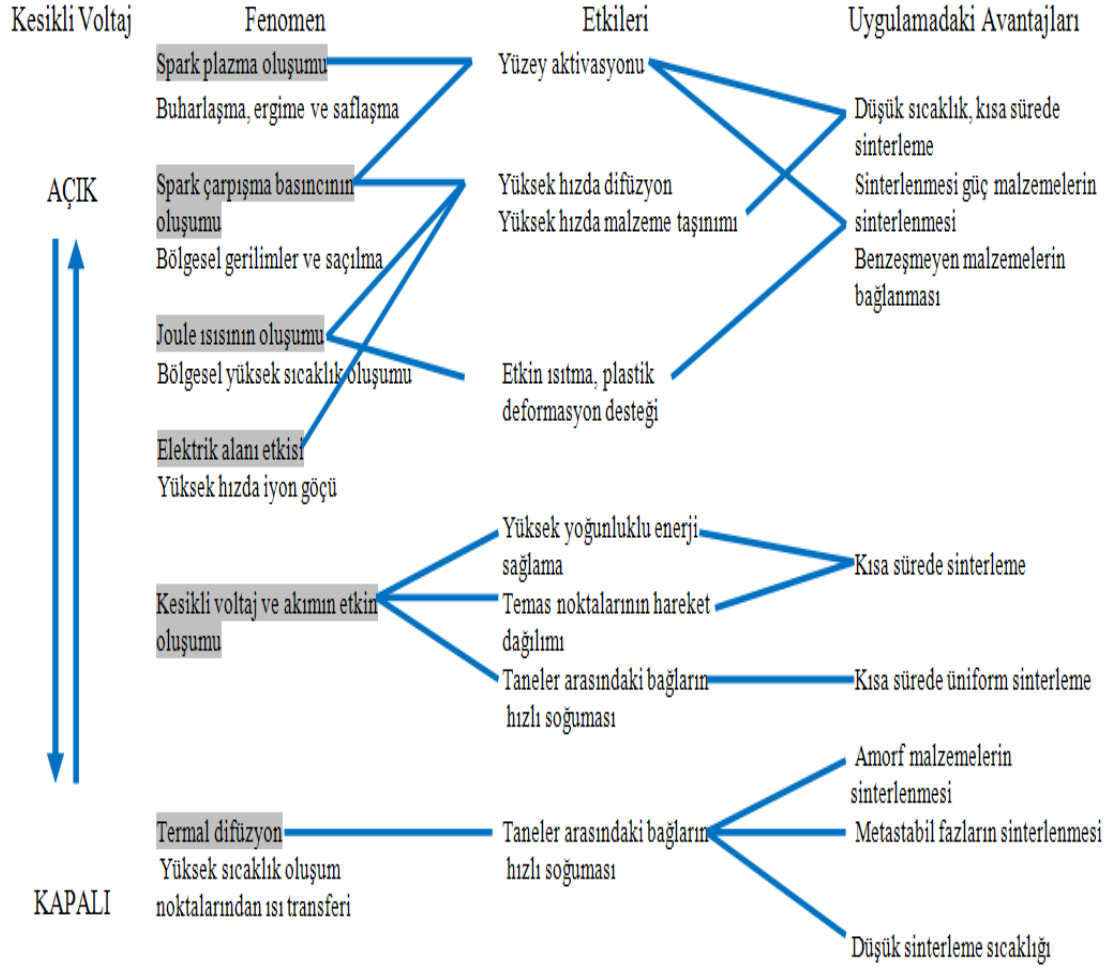
Açık-kapalı doğru akım oluşumu sonucunda meydana gelen durumlar ve etkileri Şekil 3.19’da verilmiştir.

3.4.3.2 Spark plazma sinterleme prosesinin mekanizması

Bir malzemenin taneleri arasındaki temas noktaları ya da partikül boşluklarında spark deşarjı meydana geldiğinde anlık yüksek sıcaklık bölgeleri oluşur. Bu durum SPS prosesi sırasında toz tanelerinin yüzeyinde buharlaşma ve erimeye neden olur [48]. Akımın açık durumunda elektron akışı ve kapalı durumunda vakumdayken sıvılaşmış yüzeyler birbirine doğru çekilerek boyun oluşturur [59]. Şekil 3.20’de spark plazma ile boyun oluşumunun temel mekanizmaları açıklanmaktadır.

I ile numaralandırılan durum açık-kapalı enerjileme ile oluşturulan spark deşarjın başlangıç aşamasını, II ile gösterilen ise spark plazma oluşumunu ifade etmektedir. III ile gösterilen bölge partikül yüzeylerinde buharlaşma ve erime olaylarının gerçekleşmesini, IV ile numaralandırılan bölge ise spark darbe basıncının oluşumunu,

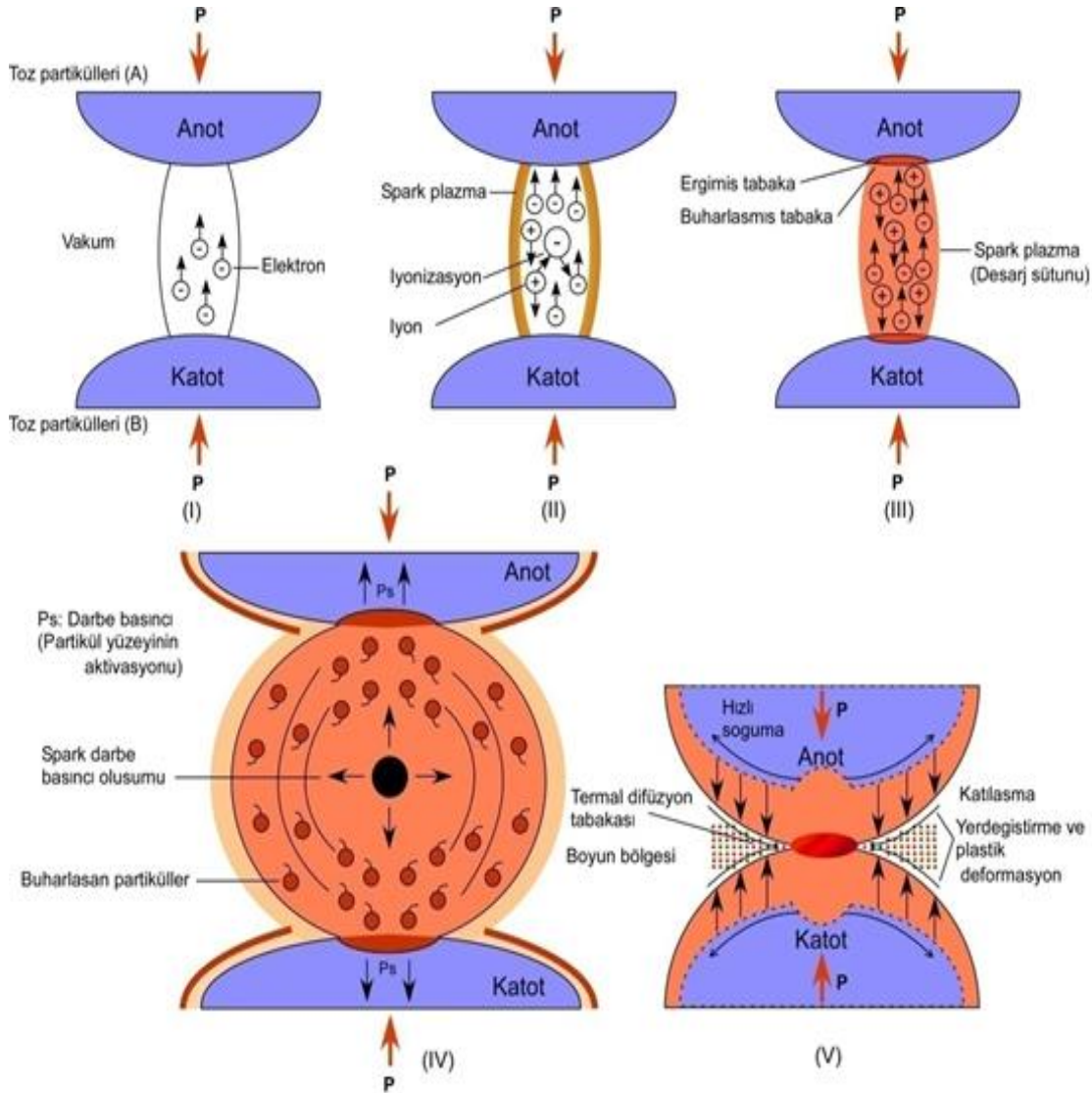
buharlaşan ve eriyen partiküllerin sıçratma (sputtering) olaylarını ifade etmektedir. V numara ise spark plazma ile boyun oluşumunu göstermektedir [34].



Şekil 3.19 : Açık-kapalı darbeli doğru akımın etkileri [48].

Sıcaklığının artması ile yalıtkan seramik partiküllerinde nokta hatalarının ve yük taşıyıcılarının konsantrasyonu ve elektrik alanı ile birlikte tane sınırlarının etkileşimi artar. Bu yüzden, tane yüzeyi iletkenliği, dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp gibi özellikler sıcaklıkla birlikte artmaktadır. Bu etkileşim; özellikle elektrik alanı frekansının düşmesi ve saha yükü polarizasyonun etkin olması ile çoğalır. Plazma oluşumunda ana etken seramik tozların dielektrik özellikleri olarak düşünülebilir. Bu sebeple, yüksek dielektrik sabiti tane yüzeyleri arasında yüksek yüklü yoğunluk birikimine sebep olacaktır. Bu koşullar altında, partikül etrafında gaz molekülleri (grafit kalıptan kaynaklı karbon-esaslı) varlığında, partikül yüzeyindeki yük birikiminin yeniden düzenlenmesini artıracak ve bu da yüzeyde dipollerin oluşumuna

etki edecektir. Düşük frekanslarda; polarizasyonun oluşumuna etken, alan yükü ve ara yüzey polarizasyonudur. Sonuç olarak, elektrik deşarjı için olasılık; sıcaklığın artması ile ısı ve iyonizasyon atlamalarının artması olasılığıdır. Birçok çalışma göstermektedir ki; sabit doğru akım kullanmak yerine darbeli doğru akım uygulaması yoğunluğun artmasında en büyük sebeptir. Darbeli elektrik akımının partikül yüzeyindeki yük birikimini koruduğu düşünülmektedir. Kritik yüzey yüklerinin deşarjı ve çevreleyen gazın iyonlaşarak plazma oluşturması toz partiküllerinin yüzey sıcaklığının artması ile sonuçlanır [59, 60].



Şekil 3.20 : Spark plazma ile boyun oluşumunun temel mekanizmaları [48].

Yapılan çalışmalar sonucunda, SPS prosesinde uygulanan akımın artışının tane sınırı difüzyonunu arttırdığı ve beraberinde ısıtma hızının arttığı belirlenmiştir. Sabit ısıtma hızında, yüksek akım ve düşük voltaj çıkışı, düşük açık/kapalı (on/off) oranı için gereklidir. Darbeli doğru akım için gerekli olan açık/kapalı oranı arttığında, normalize

çekilme hızı düşer, sinterleme hızının maksimum olduğu sıcaklık artar. Sinterlemenin başlangıç aşamasındaki belirgin boyun oluşumu, bu aşamada etkili olandeşarj prosesi ile açıklanabilmektedir. Boyun oluşumu, başlangıç toz boyutuna, yaş bünyenin yoğunluğuna, uygulanan basınca, ısıtma hızına ve kullanılan açık/kapalı oranına bağlıdır [34].

SPS sırasındaki sıcaklık profili

SPS sırasında aktif olan mekanizmaları belirlemek için numunenin sıcaklık profilini incelemek gerekmektedir. Küçük, ince ve merkezi olarak konumlandırılmış bir numunede eksenel sıcaklık dağılımı, uzun katı bir silindir şeklinde modellendirilebilir. Parabolit sıcaklık dağılımı Eşitlik 3.6 ile gösterilmektedir.

$$T(r) = T_0 + \frac{\dot{q}r_0^2}{4k} (1 - r^2/r_0^2) \quad (3.6)$$

Bu eşitlikte rosilindirinin yarı çapı, k ısıl iletkenlik, q birim hacim başına oluşan homojen ısıdır.

Silindirinin köşesi ve merkezi arasındaki maksimum sıcaklık farkı Eşitlik 3.7’de verilmektedir.

$$\Delta T_{max} = \frac{\dot{q}r_0^2}{4k} \quad (3.7)$$

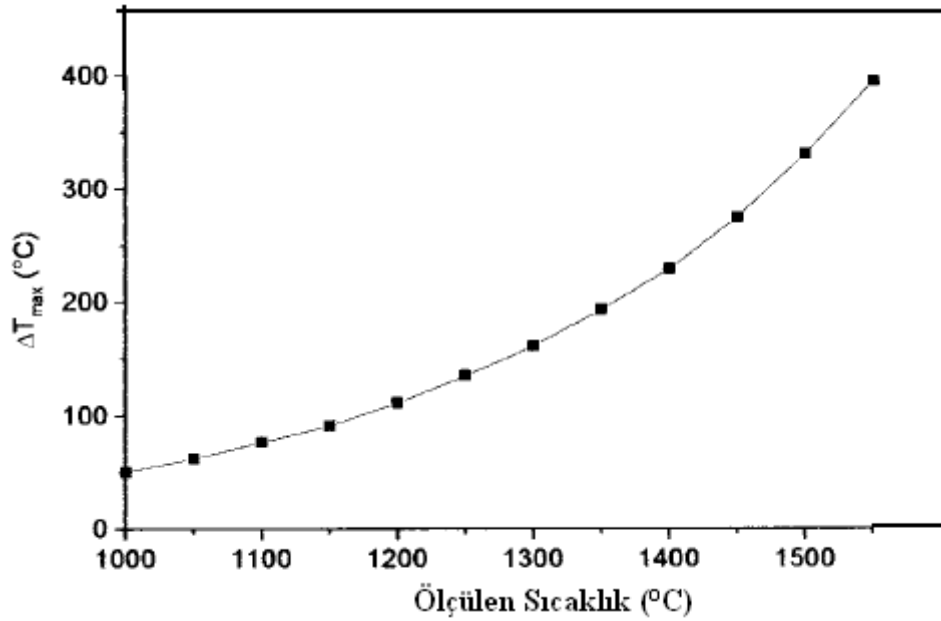
Eşitlik 3.6’da, oluşan ısı yayılımı sırasında kaybolan ısıyla eşittir. Maksimum sıcaklık farkı yeniden Eşitlik 3.8’deki gibi düzenlenebilir.

$$\Delta T_{max} = \frac{\varepsilon \sigma T_0^4 r_0}{2k} \quad (3.8)$$

Bu eşitlikte, σ ; Stefan Boltzmann sabiti, ε ; yayılım oranıdır. Grafitin yayılım oranı sıcaklığın bir fonksiyonudur. Grafitin ısıl iletkenliği grafitin kalitesine göre değişmektedir. Oda sıcaklığında grafit kalıbın ısıl iletkenliği $100 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ’dir. Yüksek sıcaklıklardaki veriler sıcaklıkla birlikte oransal değişimin polikristalin grafit ile hemen hemen aynı olduğu varsayılarak tahmin edilir. Eşitlik 3.5 ile 5 cm yarıçapı olan grafit kalıbının merkezi ile köşesi arasındaki sıcaklık farkının yüzey sıcaklığının bir fonsiyonu olarak hesaplanabilmesini sağlar (Şekil 3.21).

Şekil 3.21’de 5 cm yarıçapı olan grafit kalıbın köşesi ile merkezi arasındaki sıcaklık farkı (ΔT_{max}) belirgin olarak hedeflenen sinterleme sıcaklığına bağlıdır. Kalıp yüzey

sıcaklığı 1000 °C olduğunda sıcaklık farkı 50 °C, kalıp yüzey sıcaklığı 1550 °C'ye çıkartıldığında ise sıcaklık farkı 400 °C'ye kadar yükselebilmektedir.

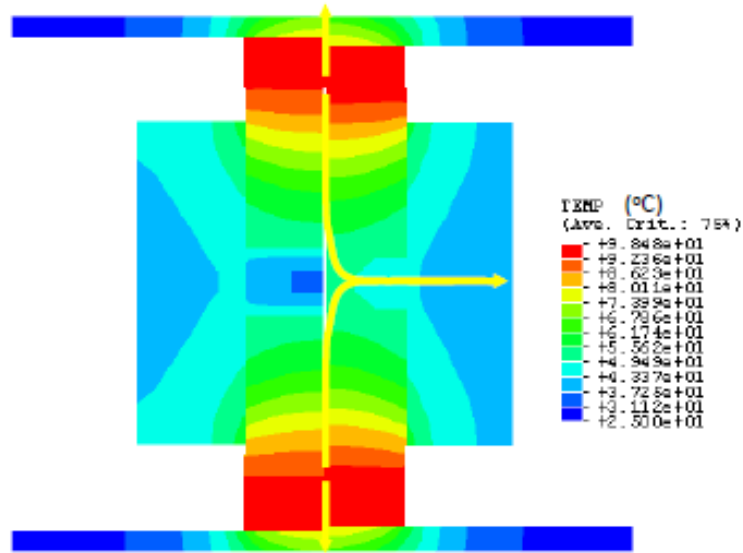


Şekil 3.21 : Kalıp yüzey sıcaklığına bağlı olarak 5cm yarıçaplı grafit kalıbın merkezi ve köşesi arasındaki sıcaklık farkının değişimi.

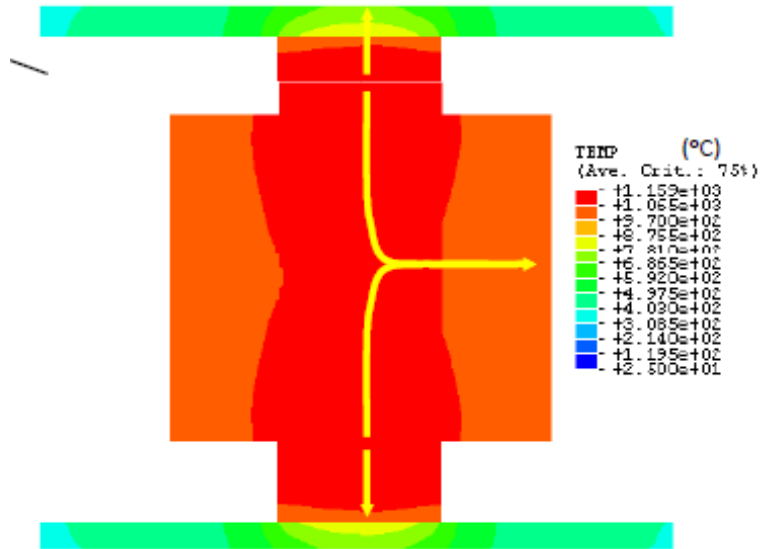
SPS'te numunedeki sıcaklık dağılımı çeşitli araştırmalarla gerçekleştirilmiştir. Grafitin ısıl ilekenliğinden daha düşük ısıl iletkenliğe sahip numunelerde (TiB₂-BN karışımı) Wang ve Fu, numunenin merkezi ve köşesi arasındaki sıcaklık farkını modellemiş ve numunenin merkezi 1700 °C iken numunenin köşe ve merkezi arasındaki farkın 345 °C olduğunu ve kalıbın köşesine doğru gidildiğinde sıcaklığın 110 °C kadar düştüğünü, numune boyunca sıcaklık farkının ise 450 °C olduğunu belirtmiştir. Yüksek sıcaklık farkı; ısıl iletkenlik gibi yüksek sıcaklık özelliklerinden dolayı numunenin kararlı bir sıcaklık dağılıma ulaşamamasından kaynaklanmaktadır [49].

SPS sisteminde kalıp şeklinin numune üzerine etkisi

Spark Plazma Sinterleme sisteminde numune üzerine gönderilen elektrik akımı numunenin elektriksel karakteristiklerine (iletken, yarı iletken, yalıtkan) bağlı olarak yapıda ısıl sıcaklık gradyenlerinin oluşmasına neden olur. Sinterlemenin ilk kademelerinde en yüksek sıcaklıklar Şekil 3.22'de görüldüğü gibi punçlarda (numuneye basıncı ileten kalıpların) elde edilir. Açığa çıkan ısı kısmi olarak numuneye difüze olur ve kalıp yüzeyinden yayılır (Şekil 3.23) [61].

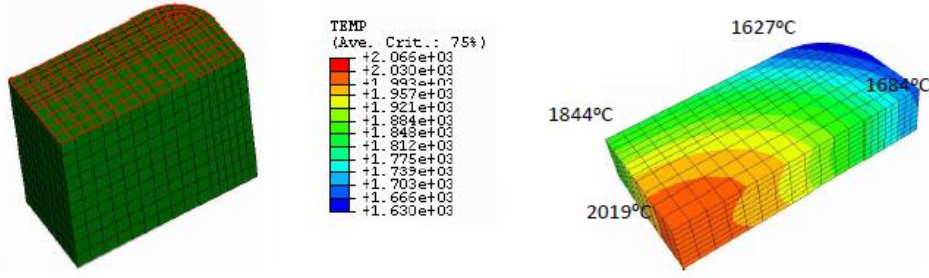


Şekil 3.22 : SPS’de akımın gönderilmesi ile oluşan ısıl gradyanlar [61].



Şekil 3.23 : SPS’de ilerleyen süre ile oluşan ısıl gradyanlar [61].

Spark plazma sinterleme işleminde ısıl gradyanlar, kompleks numune Şekilleri ve/veya daha büyük boyutlardaki numunelerde karmaşılaşır. Numune boyutları büyüdükçe, numunenin merkezi ile kalıba yakın kısımlarındaki sıcaklık farkı artar. Silindirik kalıplar kullanılarak elde edilen numunelerde daha homojen bir ısı dağılımı elde edilir. Şekil 3.24’te görülen sonlu eleman metodu (Finite Element Method) kullanılarak elde edilen simülasyonda numunenin yuvarlak kısımlarında soğuk bölge, köşeli kısımlarında ise sıcak bölge gözlemlenmiştir. Keskin hatlar, akım yoğunluğunun köşeli kısımlarda artmasına ve bu bölgelerde sıcaklığın yükselmesine neden olur [61].



Şekil 3.24 : SPS sistemi ile elde edilen numunede ısıl gradyanlar [61].

Elektrik alan etkisi

Elektrik alanı iyonik kristallerde düşük açılı tane sınırları hareketinde, alkali halojen kristallerinin süblimasyonunda, alaşımlarda faz dönüşümlerinde, metal ve seramiklerin plastik deformasyonunda, çeliğin sertleştirilmesinde, alaşımların mikroyapı gelişiminde oldukça etkilidir. Sinterleme konusunda elektrik alanının (akım) spesifik rolü malzeme taşınımı üzerine etkisidir. Elektrik alanının malzeme taşınımı üzerine etkisi elektro-göç teorisi ile açıklanabilmektedir (Eşitlik 3.9).

$$J_i = - \frac{D_i C_i}{R.T} \cdot \left[\frac{R.T. \partial \ln C_i}{\partial x} + F \cdot z^* \cdot E \right] \quad (3.9)$$

Bu denklemde J_i akı değeri, C_i konsantrasyon, F Faraday sabiti, z^* difüzyondaki etkili yüzey, E elektrik alanı göstermektedir [62].

SPS prosesinde sıcaklık ve akım birbirinden bağımsız parametreler değildir ve akımın ısısal etkisi (Joule ısıtması) akımın esas etkisinden belirgin bir şekilde ayrılamaz. Bu konuyla ilgili yapılan çalışmalar sonucunda akımın malzeme taşınımında intermetalik fazların oluşumuyla dikkate değer bir etkisi olduğu gözlemlenmiştir.

Isıtma hızı etkisi

SPS ile geleneksel sinterleme yöntemleri arasında en belirgin farklılıklardan biri ısıtma hızıdır. SPS prosesinde ısıtma hızı 1000 °C/dk. mertebelerine çıkabilmektedir. SPS metodunun bu özelliğinin nedeni numunenin ve kalıbın ısıtılma yöntemidir.

Isıtma hızının basınçsız ve basınçlı sinterleme yöntemleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Basınçsız sinterlemede, yüksek ısıtma hızları yoğunlaştırmaya etkisi olmayan yüzey difüzyonunun hızla geçilmesini ve ısıl gradyanlara bağlı olarak ek bir itici güç sağlar. Böylece tane büyümesi engellenir ve sinterleme artar. SPS prosesinde, ısıtma hızının yoğunlaşma ve tane büyümesi üzerine yapılan çalışmaların sonuçları çelişkilidir. Yalıtkan bir malzeme olan Al_2O_3 'ün ve iyi bir iletken olan $MoSi_2$ 'nin sinterlenmesinde 50 ile 700 °C/dk arasında uygulanan ısıtma hızlarının aynı sinterleme

sıcaklığında ve eşit bekleme sürelerinde son yoğunluk üzerine etkisi olmadığı görülmüştür. Bu gözlemlerlerin aksine Shen ve grubu, 350 °C/dk'ye kadar ısıtma hızının Al₂O₃'ün yoğunluğu üzerine az bir etkisi olduğunu, 600 °C/dk ısıtma hızının ise Al₂O₃'ün yoğunluğunu azalttığını belirlemişlerdir. Isıtma hızı 50 °C/dk'dan 200 °C/dk'ya çıkarıldığında tane boyutunun küçüldüğü gözlenmiştir [63]. Zhou ve grubu tarafından yapılan çalışmada 50-300 °C/dk ısıtma hızının Al₂O₃'ün son yoğunluğuna etkisi görülmezken, tane boyutunun artan ısıtma hızı ile azaldığı belirlenmiştir. Chen ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise iki farklı boyuttaki kısmen stabilize zirkonya (%3 mol. Y₂O₃) üzerinde ısıtma hızının etkisi incelenmiş ve mikronaltı tozlarda son yoğunluğun üzerine ısıtma hızının bir etkisi olmadığı fakat nanometre boyutundaki tozlarda ise artan ısıtma hızının son yoğunluğu düşürdüğü gözlemlenmiştir [63].

Uygulanan Basıncın Etkisi

SPS ile geleneksel sinterleme yöntemleri arasında en belirgin farklılıklardan biri ısıtma hızıdır. SPS prosesinde ısıtma hızı 1000 °C/dk. mertebelerine çıkabilmektedir. SPS metodunun bu özelliğinin nedeni numunenin ve kalıbın ısıtılma yöntemidir.

Tozlar basınç altında sinterlendiğinde aynı sıcaklıkta basınçsız sinterlemeye göre daha yüksek yoğunluklara ulaşılmaktadır. Basıncın mekanik bir rolü olduğu kadar intrinsik bir etkisi de vardır. Mekanik olarak nano tozlarda bile tanelerin yeniden düzenlenmesi ve aglomerasyonların dağılmasında etkilidir. Basıncın intrinsik etkisi ise sinterleme için itici güç oluşturmaktadır (Eşitlik 3.10).

$$\frac{dp}{(1-\rho)dt} = B(g\frac{\gamma}{x} + P) \quad (3.10)$$

Bu eşitlikte ρ kısmi yoğunluk (fraksiyonel), B sıcaklık ve difüzyon katsayısını içeren sabit, g geometrik sabit, γ yüzey enerjisi, x partikül boyutu ile ilgili parametre, t süre, P uygulanan basınçtır. Eşitliğin sol tarafı sinterleme için intrinsik itici gücü, sağ taraf ise uygulanan basınç ile itici güce katkıda bulunan mekanizmayı tanımlamaktadır. Sinterlemeye basıncın belirgin etkisi iki terimin relatif büyüklüğüne bağlıdır. Tane boyutu küçük olduğunda basıncın relatif etkisi daha az olmakla birlikte tane boyutu büyüdükçe etkisi de belirgin biçimde artmaktadır. Basıncın mekanik ve intrinsik etkisinin eşit olduğu durum Eşitlik 3.11 ile gösterilemektedir.

$$P = g(\gamma / x) \quad (3.11)$$

Eşitlik 3.9 basıncın yoğunlaşmada itici güç üzerinde etkin olması için gerekli kritik tane boyutunun hesaplanmasında kullanılan denklemi ifade etmektedir [62].

Skandan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, 6 nm tane boyutuna sahip saf zirkonyanın sinterlenmesinde 35 MPa'a kadar basınç uygulandığında rölatif yoğunluk üzerine hiçbir etkisi olmadığı, uygulanan basınç yükseldiğinde ise yoğunluğun aşırı bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. 12 nm tane boyutuna sahip toz kullanıldığında ise bu dönüşümün 10 MPa sonrasında olduğu belirtilmiştir.

Sonuç olarak basınç uygulaması sinterlemede itici kuvveti arttırarak rölatif yoğunluğun önemli derecede artmasına sebep olmaktadır. Böylece kütle transferi mesafesi azalmakta, tanelerin yeniden düzenlenme hızı ve oranı artmakta, sıvı fazın homojenizasyonu ve penetrasyonu da artmaktadır. Uygulanan basınç sinterleme sıcaklığının düşmesine ve tane büyümesine engel olmaktadır [59].

Akımın Etkisi

SPS ve geleneksel sinterleme yöntemleri arasındaki ana farklılıklardan biri de numunenin ve kalıbın ısıtılma yöntemleridir. Sıcak pres yönteminde numune ve kalıp dışardan ısıtıcı elemanlarla endüktif olarak ısıtılırken SPS prosesinde kalıp (çoğunlukla grafit) ve numuneden geçen akımla (eğer numune iletken) yani Joule ısıtması ile ısıtılırlar. Ancak akımın (darbeli doğru akım) ısıtıcı görevinden başka plazma oluşturma gibi bir rolü daha vardır. Oluşturulan plazma sinterlemeyi arttırarak partikül yüzeylerinin temizlenmesine neden olur. Tokita yaptığı çalışmada boyun oluşumunda plazmanın etkisini kanıt olarak sunmuştur. Diğer taraftan Ozaki ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise Al tozlarının sinterlenmesinde iletken grafit kalıp kullanıldığında herhangi bir deşarj meydana gelmediği belirtilmiştir. Önemli araştırmalar sonucunda boyun oluşumunda her iki mekanizmanın da olabileceği gözlemlenmiştir [62].

Plazmanın varlığı (deşarj) farklı parametrelerle değerlendirilmelidir. Sinterleme aşamaları ve uygulanan basınç bu parametrelerden bazılarıdır. Her ikisi de partiküller arasında büyük temas alanları oluşumunu sağlamaktadır. Başlangıç aşamasında iletken tozlar arasında deşarj mümkün olabileceği gibi, partiküller arasında temas arttıkça (sinterleme ya da uygulanan basınçla) oluşan deşarj azalmaktadır. Yalıtkan tozların sinterlenmesi söz konusu olduğunda bu durum daha kompleks hale gelmektedir. Örneğin Makino'nun Al_2O_3 tozlarının sinterlendiği çalışmasında 1000 °C'de 100 mA gibi düşük miktarda akımın geçtiği belirtilmiştir. Bu değer toplam akım 1000 mA göz önüne alındığında ihmal edilebilir bir değerdir. Benzer bir çalışmada Tomina ve grubu

alumina numunelerinden akımın geçmediği sonucuna varmışlardır. Bu bulgulardeşarj oluşumunun yalıtkan malzemelerde pek etkili olmadığını göstermektedir [62].

Darbeli akımın etkisi

SPS'te akımın uygulanmasında önemli bir durum akımın darbeli olması ve plazma yaratmasıdır. Bu konu hakkındaki iki yeni çalışma oldukça kaydadeğerdir. Bunlardan ilki Xie ve grubunun alüminyumun sinterlenmesinde darbenin sıklığının (frequency of pulsing) incelenmesi hakkındadır. Numuneler 10, 40, 300 kHz ve DC akım (0 Hz)'te sinterlenmiş ve rölatif yoğunluk, elektrik direnci ya da mekanik özellikleri üzerinde herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir [62].

İkinci çalışmada ise Chen ve grubu, SPS prosesiyle Mo ve Si tabakaları arasındaki reaksiyon ve ürün oluşumunda darbenin etkisini incelemişler ve oluşan tabaka kalınlığının akım ya da elektron yönünden bağımsız olduğunu belirtmişlerdir [62].

Akımın malzeme taşınımı üzerindeki etkisi

Akımın malzeme taşınımı üzerine etkisi elektro göçü, nokta hatalarındaki artış ya da hataların hareketi için gerekli aktivasyon enerjisinin azalması ile belirtilmektedir. Bu intrinsik etkinin belirlenmesinde, akımın geçmesiyle gerçekleşen Joule ısıtmasının etkisi ile ayrışması gerekmektedir. SPS prosesinde akım ve sıcaklık birbirine bağı özellikler olduğundan etkilerini birbirinden ayırt etmek oldukça zordur. Akımın malzeme taşınımı üzerine etkisini belirlemek için yapılan deneylerde Mo ve Si arasındaki reaksiyonlar incelenmiştir. Numune üç tabaka halindedir; iki Mo folyo arasına Si wafer yerleştirilmiştir. Numunenin sıcaklığı tam altından ölçüm yapacak şekilde yerleştirilen bir termokupl ile ölçülmektedir. Akım ile reaktiviteyi görmek için kalıp kullanılmamış ve akım direk numuneden geçirilmiştir. Akımsız reaktiviteyi görmek için ise; numune kalıp içine yerleştirilmiş alt ve üstüne konulan alüminyum waferlar ile elektriksel olarak izole edilmiştir. Akımın etkisinde Si ve Mo reaksiyona girdiğinde MoSi_2 'nin temel faz olarak az miktarda Mo_5Si_3 ile oluştuğu belirtilmiştir. İki farklı yönde (Si'dan Mo'e ve Mo'den Si'a) elektron geçişi gözlemlenmiştir. İki ara yüzeyde gelişen tabakaların kalınlıklarında bir farklılık olmadığı belirtilmiştir [62].

Faz oluşum hızının kinetik analizi yapıldığında akım uygulandığı ya da uygulanmadığı durumların her ikisinde de benzer aktivasyon enerjileri (168 ve 175 kJ/mol) olduğu görülmüştür. Sonuç olarak ürün fazın oluşma mekanizmasının akım tarafından etkilenmediği ortaya çıkmıştır. Malzeme taşınımı, hata konsantrasyonundaki değişim ve hataların hızının artmasına bağı olarak arttığı gözlemlenmiştir [62].

4. KATKI MALZEMELERİ VE SİNERLEME ÜZERİNE ETKİSİ

Sinterleme sırasında ilave edilen katkı malzemeleri, sinterlenmiş malzemenin mikroyapısının kontrolünü sağlar ve iki grupta incelenebilirler.

İlk grup, ana bileşikle reaksiyon girerek sıvı faz oluşturanlar; sinterleme sıcaklığından daha düşük bir ergime noktasında bir ötektik meyana gelmesi ile gerçekleşir. Sıvı faz belirgin olmamasına rağmen katı faz sinterlemesinden sıvı faz sinterlemesine geçilmiş olur. Si_3N_4 seramikleri, nitrür tanelerini kaplayan SiO_2 tabakası ile reaksiyona girecek sinterleme katkılarının seçildiği en güzel örnektir. Böylece MgO , SiO_2 ile reaksiyona girerek $1550\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sıvı fazda bulunan MgSiO_3 oluştururlar. Bu sıvı faz tane sınırlarını ve üçlü temas noktalarını ve oluşan cepleri ıslatır.

İkinci sınıf sıvı faz oluşumuna neden olmayan ve katı fazda sinterlemeye imkan veren katkı malzemeleridir. Sinterleme katkılarının rolüne en iyi örneği, bir kaç ppm magnezyumoksit katkısının aluminanın sinterlenmesi üzerindeki dikkat çekici etkisidir. Bu durum, aluminanın birkaç ppm MgO ile doplanmasıdır çünkü $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ sisteminde sıvı oluşumu en düşük $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleşmektedir ve bu sıcaklık sinterleme sıcaklığını aşmaktadır [28,42].

4.1 Silisyum karbür tozlarının sinterlenmesinde kullanılan katkı malzemeleri

Silisyum karbürün, kovalent bağlı yapısından ve Si-C atomlarının $2300\text{ }^\circ\text{C}$ 'den daha yüksek sıcaklıklarda bile düşük difüzyon oranına sahip olmasından dolayı katkısız yüksek yoğunluklara sinterlenebilmesi oldukça zordur. Sinterleme katkılarının amacı difüzyon kabiliyetini geliştirmek (kafes/tane sınırı), por eliminasyonu ve yoğunlaşmayı sağlamak için gerekli malzeme taşınımını arttırmaktır [63].

Sinterleme katkılarının çeşitine göre SiC katı faz ya da sıvı faz sinterleme mekanizmalarıyla yoğunlaştırılabilir. B veya C katkılarıyla SiC sinterlendiğinde katı faz difüzyon prosesi ile yoğunlaşma gerçekleşir. B katkısı ile, C ve Si difüzyon oranlarının artmasından sorumlu C boşluklarının sayısı artmaktadır. Bu teknoloji

genellikle 2100 °C'den yüksek sıcaklıklar gerektirir ve bu durum mekanik özellikleri olumsuz yönde etkileyen tane büyümesiyle sonuçlanmaktadır [63,64].

Bu durumun tersine sıvı faz sinterleme prosesi 1850-2000 °C arasında gerçekleştirilebilir. Genellikle AlN, Al₂O₃ ve/veya bor bileşikleriyle karışım içerisinde olan oldukça geniş çeşitli nadir toprak oksitleri, SiC'ün sıvı faz sinterlenmesinde kullanılır. Sıvı faz sinterleme prosesinde oksitler yaklaşık 2000 °C civarında sıvı faz oluşturur ya da ticari SiC tozunun üzerindeki ince tabakada bulunan SiO₂ ile reaksiyona girerek daha düşük sıcaklıklarda bir ergiyik oluşturur. Oluşan sıvı faz çözelti-tekrar çökme mekanizmasıyla SiC partiküllerini çözerek difüzyon ve malzeme taşınımı için kolay bir yol sağlayarak yoğunlaşmayı geliştirmektedir. Katkı maddesi olarak Al₂O₃-Y₂O₃ kombinasyonu son yıllarda oldukça dikkat çekmektedir. Bu bileşim uzamış SiC tanelerinden oluşan mikroyapı ile in situ toklaştırılmış bir malzeme oluşumunu sağlar. Mikroyapıdaki bu değişim çatlak ilerlemesi ya da yansıması ile kırılma tokluğunu arttırmaktadır [63].

4.1.1 Oksit olmayan katkı malzemeleri

Al-B-C oksit dışı katkılar SiC'ün daha düşük sıcaklıklarda sıvı faz sinterleme mekanizmasıyla yoğunlaşmasını sağlarlar. Al, B ve C ya da Al₄C₃ ve B₄C ya da AlB₂ ve C karışımlarının ısıtılması sırasında ergime sıcaklığı 1800 °C olan bir Al-B-C bileşimi (Al₈B₄C₇) oluşmaktadır [63]. Al-C gibi katkı sistemleri de katı faz sinterleme mekanizmasıyla sinterleme hızını arttırarak tane büyümesini kontrol altında tutar [65,66]. B₄C ya da serbest C ve serbest B gibi çeşitli oksit dışı sinterleme katkıları SiC'ün sıvı faz sinterlemesinde meydana gelen düşük korozyon direncine sahip ikinci fazın oluşmaması için katı faz sinterleme mekanizmasıyla yüksek yoğunluklara ulaşmakta oldukça etkililerdir. Bu katkılarla tanelerin yüzey enerjisi düşer (bor etkisi) ve C kalıntı silika ile reaksiyona girerek silikayı SiC'e redükler. İlave edilen borun büyük bir kısmı sinterleme sıcaklığında düşük bir katı çözünübilirliğe (% ağırlık ≤ 0,1, T=2200 °C) sahip olduğundan tane sınırında çökme meydana gelir ve ana etkisi tane sınırı difüzyonunu arttırarak yoğunlaşmaya katkıda bulunmasıdır. Elder ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya göre ise ilave edilen borun SiC matriksinde çözünerek bir katı çözelti meydana getirdiği ve C boşluk oranının artması ile o boşluklardan kafes difüzyonunun hızlandığı ve malzeme taşınımının arttığı belirtilmiştir [65].

4.1.1.1 Bor-karbon katkısı sistemi

Monolitik SiC'ün ilk olarak başarıyla sinterlenmesi az miktar B ve C katkısı ile Prochazka tarafından gerçekleştirilmiştir. C'nun ilavesi ile SiC'ün yüzeyindeki SiO₂'nin (Eşitlik 4.1) giderilmesiyle tozun yüzey enerjisinde artış olurken B'un ilavesi ile B tane sınırına çökelerek tane sınırı enerjisini düşürmesiyle tane sınırı difüzyonunu hızlandırdığı öngörülmüştür [67,68].



Buna ek olarak Kurushita ve grubu, SiC tane sınırlarında 0,5-3 nm boyut aralığında B ve C içeren amorf ikinci bir faz olduğunu belirtmişlerdir. Bu nedenle B ve C her ikisi de SiC tane sınırlarında tane sınırı enerjisini düşürerek sinterlenebilirliği arttırmaktadır [69].

SiC tozuna B veya C ayrı ilave edildiklerinde yoğunlaşma sağlanması oldukça zor iken birlikte olduklarında farkedilir oranda yoğunlaşma artmaktadır. Tanaka ve grubunun yaptığı çalışmaya göre SiC'ün yoğunlaşması için ağırlıkça %1-2 oranda C ve %0,2-0,6 oranında B ilave edilmelidir. Prochazka ve grubuna göre ise yüksek yoğunluk elde etmek için optimum C ve B miktarları sırasıyla ağırlıkça %1,5 ve %0,2-0,4 arasındadır [68].

B-C katkı sistemindeki ana problem yüksek sinterleme sıcaklıkları (2050 °C ve üstü) gerekliliğinden dolayı meydana gelen tane büyümesidir. SiC sinterlenmesi sırasında iki çeşit tane büyümesi durumuna rastlanır. (a) Sinterlemenin başlangıç aşamalarında SiC tozlarının birleşmesiyle levhasal (plate-like) yapıda büyümesi, (b) aşırı tane büyümesidir. İkinci durum ise sinterlemenin sonunda gerçekleşir. Levhasal yapıda tane büyümesi bazı durumlarda katkı malzemelerinin yokluğundan ya da yeterli miktarda ilave edilmemesinden kaynaklanır. Aşırı tane büyümesi SiC'ün difüzyon katsayısının artmasına neden olan B'un fazla eklenmesiyle meydana gelir. Tanaka ve arkadaşları aşırı tane büyümesinin %0,3'ten fazla B ilavesiyle gerçekleştiğini belirtmişlerdir [69].

B-C katkı sistemi ile ilgili diğer bir problem ise sinterleme sırasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlardır. B-C sinterleme katkılarıyla sinterleme sıcaklıklarında aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir:





Bu reaksiyonlar CO oluşumu ile sonuçlanırken B'un buhar fazında kaybolmasına neden olur. Bu durumun sinterlemeyi olumsuz etkilememesi için yapısında yüzey oksijeni bulundurmeyen SiC tozlarıyla çalışılmalıdır [69].

4.1.1.2 TiB₂ katkısı ile oluşturulan sistemler

SiC matriksinde TiB₂ gibi geçiş metal borürlerinin dağılımı SiC'ün kırılma tokluğunu ve dayanımını arttırmaktadır. Örneğin TiB₂ nin hacimce %23 ilavesiyle SiC'ün kırılma tokluğu %60 oranında arttırılmıştır. TiB₂'nin eklenmesiyle SiC'ün mekanik özelliklerinde iyileşme olmasında rağmen TiB₂'nin kaba tane yapısı nedeniyle yoğunlaşmada problem yaşanmaktadır. Choe ve arkadaşlarının sıcak pres ile yaptığı çalışmada yoğunlaştırmayı sıvı faz sinterleme sağlayarak arttırabilmek için sıcak Y₂O₃ ve Al₂O₃ sinterleme katkıları kullanılmış ve %97,4 teorik yoğunluk elde edilmiştir. %30 TiB₂ katkılı bu çalışmada basınç uygulanmasına rağmen yüksek yoğunluk elde edilememesinin nedeni kullanılan TiB₂ tozunun tane boyutudur. TiB₂ tozu genellikle tane boyutu ($\geq 2\mu m$) olacak Şekildedir ve küçük tane boyutuna sahip TiB₂ tedarik etmek oldukça zordur. TiB₂ partiküllerinin büyük olduğu SiC-TiB₂ sistemlerinde sinterleme için olan itici güç oldukça azalır bu yüzden sıcak pres gibi basınçlı sinterleme yöntemleri uygulanmalıdır. In-situ sentezlenmiş TiB₂'nin ticari olarak tedarik edilen TiB₂ ye göre kullanılması tavsiye edilir. Çünkü sentezlenen TiB₂ nin tane boyutu oldukça küçüktür (nanometre seviyelerinde) bu durum hem sinterleme için itici gücü arttırırken hem de TiB₂'nin mikroyapıda SiC matriksi içerisinde homojen olarak dağılmasını sağlar [62,70].

TiB₂'nin SiC'e göre daha yüksek kırılma tokluğuna (4-5 MPa.m^{1/2}), dayanıma (850 GPa) ve Young modülüne (510-575 GPa) sahip olması TiB₂ ilavesinin SiC'in özelliklerine pozitif etki yapma beklentisine sokmaktadır. Ancak sertliğinin çok daha düşük olması (18 GPa) ile monolitik SiC'e göre oluşturulan kompozitin sertliğinin aynı sinterleme koşullarında daha düşük olması beklenilir [64].

Sinterleme sırasında B₄C, B-C, Y₂O₃ ve Al₂O₃ gibi katkıları sinterleme sırasında itici gücü arttırarak sinterlemeyi kolaylaştırıcı etkisi vardır [70].

TiB₂ partiküllerinin kırılma tokluğuna etkisi iki yönlüdür. İlki direk etki olarak kabul edilen iki fazlı sistemdeki kalıntı gerilmelerine bağlı olarak çatlak sapması ve yansıması gibi yeni toklaştırma mekanizmalarını aktive etmesidir. İkincisi ise TiB₂ partiküllerinin SiC matrisinde dağılımından ötürü mekanik özelliklerine yaptığı etkiyle indirekt etki olarak adlandırılır [71].

4.1.2 Oksit katkı malzemeleri

SiC, bir malzeme taşınım ortamı gibi davranan sıvı faz sinterleme mekanizmasıyla çok daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilir. Sıvı faz sinterlemesini sağlayan tek ve iki bileşimli oksit katkıları şunlardır: Al₂O₃, MgO, Y₂O₃, Lu₂O, Al₄SiC₄, Al₂O₃-Y₂O₃, Al₂O₃-Y₂O₃-MgO, Al₂O₃-Y₂O₃-CaO, Y-Mg-Si-Al-O-N cam sistemi [72].

Kinetik oluşumu, hacim fraksiyonu, SiC ile ıslanabilirliği ve sinterleme şartlarında buharlaşmayı sınırlandırmak için sıvının düşük buhar basıncına sahip olması etkili bir sinterleme katkısı olabilmek için gerekli faktörlerdir. Bununla beraber katkı malzemesinin yüksek sıcaklıklarda kararlı olması ve SiC'ü ayrıştırmaması gerekmektedir. Aksi takdirde SiC ile katkı malzemesi arasında gerçekleşecek bir reaksiyon yoğunlaşmayı azaltacak metal karbür ya da metal silisit oluşumuna neden olur [72].

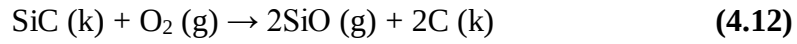
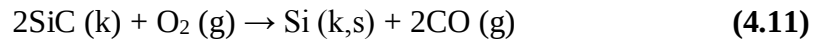
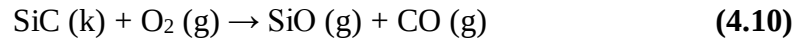
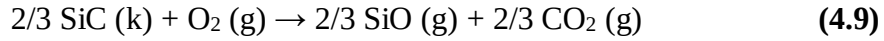
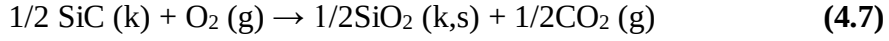
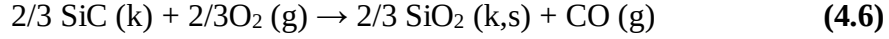
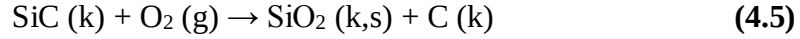
Negita ve arkadaşları, α -SiC için etkili sinterleme katkılarının bulunması ile ilgili yaptıkları çalışmalarda, Gibbs standart serbest enerji ve 2000 °C'de buhar basınçlarını inceleyerek çoğu katkının yanlış ya da hatalı olduğunu ortaya çıkarmışlardır [72].

4.1.2.1 Oksit katkıların termodinamik açıdan incelenmesi

Oksit katkıların termodinamik açıdan incelenmesi SiC'ün yüzeyinde SiO₂ tabakasının (≤ 2 nm) oluşumu termodinamik faktörler göz önüne alındığında oksijenin varlığından dolayı kaçınılmazdır. Çünkü SiO₂'nin Gibbs serbest oluşum enerjisi SiC'e göre daha düşüktür. Örneğin serbest enerjiler SiO₂ ve SiC için oda sıcaklığında sırasıyla -856,1 ve -70,6 kJ/mol iken 1750 °C'de -546,5 ve -47,6 kJ/mol'dür.

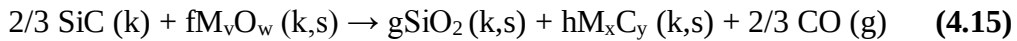
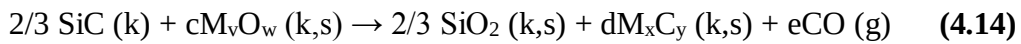
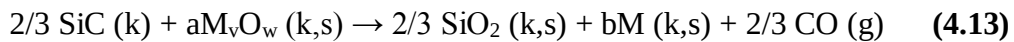
Etkili bir sinterleme katkısı olabilmek için metal oksit (M_vO_w) katkısının kararlı olması, sinterleme şartlarında SiC ile reaksiyona girmemesi gerekmektedir. Eğer sinterleme katkısı (M_vO_w) kararsız ise üç farklı faz meydana gelebilir. Bunlar SiC'ün oksitlenmesiyle saf metal, metal karbür ve metal silisittir. M_vO_w 'nin ayrışmasına bağlı

olarak SiC oksidasyon reaksiyonlarını belirlemek için SiC ve O₂ arasında olabilecek bütün reaksiyonlar aşağıda sıralanmıştır (Eşitlik 4.5-4.12) [72].

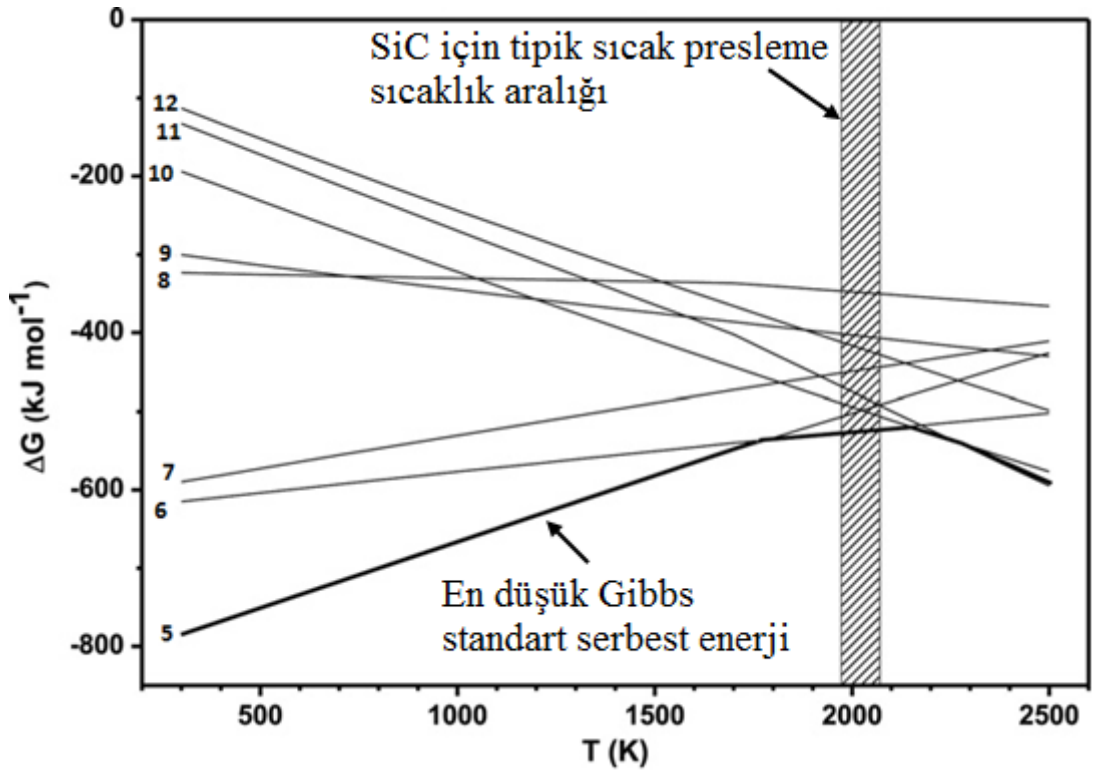


Şekil 4.1 yukarıdaki reaksiyonlar için sıcaklık-standart serbest enerji diyagramını göstermektedir. Burada koyu çizgiler artan sıcaklıkla en düşük serbest enerjili reaksiyonları (sırasıyla 4.5, 4.6, 4.10 ve 4.11) temsil etmektedir. Şekilde gösterildiği üzere tipik sıcak presleme sıcaklıkları olan 1700-1800 °C arasında reaksiyon 4.6 en düşük serbest enerjiye sahiptir. Bundan dolayı Eşitlik 4.6 ilerki SiC ve M_vO_w arasında meydana gelecek reaksiyonlar için bir temel oluşturacaktır.

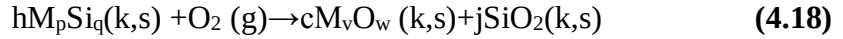
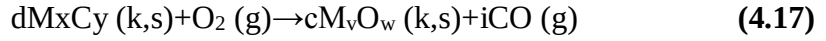
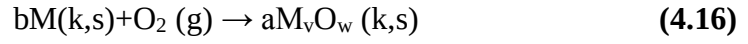
SiC ile M_vO_w arasında sıcak pres sıcaklıklarında oluşabilecek reaksiyonlar Eşitlik 4.13-4.15 ile gösterilmektedir. Bu reaksiyonlar sonucu SiC'ün ayrışmasıyla saf metal (M), metal karbür (M_xC_y) ve metal silisit (M_pSi_q) oluşmaktadır.



Eşitlik 4.13, 4.14, 4.15, 4.16, 4.17 ve 4.18 eşitliklerinin sırasıyla SiC'in oksidasyon reaksiyonu olan Eşitlik 4.6'dan çıkarılmasıyla sağlanmıştır. Eşitlik 4.13, 4.14 ve 4.15 için Gibbs standart serbest enerjileri için verilen reaksiyonlar sırasıyla şu Şekildedir: $\Delta G_6^0 - \Delta G_{16}^0$, $\Delta G_6^0 - \Delta G_{17}^0$ ve $\Delta G_6^0 - \Delta G_{18}^0$. SiC'ün ayrışması ΔG_6 ile ΔG_{16} , ΔG_{17} , ΔG_{18} 'in kıyaslanmasıyla tahmin edilebilir. M_vO_w'in SiC'ü ayrıştırmama durumu $\Delta G_6^0 > \Delta G_{16}^0$, ΔG_{17}^0 , ΔG_{18}^0 şartı sağlanırsa gerçekleşir. Çünkü negatif bir ΔG_f^0 kendiliğinden gerçekleşen bir reaksiyonu belirtmektedir [72].



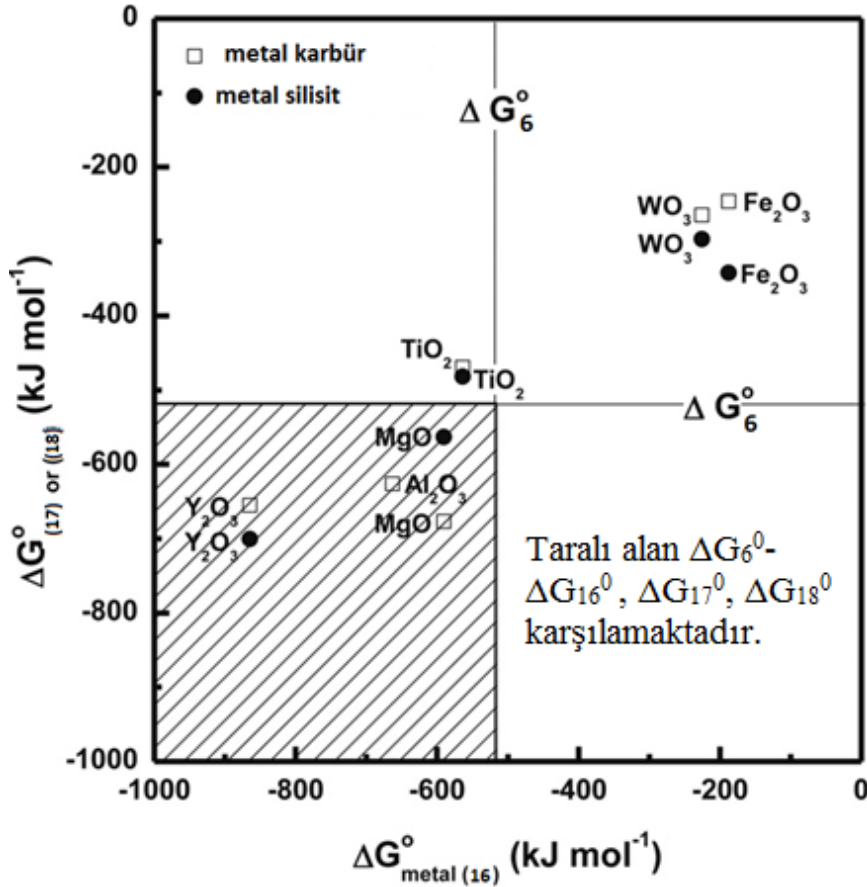
Şekil 4.1 : Eşitlik 4.(5)-(12) ile gösterilen bütün SiC oksidasyon reaksiyonları için sıcaklık-Gibbs standart serbest enerji değişimi [72].



Reaksiyonlar arası ilişkiler Şekil 4.2’de verilmiştir. Burada taralı alan metal oksitin (M_vO_w) kararlı olduğu ve 1750 °C’de SiC’ün varlığında hiçbir şekilde metale, metal karbüre ya da metal silisite dönüşmediğini göstermektedir. x eksen Eşitlik 4.16 ‘nın serbest enerjisini vermektedir. ΔG_6^0 ’dan daha büyük standart serbest enerji değerine sahip olan M_vO_w Eşitlik 4.13’e göre saf metal (M) ve SiO_2 ’ye ayrışma eğilimindedir. Aynı şekilde, ΔG_6^0 ’dan daha büyük standart serbest enerji değerine sahip olan M_vO_w (ΔG_{17}^0 , ΔG_{18}^0) sırasıyla Eşitlik 4.14 ve 4.15’e göre SiO_2 ile metal karbür (M_xC_y) ve/veya metal silisite (M_pSi_q) ayrışma eğilimindedir [72].

y-ekseni Eşitlik 4.17 ve 4.18’in standart serbest enerjisini göstermektedir. Taralı alandaki Al_2O_3 , MgO ve Y_2O_3 ’nın $\Delta G_6^0 > \Delta G_{16}^0$, ΔG_{17}^0 , ΔG_{18}^0 durumunu sağladıkları için metal, metal karbür ya da silisit oluşturmeyen kararlı metal oksit oldukları anlaşılmaktadır. Şekil 4.2’ye göre Fe_2O_3 ve WO_3 saf metali ya da metal karbür/silisiti oluşturabilirken TiO_2 Ti-karbür/silisit oluşumunu sağlar ancak saf Ti metal oluşumu

gerçekleşmez. Termodinamik hesaplamalara göre metal oksit katkıların sıcak presleme sırasında azda olsa buharlaştıkları göz önüne alınmıştır. Çünkü bu çalışmada kullanılan metal oksitlerin buhar basınçları 1700-1800 °C sıcaklıkta 1 atm'den düşüktür [72].



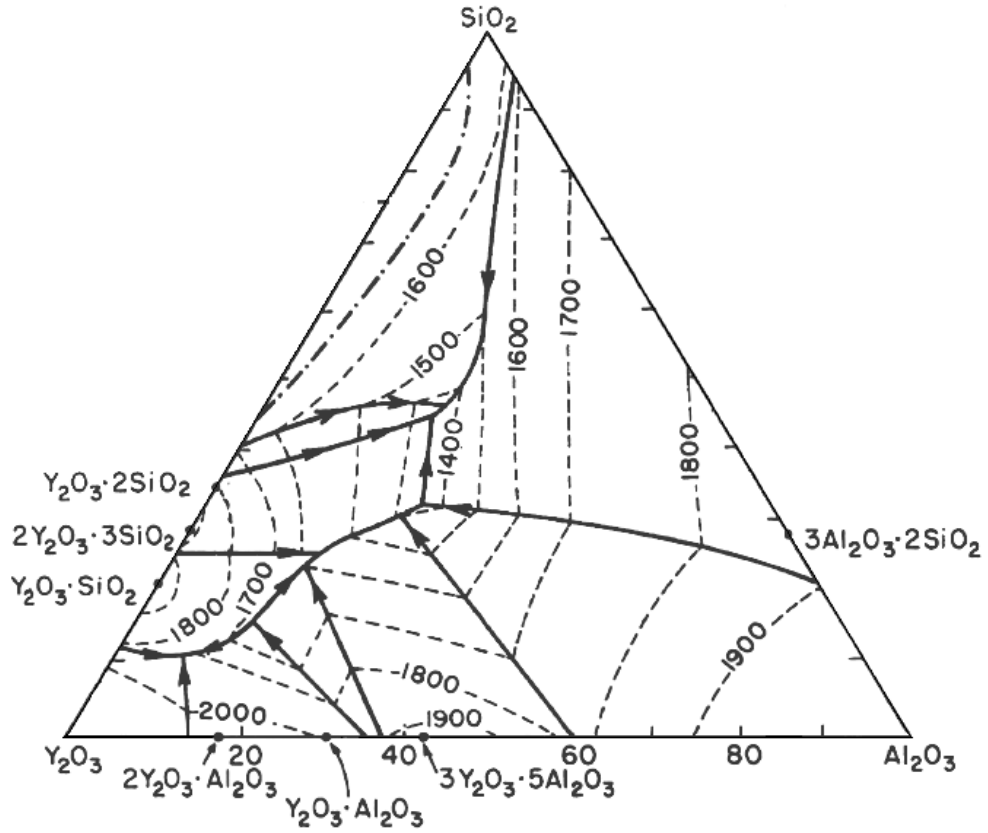
Şekil 4.2 : 1750 °C’de çeşitli metal oksit katkıların Gibbs standart serbest oluşum enerjilerini karşılaştırılmasına dayalı kararlılık diyagramı [72].

4.1.2.2 Al₂O₃-Y₂O₃ sinterleme katkısı sistemi

Alumina (Al₂O₃) ve yitriya (Y₂O₃) her ikisinde yüksek sıcaklık uygulamaları için önemli yapısal seramiklerdir. Al₂O₃-Y₂O₃ ikili sisteminin SiC sinterlemesinde kullanılmasıyla ilgili en geniş içerikli çalışma Omori ve Takei tarafından 1982 yılında yapılmıştır. SiC tozlarının yoğunlaşması yaklaşık 1600 °C’de başlayıp yoğunluğun artan sıcaklıkla birlikte 2000 °C’ye kadar arttığını, 2000 °C’nin üstünde reaksiyon ürünlerinin buharlaşmasıyla yoğunluğun düştüğünü belirtmişlerdir. Daha sonra Mulla ve Krstic ilk defa 1850 °C gibi düşük bir sıcaklıkta SiC’ü %97 teorik yoğunluklara basınçsız sinterlemeyi başarmışlardır. Katkıların toplam miktarları ve içerisindeki Y₂O₃ seviyesinin yoğunluk ve sinterleme sıcaklığı üzerinde oldukça önemli etkisi

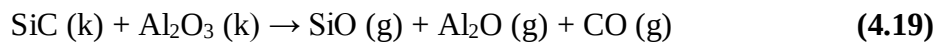
olduğu ve yüksek miktarda yitriya ve optimum miktarda $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ katkısının düşük sıcaklıklarda $\beta\text{-SiC}$ 'ün sinterlenmesinde yeterli olduğunu belirtmişlerdir [73].

Özellikle düşük sıcaklıklarda SiO_2 'in varlığı SiC 'ün yüksek sıcaklıklara ulaşmasında önemli bir rol oynamaktadır [74]. Şekil 4.3'teki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ faz diyagramına göre SiC tozun yüzeyinde ince bir tabakada bulunan SiO_2 1750 °C'de sıvı faz oluşumu için yeterli olduğu görülmektedir [75]. Başlangıç tozunda bulunan SiO_2 miktarı ne kadar yüksekse ötektik fazın ergime sıcaklığı o kadar düşük olur. Bundan dolayı yapısında SiO_2 miktarı fazla olan SiC tozunu yoğunlaştırmak daha kolaydır.



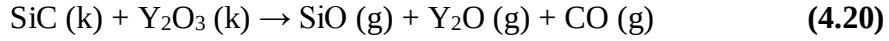
Şekil 4.3 : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 3'lü faz diyagramı [73].

SiC 'ün $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ katkısı ile yoğunlaştırmada yaşanan ana problem ise SiC ve oksit katkıları arasında meydana gelen reaksiyonlar sonucu CO , SiO , Al_2O gibi uçucu bileşenlerin oluşmasıdır [76]. SiC ve Al_2O_3 arasındaki oluşan reaksiyon (Eşitlik 4.19) SiC ve sıvı fazdan kayba neden olmaktadır.



Bu reaksiyonun sonucunda oluşan gaz boşlukları doldurur ve yoğunlaşmayı yavaşlatır.

SiC ile Y_2O_3 arasında meydana gelen reaksiyon ise Eşitlik 4.20 ile gösterilmektedir.



Faz diyagramına göre ağırlıkça %43 Al_2O_3 ilavesi yitriyum alüminyum garnet (YAG) olarak bilinen $3\text{Y}_2\text{O}_3.5\text{Al}_2\text{O}_3$ kimyasal formüllü bir bileşim oluşumuna neden olur. Böylece sinterleme bilinen en düşük ötektik sıcaklığından (1760 °C) daha düşük sıcaklıklarda (1600 °C) başlamıştır [64,77].

Mulla ve Krstic SiC'ün Al_2O_3 - Y_2O_3 katkısı ile etkili sinterleme nedeni olarak Al_2O_3 ile Y_2O_3 arasında oluşan ötektik sıvı YAG (yitriyum alüminyum garnet) fazı ya da SiC yüzeyinden gelen SiO_2 ile oluşan Al_2O_3 - Y_2O_3 - SiO_2 fazını gösterirken Lieden ve arkadaşları Al_2O_3 - Y_2O_3 'nın homojen dağılımından dolayı SiC'ün yüksek yoğunluklara düşük sıcaklıklarda sinterlenebileceğini belirtmişlerdir [64,77].

Sıvı faz, sinterleme sıcaklığından soğuma sırasında kristalize olmaktadır. Sıvı fazın tamamlanmamış kristalizasyonu nedeniyle SiO_2 , $\text{Y}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ ve $\text{Y}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ gibi camsı fazlara dönüşebilmektedir [78,79]. SiC tanelerinin arasına yerleşmiş olan sıvı faz soğuma sırasında çekme gerilmesine neden olmaktadır. Yeni oluşan kristalize faz sıvı fazdan daha yüksek atom dizilişine (küçük hacim) sahip olduğu için kristalizasyon, SiC taneleri ve yeni oluşan kristalize faz arasına yerleşen sıvı fazda çekme gerilmeleri oluşturur. Beklenildiği gibi SiC tanelerine yakın yerlerdeki sıvı fazın ince tabakası en yüksek gerilmeye maruz kalır ve kristalize olamaz. Sıvının yapısıyla birlikte bir katı gibi nitelendirilebilen bir camsı faza dönüşür [80].

Sıvı-cam dönüşümü sırasında belirgin bir hacim değişimi olmadığından, camsı faz hem SiC'e hem de kristalize olmuş ara faza sıkı sıkıya bağlı kalır. Bu camsı ara tabakanın kalınlığı birkaç nanometre boyutundadır [81]. Bu durum çatlak dönmesi ve sapması gibi toklaştırma mekanizmalarının aktivasyonu için oldukça faydalıdır. SiC'den daha zayıf olan camsı faz çatlak sapması ile uzamış SiC tanelerinin ayrışmasını sağlar [82].

SiC- Al_2O_3 sinterlenmesi sırasında ağırlık kaybının başlıca sebebi CO, SiO, Al_2O ve Al gazlarının oluşumudur. Oluşan gazın çeşiti, konsantrasyonu ve son olarak ağırlığı sinterleme atmosferine göre değişmektedir. Termodinamik hesaplamalara göre SiC ve Al_2O_3 arasındaki etkileşimin analizi Misra ve grubu tarafından yapılmış ve sıvı Al'un serbest karbonun olmadığı durumda 1950-2150 °C sinterleme sıcaklığında olduğu gözlemlenmiştir. Sıvı fazın bileşimi Al_2O_3 ile etkileşim içerisinde olan ve gaz oluşum reaksiyonları ile sonuçlanan serbest karbona bağlıdır. Mulla ve arkadaşları 2050 °C

sıcaklıkta sinterleme sırasında SiC ve Al₂O₃ arasındaki reaksiyonları incelemiş ve reaksiyonların CO gaz atmosferi kullanılırsa azaltılabileceğini bildirmişlerdir. Bu durumda Al-Si alaşım oluşumu baskılanacak ve SiO, Al₂O gibi gaz reaksiyon ürünleri azalacak böylece CO dışı atmosfer kullanımına göre ağırlık kaybında azalma meydana gelecektir [83].

Baud ve grubu SiC-Al₂O₃'nın termodinamik hesaplamalar ve kütle spektroskopisi ile açık ve kapalı sistemlerde buharlaşma davranışını incelemiştir. SiC ve Al₂O₃ karışımının 1877 °C'ye kadar buharlaştığını ve bu sonucun Mulla ve arkadaşlarının savunduğu Si-Al sıvı metal oluşumu ile buharlaşmanın meydana geldiği tezi ile uyumlu olmadığı sonucu ortaya çıkmaktadır. Baud ve arkadaşları Knudsen hücre metodu ile kütle spektrometresi kullanarak CO, SiO, Al₂O ve Al gibi gaz çeşitlerini belirlemiş ve Al, pota malzemeleri ve kalıntı C veya Si miktarına göre gazların rölatif basınçlarını hesaplamışlardır. Buharlaşma ve yoğunlaşma katsayıları da ayrıca belirlenmiştir. Buna rağmen Baud ve grubu deneyler sırasında buharlaşma reaksiyonlarının kinetik olarak engellenmiş olduğundan denge koşullarına ulaşamadığını bildirmişlerdir. Bu durum Baud ve Mulla'nın sonuçlarındaki uyumsuzluğa bir neden olarak gösterilebilir [84].

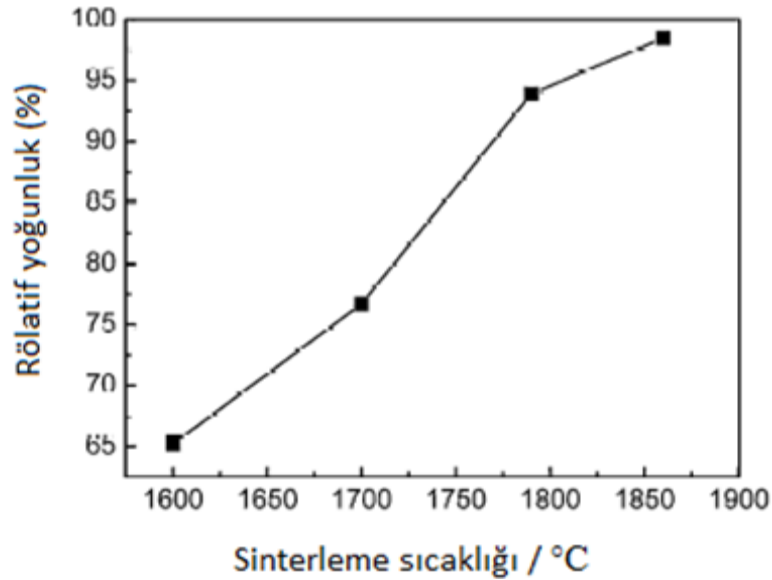
Baud ve grubu toz yatağı için kullanılan SiC tozlarının farklı olması durumunda CO ve SiO gazlarının kısmi basınçlarının şiddetli biçimde değiştiğini gözlemlemişlerdir. SiC tozundaki oksijen miktarı ve karbon aktivitesi bu davranışın sebebi olarak gösterilmektedir. Al₂O ve Al'un ölçülen kısmi basınçlarında herhangi bir şekilde değişim olmadığı kaydedilmiştir [83].

Gaz oluşum reaksiyonları gözenekli sıvı faz sinterlenmiş SiC'de yoğun malzemelere göre çok daha fazladır. Yüksek açık porozite geniş yüzey alanları ile bağlantılıdır ve bu durumda sinterleme sırasında azalma meydana gelmez. Bundan ayrışma reaksiyonlarının kontrolü yoğun malzemelere göre daha fazla gerekmektedir [83].

5. LİTERATÜRDE MEVCUT ÇALIŞMALAR

SiC esaslı seramiklerin spark plazma sinterleme ve diğer geleneksel sinterleme yöntemleriyle üretilmesi konusunda dünya çapında yapılmış çalışmalar şu Şekildedir:

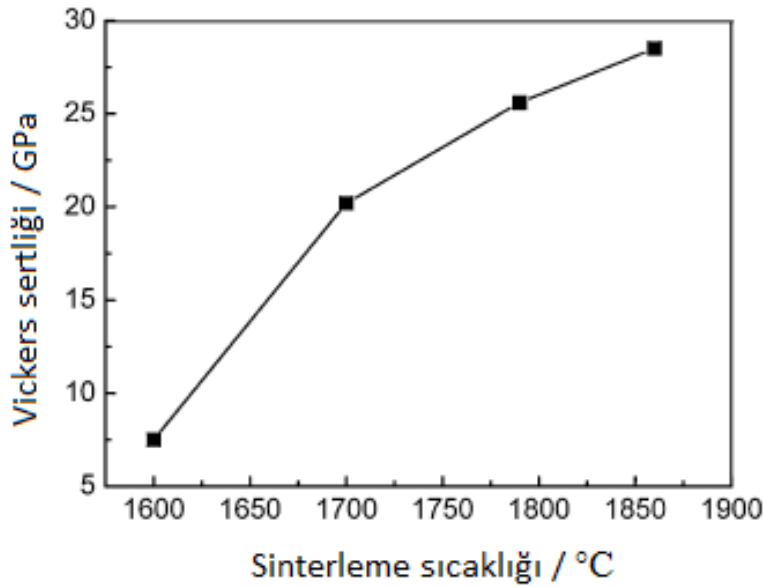
Zhang ve grubunun “Processing and characterization of fine-grained monolithic SiC ceramic synthesized by spark plasma sintering” adlı çalışmasında 80 µm boyutuna granüle edilmiş SiC tozu 50 MPa basınç altında 1600 °C, 1700 °C, 1790 °C ve 1860 °C sıcaklıkta spark plazma sinterleme yöntemiyle katkısız olarak sinterlenmiş, 1860 °C’de %98,5 olan en yüksek rölatif yoğunluk değeri elde edilmiştir (Şekil 5.1). Aynı sıcaklıkta en yüksek sertlik değerinin 28,5 GPa, eğme dayanımının 395 MPa ve kırılma tokluğunun 4,5 MPa.m^{1/2}olarak elde edildiğini bildirmişlerdir. Granülasyon prosesi olmadan aynı sıcaklıkta (1860 °C) yapılan sinterleme işlemi sonucunda elde edilen rölatif yoğunluk değeri %80,2’dir. Şekil 5.1 ve 5.2’de sinterleme sıcaklıklarının sırasıyla rölatif yoğunluk ve vickers sertliği üzerine etkisini göstermektedir [85].



Şekil 5.1 : Sinterleme sıcaklığının rölatif yoğunluk üzerine etkisi [85].

Hayun ve grubunun “Microstructure and mechanical properties of silicon carbide processed by spark plasma sintering (SPS)” adlı çalışmasında katkısız SiC tozu 69 MPa basınç altında 2050 °C’de 1-10 dakika bekleme süresinde 400 °C/dk ısıtma

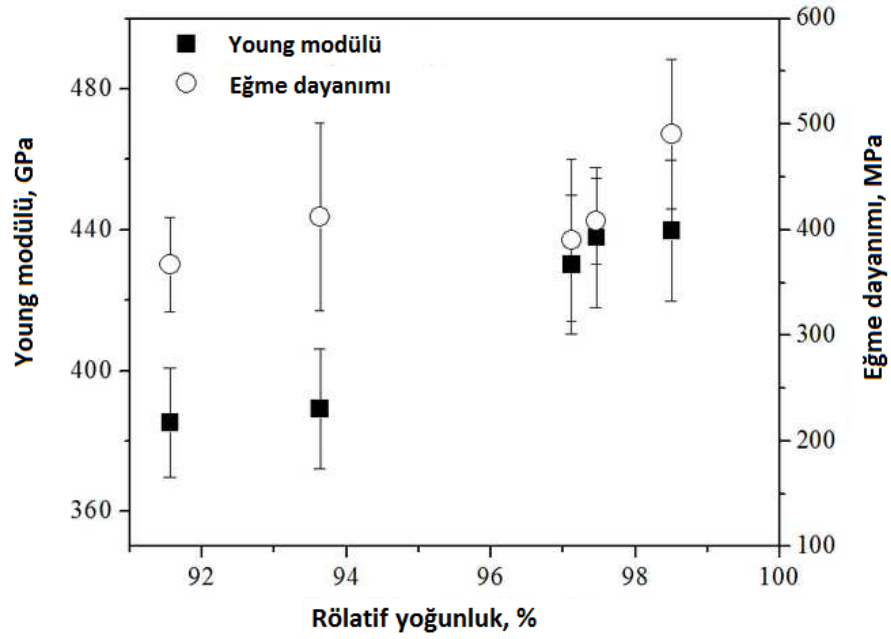
hızıyla FCT sistemle sinterlenmiş ve mekanik özellikleri incelenmiştir. SiC tozunun 1000 °C’de yoğunlaşmayı başladığı, 1900 °C’de yoğunlaşma hızının belirgin bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek sinterleme sıcaklığı olan 2050 °C’de 10 dakika bekleme süresinden sonra yoğunluk %99,4 olan maksimum değerine ulaşmış sonra yoğunlaşma hızı azalmıştır. Bekleme sürelerinin 1 dakikadan 10 dakikaya kadar değişiminde sertlikler 20 ± 2 GPa’dan $32 \pm 0,7$ GPa’a yükselmekle birlikte rölatif yoğunluklar da %89’tan %99,4’e çıkmıştır. SiC’ün Young modülü ve eğme dayanımı rölatif yoğunluğa bağlı olarak değişmiştir (Şekil 5.3). Neredeyse tamamıyla yoğun numunelerin Young modül ve eğme dayanımı değerlerinin sırasıyla 440 ± 20 GPa ve 490 ± 70 MPa olduğu ve bu değerlerin sıcak preslenmiş SiC değerlerinden daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Çalışılan SiC’ün kırılma tipinin tane içi ve tane arası kırılmanın karışımı olduğu gözlemlenmiştir. Kırılma tokluğu değeri en yüksek sıcaklık olan 2050 °C ve 10 dakika bekleme süresinde $6,9 \pm 0,1$ MPa.m^{0,5} olarak kaydedilmiştir [86].



Şekil 5.2 : Vickers sertliğinin sinterleme sıcaklığı ile değişimi [85].

Loretta ve arkadaşlarının “Mechanical properties of nanostructured silicon carbide consolidated by spark plasma sintering” adlı çalışmasında başlangıç tozu olarak 32 nm boyutunda β -SiC kullanılmıştır. Öncelikle teorik yoğunluğu %40-50 arasına çıkartacak soğuk izostatik presleme yapılmış daha sonra 50 MPa başlangıç basınçla spark plazma sinterleme yöntemi kullanılarak 1000 °C’nin üstünde basıncı 100-130 MPa’a arttıracak şekilde 1850 °C ve 1950 °C’de 100 °C/dak. ısıtma hızıyla sinterleme gerçekleştirilmiştir. Sonuç numuneler 36 mm çapında ve 15 mm kalınlıktadır. Bu çalışmada numune boyutunun küçük olması nedeniyle daha yüksek yoğunluklara

ulaşılması beklenirken, 1850 ve 1950 °C’de 2 dakika bekleme süresiyle 130 MPa basınç altında sinterlenen numunelerin rölatif yoğunlukları sırasıyla %88,5 ve %88,7 olarak belirlenmiştir (Şekil 5.4) [87]. SPS sisteminde iletken malzemeler için ısınma homojen olarak numunelerden akımın geçmesiyle sağlanırken, SiC gibi yarı iletken malzemelerde ısınma Joule ısıtmasıyla ısı transferine bağlı olarak gerçekleştiği için numune merkezi ile yüzeyi arasında bir sıcaklık gradyeni oluşur. Numune ne kadar büyükse etki o kadar yüksek olur ve bu durum sonuç yoğunluğa olumsuz etki eder [87].

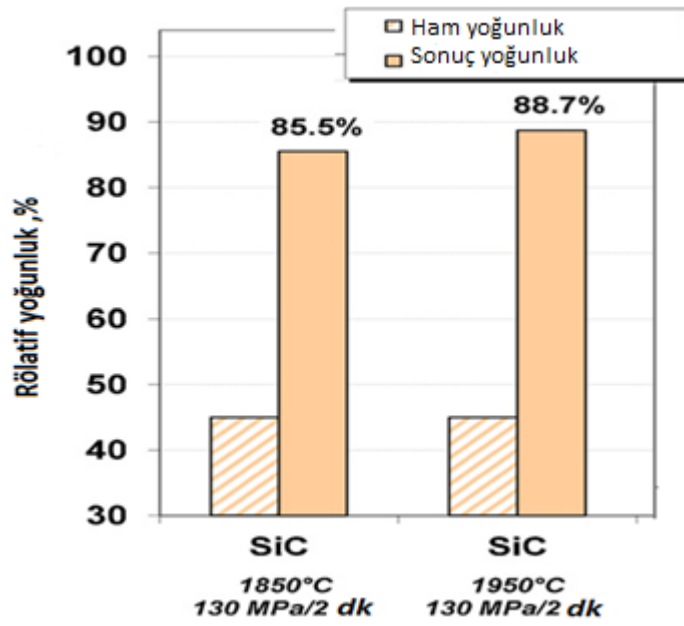


Şekil 5.3 : Ölçülen rölatif yoğunluğa bağlı olarak Young modülü ve eğme dayanımındaki değişim [86].

Diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında yoğunlukların %90’nın altında düşük değerlerde kalmasının sebebi başlangıç tozunun β -SiC kullanılmasıdır. α yerine β -SiC kullanılması ile yüksek yoğunluklar elde etmek daha zordur çünkü 1900-2000 °C arasında β ’dan α ’ya dönüşüm yaşanır ve bu β ve α taneleri arasındaki morfoloji farkı taneler arasında boşluk oluşumuna neden olur [65]. Literatürdeki çalışmalarla İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji-Malzeme Mühendisliği bölümünde yapılan çalışmaların karşılaştırılması Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Magnani ve grubunun “Pressureless sintering and properties of α -SiC-B₄C composite” adlı çalışmasında hacimce %5 B₄C (BCSiC) ve ayrı ayrı ağırlıkça %0,6 B ve %2 C ilave edilmiş (SSiC) seramikler 1950-2200 °C arasında basınçsız sinterlenmiş ve mekanik özellikler ve mikroyapıları karşılaştırılmıştır. Hacimce%5 B₄C ilave edilmiş

numuneler her sıcaklıkta B ve C katılmış numunelere göre daha yüksek yoğunlukla sonuçlanmıştır. 2150 °C’de %96 rölatif yoğunluğa ulaşılmıştır. Bu nedenle B₄C’nin ikinci bir faz olarak yapıda bulunması SiC’ün sinterlenebilirliğini arttırmıştır. B₄C ilaveli numunelerin mikroyapıları SSiC’e nazaran daha ince tane yapısına sahip olmasıyla beraber ortalama 8 µm tane boyutuna sahip SiC ve ara faz olarak 2 µm boyutuna sahip B₄C partikülleri bulunduğu gözlemlenmiştir. Kırılma toklukları ve vickers sertlikleri indentasyon yöntemiyle 98 N yük ile ölçülmüş ve sırasıyla 4,19±0,09 MPa.m^{1/2}, 30,2 GPa olarak kaydedilmiştir. Bu değerler hacimce %5 B₄C ilaveli numunelerde daha yüksek elde edilmiştir [65].



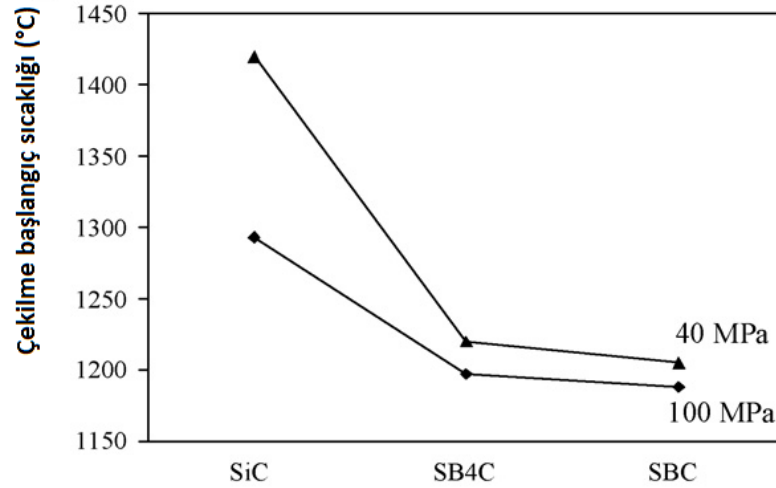
Şekil 5.4 : Belirtilen sinterleme şartlarında SPS sonrası tozun ham ve sonuç yoğunlukları [87].

Çizelge 5.1 : Monolitik SiC üretimi ile ilgili literatür çalışmaları [66, 85, 86, 88].

Çalışmalar	Sinterleme Tekniği	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Rölatif Yoğunluk (%)	Vickers Sertliği (GPa)	Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2})
Şahin ve ark. [88]	SPS	1950	99,7	31,9±0,4	3,6±0,3
Zhang ve ark. [85]	SPS	1900	97,8	25,4	3,2
Maitre ve ark. [66].	SPS	2000	93,4	22,0	4,0
Hayun [86].	SPS	2050	99,4	32±0,7	6,8±0,1

Maitre ve arkadaşlarının “Role of boron on the spark plasma sintering of an α-SiC powder” adlı çalışmasında monolitik SiC ile B₄C ilave edilmiş SiC seramikleri

kıyaslanmıştır. Bütün bu çalışmalarda başlıca hedefin tane büyümesini engellemek ve mekanik özelliklere negatif etkisini azaltmaktır. SPS yönteminin kısa sinterleme sürelerinden ötürü bu amaç için en uygun yöntem olduğu belirtilmiştir. α -SiC tozuna ağırlıkça % 3,1 B₄C ilave edilmiş ve 1850-1950 °C arasında 40 ve 100 MPa basınç altında 100 °C/dk. ısıtma hızıyla 5 dakika boyunca sinterlenmiştir. Monolitik ve B₄C katkılı numuneleri karşılaştırıldığında B₄C katkılı numunelerin yoğunlaşması saf SiC'e göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. 40 MPa basınç altında bu değer neredeyse 220 °C daha düşük olduğu belirtilmiştir (Şekil 5.5). Bununla birlikte SPS sırasında ne kadar yüksek basınç uygulanırsa yoğunlaşma o kadar hızlı olmaktadır. 100 MPa basınç uygulandığında en düşük çekilme başlangıç sıcaklığı (1190 °C) görülmüştür. Saf SiC için 100 MPa basınç altında 1950 °C'de % 97,5 rölatif yoğunluğa ulaşılmışken B₄C katkılı numunede aynı parametrelerde bu değer % 97,1 olduğu kaydedilmiştir [66].



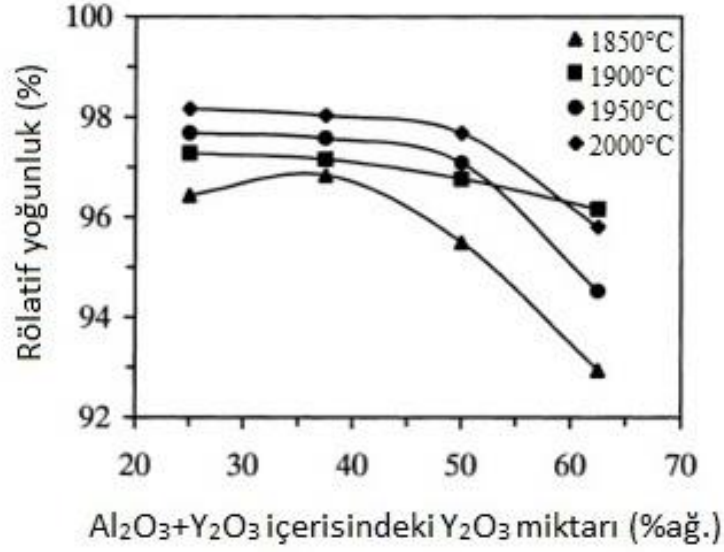
Şekil 5.5 : Uygulanan farklı yükler altında SPS ile üretilmiş SiC esaslı numunelerin çekilme başlangıç sıcaklıkları [66].

Hermann ve arkadaşlarının yaptığı ‘‘Densification of liquid phase sintered silicon carbide’’ adlı çalışmada sıcak pres yöntemiyle sıvı faz sinterlenmiş ağırlıkça %10 Al₂O₃-Y₂O₃ katkılı α -SiC seramiklerinin yoğunlaşma özellikleri incelenmiştir. Sinterleme 1975 °C'de 30 dakika boyunca 30 MPa basınç altında gerçekleşmiştir. Başlangıç tozunun yapısında bulunan SiO₂ ile reaksiyona giren oksit katkıları mullit ve YAG fazını oluşturmuştur. Numunelerin sıcak preslenmesi sırasında yoğunlaşması Al₂O₃/Y₂O₃ mol oranı azaldıkça daha yüksek sıcaklıklarda başlamıştır. Bütün oranlardaki katkıları için hızlı yoğunlaşmanın başladığı nokta ergimenin olduğu sıcaklıktır. % 99,5'ten daha fazla elde edilen yoğunluklar SiO₂'nin SiO ve CO olarak

buharlaşmadığı varsayarak hesaplanmıştır. XRD analizinde bu sonuçlar kristobalit fazı bulunarak doğrulanmıştır. SiO_2 'nin tamamının buharlaşmamasının sebebi uygulanan 30 MPa mekanik basınçla yoğunlaşma için ek bir itici güç oluşturulmuş ve SiO_2 'nin tamamının buharlaşamayacağı kadar hızlı bir yoğunlaşma gerçekleşmiştir. Yüksek $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ mol oranına sahip numunelerde daha fazla ağırlık kaybı gözlemlenmiştir [76].

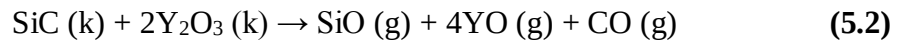
She ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği ‘‘Densification behavior and mechanical properties of pressureless-sintered silicon carbide ceramics with alumina and yttria additions’’ adlı çalışmada α -SiC tozu ağırlıkça %10 Al_2O_3 - Y_2O_3 katkısı kullanılarak 1850-2000 °C arasında 1 saat boyunca basınçsız sinterlenmiş ve katkı içerisindeki Y_2O_3 miktarının mekanik özellikler üzerine etkisi incelenmiştir. Sinterleme sıcaklığında Al_2O_3 - Y_2O_3 arasında YAG ötektik sıvının oluşumuyla sıvı faz mekanizmasına bağlı olarak yoğunlaşma gerçekleşmiş ve % 98 civarında rölatif yoğunluk değerlerine ulaşılmıştır. Y_2O_3 miktarı toplam katkı içerisinde ağırlıkça % 25 ve %50 arası olduğunda SiC numune en yüksek yoğunluk değerine ulaşılmıştır. Al_2O_3 -YAG fazının 1760 °C’de oluşmasından dolayı 1850 °C gibi düşük sıcaklıklarda dahi maksimum rölatif yoğunluğu elde etmek mümkündür. 1850 °C’de ağırlıkça %37,5 Y_2O_3 içeren SiC-10 wt.% (Al_2O_3 - Y_2O_3) seramikleri % 96,8 rölatif yoğunluğa sahip olduğu belirtilmiştir. SiC tozunun yüzeyinde bulunan SiO_2 'nin varlığı Al_2O_3 -YAG ötektik fazının ergime sıcaklığını düşürerek sıvı fazın miktarını arttırmış ve sıvı faz sinterleme ile yoğunlaşmayı hızlandırmıştır [89].

Diğer taraftan Şekil 5.6’da görüldüğü gibi Y_2O_3 miktarı ağırlıkça %62,5’i aştığında rölatif yoğunluklarda sert bir düşüş yaşanmaktadır. Üçlü denge faz diyagramına göre (Şekil 4.3) Al_2O_3 ve Y_2O_3 arasında $3\text{Y}_2\text{O}_3.5\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $2\text{Y}_2\text{O}_3.\text{Al}_2\text{O}_3$ gibi ötektik sıvı fazlar oluşur. $3\text{Y}_2\text{O}_3.5\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{Y}_2\text{O}_3.\text{Al}_2\text{O}_3$ ’nın $\text{Al}_2\text{O}_3-3\text{Y}_2\text{O}_3.5\text{Al}_2\text{O}_3$ ’ya göre daha yüksek ötektik sıcaklığına sahip olmasından dolayı SiC taneleri sıvı faz tarafından tamamiyle ıslatılamaz ve SiC’ün sıvı faz sinterlenmesindeki çözelti-çökelme aşaması sınırlanmış olur ve bu durum da yoğunlukların düşmesine neden olur [89].



Şekil 5.6 : Çeşitli sıcaklıklarda sinterlenmiş SiC-ağ. %10 (Al₂O₃+Y₂O₃) seramiklerinin Y₂O₃ miktarına bağlı olarak rölatif yoğunluklarının değişimi [89].

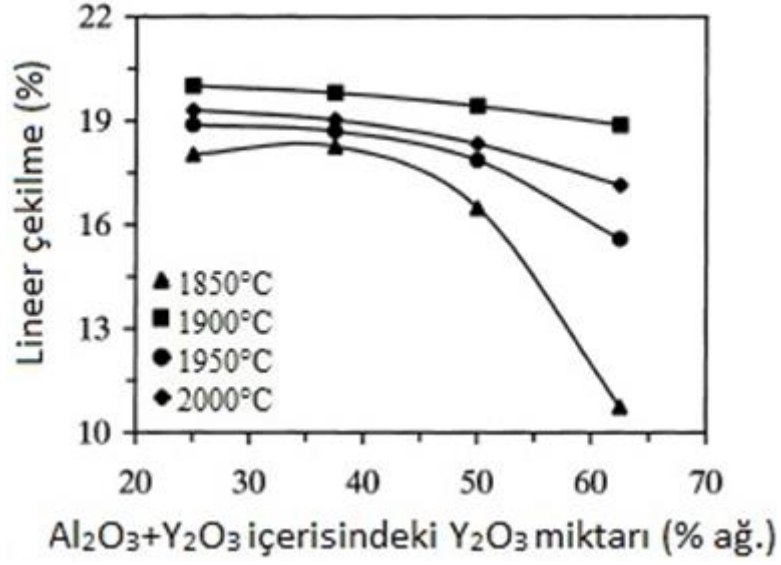
Şekil 5.7 SiC-ağ. %10 (Al₂O₃+Y₂O₃) seramiklerinin Y₂O₃ miktarına bağlı olarak değişen sinterleme çekilmelerini göstermektedir. Ancak sinterleme sıcaklığıyla çekilmedeki değişim tamamiyle yoğunluğa uyumlu olmadığı belirtilmiştir. 2000 °C’de maksimum çekilme değeri elde edilirken en yüksek rölatif yoğunluk değerine bu sıcaklıkta ulaşılamamaktadır. Bu durum SiC ve katkı malzemeleri arasındaki reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır (Eşitlik 5.1 ve Eşitlik 5.2) [89].



Sinterleme sırasında gaz reaktantlarının kaçıışı (Al₂O, YO, SiO ve CO) yeni gözeneklerin oluşumu ile sonuçlanır. Bu da yoğunluğun azalmasına neden olur. Yüksek sıcaklıklar sıvı fazın ve SiC ve katkılar arasındaki reaksiyonların buharlaşmasını arttıracak için maksimum çekilmenin gerçekleştiği 2000 °C’de maksimum yoğunluğa ulaşamamıştır.

Gang Wang’ın Queen Üniversitesi’nde 1999 yılında gerçekleştirmiş olduğu “Densification and Mechanical Properties of β-SiC with Ytrria and Alumina Additions” adlı doktora tezinde Al₂O₃ ve Y₂O₃ katkılarının β-SiC’ün basınçsız sinterlenmesi üzerine etkilerini incelemiştir. Hacimce %5 Al₂O₃+Y₂O₃ katkısından ağırlıkça %40 Y₂O₃ içeren numunenin rölatif yoğunluğu %95,1 iken ağırlıkça %57

Y_2O_3 içeren numunenin rölatif yoğunluğu %96'ya çıkmıştır. 1850 °C'de sinterlenen hacimce %5 $Al_2O_3+Y_2O_3$ katkısından ağırlıkça %57 Y_2O_3 içeren numunenin kırılma tokluğu $4,8 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ve sertliği 18 GPa olduğu belirtilmiştir [73].



Şekil 5.7 : Çeşitli sıcaklıklarda sinterlenmiş SiC- ağı. %10 ($Al_2O_3+Y_2O_3$) seramiklerinin Y_2O_3 miktarına bağılı olarak lineer çekilmesi [89].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Silisyum karbür seramiklerinin spark plazma sinterleme yöntemiyle katkı/katkısız olarak sinterlenerek üretiminde çeşitli basınç ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisi incelenmiş ve optimum üretim parametreleri seçilmiştir. Deneysel çalışmalarda SiC esaslı seramiklerin üretimi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü bünyesinde kurulan 20.000 A kapasiteli SPS cihazı (7.40 MK VII, SPS Syntex Inc.) ile gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada öncelikle, kovalent bağ yapısı nedeni ile yüksek yoğunluklara sinterlenmesi oldukça güç olan silisyum karbür seramiklerinin spark plazma sinterleme metoduyla monolitik olarak üretimi ve optimum üretim parametrelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Üretilen monolitik silisyum karbür seramiklerinin densifikasyon davranışları incelenmiş, rölatif yoğunluk değerleri ölçülmüş, faz ve mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri belirlenmiştir. 50 mm çaplı numunelerin üretiminde basınç, sıcaklık ve ısıtma hızı gibi parametrelerin sertlik, kırılma tokluğu, çekilme davranışı ve mikroyapı üzerine etkisi incelenmiştir.

SiC yapısına sinterlemeyi kolaylaştırıcı oksit esaslı veya oksit dışı bazı ilavelerin yapılması mümkündür. Genel olarak katkı malzemelerinin SiC esaslı seramiklerin yoğunlaşma davranışları üzerine etkileri aşağıda sıralanmıştır;

- Sıvı faz oluşturmak
- İkinci bir faz oluşturarak tane sınırları hareketini engelleyerek tane büyümesini engellemek
- Tane sınırlarını ayırmak
- Malzemenin katı çözeltisindeki difüzyon katsayısını etkilemek
- Tane sınır enerjisi ile serbest yüzey oranını değiştirmek [42].

İkinci grup deneylerde ise, sinterleme işlemlerinde çeşitli oksit (Al_2O_3 , Y_2O_3), karbür (B_4C) ya da borür (TiB_2) katkılarıyla üretim yapılmış ve optimum parametreler belirlenmiştir. Bu katkıların SiC seramiklerinin yoğunluk davranışları, mekanik

özellikleri, faz ve mikroyapıları üzerine etkileri incelenmiş, monolitik silisyum karbür seramikleriyle karşılaştırılmıştır. Aynı zamanda katkılı SiC seramiklerinin üretim parametreleri olan sıcaklık ve basınç değişiminin sertlik, kırılma tokluğu, çekilme davranışı ve mikroyapı üzerine etkisi incelenmiştir.

6.1 SiC Esaslı Seramiklerinin Üretimi

50 mm çaplı monolitik SiC ve çeşitli oksit (Al_2O_3, Y_2O_3), karbür (B_4C) ya da borür (TiB_2) gibi sinterleyici katkı malzemeleriyle oluşan SiC- Al_2O_3 , SiC- Y_2O_3 , SiC- B_4C ve SiC- TiB_2 seramiklerinin üretimi 20.000 A kapasiteli SPS 7.40 MK VII, SPS Syntex Inc. cihazı (Şekil 6.1) ile gerçekleştirilmiştir. SPS sisteminin özellikleri Çizelge 6.1’de verilmektedir.

Çizelge 6.1 : Deneyisel çalışmalarda kullanılan SPS sisteminin özellikleri

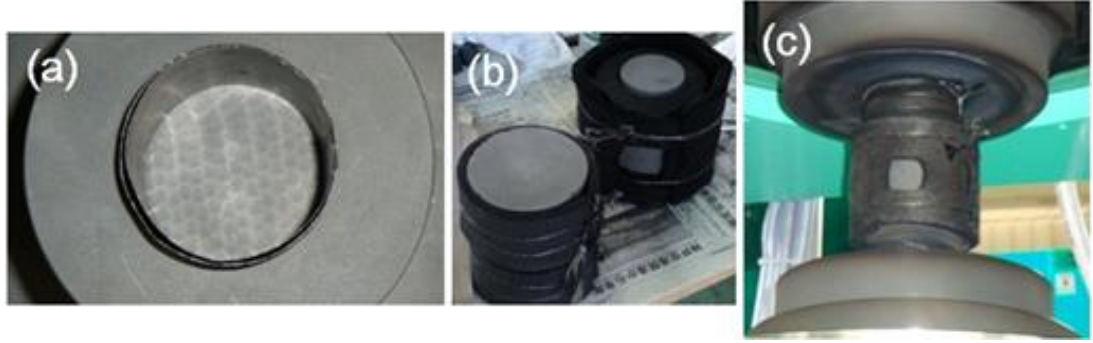
7.40 MK VII, SPS Syntex Inc	
Özellikler	
Sinterleme Basıncı	100-1000 kN (10.200-102.000 kgf)
Akım	400- 20000 A
Voltaaj	2-10 V
Vakum limiti	$4,5 \cdot 10^{-2}$ Torr



Şekil 6.1 : 50 mm çapındaki numunelerin üretildiği SPS sistemi.

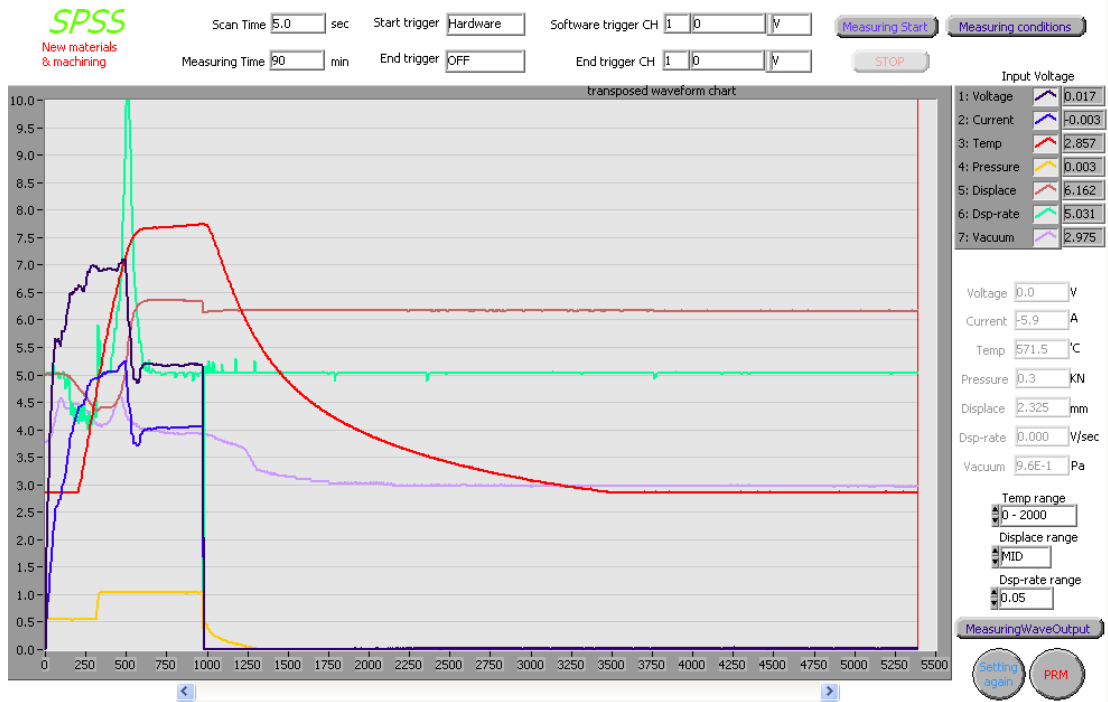
Numunelerin üretimi için boyutlara uygun 50 mm çapında grafit kalıplar ve punçlar kullanılmıştır. Numune hazırlama esnasında kalıp iç yüzü grafit kağıt ile kaplanmış,

alt punç kalıbın yan duvarları ile boşluk kalmamasına dikkat edilerek yerleştirilmiş ve üst punç üzerine grafit kağıt konulmuştur. Grafit kağıt üzerine daha önceden hazırlanmış sinterlenecek toz boşaltılıp, düzleştirildikten sonra çift kat grafit kağıt yerleştirilmiştir. Punçlar eşit uzunlukta ayarlanarak el presi ile 10 MPa basınç altında sıkıştırılmıştır. Isı kaybının en aza indirilmesi için hazırlanan kalıp sisteminin etrafı grafit battaniye ile sarılmıştır. Sinterleme işlemi vakum ortamında yapılmıştır. SiC seramiklerin üretimlerinin gerçekleştirildiği kalıplar Şekil 6.2’de verilmektedir.



Şekil 6.2 : (a) Kalıp içi, (b) hazırlanmış kalıp, (c) SPS sistemine yerleştirilmiş kalıp.

Sıcaklık ölçümleri SPS sisteminin dışından optik pirometre ile yapılmıştır. Sinterleme esnasında çekilme miktarı, çekilme hızı, sıcaklık, vakum değeri, akım, voltaj ve basınç gibi parametrelerin kontrol edildiği program kullanılmıştır. Şekil 6.3’teki program ile kontrol edilen değerler ve değişimleri gösterilmektedir.



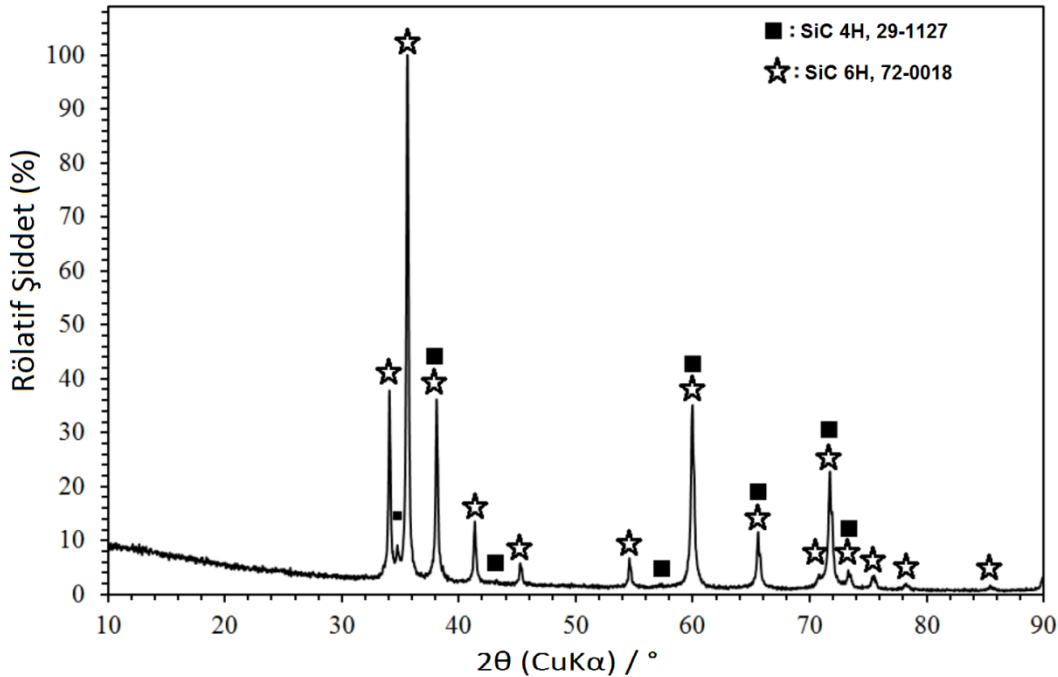
Şekil 6.3 : SPS cihazının kontrolü için kullanılan program

Sinterleme esnasında akım, manuel olarak arttırılmıştır ve monitörden çekilme eğrisi sürekli olarak kontrol edilmiştir. Üretimi yapılan tüm numuneler için bekleme süresi 5 dakika olarak belirlenmiştir. Numunelerin üretimi tamamlandıktan sonra çevresindeki grafit kağıtların uzaklaştırılması amacıyla sinterlenen tüm numuneler kumlama işlemine tabi tutularak kesme ve karakterizasyon işlemleri için hazır hale getirilmiştir.

6.1.1 Monolitik SiC seramiklerinin üretimi

Deneyisel çalışmalarda kullanılan alfa silisyum karbür tozu Alman H.C Starck firmasından temin edilmiştir. α -SiC (H.C.Starck-Grade UF-10-A, AB13455) tozunun üretici firmadan alınan kimyasal bileşim ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 6.2’de belirtilmiştir.

α -SiC tozunun karakterizasyonu için tane boyutu ölçümü, XRD analizi yapılmış ve SEM görüntüleri alınmıştır. XRD analizi, tane boyutu ölçümü ve SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 6.4, Şekil 6.5 ve 6.6’da verilmiştir.

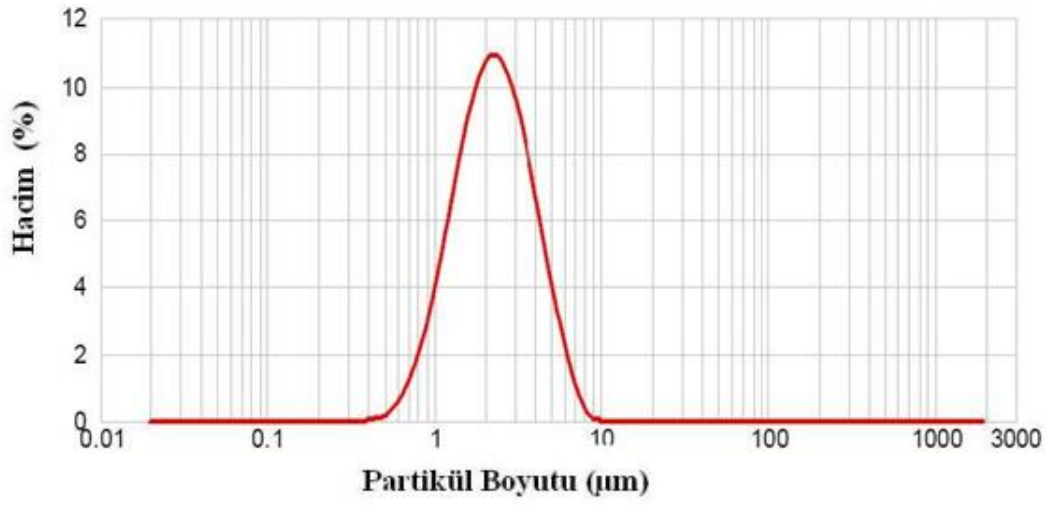


Şekil 6.4 : Deneylerde kullanılan α -SiC tozuna ait X-ışını analizi.

Yapılan X-ışınları difraksiyonu analizi sonucunda, Şekil 6.4’te görüldüğü üzere, 4H ve 6H politipleri tozun α kristal yapısında olduğunu göstermiştir. SiC dışında bir faza rastlanmamıştır.

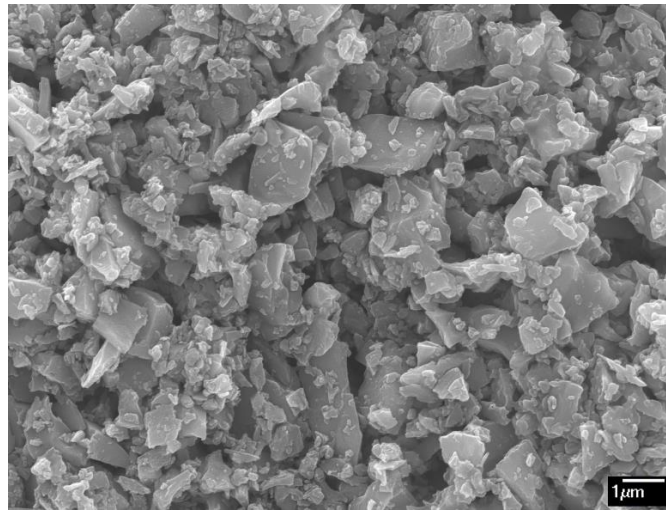
Çizelge 6.2 : α -SiC tozu için üretici firmanın belirttiği kimyasal bileşim ve bazı fiziksel özellikler.

C	%29,50-30,50
O	maks. %1,10
Al	maks. %0,03
Ca	maks. %0,01
Fe	maks. %0,05
Spesifik Yüzey Alanı	9-11 m ² /g
Ham Yoğunluğu	1,6-1,8 g/cm ³
Partikül Boyut Dağılımı	
D%90	1,8 μ m
D%50	0,7 μ m
D%10	0,25 μ m



Şekil 6.5 : Deneylerde kullanılan SiC tozuna ait partikül boyut dağılımı.

Yapılan partikül boyut dağılımı ölçümleri sonucunda ortalama partikül boyutları silisyum karbür tozları için 1,462 μ m olarak tespit edilmiştir.

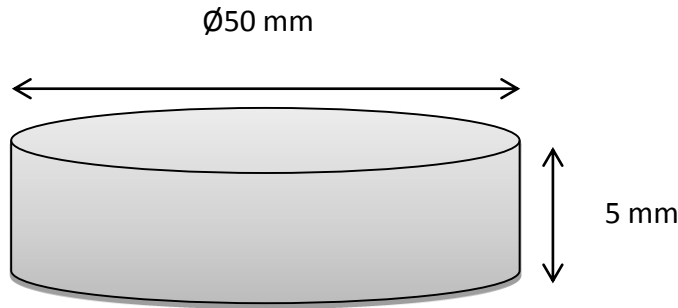


Şekil 6.6 : Deneylerde kullanılan α -SiC tozuna ait SEM görüntüsü (7500X).

Şekil 6.6’da verilen SEM görüntüsü ile tozun ortalama partikül boyutunun yapılan partikül boyutu ölçümü doğrultusunda (1,4µm) olduğu gözlemlenmiştir.

DeneySEL çalışmaların başlangıcında α-SiC tozları, homojenizasyonun sağlanması amacıyla 6 mm çapında %99 saflıktaki SiC bilyeler kullanılarak bilyalı değirmende polietilen kaplarda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi etanol yardımı ile 24 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Toz karışımların yapısında bulunan etanol, etüvde 100 °C’de 12 saat kurutma işlemine tabi tutularak uçurulmuştur. Kurutma işleminden sonra tozların granülasyonu için 150 µm’luk elekler kullanılmıştır.

Şekil 6.7’ de belirtilen 50 mm çaplı, 5 mm kalınlığındaki monolitik SiC numunelerin üretimi için gerekli olan toz miktarı aşağıda belirtilen Şekilde hesaplanmıştır.



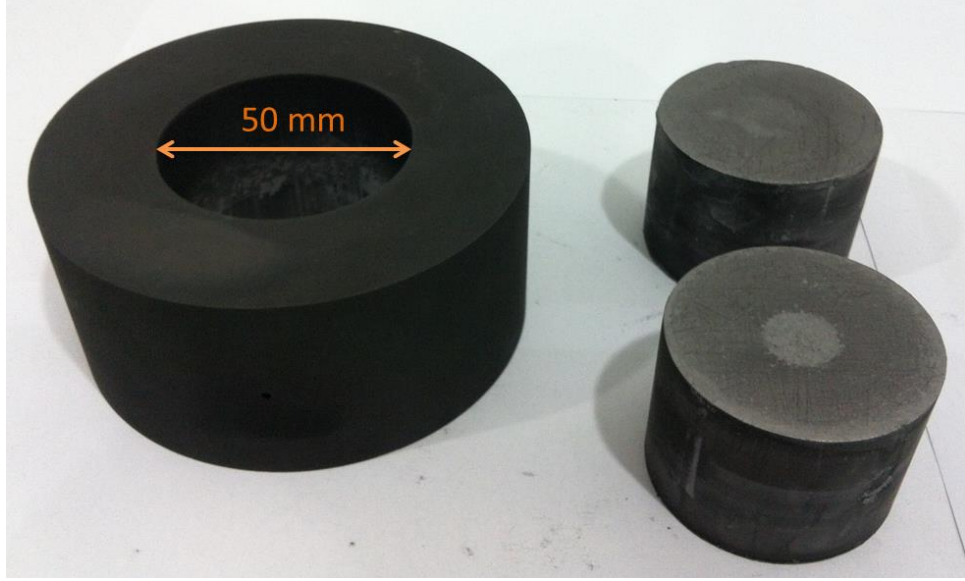
Şekil 6.7 : 50 mm çaplı, 5 mm kalınlığındaki numune.

$$\text{Hacim (V)} = \pi r^2 \times h = \pi \cdot 25^2 \times 5 = 9817,5 \text{ mm}^3 = 9,8 \text{ cm}^3$$

$$d = \frac{m}{V} \Rightarrow m = 9,8 \times 3,21 = \underline{\underline{31,5 \text{ g toz gereklidir}}}.$$

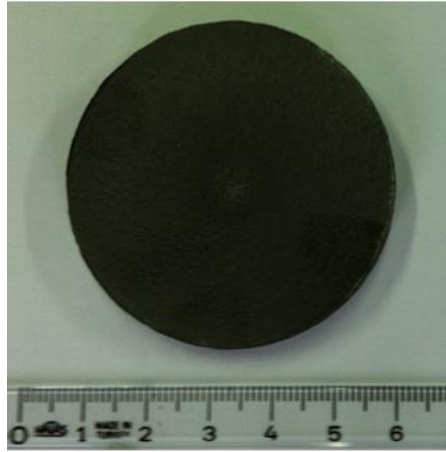
50 mm çaplı, 5 mm kalınlığındaki numunelerin üretiminde kullanılan grafit kalıplar Şekil 6.8’de verilmiştir.

Gerekli miktarda tartılan tozlar Şekil 6.8’deki grafit kalıplara dökülerek spark plazma sinterleme (SPS) işlemine tabi tutulmuştur. α-SiC tozları SPS metodu kullanılarak 1800-1950 °C aralığında 4 farklı sıcaklıkta, 40, 60 ve 80 MPa basınç altında, 100 °C/dk ısıtma hızı ve 5 dakika sinterleme süresi ile vakum atmosferinde katkısız olarak sinterlenmişlerdir. Üretimi gerçekleştirilen 50 mm çaplı, 5 mm kalınlığındaki numunenin görüntüsü ve monolitik SiC seramiklerine ait üretim akım şeması sırasıyla Şekil 6.9 ve Şekil 6.10’da gösterilmektedir.



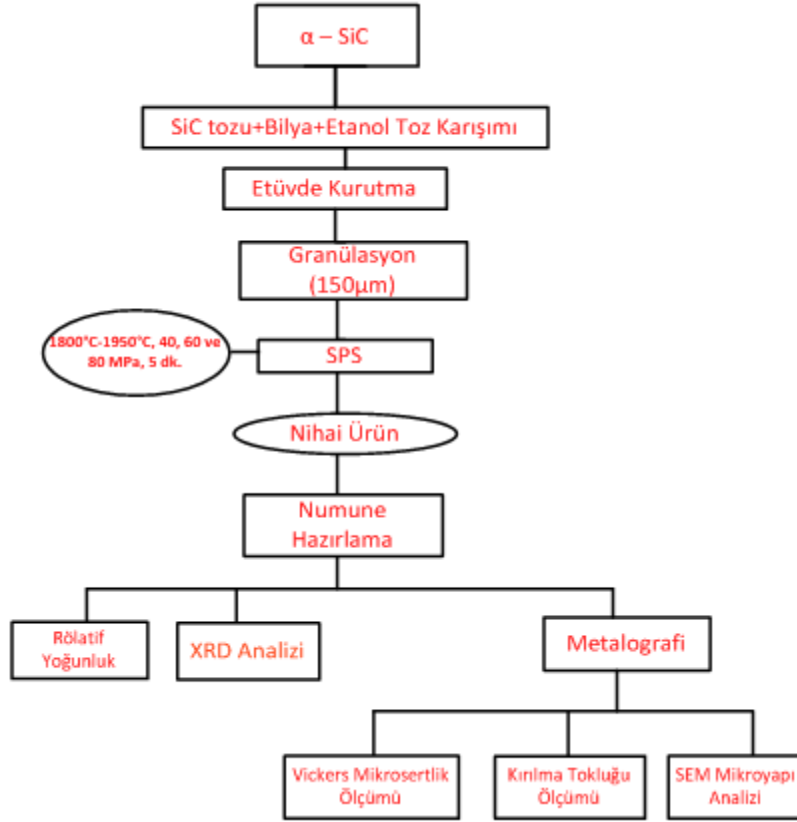
Şekil 6.8 : 50 mm çaplı numunelerin üretiminde kullanılan grafit kalıp ve punçlar.

Farklı SPS parametrelerinin etkisini incelemek amacıyla iki değişik uygulama daha yapılmıştır. Bunlar yüksek ısıtma hızı ve kademeli basınç uygulamalarıdır. 300 °C/dk yüksek ısıtma hızıyla 1900 °C sıcaklıkta 40 MPa basınçta 5 dakika süreyle sinterleme işlemi uygulanarak ısıtma hızının monolitik SiC seramiklerinin bazı mekanik özellikleri ve densifikasyon davranışları üzerine etkisi incelenmiştir.



Şekil 6.9 : 50 mm çaplı, 5 mm kalınlığındaki numunenin görüntüsü.

Sinterleme basıncının numunenin rölatif yoğunluğu üzerine etkisini incelemek için ise kademeli basınç uygulaması yapılmıştır. 1950 °C sıcaklıkta 5 dakika süreyle yapılan sinterleme işleminde ilk numuneye 1000 °C'den sonra, 2. numuneye ise 1950 °C'de 80 MPa basınç uygulanmıştır. İki numune arasındaki rölatif yoğunluk farkı incelenmiştir. Katkısız α -SiC tozları ile gerçekleştirilen deneylere ait spark plazma sinterleme parametreleri Çizelge 6.3'te belirtilmiştir.



Şekil 6.10 : Monolitik SiC seramiklerine ait deneysel çalışmalar akım şeması.

Çizelge 6.3 : Katkısız α-SiC seramiklerine ait deneylerin SPS parametreleri.

Numune	SPS Sıcaklığı (°C)	SPS Basıncı (MPa)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Bekleme Süresi (dk)
Katkısız α-SiC	1800	40, 60, 80	100	5
Katkısız α-SiC	1850	40, 60, 80	100	5
Katkısız α-SiC	1900	40, 60, 80	100	5
Katkısız α-SiC	1950	40, 60, 80	100	5
Katkısız α-SiC	1900	40	300	5
Katkısız α-SiC	1950	1000 °C'den sonra 80 MPa	100	5
Katkısız α-SiC	1950	1950 °C'de 80 MPa	100	5

6.1.2 SiC-B₄C Seramiklerinin Üretimi

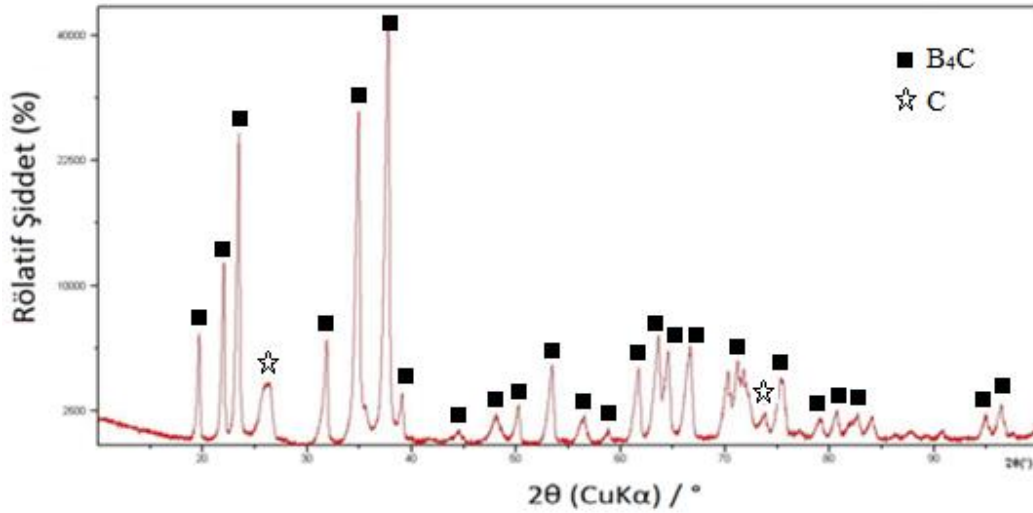
SiC-B₄C seramiklerinin üretiminde sinterleyici katkı malzemesi olarak hacimce %5 ilave edilen B₄C Alman H.C Starck firmasından temin edilmiştir. B₄C (H.C.Starck-

Grade HS) tozunun üretici firmadan alınan kimyasal bileşim ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 6.4'te belirtilmiştir.

Çizelge 6.4 : B₄C tozu için üretici firmanın belirttiği kimyasal bileşim ve bazı fiziksel özellikler.

B:C Oranı	3,8-3,9
C	min. %21,8
N	maks. %0,7
O	maks. %1,7
Fe	maks. %0,05
Si	maks. %0,15
Al	maks. %0,05
Diğer	maks. %0,5
Spesifik Yüzey Alanı	15-20 m ² /g
Ham Yoğunluğu	1,6-1,8 g/cm ³
Partikül Boyut Dağılımı	
D%90	2-4 µm
D%50	0,6-1,2 µm
D%10	0,1-0,3 µm

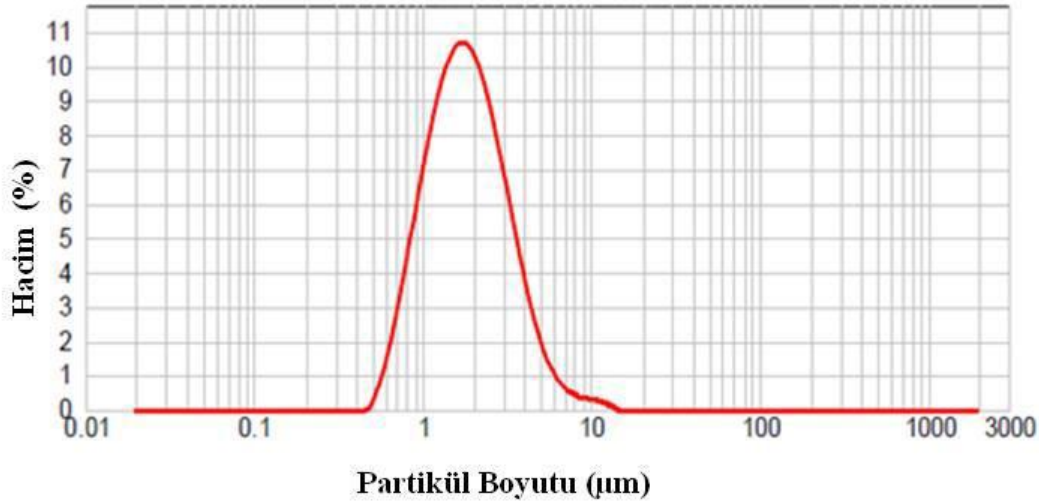
B₄C tozunun karakterizasyonu için tane boyutu ölçümü ve XRD analizi yapılmıştır. Yapılan X-ışınları difraksiyonu analizi sonucunda HS kalite tozda, Şekil 6.11'de görüldüğü üzere, B₄C ve C fazlarına rastlanmıştır. XRD analizi ve tane boyutu ölçümü sırasıyla Şekil 6.11 ve Şekil 6.12'de verilmiştir.



Şekil 6.11 : Katkı malzemesi olarak kullanılan B₄C tozuna ait X-ışınları analizi.

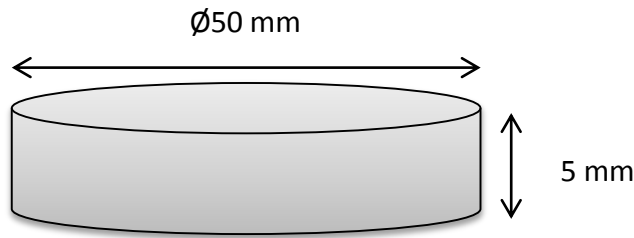
Partikül boyutu ölçümleri HS kalite toz için 1,78 µm olarak tespit edilmiştir. Bu değerler firmanın vermiş olduğu veriler ile karşılaştırıldığında 0,58 µm fazla olduğu gözlemlenmiştir.

α -SiC tozu ile hacimce %5 ilave edilen B_4C tozunun efektif ve homojen bir şekilde karıştırılması için %99 saflıkta 6 mm çapında SiC bilyeler kullanılmıştır. Karıştırma işlemi etanol yardımı ile 24 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Toz karışımların yapısında bulunan etanol, etüvde 100 °C’de 12 saat kurutma işlemine tabi tutularak uçurulmuştur. Kurutma işleminden sonra tozların granülasyonu için 150 μm ’luk elekler kullanılmıştır.



Şekil 6.12 : Deneylerde kullanılan B_4C tozuna ait partikül boyut dağılımı.

Şekil 6.13’ de belirtilen 50 mm çaplı, 5 mm kalınlığındaki SiC- %5 B_4C numunelerin üretimi için gerekli olan toz miktarı aşağıda belirtilen Şekilde hesaplanmıştır.



Şekil 6.13 : 50 mm çaplı, 5 mm kalınlığındaki SiC- %5 B_4C numunesi.

$$\text{Hacim (V)} = \pi r^2 \times h = \pi \cdot 25^2 \times 5 = 9817,5 \text{ mm}^3 = 9,8 \text{ cm}^3$$

$$9,8 \times 0,5 = 0,49 \text{ cm}^3 (\text{B}_4\text{C}'\text{ün hacmi})$$

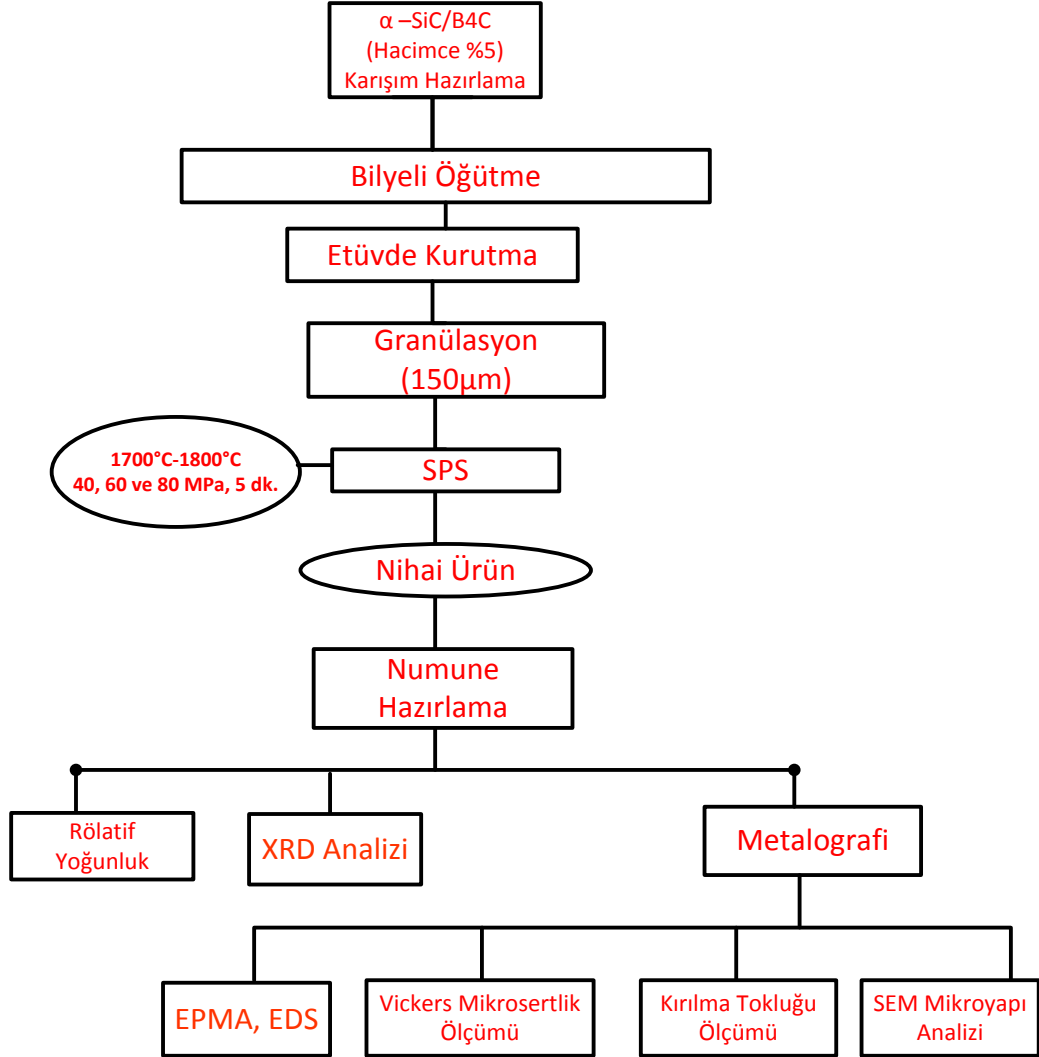
$$9,8 \times 0,95 = 9,31 \text{ cm}^3 (\text{SiC}'\text{ün hacmi})$$

$$d = \frac{m}{V} \Rightarrow m = 9,31 \times 3,21 = \underline{\underline{29,9 \text{ g SiC tozu gereklidir.}}}$$

$$m = 0,49 \times 2,52 = \underline{\underline{1,24 \text{ g B}_4\text{C tozu gereklidir.}}}$$

1 deney için toplam 31,12 g toz gerekmektedir.

Gerekli miktarda tartılan SiC-B₄C bileşimleri spark plazma sinterleme metodu kullanılarak 1700, 1750 ve 1800 °C sıcaklıkta, 40, 60 ve 80 MPa basınç altında, 100 °C/dk ısıtma hızı ve 5 dakika sinterleme süresi ile vakum atmosferinde sinterlenmişlerdir. Üretimi gerçekleştirilen 50 mm çaplı, 5 mm kalınlığındaki SiC-%5 B₄C seramiklerine ait üretim akım şeması Şekil 6.14’te verilmiştir.



Şekil 6.14 : SiC-%5 B₄C seramiklerine ait deneysel çalışmalar akım şeması.

SiC-%5 B₄C seramiklerine ait deneylerin spark plazma sinterleme parametreleri Çizelge 6.5’te belirtilmiştir.

Çizelge 6.5 : SiC-%5 B₄C seramiklerine ait deneylerin SPS parametreleri.

Numune	SPS Sıcaklığı (°C)	SPS Basıncı (MPa)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Bekleme Süresi (dk)
SiC-%5B ₄ C	1700	40, 60, 80	100	5
SiC- %5 B ₄ C	1750	40, 60, 80	100	5
SiC- %5 B ₄ C	1800	40, 60, 80	100	5

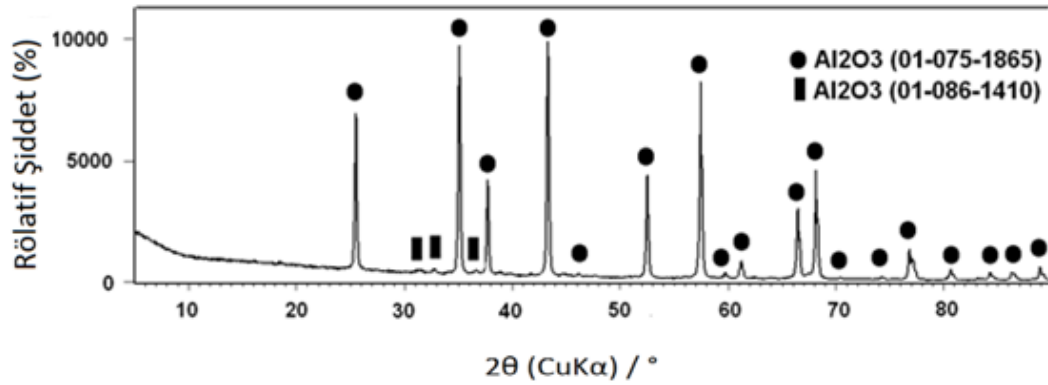
6.1.3 SiC-Al₂O₃ seramiklerinin üretimi

SiC-Al₂O₃ seramiklerinin üretiminde sinterleyici katkı malzemesi olarak hacimce %5 ilave edilen Al₂O₃ Inframmat Advanced Materials firmasından temin edilmiştir. α -Al₂O₃ tozunun üretici firmadan alınan bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 6.6'te belirtilmiştir.

Çizelge 6.6 : α -Al₂O₃ tozları için üretici firmanın belirttiği bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Inframmat Advanced Materials	Özellikler
Saflık (%)	>99.99%
Partikül boyutu (nm)	~100 nm
Yüzey Alanı (m ² /g)	13-15
Yoğunluk (sinterlenmiş) (g/cm ³)	3,97

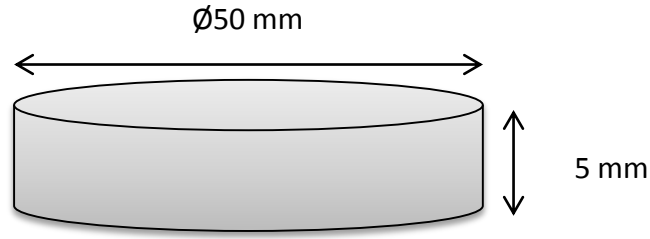
Inframmat Advanced Materials firmasından temin edilen tozun Şekil 6.15'teki XRD analizi incelendiğinde, yapıda iki farklı kristal yapısında (rombohedral ve monoklinik) alüminaya rastlanmıştır. Monoklinik kristallerde latis parametrelerinin değerleri birbirinden farklı iken, rombohedral kristallerde eşit latis parametreleri söz konusudur.



Şekil 6.15 : Katkı malzemesi olarak kullanılan Al₂O₃ tozuna ait X-ışınları analizi.

α -SiC tozu ile hacimce %5 ilave edilen Al₂O₃ tozunun efektif ve homojen bir şekilde karıştırılması için %99 saflıkta 6 mm çapında SiC bilyeler kullanılmıştır. Karıştırma işlemi etanol yardımı ile 24 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Toz karışımların yapısında bulunan etanol, etüvde 100 °C'de 12 saat kurutma işlemine tabi tutularak uçurulmuştur. Kurutma işleminden sonra tozların granülasyonu için 150 μ m'lik elekler kullanılmıştır.

Şekil 6.16’da belirtilen 50 mm çaplı, 5 mm kalınlığındaki SiC-%5 Al₂O₃ numunelerin üretimi için gerekli olan toz miktarı aşağıda belirtilen şekilde hesaplanmıştır.



Şekil 6.16 : 50 mm çaplı, 5 mm kalınlığındaki SiC-%5 Al₂O₃ numunesi.

$$\text{Hacim (V)} = \pi r^2 \times h = \pi \cdot 25^2 \times 5 = 9817,5 \text{ mm}^3 = 9,8 \text{ cm}^3$$

$$9,8 \times 0,05 = 0,49 \text{ cm}^3 \text{ (Al}_2\text{O}_3\text{'nın hacmi)}$$

$$9,8 \times 0,95 = 9,31 \text{ cm}^3 \text{ (SiC'ün hacmi)}$$

$$d = \frac{m}{v} \Rightarrow m = 9,31 \times 3,21 = \underline{\underline{29,9 \text{ g SiC tozu gereklidir.}}}$$

$$m = 0,49 \times 3,97 = \underline{\underline{1,9 \text{ g Al}_2\text{O}_3 \text{ tozu gereklidir.}}}$$

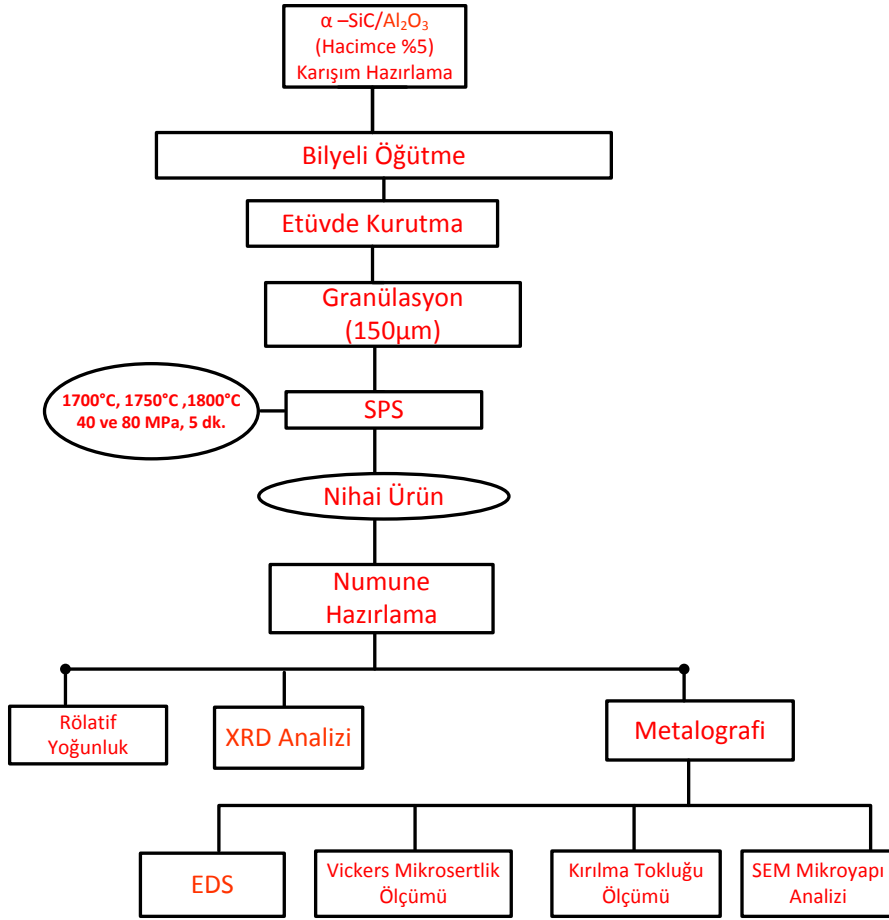
1 deney için toplam 31,8 g toz gerekmektedir.

Gerekli miktarda tartılan SiC-Al₂O₃ bileşimleri spark plazma sinterleme metodu kullanılarak 1700, 1750 ve 1800 °C sıcaklıkta, 40 ve 80 MPa basınç altında, 100 °C/dk ısıtma hızı ve 5 dakika sinterleme süresi ile vakum atmosferinde sinterlenmişlerdir. Üretimi gerçekleştirilen 50 mm çaplı, 5 mm kalınlığındaki SiC-%5 Al₂O₃ seramiklerine ait üretim akım şeması Şekil 6.17’de verilmiştir.

Çizelge 6.7 : SiC-%5 Al₂O₃ seramiklerine ait deneylerin SPS parametreleri.

Numune	SPS Sıcaklığı (°C)	SPS Basıncı (MPa)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Bekleme Süresi (dk)
SiC- %5 Al ₂ O ₃	1700	40, 80	100	5
SiC- %5 Al ₂ O ₃	1750	40, 80	100	5
SiC- %5 Al ₂ O ₃	1800	40, 80	100	5
SiC- %5 Al ₂ O ₃	1900	40	100	5

Uygulanan SPS sıcaklığının numunenin rölatif yoğunlu ve bazı mekanik özellikleri üzerine etkisini incelemek için daha yüksek sıcaklıklara çıkılarak 1900 °C’de 40 MPa basınç altında 5 dakika süreyle sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. SiC-%5 Al₂O₃ seramiklerine ait deneylerin spark plazma sinterleme parametreleri Çizelge 6.7’de verilmektedir.



Şekil 6.17 : SiC-%5 Al₂O₃ seramiklerine ait deneysel çalışmalar akım şeması.

6.1.4 SiC-Y₂O₃ Seramiklerinin Üretimi

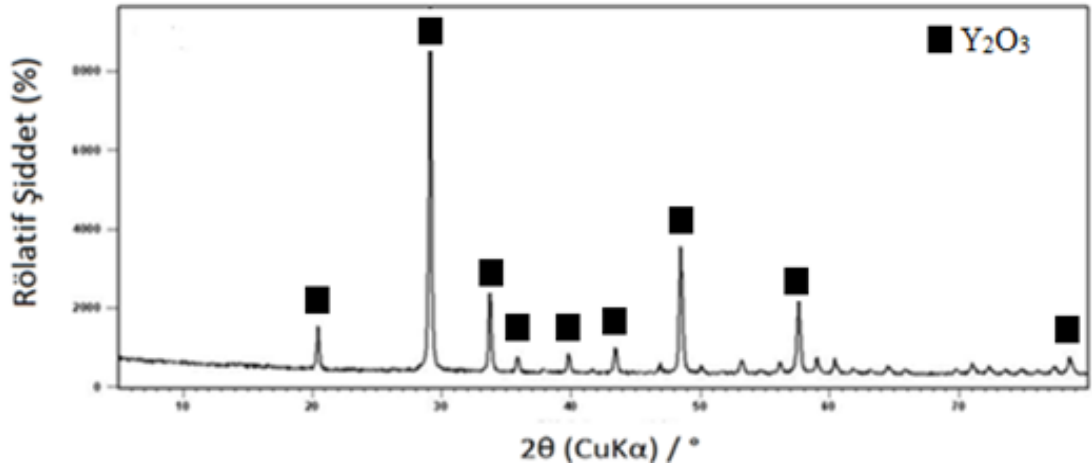
SiC-Y₂O₃ seramiklerinin üretiminde sinterleyici katkı malzemesi olarak hacimce %5 ilave edilen Y₂O₃ Alman H.C Starck firmasından temin edilmiştir. Y₂O₃ (H.C.Starck-Grade C) tozunun üretici firmadan alınan verileri Çizelge 6.8’de belirtilmiştir.

Çizelge 6.8 : Y₂O₃ tozları için üretici firmadan alınan veriler.

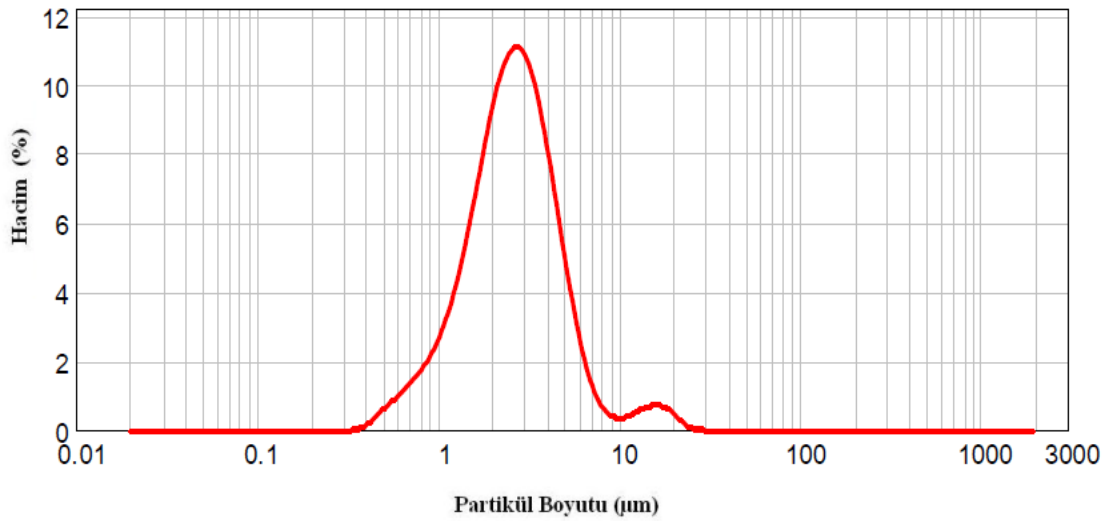
Tutuşma Kaybı	% 1
Toplam Nadir Toprak Elementleri (TNTE)	99 (ağ%)
Y ₂ O ₃ / TNTE	99,95 (ağ%)
Al	0,005 (ağ%)
Ca	0,003 (ağ%)
Fe	0,005 (ağ%)
Özgül Yüzey Alanı	10-16 m ² /g
Ortalama Partikül Boyutu	Maks. 0,9 µm

Y₂O₃ tozunun karakterizasyonu için tane boyutu ölçümü ve XRD analizi yapılmıştır. XRD analizi ve tane boyutu ölçümü sırasıyla Şekil 6.18 ve 6.19’da verilmiştir.

H.C Starck firmasından temin edilen tozun Şekil 6.18'deki XRD analizi incelendiğinde, Y_2O_3 dışında bir faza rastlanmamıştır.



Şekil 6.18 : Katkı malzemesi olarak kullanılan Y_2O_3 tozuna ait X-ışınları analizi.

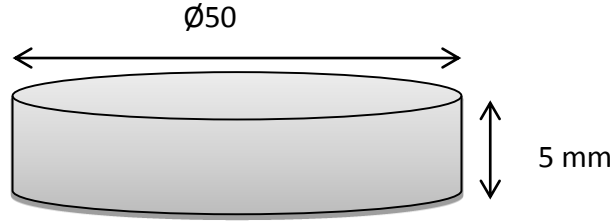


Şekil 6.19 : Deneylerde kullanılan Y_2O_3 tozuna ait partikül boyut dağılımı.

Partikül boyutu ölçümleri 1,56 μm olarak tespit edilmiştir. Bu değerler firmanın vermiş olduğu veriler ile karşılaştırıldığında 0,76 μm fazla olduğu gözlemlenmiştir.

α -SiC tozu ile hacimce %5 ilave edilen Y_2O_3 tozunun efektif ve homojen bir şekilde karıştırılması için %99 saflıkta 6 mm çapında SiC bilyeler kullanılmıştır. Karıştırma işlemi etanol yardımı ile 24 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Toz karışımların yapısında bulunan etanol, etüvde 100 °C'de 12 saat kurutma işlemine tabi tutularak uçurulmuştur. Kurutma işleminden sonra tozların granülasyonu için 150 μm 'luk elekler kullanılmıştır.

Şekil 6.20’ de belirtilen 50 mm çaplı, 5 mm kalınlığındaki SiC-%5 Y₂O₃ numunelerin üretimi için gerekli olan toz miktarı aşağıda belirtilen Şekilde hesaplanmıştır.



Şekil 6.20 : 50 mm çaplı, 5 mm kalınlığındaki SiC-%5 Y₂O₃ numunesi.

$$\text{Hacim (V)} = \pi r^2 \times h = \pi \cdot 25^2 \times 5 = 9817,5 \text{ mm}^3 = 9,8 \text{ cm}^3$$

$$9,8 \times 0,5 = 0,49 \text{ cm}^3 \text{ (Y}_2\text{O}_3\text{'ün hacmi)}$$

$$9,8 \times 0,95 = 9,31 \text{ cm}^3 \text{ (SiC'in hacmi)}$$

$$d = \frac{m}{V} \Rightarrow m = 9,31 \times 3,21 = \underline{\underline{29,9 \text{ g SiC tozu gereklidir.}}}$$

$$m = 0,49 \times 5,01 = \underline{\underline{2,5 \text{ g Al}_2\text{O}_3 \text{ tozu gereklidir.}}}$$

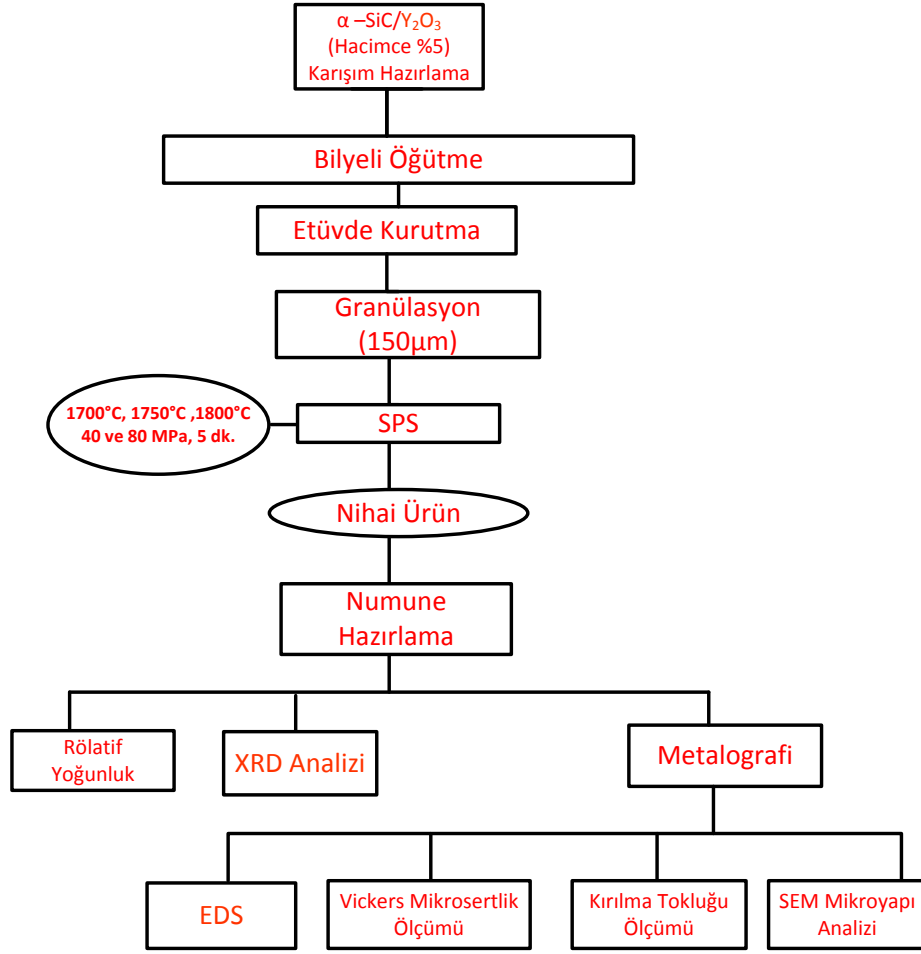
1 deney için toplam 32, 35 g toz gerekmektedir.

Gerekli miktarda tartılan SiC-Y₂O₃ bileşimleri spark plazma sinterleme metodu kullanılarak 1700, 1750 ve 1800 °C sıcaklıkta, 40 ve 80 MPa basınç altında, 100 °C/dk ısıtma hızı ve 5 dakika sinterleme süresi ile vakum atmosferinde sinterlenmişlerdir. Üretimi gerçekleştirilen 50 mm çaplı, 5 mm kalınlığındaki SiC-%5 Y₂O₃ seramiklerine ait üretim akım şeması Şekil 6.21’de verilmiştir.

Çizelge 6.9 : SiC-%5 Y₂O₃ seramiklerine ait deneylerin SPS parametreleri.

Numune	SPS Sıcaklığı (°C)	SPS Basıncı (MPa)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Bekleme Süresi (dk)
SiC- %5 Y ₂ O ₃	1700	40, 80	100	5
SiC- %5 Y ₂ O ₃	1750	40, 80	100	5
SiC- %5 Y ₂ O ₃	1800	40, 80	100	5
SiC- %5 Y ₂ O ₃	1900	40	100	5

Uygulanan SPS sıcaklığının numunenin rölatif yoğunlu ve bazı mekanik özellikleri üzerine etkisini incelemek için daha yüksek sıcaklıklara çıkılarak 1900 °C’de 40 MPa basınç altında 5 dakika süreyle sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. SiC-%5 Y₂O₃ seramiklerine ait deneylerin spark plazma sinterleme parametreleri Çizelge 6.9’da verilmektedir.



Şekil 6.21 : SiC-%5 Y₂O₃ seramiklerine ait deneysel çalışmalar akım şeması.

6.1.5 SiC-TiB₂ seramiklerinin üretimi

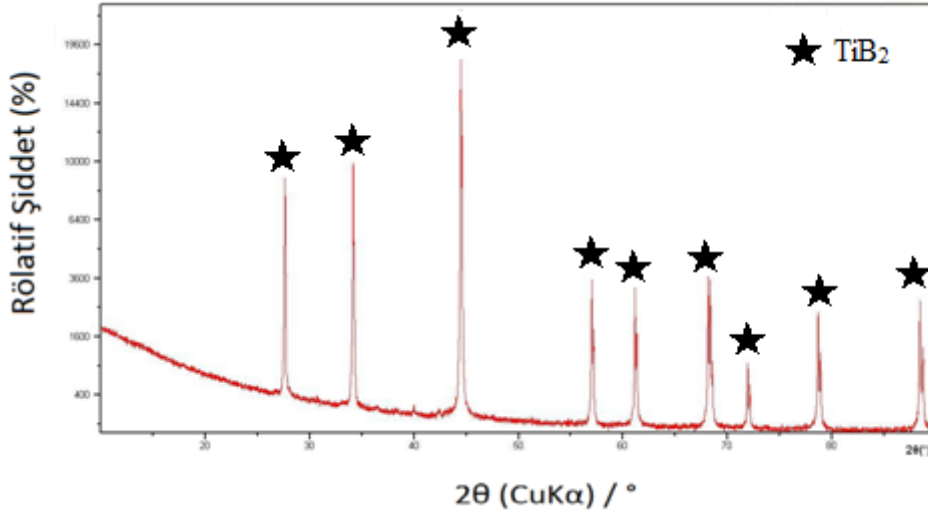
SiC-TiB₂ seramiklerinin üretiminde sinterleyici katkı malzemesi olarak hacimce %5 ilave edilen TiB₂ Alman H.C Starck firmasından temin edilmiştir. TiB₂ (H.C.Starck-Grade D, 28500090) tozunun üretici firmadan alınan kimyasal bileşim ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 6.10’da belirtilmiştir.

Çizelge 6.10 : TiB₂ tozları için üretici firmadan alınan kimyasal bileşim ve bazı fiziksel özellikler.

B	min. %30,0
C	maks. %0,5
O	maks. %1,1
N	maks. %0,6
Fe	maks. %0,1
Kristal Yapısı	Hegzagonal
Partikül Tane Boyut Dağılımı	
D%90	0,7-2,0 µm
D%50	3,5-6,0 µm
D%10	6,5-10,0 µm

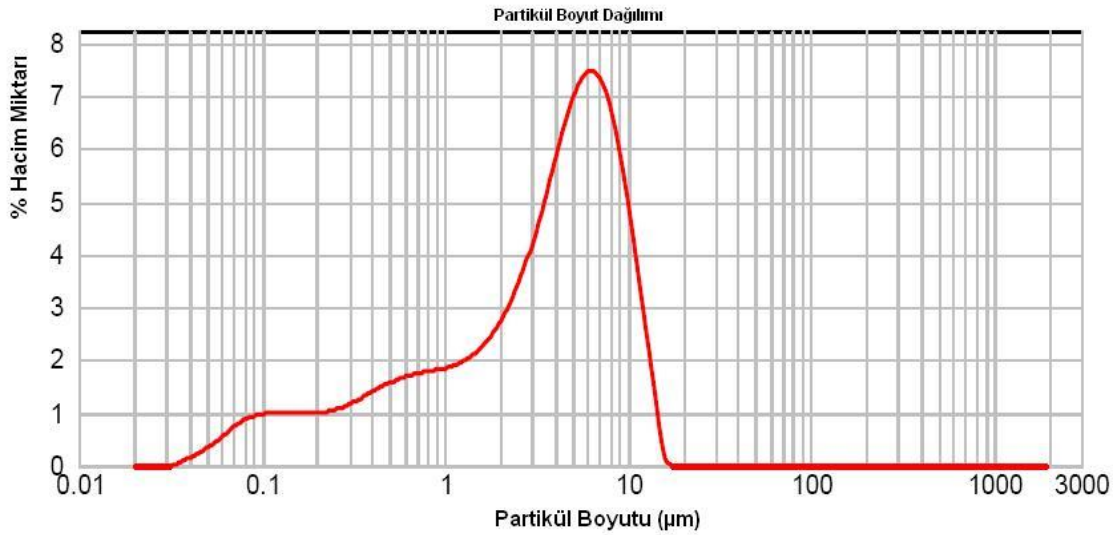
TiB₂ tozunun karakterizasyonu için tane boyutu ölçümü ve XRD analizi yapılmıştır. XRD analizi ve tane boyutu ölçümü sırasıyla Şekil 6.22 ve 6.23'te verilmiştir.

H.C Starck firmasından temin edilen tozun Şekil 6.22'deki XRD analizi incelendiğinde, TiB₂ dışında bir faza rastlanmamıştır.



Şekil 6.22 : Katkı malzemesi olarak kullanılan TiB₂ tozuna ait X-ışınları analizi.

Yapılan paritkül boyut dağılımı ölçümleri sonucunda ortalama partikül boyutları titanyum diborür tozları için 3,85 µm olarak bulunmuştur.

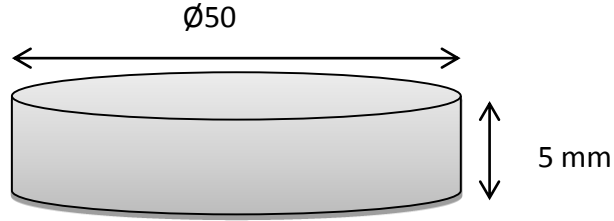


Şekil 6.23 : Deneylerde kullanılan TiB₂ tozuna ait partikül boyut dağılımı.

α-SiC tozu ile hacimce %5 ilave edilen TiB₂ tozunun efektif ve homojen bir şekilde karıştırılması için %99 saflıkta 6 mm çapında SiC bilyeler kullanılmıştır. Karıştırma işlemi etanol yardımı ile 24 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Toz karışımların yapısında bulunan etanol, etüvde 100 °C'de 12 saat kurutma işlemine tabi tutularak

uçurulmuştur. Kurutma işleminden sonra tozların granülasyonu için 150 µm’luk elekler kullanılmıştır.

Şekil 6.24’ te belirtilen 50 mm çaplı, 5 mm kalınlığındaki SiC-%5 TiB₂ numunelerin üretimi için gerekli olan toz miktarı aşağıda belirtilen Şekilde hesaplanmıştır.



Şekil 6.24 : 50 mm çaplı, 5 mm kalınlığındaki SiC-%5 TiB₂ numunesi.

$$\text{Hacim (V)} = \pi r^2 \times h = \pi \cdot 25^2 \times 5 = 9817,5 \text{ mm}^3 = 9,8 \text{ cm}^3$$

$$9,8 \times 0,5 = 0,49 \text{ cm}^3 \text{ (TiB}_2\text{'nin hacmi)}$$

$$9,8 \times 0,95 = 9,31 \text{ cm}^3 \text{ (SiC'in hacmi)}$$

$$d = \frac{m}{V} \Rightarrow m = 9,31 \times 3,21 = \underline{\underline{29,9 \text{ g SiC tozu gereklidir.}}}$$

$$m = 0,49 \times 4,52 = \underline{\underline{2,22 \text{ g TiB}_2 \text{ tozu gereklidir.}}}$$

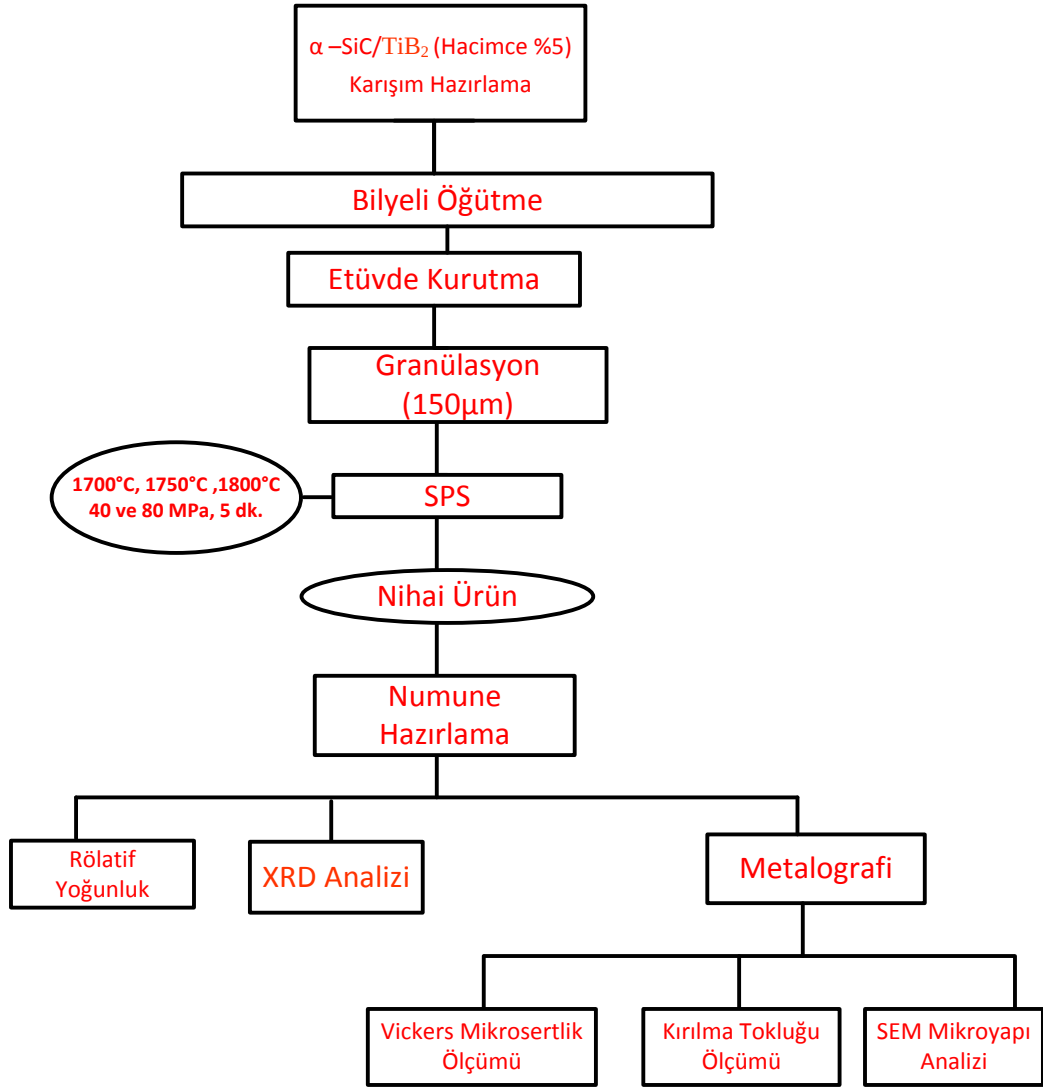
1 deney için toplam 32, 11 g toz gerekmektedir.

Gerekli miktarda tartılan SiC-TiB₂ bileşimleri spark plazma sinterleme metodu kullanılarak 1700, 1750 ve 1800 °C sıcaklıkta, 40 ve 80 MPa basınç altında, 100 °C/dk ısıtma hızı ve 5 dakika sinterleme süresi ile vakum atmosferinde sinterlenmişlerdir. Üretimi gerçekleştirilen 50 mm çaplı, 5 mm kalınlığındaki SiC-%5 TiB₂ seramiklerine ait üretim akım şeması Şekil 6.25’de verilmiştir.

Çizelge 6.11 : SiC-%5 TiB₂ seramiklerine ait deneylerin SPS parametreleri.

Numune	SPS Sıcaklığı (°C)	SPS Basıncı (MPa)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Bekleme Süresi (dk)
SiC- %5 TiB ₂	1700	40, 80	100	5
SiC- %5 TiB ₂	1750	40, 80	100	5
SiC- %5 TiB ₂	1800	40, 80	100	5

SiC-%5 TiB₂ seramiklerine ait deneylerin spark plazma sinterleme parametreleri Çizelge 6.11’de verilmektedir.



Şekil 6.25 : SiC-%5 TiB₂ seramiklerine ait deneysel çalışmalar akım şeması.

6.2 Karakterizasyon Çalışmaları

6.2.1 Toz malzeme karakterizasyonu

Deneylerde kullanılan tozların XRD analizi, partikül boyutu ölçümü ve matris malzemesi olan SiC'in taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapı analizi yapılmıştır.

6.2.2 Spark plazma sinterlenmiş SiC esaslı seramiklerin karakterizasyonu

Monolitik SiC, SiC-%5 B₄C, SiC-%5 Al₂O₃, SiC-%5 Y₂O₃, ve SiC-%5 TiB₂ seramiklerinin densifikasyon davranışları incelenmiş, rölatif yoğunluk, faz analizi, Vickers mikrosertlik, kırılma tokluğu testleri ve mikroyapı analizleri ile karakterize edilmişlerdir.

6.2.2.1 Yoğunluk değerlerinin belirlenmesi

Spark plazma sinterleme sonrası yoğunluk ölçümleri Archimed metodu kullanılarak yapılmıştır. Buna göre numunenin kuru ağırlığı ve sudaki ağırlığı tartılmış; Eşitlik 6.1 kullanılarak yoğunluk hesaplanmıştır.

$$\rho = \rho_o \times \left(\frac{A_k}{A_k - A_s} \right) \quad (6.1)$$

Burada ρ_o suyun yoğunluğudur ve eşitlik 6.3'e göre sıcaklığa bağlı olarak hesaplanmaktadır (T değeri °C cinsindendir.). A_k kuru ağırlığı, A_s ise sudaki ağırlığı ifade etmektedir.

$$\rho_o = 1,0017 - 0,0002315T \quad (6.2)$$

Ölçülen yoğunluk değeri, karışımlar kuralı ile hesaplanan katkı malzemeli numunelerin teorik yoğunluk değerine oranlanmış ve rölatif yoğunluk değeri eşitlik 6.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\rho_{rölatif} = \frac{\rho_{ölçülen}}{\rho_{teorik}} \times 100 \quad (6.3)$$

6.2.2.2 XRD Analizleri

SiC esaslı numunelerin faz analizleri, X-ışını difraktometresi ile (Rigaku Geirgerflex ve Rigaku Miniflex) 2 θ : 20-90° arasında, 2°/dk tarama hızında Cu-K α radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

6.2.2.3 Vickers sertlik ölçümleri

Spark plazma sinterleme sonrası numuneler tamamen soğuduktan sonra mekanik deneyler için kesme işlemine tabi tutulmuştur. Kesme işlemleri elmas disk ile Presi marka kesicide gerçekleştirilmiştir. Daha sonra sertlik ve kırılma tokluğu ölçümleri için numuneler metalografik olarak hazırlanmıştır. Numuneler sıcak bakalite alma işleminden sonra kaba ve ince zımparalanmış, 1 μ m tane boyutlu elmas pasta ile parlatılmıştır.

Sertlik ölçme işlemleri Struers Duramin A-300 model sertlik ölçüm cihazında 49 N yük uygulanarak yapılmıştır.

Dört kenarı düzgün, karşılıklı yüzeyler arasındaki tepe açısı 136^0 olan elmas piramidin, sertliği numunenin yüzeyine batırılması ve oluşan izin köşegenlerinin ölçülmesi ile 'Vickers sertlik değeri' Eşitlik 6.4'e göre hesaplanır.

$$HV = \frac{0.18.F}{d^2} \quad (6.4)$$

HV= Vickers sertlik değeri

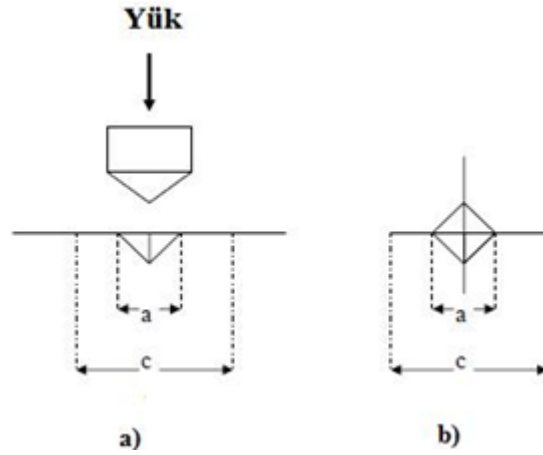
F= Uygulanan yük (N)

d= Oluşan izin köşegeni

Şekil 6.26'da Vickers mikrosertlik testinin kesit ve üstten görüntüsü verilmiştir [59]. Her bir numune için 10 ölçüm alınmış ve ortalama değerleri ile standart sapmaları hesaplanmıştır.

6.2.2.4 Kırılma tokluğu ölçümleri

Kırılma tokluğu (K_{IC}) indentasyon yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Her numuneye 49 N yük uygulanarak indentasyon ölçümleri alınmış ve K_{IC} Eşitlik 6.5 ile verilen Anstis yaklaşımı ile hesaplanmıştır [90]. Her numuneden alınan 10 ölçümün ortalamaları ve standart sapmaları hesaplanmıştır.



Şekil 6.26 : Vickers mikrosertlik testinin (a) kesit ve (b) üstten görüntüsü [59].

$$K_{IC} = 0.016 (E/H)^{1/2} \times (P/C^{3/2}) \quad (6.5)$$

E= Elastisite Modülü

H= Vickers Sertliği (kg/mm^2)

P= Yük (kg)

C= Ortalama atlak Uzunluğu (mm)

k= Geometri Sabiti ($0,016 \pm 0.04$)

6.2.2.5 Mikroyapı karakterizasyonu

Spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi ile vakum ortamında sinterlenmiş numunelerin kırık ve parlak yüzeylerinden JEOL JSM 7000F marka alan emisyonlu tarama elektron mikroskopunda (SEM) ikincil elektron mikroskobu (SEI) bileşim görüntüleri veya geri saçılmış elektron görüntüleri (BSE) ile mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca EPMA (Elektron Prob Mikroanaliz) kullanılarak SiC esaslı seramiklerin kırık yüzey mikroyapı analizleri yapılmıştır.

7. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

Bu bölümde SPS sıcaklığı ve basıncının, kademeli basınç uygulamalarının, farklı ısıtma hızının ve hacimce %5 ilave edilen bazı oksit (Y_2O_3 , Al_2O_3), karbür (B_4C) ve borür (TiB_2) katkılarının, SiC esaslı seramiklerin yoğunlukları, bazı mekanik özellikleri, mikroyapıları ve çekilme davranışları üzerine olan etkileri incelenmiştir. Bulunan sonuçlar irdelenerek literatürle kıyaslanmış ve neden sonuç ilişkileri kurulmuştur.

7.1 Monolitik SiC Seramikleri

7.1.1 Yoğunluk değerlerinin belirlenmesi

Spark plazma sinterleme yöntemiyle 1800-1950 °C arasında 4 farklı sıcaklıkta 40, 60 ve 80 MPa basınç altında 5 dk. süreyle vakum atmosferinde katkısız olarak yapılan sinterleme işlemi sonucunda SPS sıcaklık ve basıncının monolitik silisyum karbür seramiklerine ait yoğunluk değerleri üzerine etkisi Çizelge 7.1’de verilmektedir.

Çizelge 7.1 : Farklı sıcaklık ve basınçlarda sinterlenmiş numunelerin rölatif yoğunluk değişimi.

SPS Sıcaklığı (°C)	SPS Basıncı (MPa)	Bekleme süresi (dk.)	Rölatif Yoğunluk (%)
1800	40	5	87
	60	5	92,5
	80	5	95,5
1850	40	5	89
	60	5	96,4
	80	5	99,4
1900	40	5	95,3
	60	5	98,9
	80	5	99,5
1950	40	5	97,4
	60	5	99,4
	80	5	99,7

40 MPa basınç altında 1800 °C ‘de 5 dakika süre ile sinterlenen numunenin rölatif yoğunluğu %87 iken bu değer 1850 °C’de %89, 1900 °C’de %95,3 ve 1950 °C’de

%97,4'e yükselmiştir. 60 MPa basınç altında 1800 °C 'de 5 dakika süre ile sinterlenen numunenin rölatif yoğunluğu %92,5 iken bu değer 1850 °C'de %96,4, 1900 °C'de %98,9 ve 1950 °C'de %99,4'e yükselmiştir. 80 MPa basınç altında 1800 °C 'de 5 dakika süre ile sinterlenen numunenin rölatif yoğunluğu %95,5 iken sıcaklık 1950 °C'ye çıktığında bu değer %99,7'e yükselmiştir. Yoğunlaşmanın ise 1850 °C 'den sonra hızlandığı gözlemlenmiştir (Çizelge 7.1).

Lara A. ve ekibi tarafından yapılan çalışmada polikristalin β -SiC SPS yöntemi ile sinterlenmiştir. Söz konusu çalışmada 1800 °C'nin altında yoğunlaşmanın tamamlanmadığı, %90'dan fazla rölatif yoğunluk değerlerinin 1800-2200 °C arasında elde edildiği bildirilmiştir. 100 nm tane boyutunu sahip β -SiC tozu 1950 °C'de 70 MPa basınç altında 30 dakika boyunca sinterlenmiş ve elde edilen rölatif yoğunluk değerinin %88,7 olduğu belirtilmiştir [91].

Yüksek SPS sıcaklığı ve basıncına karşılık rölatif yoğunluğun düşük olmasının nedeni başlangıç tozunun β -SiC kullanılması olarak açıklanmıştır. 1900-2000 °C arası SiC'ün kristal yapısında β 'dan α 'ya bir dönüşümün gerçekleştiğini ve bu dönüşüm sırasında α ve β tanelerinin farklı morfolojisinden kaynaklı taneler arasında boşluklar oluştuğunu, bu nedenle sinterleme işleminin başarıya ulaşamadığını belirtmişlerdir [65].

Aynı basınç altında sinterleme sıcaklığı arttıkça elde edilen rölatif yoğunluk değerlerinin yükseldiği görülmüştür. Sinterleme, difüzyon ile gerçekleşir ve difüzyon sıcaklık ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Dolayısıyla yüksek sıcaklıklarda daha yoğun numunelerin elde edildiği görülmüştür.

Difüzyon atom ve boşlukların; yüzey, tane sınırı boyunca veya malzeme hacimine doğru hareketini kapsar. SiC'ün sinterlenmesinde olduğu gibi, katı hal sinterleme hacim difüzyonu ile malzeme taşınımını içerir. Tane sınırlarının veya latis dislokasyonlarının hacim difüzyonu çekilme ile sonuçlanır. Katı hal sinterlemedeki itici güç, birbirine temas eden partiküllerle, bu partiküllerin serbest yüzeyleri arasındaki kimyasal potansiyel veya serbest enerji farkıdır. Nispi yoğunluk değerlerinin sıcaklık ile artışı, yüksek sıcaklıklarda kütle taşınımının daha hızlı ve daha fazla miktarda olmasından kaynaklanmaktadır [33].

Sinterleme basıncının numunenin rölatif yoğunluğu üzerine etkisini incelemek için ise kademeli basınç uygulaması yapılmıştır. 1950 °C sıcaklıkta 5 dakika süreyle yapılan

sinterleme işleminde ilk numuneye 1000 °C'den sonra, 2. numuneye ise 1950 °C'de 80 MPa basınç uygulanmıştır. Rölatif yoğunlukları karşılaştırdığımızda 1950 °C'de 5 dakika süre ile uygulanan basınç sonucu yoğunluk değeri % 88,3 iken, 1000 °C'den itibaren uygulanan basınç sonucunda bu değer % 99,2'ye yükselmiştir (Çizelge 7.2).

Çizelge 7.2 : Kademeli basınç uygulamasının rölatif yoğunluk üzerine etkisi.

Numune	SPS Parametreleri (°C/MPa/min)	Rölatif Yoğunluk (%)
1950 °C'de 5dak. süre ile uygulanan basınç	1950/80/5	88,3
1000 °C'den itibaren uygulanan basınç	1950/80/5	99,2

Isıtma hızının numunenin rölatif yoğunluğu üzerine etkisini irdelemek için ısıtma hızı 300 °C/dak.'ya çıkarılarak yüksek ısıtma hızı uygulaması gerçekleştirilmiştir. 1900 °C'de 40 MPa altında 5 dakika süre ve 100 °C/dak. ısıtma hızı ile sinterlenen numunenin rölatif yoğunluğu %95,3 iken uygulanan ısıtma hızı 300 °C/dk.'ya çıkarıldığında bu değer %93,8'e düşmüştür.

Yüksek ısıtma hızlarında gerçekleştirilen sinterlemelerde yoğunlaşma için gerekli zaman olmadığından elde edilen yoğunluk daha düşük kalmaktadır. Bu durumda bekleme süresi ya da uygulanan basınç artırılarak yoğunlaşma arttırılabilmektedir [85].

1850 °C'de 40 MPa basınç uygulayarak 5 dakika süre ile sinterlenen numunenin rölatif yoğunluğu %89 iken uygulanan basınç 60 MPa olduğunda bu değer %96,4'e, basınç 80 MPa olduğunda ise %99,4'e yükselmiştir. 1950 °C'de 5 dakika süre ile sinterlenen numunenin rölatif yoğunluğu basıncı 40 MPa'dan 80 MPa çıkardığımızda %97,4'ten %99,7 mertebelerine yükselmiştir. Basınç artışı, gözenek miktarını azaltarak densifikasyonu hızlandırmış ve daha yoğun yapı elde edilmesini sağlamıştır.

Densifikasyon parçacık temas noktalarında artan dış basınç ile artmaktadır. Parçacıkların temas ettiği noktalar az olduğunda, bu yüzeylere etki eden basınç daha yüksek olmaktadır.

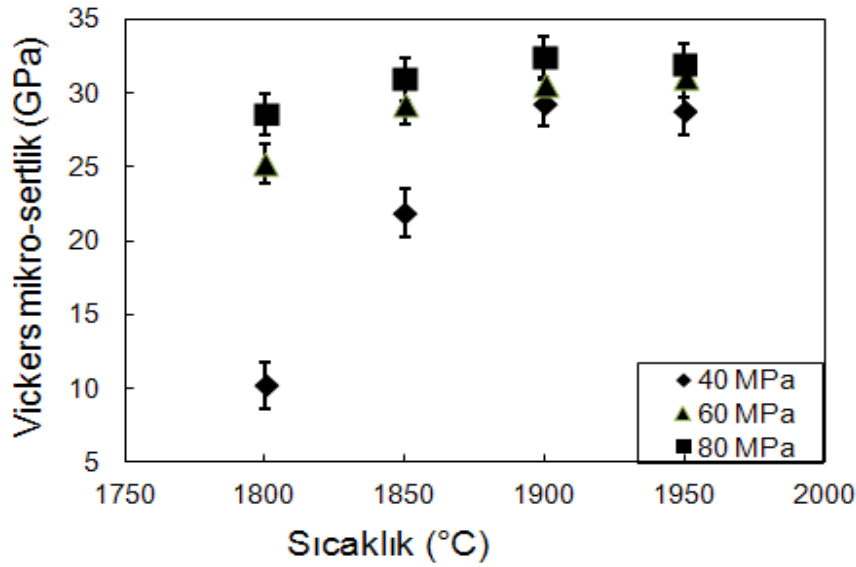
Mikron boyutlu tanelerin densifikasyon (yoğunlaşma) hızı için Eşitlik 7.1 ile gösterilen Coble'nin sinterleme modeli kullanılmaktadır [34].

$$\frac{d\rho}{\rho dt} \propto \frac{\Omega \gamma_s \delta_b^m D_{eff}}{k T G^n} F(\rho) \quad (7.1)$$

ρ yoğunluk, t süre, γ_s yüzey serbest enerjisi, Ω atomik hacim, δ_b tane sınırı difüzyon genişliği, D_{eff} difüzyon mekanizmasının kontrolü ile belirlenen efektif difüzyon katsayısı, T mutlak sıcaklık, k Boltzmann sabiti ve G tane boyutudur. m ve n katsayıları difüzyon mekanizmasına bağlıdır. $F(p)$ por hacmi, boyutu ve dağılımından belirlenen boyutsuz faktördür. Spark plazma sinterleme, sıcak pres gibi dışarıdan basınç uygulanan sistemlerde, densifikasyon hızının uygulanan basınç ile doğru orantılı olarak arttığı belirtilmiştir [34].

7.1.2 Vickers sertlik değerlerinin belirlenmesi

Spark plazma sinterleme yöntemiyle 1800-1950 °C arasında 4 farklı sıcaklıkta 40,60 ve 80 MPa basınç altında 5 dak. süreyle vakum atmosferinde katkısız olarak yapılan sinterleme işlemi sonucunda SPS sıcaklık ve basıncının monolitik silisyum karbür seramiklerine ait Vickers mikrosertlik değerleri üzerine etkisi Şekil 7.1’de verilmektedir.



Şekil 7.1 : Farklı sıcaklık ve basınçlarda sinterlenmiş numunelerin Vickers mikrosertlik değişimi.

1800 °C 40 MPa’da gerçekleştirilen sinterleme işlemi sonucunda ulaşılan sertlik değeri 10,2 GPa olup uygulanan basınç değerini 80 MPa’a çıkardığımızda sertlik değeri 31,7 GPa’a yükselmiştir. Diğer taraftan 1800 °C 80 MPa altında sinterlenen numunenin sertlik değeri 28,5 GPa iken sıcaklık 1950 °C’ye ulaştığında bu değer 31,9 GPa’a yükselmiştir. En yüksek sertlik değerine en yüksek rölatif yoğunluğa (%99,7) sahip 1950 °C’de 80 MPa basınçta, vakum atmosferinde 5 dak. süre ile spark plazma sinterlenmiş olan numunede ulaşılmış olup, bu değer 31,9 GPa’dır.

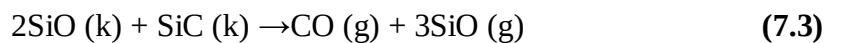
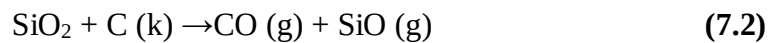
1800-1950 °C aralığında 4 farklı sıcaklıkta vakum altında 5 dk. sinterleme süresince gerçekleştirilen spark plazma sinterleme işlemi sonucunda artan sıcaklık ve basınç ile densifikasyon hızının artması ve bunun sonucu olarak rölatif yoğunluk değerlerinin yükselmesi ile sertlik değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Düşük sinterleme sıcaklığı ve basıncı ile (1800 °C, 40 MPa) yapı içerisinde oluşan porozitenin (R.Y %87) sertlik değerlerini düşürmüş olabileceği, artan sinterleme sıcaklığı ve basıncı ile (1950 °C, 80 MPa) yapı içerisindeki porozite miktarının azalması ile (R.Y %99,7) sertlik değerlerinde ki artış gözlemlenmiştir.

1800-1950 °C aralığında 4 farklı sıcaklıkta vakum altında 5 dak. sinterleme süresince gerçekleştirilen spark plazma sinterleme işlemi sonucunda elde edilen Vickers mikrosertlik değerleri Çizelge 7.3'te verilmiştir.

Çizelge 7.3 : Farklı SPS sıcaklık ve basınçlarında elde edilen mikrosertlik değerleri.

SPS Sıcaklığı (°C)	SPS Basıncı (MPa)	Bekleme süresi (dk.)	Vickersmikro sertlik (GPa)
1800	40	5	10,2±1,2
	60	5	25,2±1,3
	80	5	28,5±1,4
1850	40	5	21,9±1,6
	60	5	29,2±1,7
	80	5	30,9±1,5
1900	40	5	29,3±0,8
	60	5	30,6±1,4
	80	5	31,4±1,4
1950	40	5	28,7±0,9
	60	5	31,2±1,2
	80	5	31,9±1,6

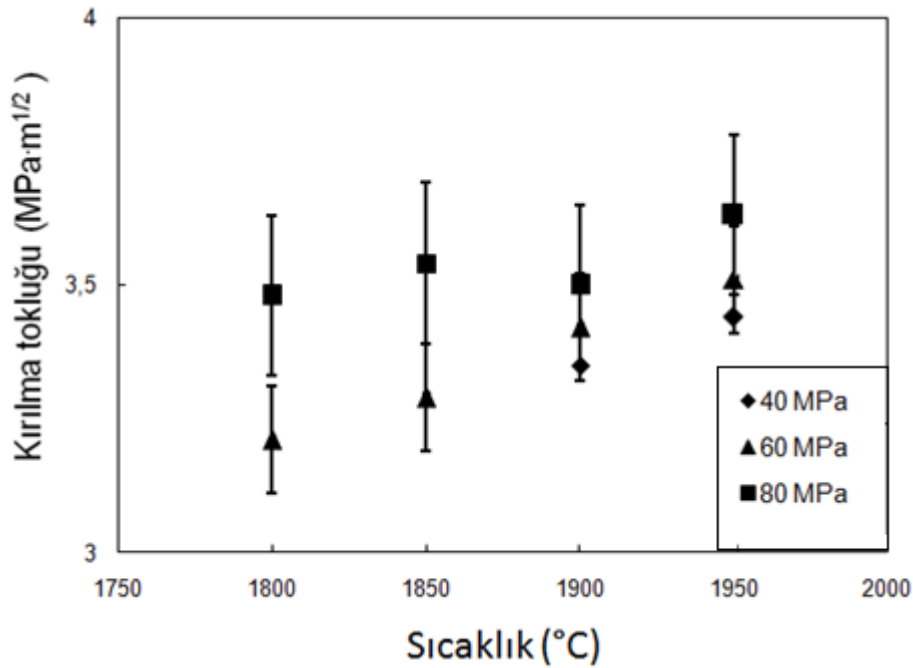
Lomello F. ve grubu tarafından yapılan çalışmada nano-SiC seramikleri SPS tekniğiyle üretilmiştir. 1900 °C, 70 MPa basınç altında 185 °C/dak. ısıtma hızı ile yapılan sinterleme işlemi sonucunda ulaşılan sertlik değeri 25 GPa'dır. Oksijen içeriğinin SiC nanoseramiklerinin tane boyutunun büyümesinde ve yoğunlaşmasında negatif etkisi bulunduğu belirlenmiştir. Sinterleme sırasında SiC nano partiküllerinin etrafını çevreleyen SiO₂ 1500 °C'de Eşitlik 7.2 ve 7.3 ile gösterilen iki reaksiyon ile SiO'e dönüştüğü belirtilmiştir.



SiO₂ tozları içinde başlangıç SiO varsa sinterlemeyi gaz taşınımı ile geliştirdiği, ancak SiO gazının oluşumu ve çıkışının porozitenin artmasına neden olduğu vurgulanmıştır [92].

7.1.3 Kırılma tokluğu değerlerinin belirlenmesi

Spark plazma sinterleme yöntemiyle 1800-1950 °C arasında 4 farklı sıcaklıkta 40, 60 ve 80 MPa basınç altında 5 dak. süreyle vakum atmosferinde katkısız olarak yapılan sinterleme işlemi sonucunda SPS sıcaklık ve basıncının monolitik silisyum karbür seramiklerine ait kırılma tokluğu değerleri üzerine etkisi Şekil 7.2’de verilmektedir.

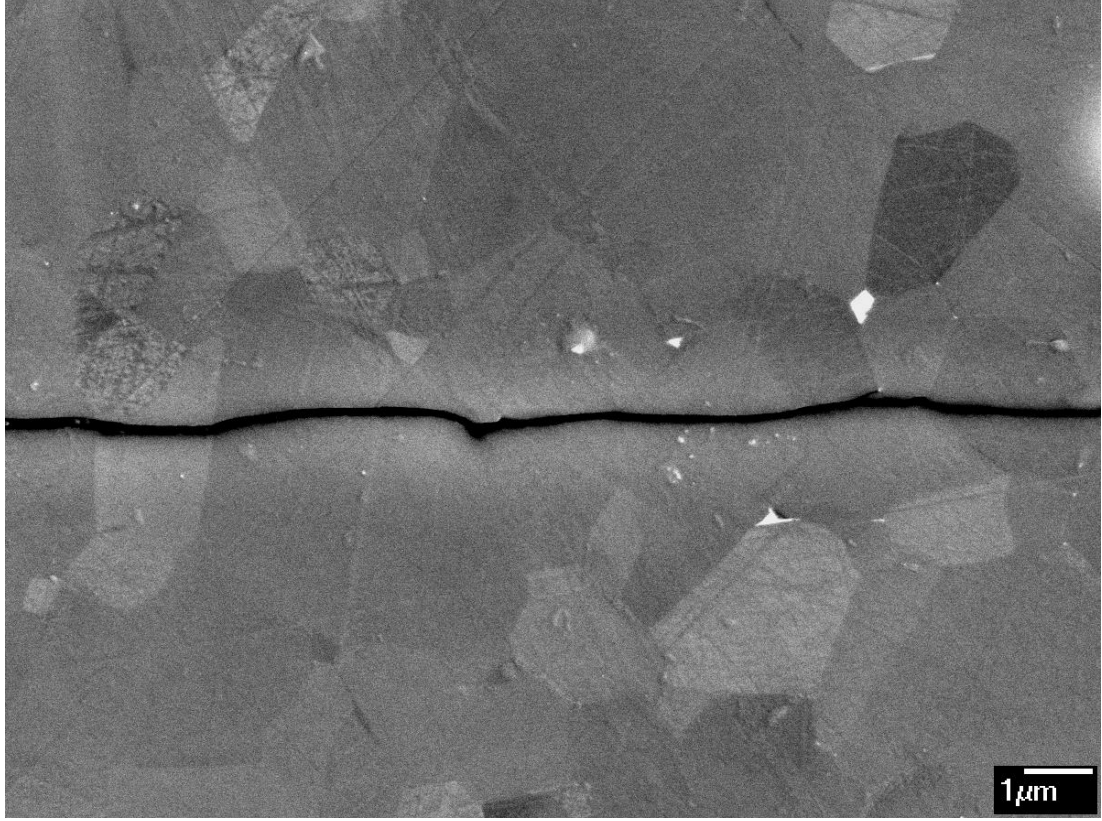


Şekil 7.2 : Farklı SPS sıcaklık ve basınçlarında elde edilen kırılma tokluğu değerleri.

Elde edilen kırılma tokluğu değerleri $3,3\pm0,2$ and $3,6\pm0,3$ MPa·m^{1/2} arasında değişmektedir. Kırılma tokluğu değerleri incelendiğinde en yüksek kırılma tokluğu değerine 1950 °C’de 80 MPa basınçta, vakum atmosferinde 5 dk. süre ile spark plazma sinterlenmiş olan numunede ulaşılmış olup, bu değer $3,6\pm0,3$ MPa·m^{1/2}’dır. 1950 °C sıcaklıkta 80 MPa basınç altında 5 dakika süreyle vakum atmosferinde sinterlenmiş numunenin çatlak ilerleme mikroyapısı ve parlak yüzey SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 7.3 ve Şekil 7.4’te verilmektedir.

SPS sıcaklığı ve basıncının sırasıyla 1800 °C’den 1950 °C’ye ve 40 MPa’dan 80 MPa’a çıkarılması kırılma tokluğu değerlerinde sertlik üzerinde olduğu gibi önemli bir değişim yaratmadığı gözlenmiştir. En yüksek kırılma tokluğu değerinin elde edildiği

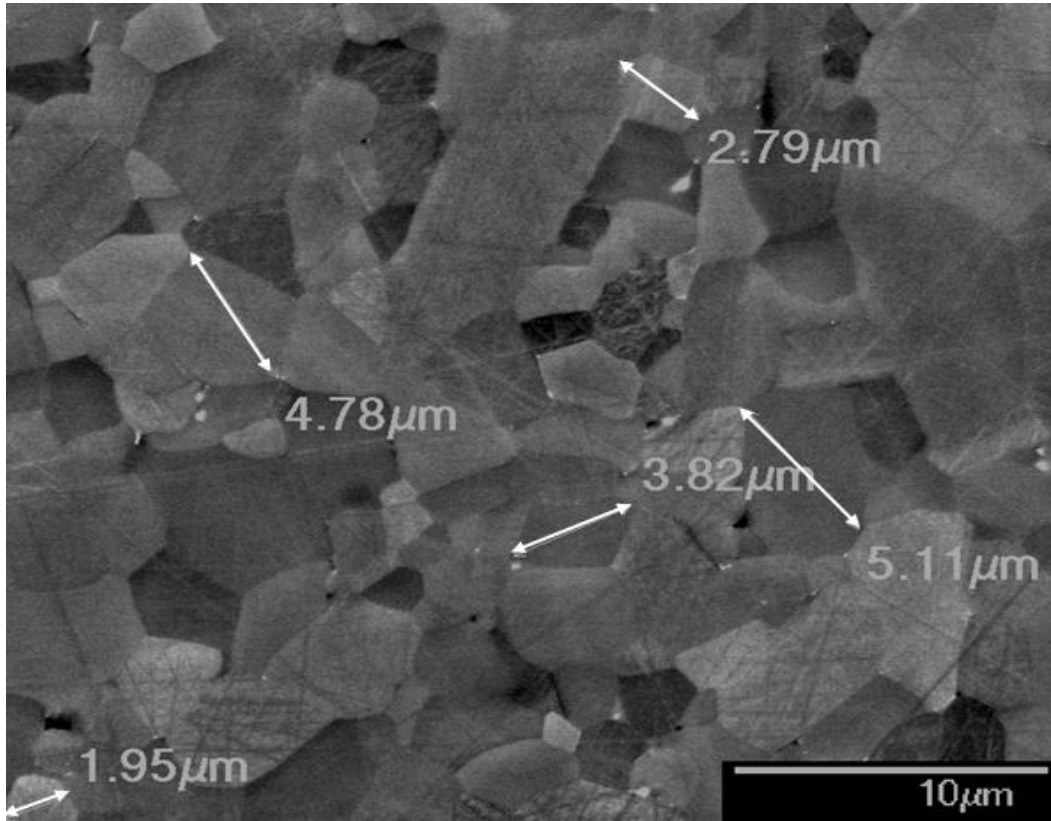
numunede artan SPS sıcaklığı, SPS basıncı ve yüksek yoğunluklu mikroyapısı nedeni ile kırılma tipinin tane içi olduğu belirlenmiştir (Şekil 7.3).



Şekil 7.3 : 1950 °C-80 MPa basınç altında spark plazma sinterlenen numunenin çatlak ilerlemesi mikroyapı görüntüsü (7000X).

Loretta ve ark. [87] tarafından yapılan çalışmada monolitik SiC seramiklerinin teorik kırılma tokluğunun $3-4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ arasında olduğu belirtilmiştir. Bulunan bu sonuçlar literatürde verilen değerler ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Loretta ve ekibinin yaptığı çalışmada 1850-1950 °C’de 2 dakika bekleme süresiyle 130 MPa basınç altında spark plazma sinterleme ile üretilen β -SiC seramiklerinin kırılma tokluğu değerlerinin $2-3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Çıkan bu değerlerin başlangıç nano β -SiC tozunun tane boyutu ile ilgili olduğu bildirilmiştir [87]. Hayun S. ve ekibinin [86] yaptığı çalışmada ise 2050 °C’de 69 MPa basınç altında 400 °C/dk. ısıtma hızı ile spark plazma sinterleme ile üretilen α -SiC seramiklerinin kırılma tokluğu değerinin Palmqvist yaklaşımı ile $6,8\pm 0,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ olduğunu bildirmişlerdir. Elde edilen kırılma tokluğu değerinin yüksek olması sinterleme sonrası yapının ortalama tane boyutunun $1,3\pm 0,65 \mu\text{m}$ seviyelerinde ve uygulanan yükün 20 N gibi düşük yük olmasından kaynaklanmaktadır.

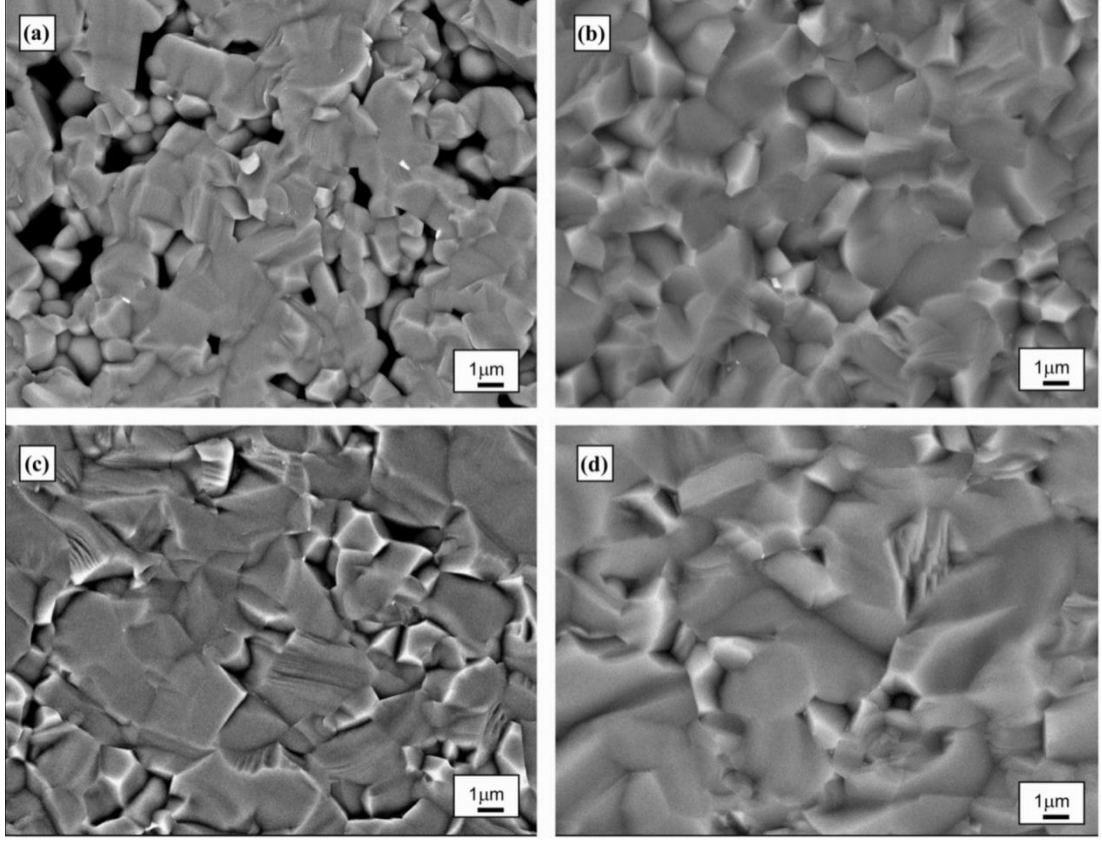
En yüksek kırılma tokluğu değeri ($3,6 \pm 0,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) ulaşılan 1950°C 'de 80 MPa basınçta, vakum atmosferinde 5 dk. süre ile spark plazma sinterlenmiş numunede ortalama tane boyutunun $4,65 \mu\text{m}$ seviyelerinde olduğu gözlenmiştir (Şekil 7.4). İnce tane yapısında daha çok tane sınırının olmasından kaynaklı çatlak ilerlemesi çatlak sapma mekanizması ile engellenir ve bu mekanizma çatlak ilerleme enerjisini absorblayarak kırılma tokluğunu arttırmaktadır [85]. Kırılma morfolojisi tane sınırlarından tane içine doğru değişirken ortalama tane boyutu özellikle monolitik seramiklerde kırılma tokluğu değerlerinde belirleyici bir faktör olmaktadır. Ayrıca tokluk mikro çatlak, çatlak köprüleme ve faz dönüşümü gibi destek mekanizmalarıyla geliştirilebilir. Bu mekanizmalar çatlak ilerleme enerjisini absorblamaktadır [92].



Şekil 7.4 : 1950°C -80 MPa basınç altında spark plazma sinterlenen numunenin parlak yüzey SEM görüntüsü (2500X)

7.1.4 Mikroyapı analizleri

40 MPa ve 80 MPa basınç altında 1850°C ve 1950°C sıcaklıklarda, vakum atmosferinde 5 dakika süreyle spark plazma sinterlenmiş monolitik SiC seramiklerinin mikroyapı incelemeleri 5000X büyütmede numunelerin kırık yüzeylerinden gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklık ve basınçta spark plazma sinterlemeyle üretilmiş monolitik SiC seramiklerinin kırık yüzey SEM görüntüleri Şekil 7.5'te verilmektedir.



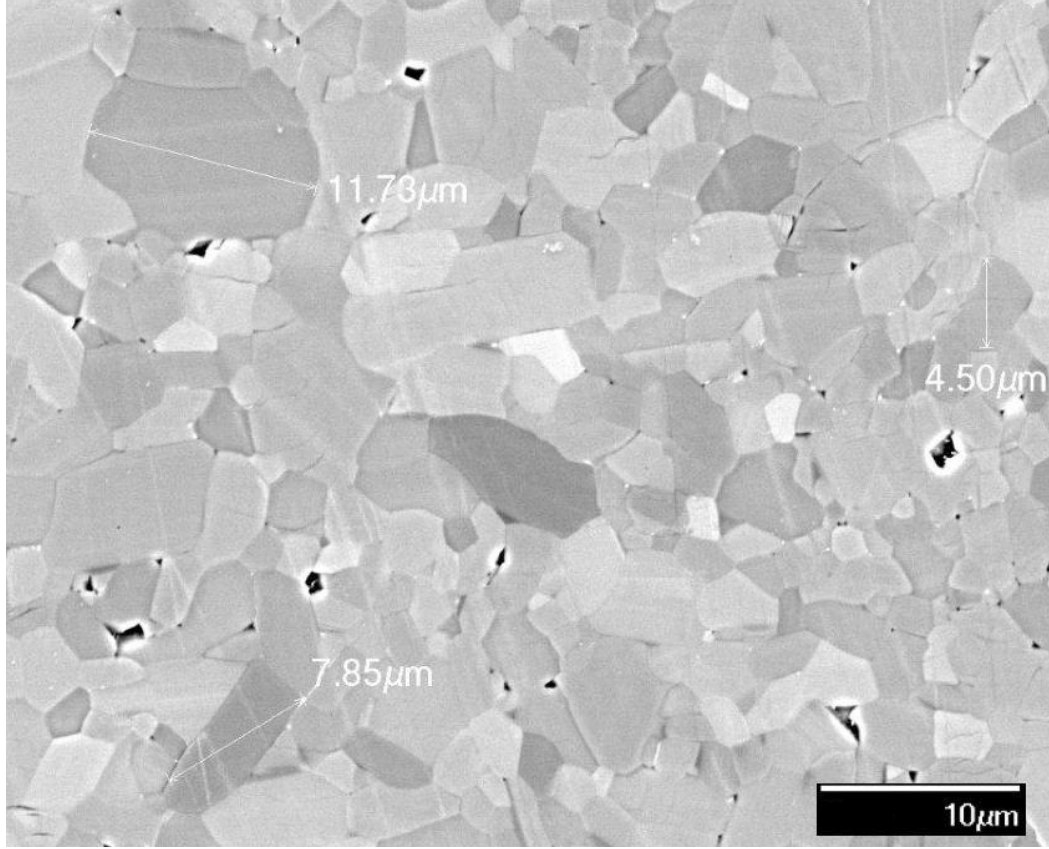
Şekil 7.5 : SiC seramiklerinin kırık yüzey SEM görüntüleri (5000X) (a) 1850 °C-40 MPa, (b) 1850 °C- 80 MPa,(c) 1950 °C-40 MPa,(d) 1950 °C-80 MPa.

1850 °C - 40 MPa basınçta 5 dakika süreyle vakum atmosferinde spark plazma sinterlenmiş numunenin 5000X büyütmede kırık yüzey görüntüsünden oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmekte ve bu sonucun rölatif yoğunluk değeri (%89) ile uyumlu olduğu gözlemlenmektedir. 1850 °C - 80 MPa basınçta sinterlenen numunede ise neredeyse kompakt bir yapı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, sinterleme basıncının artması ile gözenek miktarında azalma meydana gelmiştir. 40 MPa basınç altında 1850 °C'den 1950 °C'ye artan sinterleme sıcaklığıyla numunenin gözenek miktarında oldukça azalma kaydedilmiştir. Artan sinterleme sıcaklığı difüzyonu hızlandırdığından yapıyı daha yoğunlaştırdığı saptanmıştır.

1950 °C sıcaklıkta 40 MPa basınç altında 5 dakika süreyle vakum atmosferinde sinterlenmiş numunenin parlak yüzey SEM görüntüsü Şekil 7.6'da verilmektedir.

1950 °C sıcaklıkta 40 MPa basınç altında sinterlenen numunenin parlak yüzey mikroyapı incelemelerinde yapıda az miktarda porozite bulunduğu gözlenmiştir. Elde edilen mikroyapı yoğunluk değeriyle uyumludur (Çizelge 7.1). Uygulanan basıncın düşük olması yapıda porların kalmasına neden olmaktadır. Uygulanan basınç 80 MPa

olduğunda yoğunluk değerinde artma görülmektedir. 1950 °C gibi yüksek sıcaklıkta spark plazma sinterleme sonrası yapının 6-7 μm 'luk α -SiC tanelerinden oluştuğu gözlenmiştir.



Şekil 7.6 : 1950 °C-40 MPa basınç altında spark plazma sinterlenen numunenin parlak yüzey SEM görüntüsü (2000X)

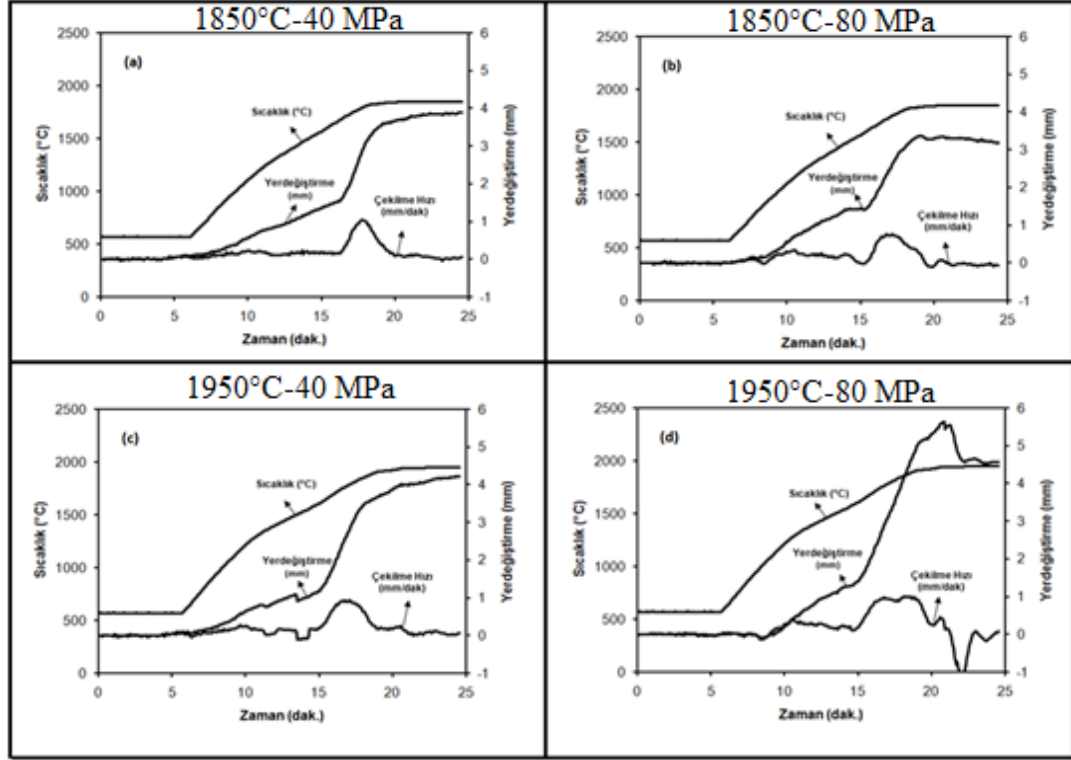
7.1.5 Sinterlenme davranışlarının belirlenmesi

SPS ile numune sinterlenmesi esnasında malzemede meydana gelen yoğunlaşma, çekilmeye bağlı olarak grafit punçlarının yer değiştirme miktarından belirlenmektedir [93]. Numunedeki gerçek çekilme miktarını belirlemek için aynı SPS parametrelerinde boş çevrimler gerçekleştirilmiş ve elde edilen yerdeğiştirme verileri, toplam yerdeğiştirme verilerinden çıkarılmıştır. Böylece kalıpta varolan genleşme ya da çekilme miktarı elimine edilmiştir. 40 MPa ve 80 MPa basınç altında 1850 °C ve 1950 °C sıcaklıklarda, vakum atmosferinde 5 dakika süreyle spark plazma sinterlenmiş monolitik SiC seramiklerinin yerdeğiştirme eğrileri Şekil 7.7’de verilmektedir.

80MPa basınç altında 1850 °C ve 1950 °C sıcaklıkta yapılan boş çevrimler sonucunda grafit kalıp yaklaşık olarak 1600 °C’ye kadar genleşmiş, 1600-1820 °C arası

yerdeğiştirmesi sabit kalmıştır. 1820 °C’den sonra sinterleme sıcaklığı olan 1850 °C ve 1950 °C’ye kadar grafit kalıpta çekilme meydana geldiği gözlenmiştir.

40 MPa gibi düşük basınç uygulamalarında SPS sıcaklığına kadar grafit kalıp genleşmeye devam etmiş, bekleme süresi boyunca da yerdeğiştirme sabit kalmıştır.



şekil 7.7 : Farklı SPS sıcaklık ve basınçlarda sinterlenen monolitik SiC seramiklerinin yerdeğiştirme eğrileri.

Numunelerin sinterlenme davranışlarını incelendiğinde, 1850 °C - 40 MPa basınçta sinterlenen numune 927 °C’de çekilmeye başlamış olup, 1590 °C’de belirgin biçimde artmış ve 1850 °C’de tamamlanmıştır. Aynı SPS sıcaklığında basıncı 80 MPa’a çıkardığımızda 817 °C’de çekilme başladığı gözlenmiştir. 1680 °C’de çekilme farkedilir derecede artmış olup, 1850 °C’de tamamlanmıştır. 1950 °C - 40 MPa basınçta sinterlenen numune de ise 957 °C’de çekilme başlamış olup 1540 °C’de farkedilir biçimde artmış olup, 1950 °C’ye kadar sabit bir hızla artmıştır. Aynı SPS sıcaklığında basıncı 80 MPa’a çıkardığımızda 1117 °C’de çekilme başlamış, 1557 °C’de belirgin biçimde artarak pik noktasına ulaşmış ve 1943 °C’de maksimuma ulaşmıştır. Bu sıcaklıktan sonra çekilme azalmaya başlamış ve 1950 °C’de tamamlanmıştır. SPS prosesi sırasında basınç arttırıldıķça yoğunlaşma artmaktadır. En yüksek çekilme miktarı olan 5,4 mm’ye 1950 °C sıcaklıkta 80 MPa basınçta sinterlenen numunede ulaşılmıştır.

7.2 SiC-B₄C Seramikleri

7.2.1 Yoğunluk değerlerinin belirlenmesi

Spark plazma sinterleme yöntemiyle 1700-1800 °C arasında 3 farklı sıcaklıkta 40, 60 ve 80 MPa basınç altında 5 dak. süreyle vakum atmosferinde hacimce %5 B₄C katkısı ile yapılan sinterleme işlemi sonucunda SPS sıcaklık ve basıncının SiC-%5 B₄C seramiklerine ait rölatif yoğunluk değerleri üzerine etkisi Çizelge 7.3'te verilmektedir.

40 MPa basınç altında 1700 °C 'de 5 dakika süre ile sinterlenen numunenin rölatif yoğunluğu %96,7 iken bu değer 1750 °C'de %99 ve 1800 °C'de %99,2'ye yükselmiştir. 60 MPa basınç altında 1700 °C'de 5 dakika süre ile sinterlenen numunenin rölatif yoğunluğu %97,4 iken bu değer 1750 °C'de %99,4 ve 1800 °C'de %99,7'ye yükselmiştir. 80 MPa basınç altında 1700 °C'de 5 dakika süre ile sinterlenen numunenin rölatif yoğunluğu %99,5 iken bu değer 1750 °C'de %99,6 ve 1800 °C'de %99,9'a yükselmiştir.

Hesaplanan rölatif yoğunluk değerleri incelendiğinde 1750 °C'den sonra %99 ve üstü rölatif yoğunluğa ulaşıldığı gözlenmiştir.

Çizelge 7.4 : Farklı sıcaklık ve basınçlarda sinterlenmiş B₄C katkılı SiC numunelerin rölatif yoğunluk değişimi.

SPS Sıcaklığı (°C)	SPS Basıncı (MPa)	Bekleme Süresi (dk.)	Rölatif Yoğunluk (%)
1700	40	5	96,7
	60	5	97,3
	80	5	99,5
1750	40	5	99,1
	60	5	99,4
	80	5	99,6
1800	40	5	99,2
	60	5	99,7
	80	5	99,9

1700 °C 40 MPa'da gerçekleştirilen sinterleme işlemi sonucunda ulaşılan rölatif yoğunluk değeri %96,7 olup uygulanan basınç değeri 80 MPa'a yükseltildiğinde bu değer %99,5'e ulaşmıştır. 1700 °C sıcaklıkta uygulanan basıncın artırılması rölatif yoğunluk değerinin yükselmesine sebep olmuştur. 1800 °C 40 MPa basınç altında gerçekleştirilen sinterleme işlemi sonucunda elde edilen rölatif yoğunluk değeri %99,2 olup 1700 °C'de, daha düşük sıcaklıkta basıncın artmasından dolayı daha yüksek

yoğunluk değeri elde edilmiştir. Partiküllerin temas noktalarındaki basınç arttıkça yoğunlaşma hızı artmakta ve daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir [34]. Yüksek sinterleme basınçları altında daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek rölatif yoğunluk değerine ulaşılması bu durum ile açıklanabilir.

Diğer taraftan 1700 °C 40 MPa basınç altında sinterlenen numunenin rölatif yoğunluk değeri %96,7 iken sıcaklık 1800 °C'ye ulaştığında bu değer %99,2'ye yükselmiştir. Sıcaklık artışı difüzyonu hızlandırdığı için daha yüksek rölatif yoğunlukların elde edilmesini sağlamıştır.

80 MPa basınç altında sinterlenene numunelerde 1700 °C sıcaklıkta bile % 99,5 gibi bir değer elde edildiğinden sıcaklık değişiminin rölatif yoğunluk üzerine çok büyük etkisi olmadığı görülmüştür.

Monolitik silisyum karbür sonuçları ile karşılaştırıldığında bor karbür katkısının sinterleme sıcaklığını düşürdüğünü ve yoğunlaşmanın 1700 °C'ler gibi düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği sonucu gözlemlenmiştir. 40 MPa basınç altında 1800 °C'de sinterlenen monolitik silisyum karbürün rölatif yoğunluğu %87 iken hacimce %5 B₄C katkılı aynı SPS koşullarında sinterlenen numunede rölatif yoğunluk değeri %99,2'ye yükselmiştir.

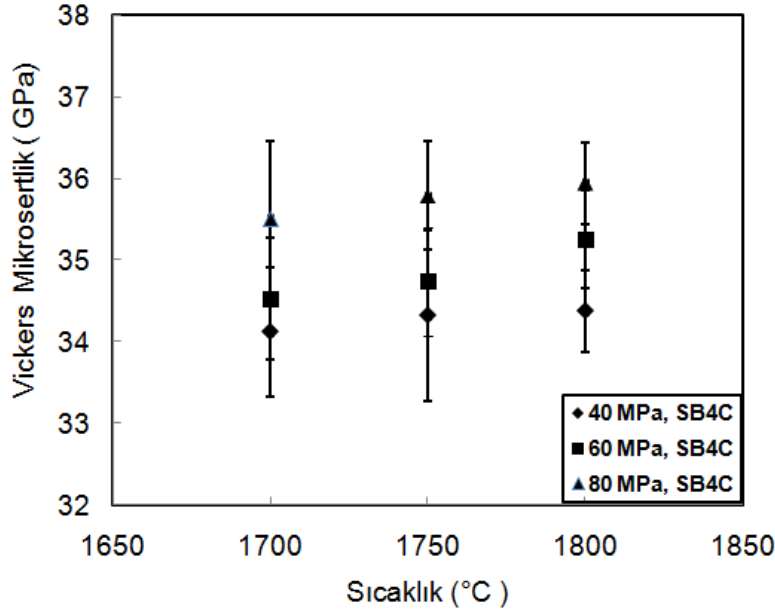
40 MPa basınç altında 1950 °C'de sinterlenen monolitik SiC numunesine ait rölatif yoğunluk değeri % 97,5 iken hacimce %5 B₄C katkılı numunede elde edilen % 96,4 rölatif yoğunluk değerine 40 MPa basınç altında 1700 °C'de ulaşılmıştır. Benzer rölatif yoğunluk değerlerine hacimce %5 B₄C ilavesi ile 250 °C düşük sıcaklıkta ulaşıldığı görülmüştür. B₄C ilavesinin sinterleme sıcaklığı ve basıncını düşürdüğü sonucu ortaya çıkmıştır. Bölüm 4.1.1.1'de ayrıntılı olarak açıklandığı üzere B₄C, SiC'ün sinterlenmesinde kolaylaştırıcı şekilde etki ederek yüksek yoğunluklara ulaşılmasını sağlayan bir katkı malzemesidir. Bor karbürün yapısındaki B, SiC'in kristal yapısında çözünmez ve difüzyon için boşluk oluşturur böylece tane sınırı difüzyon katsayısı artar ve C Si ile reaksiyona girerek SiC oluşumu gerçekleşir [66].

C'nun ilavesi ile SiC'ün yüzeyindeki SiO₂'nin (Eşitlik 7.4) giderilmesiyle tozun yüzey enerjisinde artış olurken B'un ilavesi ile B tane sınırına çökelerek tane sınırı enerjisini düşürmesiyle tane sınırı difüzyonunu hızlandırdığı öngörülmüştür [67,68].



7.2.2 Vickers sertlik değerlerinin belirlenmesi

Spark plazma sinterleme yöntemiyle 1700-1800 °C arasında 3 farklı sıcaklıkta 40, 60 ve 80 MPa basınç altında 5 dak. süreyle vakum atmosferinde hacimce %5 B₄C katkısı ile yapılan sinterleme işlemi sonucunda SPS sıcaklık ve basıncının SiC-%5 B₄C seramiklerine ait Vickers sertlik değerleri üzerine etkisi Şekil 7.8’de verilmektedir.



Şekil 7.8 : Farklı sıcaklık ve basınçlarda sinterlenmiş numunelerin Vickers mikrosertlik değişimi.

1700-1800 °C aralığında 3 farklı sıcaklıkta vakum altında 5 dak. sinterleme süresince gerçekleştirilen spark plazma sinterleme işlemi sonucunda SiC-%5 B₄C seramiklerinin sertlik değerlerinin 34,1 ve 35,9 GPa arasında değiştiği görülmektedir. 1700 °C 40 MPa’da gerçekleştirilen sinterleme işlemi sonucunda ulaşılan sertlik değeri 34,1 GPa olup uygulanan basınç değeri 80 MPa’a çıkarıldığında sertlik değeri 34,4 GPa’a yükselmiştir. Diğer taraftan 1700 °C 80 MPa altında sinterlenen numunenin sertlik değeri 34,4 GPa iken sıcaklık 1800 °C’ye ulaştığında bu değer 35,9 GPa’a yükselmiştir. En yüksek sertlik değerine en yüksek rölatif yoğunluğa (%99,9) sahip 1800 °C’de 80 MPa basınçta, vakum atmosferinde 5 dk. süre ile spark plazma sinterlenmiş olan numunede ulaşılmış olup, bu değer 35,9 GPa’dır.

Monolitik silisyum karbür sonuçları ile karşılaştırıldığında bor karbür katkısının Vickers mikrosertlik değerlerini oldukça yükselttiği görülmektedir. Daha düşük SPS sıcaklık ve basınç değerlerinde daha yüksek sertlik değerleri elde edilmiştir. 40 MPa basınç altında 1800 °C’de sinterlenen monolitik silisyum karbürün Vickers

mikrosertliği 10,2 GPa iken hacimce %5 bor karbür katkılı aynı SPS koşullarında sinterlenen numunede sertlik değeri 35,5 GPa'a yükselmiştir.

80 MPa basınç altında 1950 °C'de sinterlenen monolitik SiC numunesine Vickers mikrosertlik değeri 31,9 GPa iken hacimce %5 B₄C katkılı numunede elde edilen 34,1 GPa Vickers mikrosertlik değerine 40 MPa basınç altında 1700 °C'de ulaşılmıştır. Daha yüksek sertlik değerlerine hacimce %5 B₄C ilavesi ile daha düşük sıcaklık ve basınçta ulaşıldığı gözlemlenmiştir.

Magnani ve grubunun yaptığı çalışmada SiC'e hacimce %5 B₄C ilave edilmiş ve 2150 °C'de basınçsız sinterleme gerçekleştirilmiştir. 98 N yük altında yapılan ölçümler sonucu elde edilen Vickers mikrosertlik değeri 30,2±2,4 GPa'dır. B₄C'nin SiC'e ikinci faz olarak ilave edilmesiyle SiC'in sinterlenme hızını arttırdığını ve daha yüksek yoğunluklara çıkmasını sağladığını bildirmişlerdir [65].

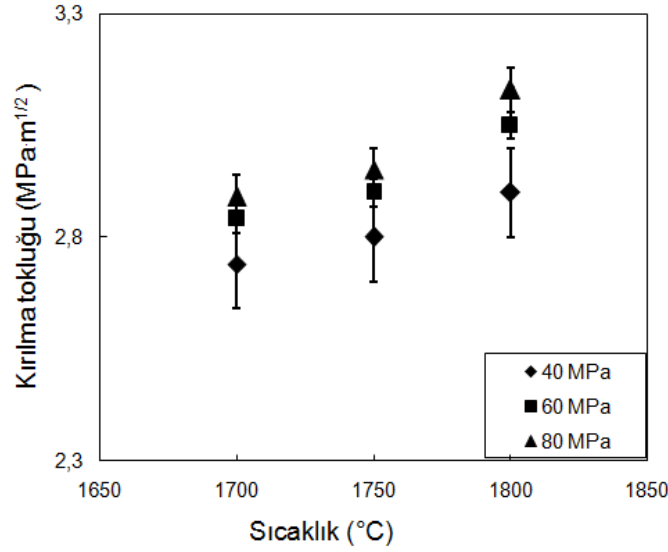
1700-1800 °C aralığında 3 farklı sıcaklıkta vakum altında 5 dk. sinterleme süresince gerçekleştirilen spark plazma sinterleme işlemi sonucunda elde edilen Vickers mikrosertlik değerleri Çizelge 7.5'te verilmiştir.

Çizelge 7.5 : Farklı SPS sıcaklık ve basınçlarında B₄C katkılı SiC numunlerinde elde edilen Vickers mikrosertlik değerleri.

SPS Sıcaklığı (°C)	SPS Basıncı (MPa)	Bekleme süresi (dk.)	Vickers mikro sertlik (GPa)
1700	40	5	34,1±1,6
	60	5	34,3±2,1
	80	5	34,4±0,9
1750	40	5	34,5±1,5
	60	5	34,7±1,3
	80	5	35,2±1,2
1800	40	5	35,5±0,5
	60	5	35,7±0,6
	80	5	35,9±0,9

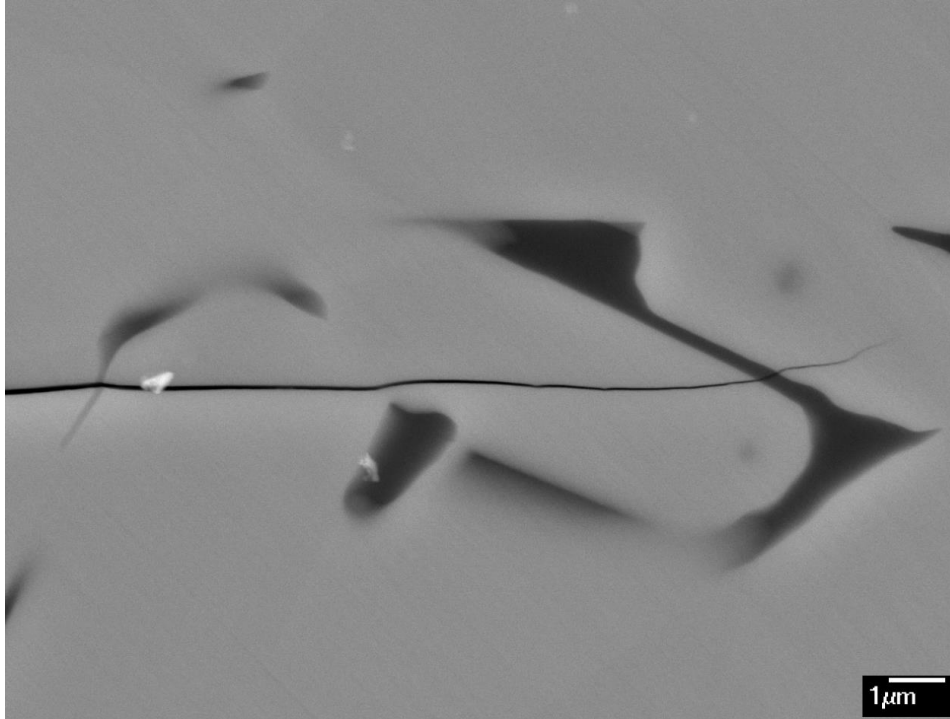
7.2.3 Kırılma tokluğu değerlerinin belirlenmesi

Spark plazma sinterleme yöntemiyle 1700-1800 °C arasında 3 farklı sıcaklıkta 40, 60 ve 80 MPa basınç altında 5 dak. süreyle vakum atmosferinde hacimce %5 B₄C katkısı ile yapılan sinterleme işlemi sonucunda SPS sıcaklık ve basıncının SiC-%5 B₄C seramiklerine ait kırılma tokluğu değerleri üzerine etkisi Şekil 7.9'da verilmektedir.



Şekil 7.9 : Farklı SPS sıcaklık ve basınçlarında sinterlenen SiC-%5 B₄C seramiklerine ait kırılma tokluk değerleri.

Elde edilen kırılma tokluğu değerleri $2,7\pm0,1$ and $3,2\pm0,3$ MPa·m^{1/2} arasında değişmektedir. Kırılma tokluğu değerleri incelendiğinde en yüksek kırılma tokluğu değerine 1800 °C’de 80 MPa basınçta, vakum atmosferinde 5 dk. süre ile spark plazma sinterlenmiş olan numunede ulaşılmış olup, bu değer $3,2\pm0,3$ MPa·m^{1/2}’dır. 1800 °C sıcaklıkta 80 MPa basınç altında 5 dakika süreyle vakum atmosferinde sinterlenmiş numunenin çatlak ilerleme mikroyapısı Şekil 7.10’da verilmektedir.



Şekil 7.10 : 1800 °C-80 MPa basınç altında spark plazma sinterlenen numunenin çatlak ilerlemesi mikroyapı görüntüsü (7000X).

En yüksek kırılma tokluğu değerininde elde edildiği numunede artan SPS sıcaklığı, SPS basıncı ve yüksek yoğunluklu mikroyapısı nedeni ile kırılma tipinin tane içi olduğu belirlenmiştir (Şekil 7.10). SPS sıcaklığı ve basıncının sırasıyla 1700 °C'den 1800 °C'ye ve 40 MPa'dan 80 MPa'a çıkarılması kırılma tokluğu değerlerinde az bir artışa neden olmuştur. Sinterleme sıcaklığı ve basıncının artması gözenek miktarının azalmasına neden olarak yapıyı daha kompakt hale getirir. Böylece kırılma tokluğunun artmasına neden olduğu belirtilmiştir [85].

Monolitik silisyum karbür seramikleriyle karşılaştırıldığında SiC seramiklerine yapılan B₄C katkısı kırılma tokluğu değerlerinde düşüşe neden olduğu gözlenmiştir. 1800 °C 60 MPa basınç altında spark plazma sinterlenen monolitik silisyum karbür seramiklerinin kırılma tokluğu 3,3±0,1 iken hacimce %5 B₄C katkılı numune de bu değer 3,05±0,3'tir. 1800 °C 80 MPa basınç altında spark plazma sinterlenen monolitik silisyum karbür seramiklerinin kırılma tokluğu 3,5±0,1 iken hacimce %5 B₄C katkılı numune de bu değer 3,1±0,5'dir.

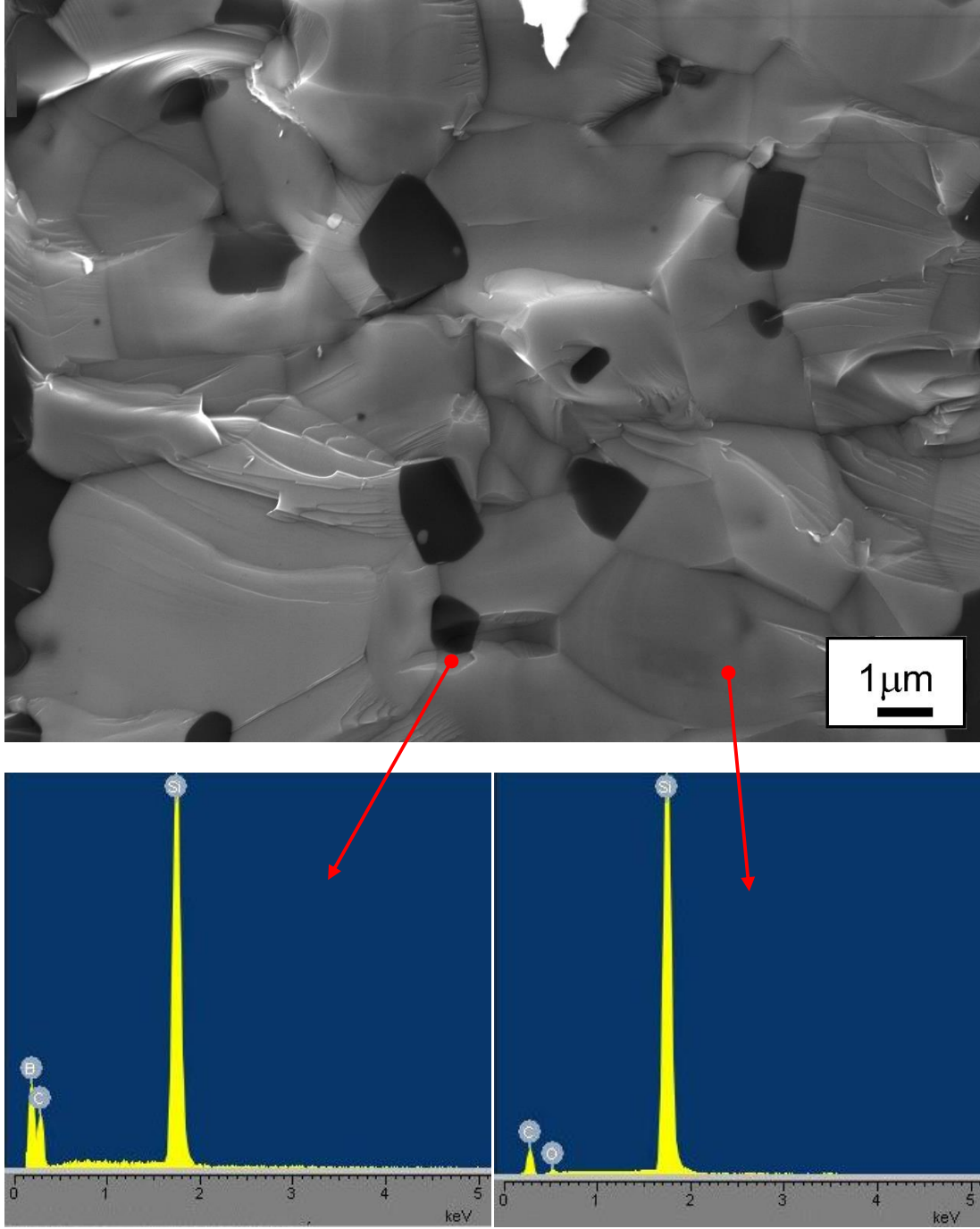
Bor karbürün (2,7-3,5 MPa·m^{1/2}) teorik kırılma tokluğunun SiC'den (3-4 MPa·m^{1/2}) daha düşük olmasının bu duruma neden olduğu düşünülmektedir [65].

7.2.4 Mikroyapı analizleri

Spark plazma tekniği ile 1800 °C'de 80 MPa basınçta vakum ortamında 5 dakika süre ile sinterlenmiş SiC-%5 B₄C numunesinin kırık yüzey SEM görüntüsü ve EDS analizi Şekil 7.11'de verilmektedir.

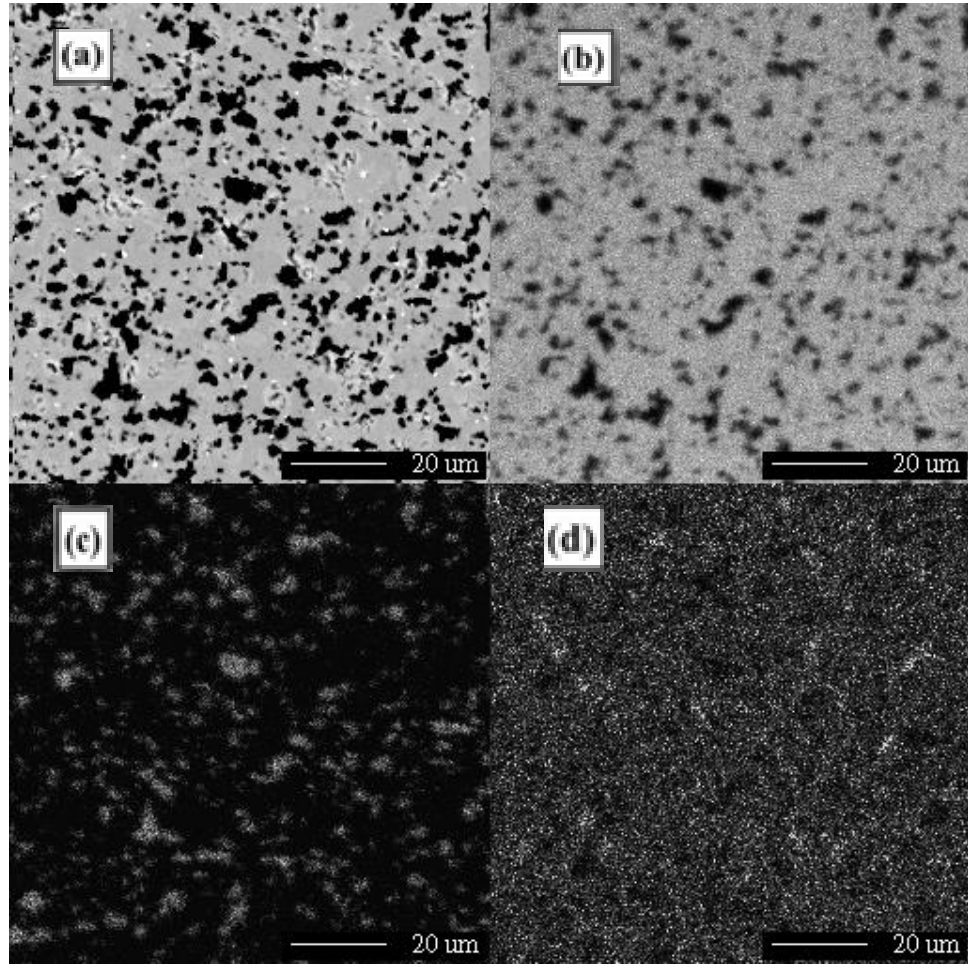
EDS analizleri ile siyah bölgelerin B₄C, gri olan bölgelerin ise SiC fazına ait olduğu belirlenmiştir. Sinterleme sonrası elde edilen yapı 1-2 µm'lik B₄C ve yaklaşık 6-7 µm'lik SiC tanelerinden oluşmaktadır. Mikroyapının hesaplanan yoğunluk değeri ile uyumlu olduğu, boşluksuz yapılar elde edildiği gözlenmiştir.

SiC matriksi içerisinde B₄C partiküllerinin dağılımı 1800 °C 80 MPa basınç altında spark plazma sinterlemeyle üretilmiş SiC-%5 B₄C seramiklerinde EPMA (Elektron prob mikroanaliz) tekniğiyle WDS mikroprobu kullanılarak yapılan X-ışını haritalama yöntemi ile analiz edilmiştir (Şekil 7.12).



Şekil 7.11 : 1800 °C-80 MPa basınçta spark plazma sinterlenen SiC-%5 B₄C numunesinin kırık yüzey SEM görüntüsü (5000X) ve EDS analizi

İkinci faz olarak yapıya ilave edilen B₄C partiküllerinin SiC matrisi içerisinde homojen olarak dağılım gösterdiği analiz edilmiştir (Şekil 7.12 a). Siyah bölgelerin silisyum içermeyen faz olduğu (Şekil 7.12 b), açık renkli bölgelerin ise B'ca zengin olan B₄C fazına ait olduğu belirlenmiştir (Şekil 7.12 c). En parlak görünen bölge ise karbon içermeyen fazı göstermektedir (Şekil 7.12 d).

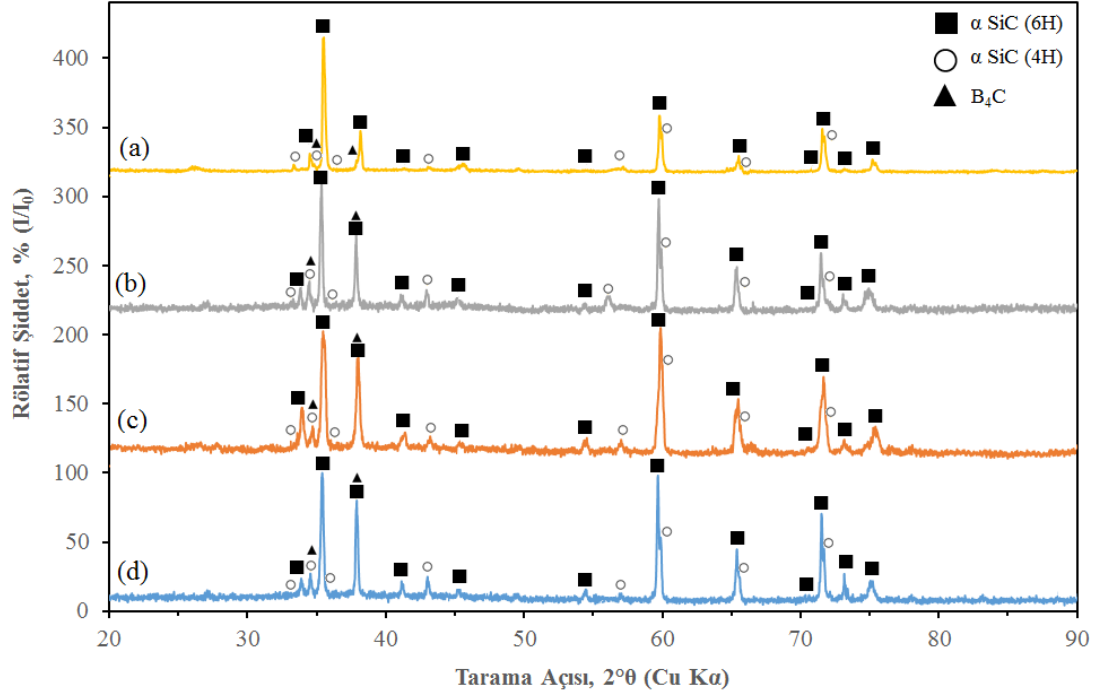


Şekil 7.12 : 1800 °C-80 MPa basınçta spark plazma sinterlenen SiC-%5 B₄C numunesinin EPMA görüntüsü üzerine yapılan X-ışını haritalaması (a) BSE genel görüntüsü (b) silisyum (c) bor (d) karbon.

7.2.5 XRD analizleri

1700 °C ve 1800 °C sıcaklıklarda 40 MPa ve 80 MPa basınç altında, vakum atmosferinde 5 dakika süreyle spark plazma sinterlenmiş SiC-%5 B₄C seramiklerine ait XRD diyagramları Şekil 7.13'te verilmektedir.

X-ışını difraksiyon (XRD) analizleri sonucunda, tüm parametrelerde üretilen seramiklerin yapılarında büyük oranda α -SiC ve B₄C (JCPDS: 83-0855) fazlarının olduğu, aralarında herhangi bir kimyasal reaksiyon ya da ara ürün oluşumunun gerçekleşmediği gözlenmiştir. Başlangıç tozunun α -SiC olması nedeniyle hekzagonal kristal yapıya ait 4H (JCPDS: 72-0018) VE 6H (JCPDS: 29-1127) politipleri görülmektedir.



Şekil 7.13 : SiC-%5 B₄C seramiklerine ait XRD diyagramları (a) 1700 °C- 40 MPa, (b) 1700 °C- 80 MPa, (c) 1800 °C-40 MPa, (d) 1800 °C-80 MPa.

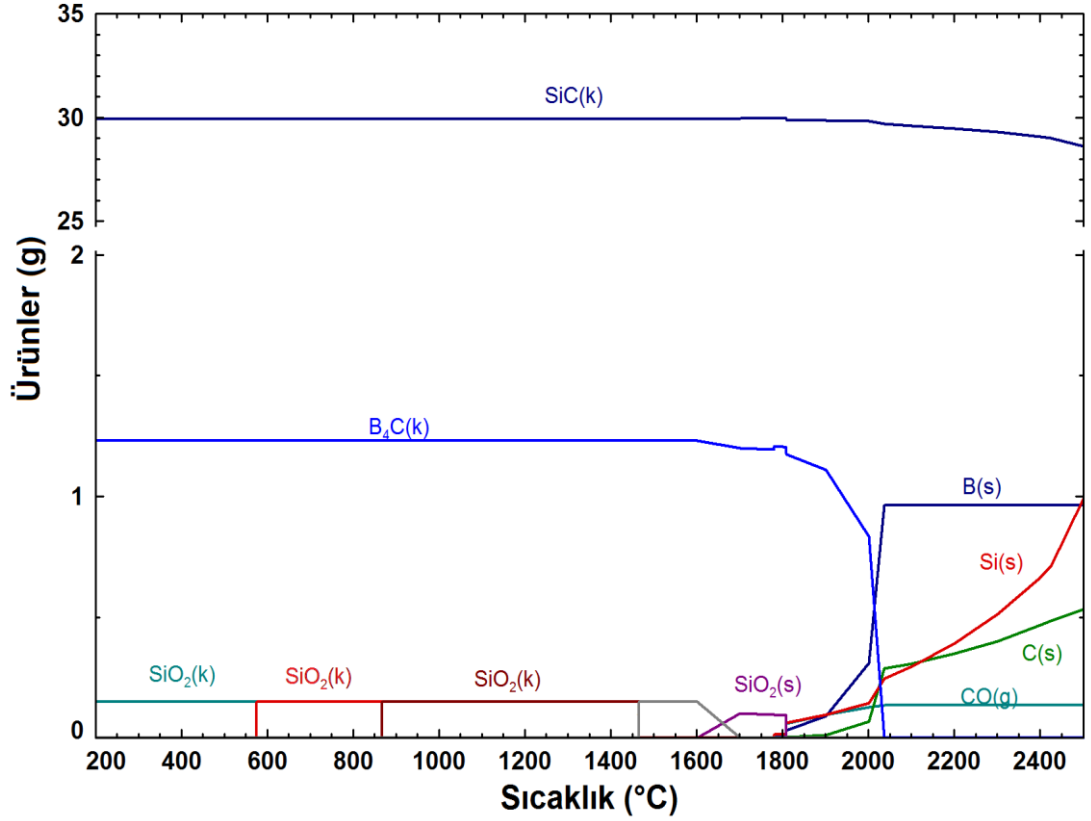
7.2.6 Termodinamik incelemeler

SiC matriksi içine hacimce %5 B₄C ilave edilerek 1700 °C ve 1800 °C sıcaklıkta 40 ve 80 MPa basınç altında 5 dk. süreyle spark plazma sinterlenmiş SiC-%5 B₄C seramiklerine ait FactSage 61 Thermfact-GTT Technologies 2009 termokimyasal veritabanı programı ile reaksiyon modülüne göre hesaplanan grafik Şekil 7.14'te verilmektedir. Tozun yapısında bulunan oksijen miktarı ölçümü yapılmış ve bulunan %0,27'lik sonuca göre SiO₂ miktarı hesaplanmıştır. Bir deney için gerekli olan SiC ve yapısında bulunan SiO₂ miktarı ile hacimce %5 B₄C ilavesi hesap edilerek termodinamik faz dengeleri incelenmiştir.

Oldukça yüksek sıcaklıklara kadar SiC ve B₄C'nin bozunmadan kaldığı, yaklaşık 1800 °C'den sonra her ikisinin miktarında azalma olduğu görülmektedir. Yapıda var olan SiO₂ (k) 1600 °C'den sonra ergiyerek sıvı hale gelmiştir. 1800-2000 °C arası B₄C (k) tükenerek B (s) ve C (s)'ya dönüşmüştür (Eşitlik 7.5) [66].

B₄C'deki C, SiC tanelerinin yüzeyinde bulunan SiO₂'yi redükleyerek SiC (s) oluşumuna ve CO (g) gaz çıkışına neden olmuştur (Eşitlik 7.6) [66].





Şekil 7.14 : SiC-%5 B₄C numunelerinin FactSage 6.1 Thermfact-GTT Technologies 2009 termokimyasal veritabanı programı ile reaksiyon modülüne göre hesaplanan grafik.

7.2.7 Sinterlenme davranışlarının belirlenmesi

Numunedeki gerçek çekilme miktarını belirlemek için 1700 °C ve 1800 °C’de 40 ve 80 MPa basınç altında boş çevrimler gerçekleştirilmiş ve elde edilen yerdeğiştirme verileri, toplam yerdeğiştirme verilerinden çıkarılmıştır. Böylece kalıpta varolan genleşme ya da çekilme miktarı elimine edilmiştir. 40 MPa ve 80 MPa basınç altında 1700 °C ve 1800 °C sıcaklıklarda, vakum atmosferinde 5 dakika süreyle spark plazma sinterlenmiş SiC-%5 B₄C seramiklerinin yerdeğiştirme eğrileri Şekil 7.15’te verilmektedir.

1700 °C sıcaklıkta 40 ve 80 MPa basınç altında yapılan boş çevrimler sonucunda grafit kalıp yaklaşık olarak 4.dakikadan itibaren yani ısınma başlamadan hemen önce genleşmeye başlamış ve 17. dakikaya kadar genleşmesi devam etmiştir. Sinterleme sıcaklığı olan 1700 °C’ye gelindiğinde de genleşmesi bitmiş 5 dakikalık bekleme süresince de sabit kaldığı gözlenmiştir. 1800 °C sıcaklıkta 40 ve 80 MPa basınç altında yapılan boş çevrimler sonucunda grafit kalıp yaklaşık olarak 500 °C’den sonra

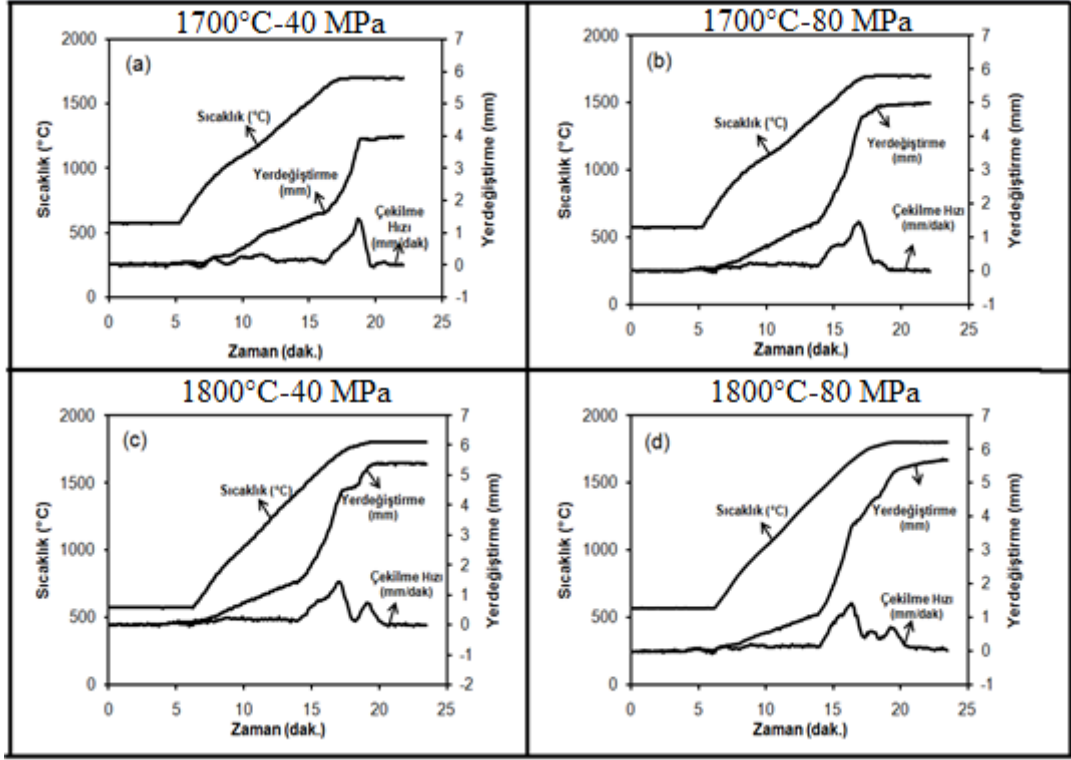
genleşmeye başlamış ve sinterleme sıcaklığı olan 1800 °C'ye kadar genleşmesi devam etmiş ve 1800 °C'de 5 dakikalık bekleme süresince sabit kalmıştır.

Numunelerin sinterlenme davranışlarını incelendiğinde, 1700 °C-40 MPa basınçta sinterlenen numune yaklaşık olarak 1030 °C'de çekilmeye başlamış olup, 1597 °C'de çekilmesi belirgin biçimde artmış ve 1700 °C'de tamamlanmıştır. Sinterlemenin 3 aşaması yerdeğiştirme eğrilerinde görülebilmektedir (Şekil 7.15a). Başlangıç aşamasında (1030-1597 °C arası) 1030 °C'de çekilme hızı küçük bir pik vermiştir. Bu aşamada partiküllerin hareketi ile birbirine yakın taneler arasındaki temas noktaları artar ve bu şekilde boyun oluşumu sağlanır. Temas noktalarında yüzey enerjisi daha yüksek olduğu için bu bölgelerde malzeme taşınımı daha kolay gerçekleşmektedir [48].

Sinterlemenin ikinci aşamasının başladığı 1597 °C'de çekilme hızında belirgin bir artış meydana gelmiş 1700 °C'ye kadar bu artış devam etmiş ve çekilme hızı büyük bir pik vermiştir. Bu aşamada daha önce partiküller arasında oluşan boyun bölgelerinde ve boyutlarında artış meydana gelmekte, porozite azalmakta ve partiküller birbirine daha da yakınlaşmaktadır. Bu da malzemede azalan porozite miktarı ile çekilmenin artmasına neden olmaktadır. Genellikle sinterleme esnasında en çok çekilme görülen aşama bu aşamadır [48]. 1700 °C'de çekilme tamamen 5 dakika bekleme süresince sabit kalmıştır. Bu son aşama tane büyümesi ve porların tamamen kapanmasıyla alakalıdır. Bu aşamada partiküller arasında kalan porlar tane sınırlarındaki difüzyon ile kapanmaktadır. Tane sınırlarının hareketi ve kontrollü tane büyümesi porların kapanmasına yardım etmektedir [48].

Aynı SPS sıcaklığında basıncı 80 MPa'a yükseltildiğinde 786 °C'de çekilme başladığı gözlenmiştir. 1441 °C'de çekilme farkedilir derecede artmış olup, 1700 °C'de tamamlanmıştır. Aynı SPS sıcaklığında basınç arttırıldığında çekilme başlangıç sıcaklığının düştüğü ve çekilme hızının artarak grafikte eğimin arttığı sıcaklık yani sinterlemenin 2. aşamasına geçiş sıcaklığının da azaldığı incelenmiştir. 1800 °C - 40 MPa basınçta sinterlenen numune de ise 689 °C'de çekilme başlamış olup 1431 °C'de farkedilir biçimde artmış olup, 1800 °C'ye kadar hızla artmıştır. 1800-40 MPa (R.Y %99,2) ve 1700-80 MPa'da (R.Y %99,5) sinterlenen numunelerin sinterleme davranışları birbirine yakın olup bu durumun rölatif yoğunluk değerleriyle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Aynı SPS sıcaklığında basıncı 80 MPa'a çıkardığımızda 704

°C’de çekilme başlamış, 1391 °C’de belirgin biçimde artmış ve 1800 °C’de tamamlanmıştır.



Şekil 7.15 : Farklı SPS sıcaklık ve basınçlarda sinterlenen SiC-%5 B₄C seramiklerinin yerdeğiştirme eğrileri.

7.3 SiC-Al₂O₃ Seramikleri

7.3.1 Yoğunluk değerlerinin belirlenmesi

Spark plazma sinterleme yöntemiyle 1700-1800 °C arasında 3 farklı sıcaklıkta 40 ve 80 MPa basınç altında 5 dk. süreyle vakum atmosferinde hacimce %5 Al₂O₃ katkısı ile yapılan sinterleme işlemi sonucunda SPS sıcaklık ve basıncının SiC-%5 Al₂O₃ seramiklerine ait rölatif yoğunluk değerleri üzerine etkisi Çizelge 7.6’da verilmektedir.

40 MPa basınç altında 1700 °C’de 5 dakika süre ile sinterlenen numunenin rölatif yoğunluğu %97,5 iken bu değerde sıcaklık arttıkça çok büyük bir değişim kaydedilmemiştir. 80 MPa basınç altında 1700 °C ‘de 5 dakika süre ile sinterlenen numunenin rölatif yoğunluğu %97,7 iken bu değer 1750 °C’de %98,3’e ve 1800 °C’de %98,4’e yükseldiği gözlemlenmiştir.

Sinterleme sıcaklığının numunenin rölatif yoğunluğu üzerine etkisini irdellemek için SPS sıcaklığı 1900 °C’ye çıkarılmıştır. 1900 °C’de 40 MPa altında 5 dakika süre ve 100 °C/dak. ısıtma hızı ile sinterlenen numunenin rölatif yoğunluğu % 97,6 olarak

belirlenmiştir. 40 MPa basınç altında sıcaklığın 1700-1900 °C arasında değişiminin rölatif yoğunluk değerleri üzerinde etkili olmadığı görülmüştür.

Çizelge 7.6 : Farklı sıcaklık ve basınçlarda spark plazma sinterlenen SiC-%5 Al₂O₃ seramiklerine ait rölatif yoğunluk değerleri.

SPS Sıcaklığı (°C)	SPS Basıncı (MPa)	Bekleme süresi (dk.)	Rölatif Yoğunluk (%)
1700	40	5	97,5
	80	5	97,7
1750	40	5	97,7
	80	5	98,3
1800	40	5	97,3
	80	5	98,4

Elde edilen rölatif yoğunluk değerlerinin %97,5 ile %98,4 arasında değiştiği ve bu değerlerin literatürde yapılan çalışmalarla uyumlu olduğu gözlenmiştir. Uygulanan sıcaklık ve basıncın rölatif yoğunluk değerleri üzerinde çok fazla etkisi olmadığı görülmüştür.

Liu ve arkadaşları balistik uygulamalar için yapılan bir çalışmada α -SiC'ü ağırlıkça %10 Y₂O₃-Al₂O₃ (2:3) katkısı ile 1875 °C'de 1 saat boyunca basınçsız sinterleme işlemine tabi tutmuşlardır. Elde edilen rölatif yoğunluk değerinin %95 olduğunu bildirmişlerdir [94].

Noviyanto ve grubu β -SiC'ü ağırlıkça %5 oksit katkıları (Al₂O₃, MgO, Y₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ ve WO₃, ile 1700-1800 °C arasında 20 MPa basınç altında 2 saat boyunca sıcak pres işlemine tabi tutmuşlardır. Al₂O₃ katkısı ile 1750 °C'de elde edilen rölatif yoğunluk değerinin %98,7 olduğunu belirtmişlerdir [72].

Rodriguez ve arkadaşları α -SiC'ü ağırlıkça %10 Y₂O₃-Al₂O₃ (3:5) katkısı ile 1950 °C'de 1-7 saat aralığında iki farklı atmosferde (N₂ ve Ar) basınçsız sinterleme işlemine tabi tutmuşlardır. Elde edilen rölatif yoğunluk değerleri 7 saat süre ile yapılan sinterleme işlemleri için N₂ atmosferinde 97,9±1,0 ve Ar atmosferinde 94,9±1,0 olduğu bildirilmiştir [95].

Suzuki ve grubu β -SiC'ü ağırlıkça %15 Al₂O₃ ile 1950-2050 °C sıcaklık aralığında N₂ ve Ar atmosferinde 5 saat süre ile basınçsız sinterleme tekniği ile sinterlemiştir. 1950 °C'de N₂ atmosferinde yapılan sinterleme işlemi sonucu elde edilen rölatif yoğunluk değerinin %97,6 olduğunu belirtmişlerdir. N₂ atmosferinin Ar atmosferine

göre tane büyümesini yavaşlattığı ve sıcaklık arttıkça rölatif yoğunluğun azaldığı öne sürülmüştür [95].

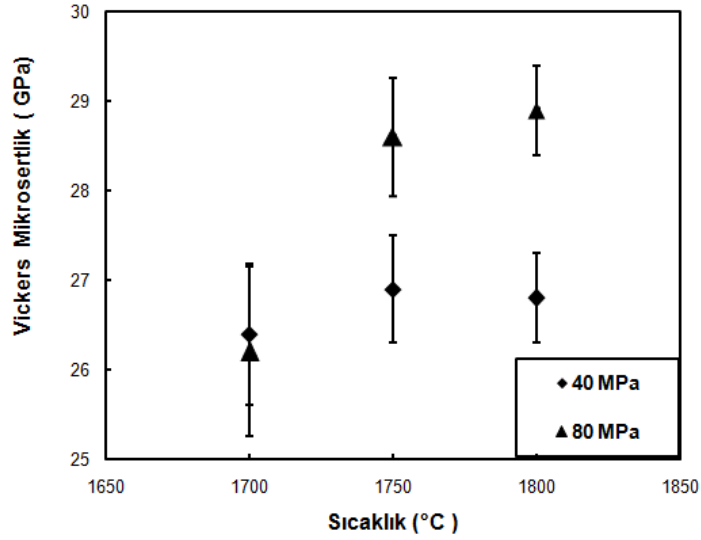
Monolitik silisyum karbür sonuçları ile karşılaştırıldığında sıvı faz sinterleme ile yoğunlaştırmayı sağlayan Al_2O_3 katkısının sinterleme sıcaklığını oldukça düşürdüğü ve yoğunlaşmanın $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 'ler de dahi gerçekleştiği sonucu gözlemlenmiştir. 40 MPa basınç altında $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sinterlenen monolitik silisyum karbürün rölatif yoğunluğu %87 iken hacimce %5 Al_2O_3 katkılı aynı SPS koşullarında sinterlenen numunede rölatif yoğunluk değerinin %97,7'ye yükseldiği gözlenmiştir.

7.3.2 Vickers mikrosertlik değerlerinin belirlenmesi

Spark plazma sinterleme yöntemiyle $1700\text{-}1800\text{ }^\circ\text{C}$ arasında 3 farklı sıcaklıkta 40 ve 80 MPa basınç altında 5 dak. süreyle vakum atmosferinde hacimce %5 Al_2O_3 katkısı ile yapılan sinterleme işlemi sonucunda SPS sıcaklık ve basıncının SiC -%5 Al_2O_3 seramiklerine ait Vickers sertlik değerleri üzerine etkisi Şekil 7.16'da verilmektedir.

$1700\text{-}1800\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında 3 farklı sıcaklıkta vakum altında 5 dak. sinterleme süresince gerçekleştirilen spark plazma sinterleme işlemi sonucunda SiC -%5 Al_2O_3 seramiklerinin sertlik değerlerinin $26,2$ ve $28,8\text{ GPa}$ arasında değiştiği görülmektedir. $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 40 MPa 'da gerçekleştirilen sinterleme işlemi sonucunda ulaşılan sertlik değeri $26,4\text{ GPa}$ olup uygulanan basınç değerini 80 MPa 'a çıkardığımızda sertlik değerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Diğer taraftan $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 80 MPa altında sinterlenen numunenin sertlik değeri $26,2\text{ GPa}$ iken sıcaklık $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ulaştığında bu değer $28,6\text{ GPa}$ 'a yükselmiştir.

Monolitik silisyum karbür sonuçları ile karşılaştırıldığında; 40 MPa basınç uygulamasında sıvı faz oluşumundan kaynaklı aynı sıcaklık ($1800\text{ }^\circ\text{C}$) için daha yüksek sertlik değerine neden olmasında rağmen, yüksek sıcaklık ve basınç uygulamalarında elde edilen sertlik değerleri monolitik SiC 'den düşük kalmıştır. 40 MPa basınç altında $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sinterlenen monolitik silisyum karbürün Vickers mikrosertliği $10,2\text{ GPa}$ iken hacimce %5 Al_2O_3 katkılı aynı SPS koşullarında sinterlenen numunede sertlik değeri $26,8\text{ GPa}$ 'a yükselmiştir. Ancak yüksek sıcaklık ve basınçta sinterlenen monolitik SiC 'de ulaşılan sertlik değerine ulaşamadığı değişen basınç ve sıcaklığın sertlik değerleri üzerinde fazla bir değişim yaratmadığı gözlenmiştir.



Şekil 7.16 : Farklı sıcaklık ve basınçlarda spark plazma sinterlenmiş SiC-%5 Al₂O₃ seramiklerine ait Vickers mikrosertlik değişimi.

Liu ve arkadaşları katı ve sıvı faz sinterleme mekanizmaları ile sinterlenmiş SiC seramiklerinin balistik performanslarını karşılaştırmak için α -SiC'ü ağırlıkça %10 ve %15 Y₂O₃-Al₂O₃ (2:3) ve ağırlıkça %1,5 bor ve karbon ile sırasıyla 1850 °C ve 2050 °C'de 1 saat boyunca basınçsız sinterlemişlerdir. Elde edilen Vickers sertlik değerleri sıvı faz mekanizmasıyla sinterlenmiş SiC seramikleri için 17,7±1,8 GPa ve B ve C katkılarıyla katı faz mekanizmasıyla sinterlenmiş SiC için ise 23,2±0,1'dir. Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ silikatı gibi sıvı faz sinterlenmiş SiC'in yapısında kalan kristalin olmayan bu faz sinterleme sıcaklığını 2050 °C'den 1850 °C'ye düşürmüştür. %10 Y₂O₃-Al₂O₃ katkılı numunde %15 katkılı numuneye göre daha yüksek sertlik değeri elde edilmiştir. %10 katkılı numunede sertliğin yüksek olması daha az miktarda sıvı faz içermesinden kaynaklanmıştır [94].

Lopez ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada α -SiC ağırlıkça %4,29 Al₂O₃-%5,71 Y₂O₃ katkılarıyla 1950 °C'de 1-7 saat aralığında basınçsız sinterlenmiştir. Artan sinterleme süresiyle sertlik azalmıştır. Buna sebep olarak SiC tanelerinin degregasyonu ve oluşan YAG fazı gösterilmiştir. Yapılan nano indentasyon testleri sonucu 1 saat boyunca sinterlenmiş malzemelerin merkezindeki sertlik değeri 27 GPa iken numune boyunca dağılım 21-33 GPa arasında olduğu belirtilmiştir. En düşük sertlik değeri YAG fazının sertliğinin SiC tanelerine göre daha düşük olmasından kaynaklı SiC/YAG karma zonlarında olduğu bildirilmiştir. 7 saat süreyle sinterlenmiş numune de ise sertlik değeri 16-34 GPa arasındadır. Uzamış taneler ve üçlü bağlantı noktalarındaki YAG fazı ile heterojen bir mikroyapıya sahip olan numunede sertlik

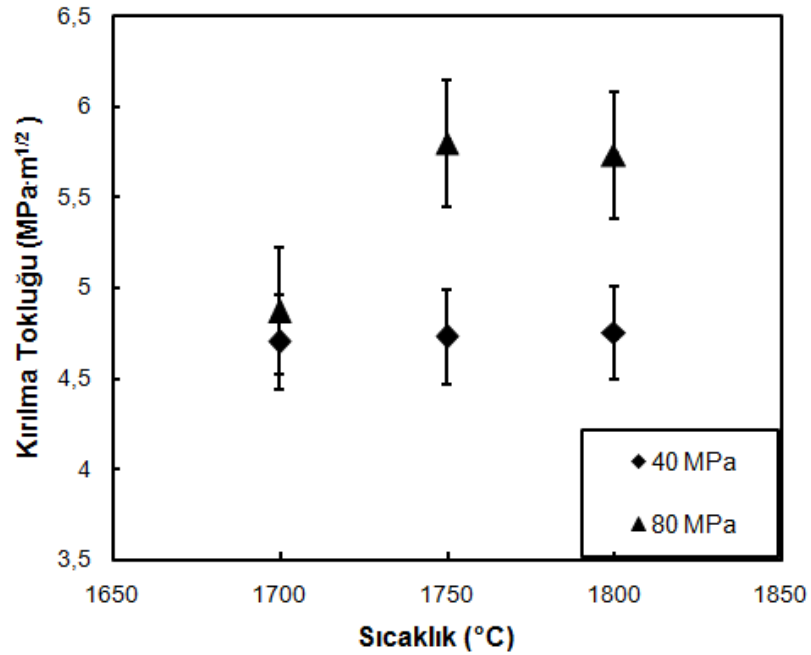
dağılımının da yüksek çıktığı belirtilmiştir. 16 GPa sertlik değerinin YAG fazına, 25-34 GPa SiC tanelerine, 20-25 GPa SiC/YAG zonuna ait olduğu düşünülmektedir [96]. 1700-1800 °C aralığında 3 farklı sıcaklıkta vakum altında 5 dk. sinterleme süresince gerçekleştirilen spark plazma sinterleme işlemi sonucunda elde edilen Vickers mikrosertlik değerleri Çizelge 7.7’de verilmektedir.

Çizelge 7.7 : Farklı SPS sıcaklık ve basınçlarında elde edilen mikrosertlik değerleri.

SPS Sıcaklığı (°C)	SPS Basıncı (MPa)	Bekleme süresi (dk.)	Vickers Mikro sertlik (GPa)
1700	40	5	26,4±0,8
	80	5	26,2±0,9
1750	40	5	26,9±0,7
	80	5	28,6±0,6
1800	40	5	26,8±0,4
	80	5	28,6±0,5

7.3.3 Kırılma tokluğu değerlerinin belirlenmesi

Spark plazma sinterleme yöntemiyle 1700-1800 °C arasında 3 farklı sıcaklıkta 40 ve 80 MPa basınç altında 5 dk. süreyle vakum atmosferinde hacimce %5 Al₂O₃ katkısı ile yapılan sinterleme işlemi sonucunda SPS sıcaklık ve basıncının SiC-%5 Al₂O₃ seramiklerine ait kırılma tokluğu değerleri üzerine etkisi Şekil 7.17’de verilmektedir.

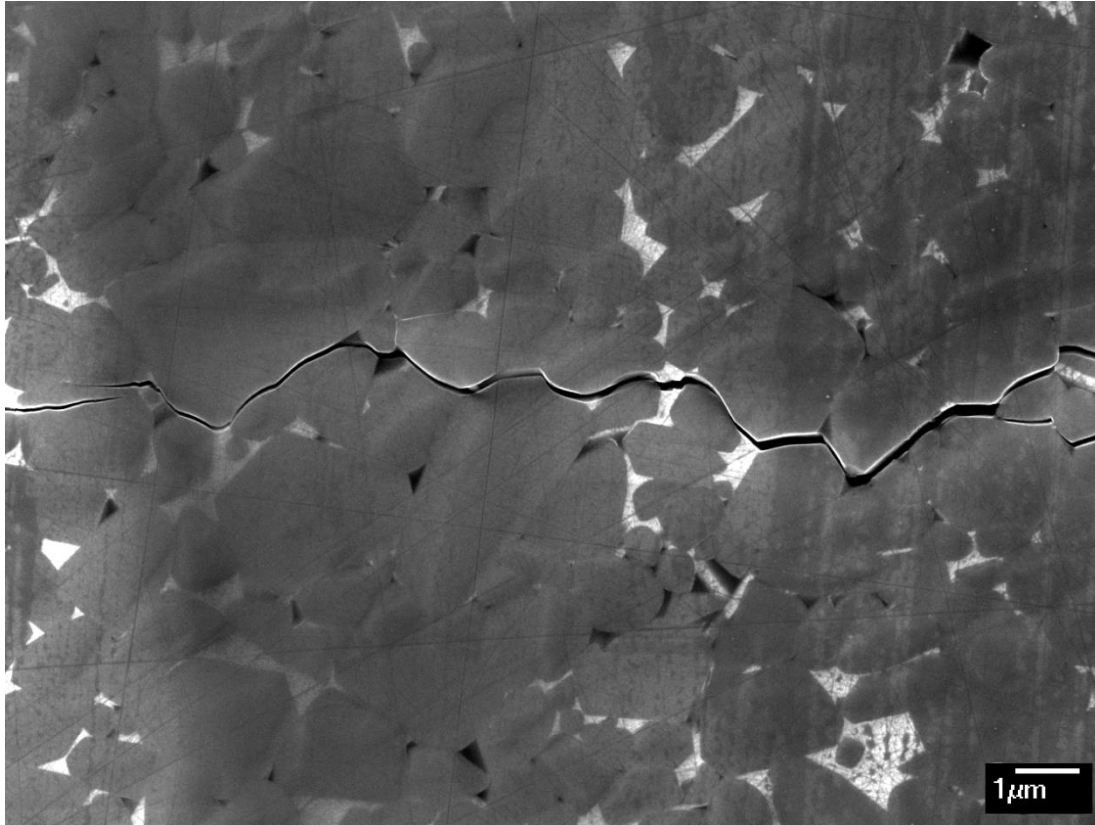


Şekil 7.17 : Farklı SPS sıcaklık ve basınçlarında spark plazma sinterlenen SiC-%5 Al₂O₃ seramiklerine ait kırılma tokluk değerleri.

Elde edilen kırılma tokluğu değerleri $4,7 \pm 0,2$ and $5,8 \pm 0,3$ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ arasında değişmektedir. Monolitik silisyum karbür seramikleriyle karşılaştırıldığında SiC seramiklerine yapılan Al_2O_3 katkısı kırılma tokluğu değerlerinde artışa neden olduğu gözlenmiştir. 1800°C 80 MPa basınç altında spark plazma sinterlenen monolitik silisyum karbür seramiklerinin kırılma tokluğu $3,5 \pm 0,1$ iken hacimce %5 Al_2O_3 katkılı numune de bu değer $5,8 \pm 0,3 \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 'dır.

1800°C sıcaklıkta 80 MPa basınç altında 5 dakika süreyle vakum atmosferinde sinterlenmiş SiC-%5 Al_2O_3 numunesinin çatlak ilerleme mikroyapısı Şekil 7.18'de verilmektedir.

En yüksek kırılma tokluğu değerinin elde edildiği numunede sıvı faz sinterlemesinden kaynaklı taneler arası oluşan çökelti fazları nedeni ile kırılma tipinin taneler arası olduğu belirlenmiştir (Şekil 7.18).



Şekil 7.18 : 1800°C - 80 MPa basınç altında spark plazma sinterlenen SiC-%5 Al_2O_3 numunesinin çatlak ilerlemesi mikroyapı görüntüsü (7000X).

Gubernat ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada α -SiC ağırlıkça %5 Al_2O_3 ve Y_2O_3 (60:40) katkılarıyla 1900°C 'de 1 saat süre ile basınçsız sinterlenmiştir. Elde edilen kırılma tokluğu değeri $4,9 \pm 0,3$ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 'dir. Bu değer az miktarda C ve B ile katkı

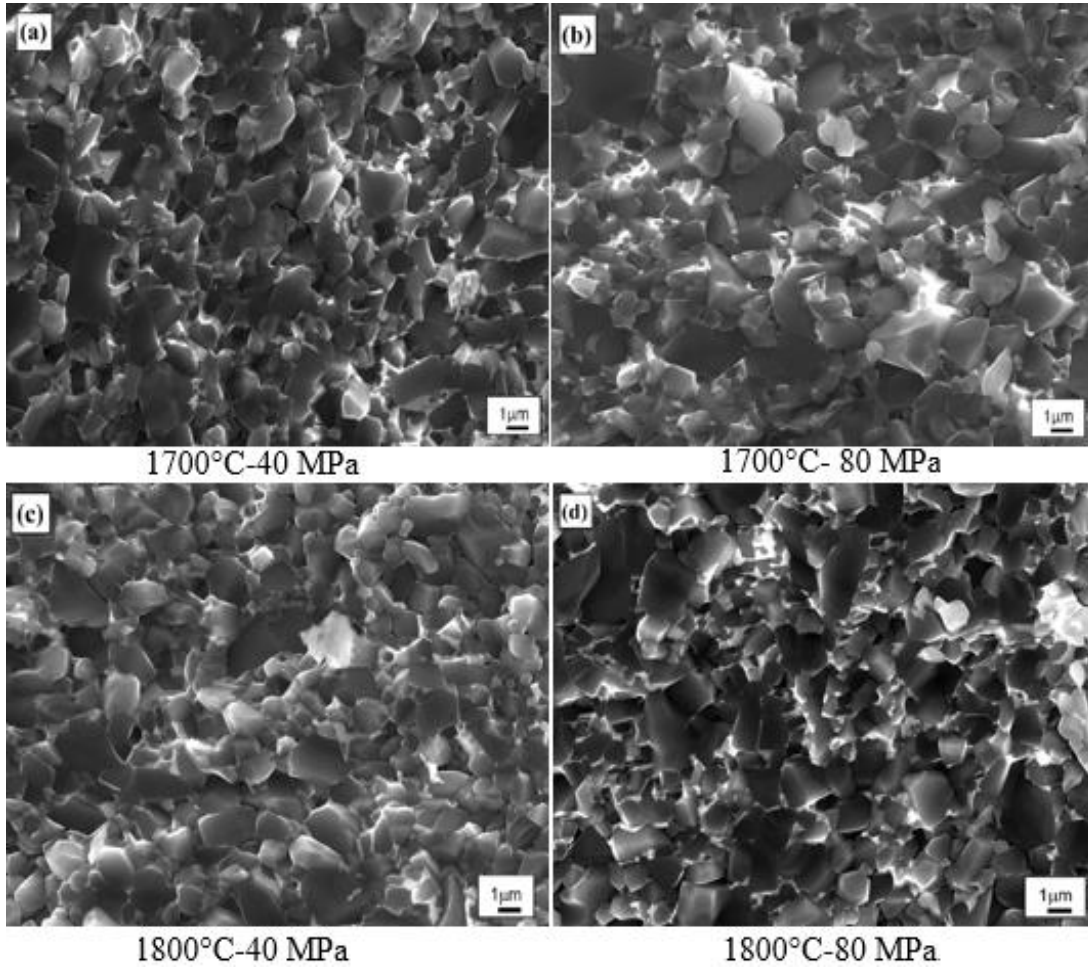
hal sinterlenen monolitik SiC seramiklerine göre %20-30 daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Seramik malzemelerde kırılma tokluğu artışı, çatlak ilerleme tipinin değişmesinden dolayı kırılma enerjisinde artış meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. Oksit fazlardan oluşan çökelti (7-9×10⁻⁶ 1/deg) ile SiC matriksi (4×10⁻⁶ 1/deg) arasındaki ısı genleşme katsayılarının birbirinden çok farklı olması neden ile oksit faz çökelti ve SiC matriksi arasında gerilme alanları oluşmaktadır. SiC tanelerine basma dayanımı hakim olurken, oksit faz çökeltiğinde çekme dayanımı görülmektedir. Bu gibi gerilmeler çatlak ilerlemesini azaltarak kırılma enerjisini ve malzeminin gevrek kırılmaya olan direncini arttırmaktadır [97].

Suzuki ve ekibi tarafından yapılan bir çalışmada β-SiC ağırlıkça %15 Al₂O₃ katkısıyla 1950 °C sıcaklıkta N₂ ve Ar atmosferinde 5 saat süre ile basınçsız sinterlenmiştir. Elde edilen kırılma tokluğu değeri Ar atmosferinde 4,3 ve N₂ atmosferinde 5,5 MPa·m^{1/2}'dir. N₂ atmosferinde sinterlenen numunede kırılma tokluğu değerinin yüksek çıkması mikroyapıda tanelerin ortalama boyutlarının küçük olmasından kaynaklanmaktadır. 1950 °C sıcaklıkta N₂ atmosferinde sinterlenen numunede SiC ve Al₂O₃ yapısı arasındaki farklı ısı genleşme katsayıları mikro-çatlakların kolayca meydana gelmesine neden olmaktadır [98].

7.3.4 Mikroyapı analizleri

40 MPa ve 80 MPa basınç altında 1700 °C ve 1800 °C sıcaklıklarda, vakum atmosferinde 5 dakika süreyle spark plazma sinterlenmiş SiC-%5 Al₂O₃ seramiklerinin mikroyapı incelemeleri 5000X büyütmede numunelerin kırık yüzeylerinden gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklık ve basınçta spark plazma sinterlemeyle üretilmiş SiC-%5 Al₂O₃ seramiklerinin kırık yüzey SEM görüntüleri Şekil 7.19'da verilmektedir.

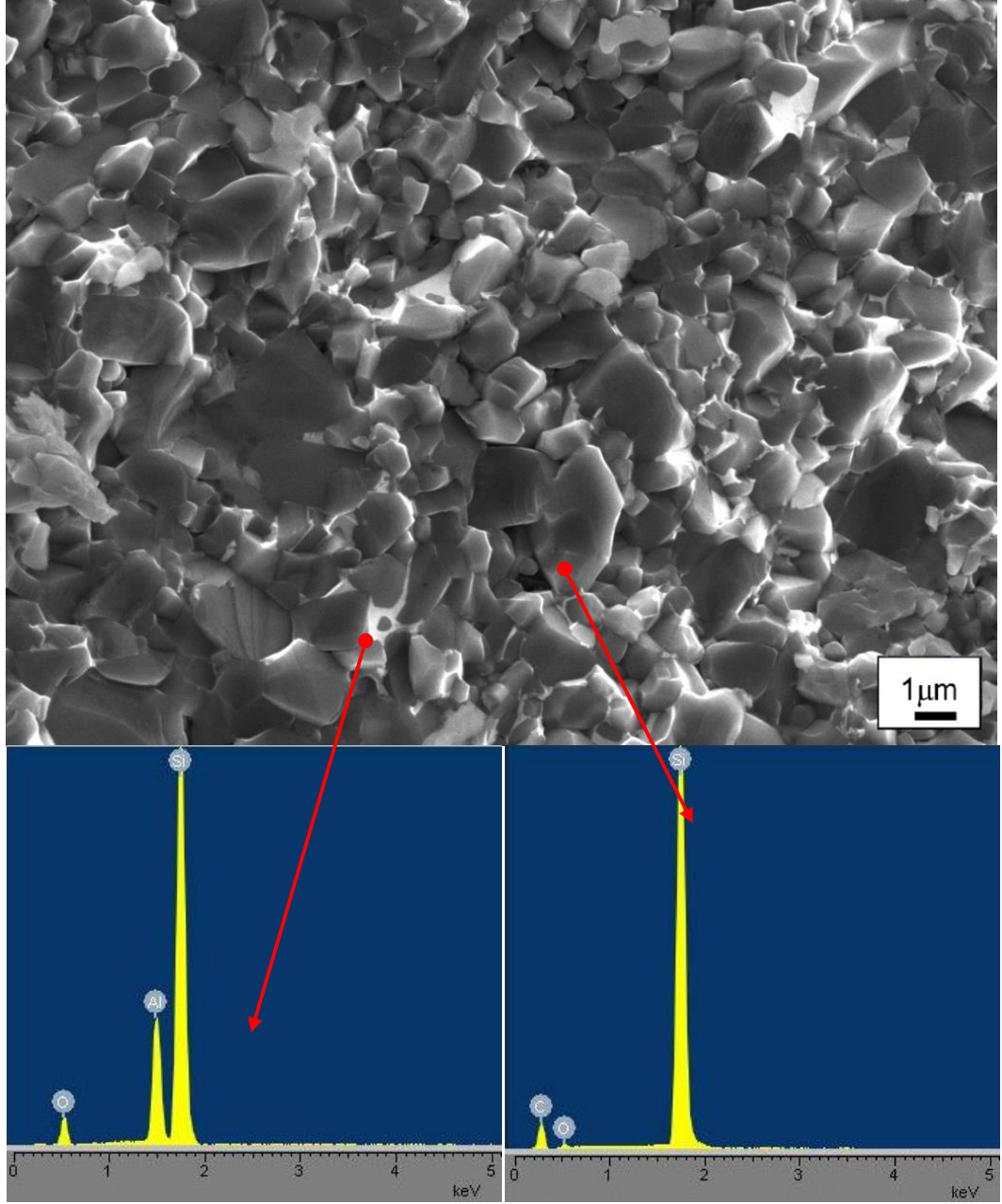
Tüm parametrelerde sinterlenen SiC-%5 Al₂O₃ seramiklerin mikroyapılarının ortalama 1,2-2,5 µm tane boyutuna sahip eş eksenli SiC taneleri (koyu bölgeler) ve bu taneleri çevreleyen tane sınırı fazlarından (açık bölgeler) oluştuğu gözlenmiştir. Tane sınırı fazları mikroyapıda homojen bir şekilde dağılmıştır. Elde edilen mikroyapılar yoğunluk değerleriyle uyumludur (Çizelge 7.6). Artan sıcaklık ile tane boyutunda farkedilir bir değişim gözlenmemiştir. Ortalama boyut oranının yüksek olmaması, tanelerin eş eksenli olması kırılma tokluğunu arttırıcı yönde etki yapmaktadır [97].



Şekil 7.19 : SiC-%5 Al₂O₃ seramiklerinin kırık yüzey SEM görüntüleri (5000X).

Spark plazma tekniği ile 1700 °C’de 40 MPa basınçta vakum ortamında 5 dakika süre ile sinterlenmiş SiC-%5 Al₂O₃ numunesinin kırık yüzey SEM görüntüsü ve EDS analizi Şekil 7.20’de verilmektedir.

EDS analizi ile koyu renkli bölgelerde Si, C ve çok az miktarda O görülürken açık renkli bölgelerde Al, Si ve O’nin bulunduğu görülmektedir. Açık renkli bölgelerde SiO₂ ve Al₂O₃ reaksiyonu sonucu müllit fazı oluştuğu düşünülmektedir [99]. Bu oksit sıvı faz, Al₂O₃-Y₂O₃ arasındaki reaksiyonlardan oluşan oksit sıvı fazdan daha düşük sıcaklıklarda meydana gelmektedir. Örneğin Al₂O₃-SiO₂ ikili sistemin en düşük ötektik sıcaklığı 1810 °C iken, Mulla ve grubu bu sıcaklığın 1760 °C olduğunu bildirmişlerdir [99].



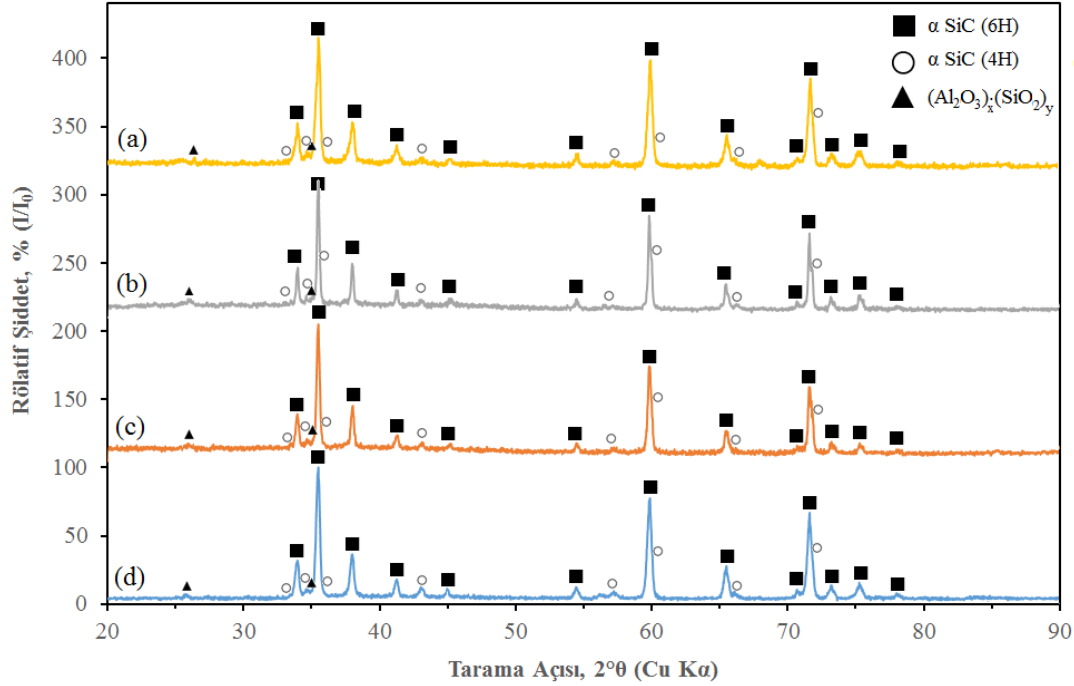
Şekil 7.20 : 1700 °C-40 MPa basınçta spark plazma sinterlenen SiC-%5 Al₂O₃ numunesinin kırık yüzey SEM görüntüsü (5000X) ve EDS analizi.

7.3.5 XRD analizleri

1700 °C ve 1800 °C sıcaklıklarda 40 MPa ve 80 MPa basınç altında, vakum atmosferinde 5 dakika süreyle spark plazma sinterlenmiş SiC-%5 Al₂O₃ seramiklerine ait XRD diyagramları Şekil 7.21’de verilmektedir.

X-ışını difraksiyon (XRD) analizleri sonucunda, tüm parametrelerde üretilen seramiklerin yapılarının büyük oranda başlangıç tozunun α -SiC olması nedeniyle hekzagonal kristal yapıya ait 4H (JCPDS: 72-0018) ve 6H (JCPDS: 29-1127) politiplerinin oluşturduğu belirlenmiştir. Sadece α -SiC ve (Al₂O₃)_x(SiO₂)_y (JCPDS:

75-1865) fazlarının olduğu, yapıdaki SiO_2 ile reaksiyona giren Al_2O_3 'ün müllit fazı meydana getirdiği [99], piklerin şiddetinden meydana gelen bu fazın çok düşük miktarlarda olduğu gözlenmiştir. Bu sonucun EDS ve Fact Sage analizleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.



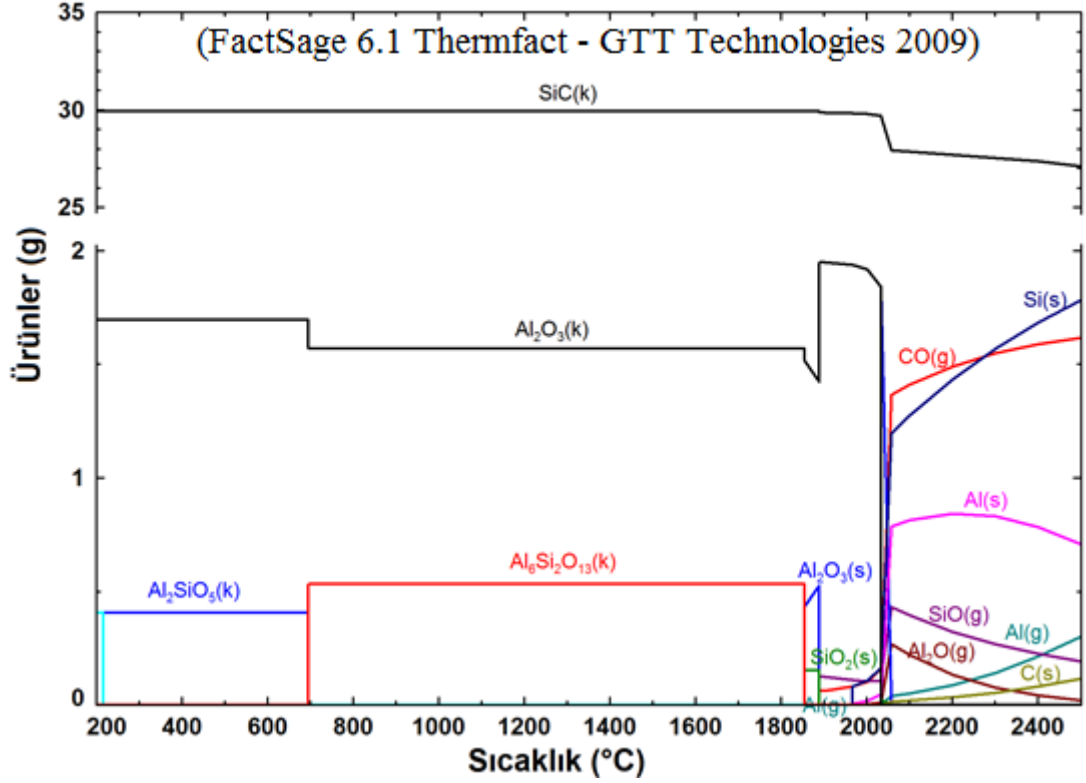
Şekil 7.21 : SiC-%5 Al_2O_3 seramiklerine ait XRD diyagramları (a) 1700 °C - 40 MPa, (b) 1700 °C- 80 MPa, (c) 1800 °C-40 MPa, (d) 1800 °C-80 MPa.

7.3.6 Termodinamik incelemeler

SiC matriksi içine hacimce %5 Al_2O_3 ilave edilerek 1700 °C ve 1800 °C sıcaklıkta 40 ve 80 MPa basınç altında 5 dak sürede spark plazma sinterlenmiş SiC-%5 Al_2O_3 seramiklerine ait FactSage 61 Thermfact-GTT Technologies 2009 termokimyasal veritabanı programı ile reaksiyon modülüne göre hesaplanan grafik Şekil 7.22’de verilmiştir. Tozun yapısında bulunan oksijen miktarı ölçümü yapılmış ve bulunan % 0,27’lik sonuca göre SiO_2 miktarı hesaplanmıştır. Bir deney için gerekli olan SiC ve yapısında bulunan SiO_2 miktarı ile hacimce %5 Al_2O_3 ilavesi hesap edilerek termodinamik faz dengeleri incelenmiştir.

200 °C’nin üzerine çıkıldığında Al_2O_3 (k) fazının reaksiyona girerek önce Al_2SiO_5 (k) fazına, daha sonra bu fazın kalan Al_2O_3 (k) ile tekrar reaksiyona girerek $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (k) (mullit fazı) oluşturduğu gözlenmektedir. 1800 °C’den sonra $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (k) fazının ergiyerek Al_2O_3 ve SiO_2 sıvı fazına dönüştüğü görülmektedir. Bu sıradaki Al_2O_3 katı fazındaki artışın sebebi $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ mullit fazının 1810 °C’den sonra faz

diyagramında katı çözelti olan bölgeye denk gelmesi ve SiO_2 (s)'nin suboksit olarak gaz fazında uzaklaşmasıyla geriye kalan Al_2O_3 'ün soğuma esnasında katılaşması olarak belirtilmektedir [76, 89]. Burada oluşan ötektik fazın, normal şartlarda Al_2O_3 2070 °C'de eriyebilecekken ergime sıcaklığını 1800 °C'lere düşürmekte böylece sıvı faz sinterleme mekanizmasının gerçekleşmekte olduğu bildiriliyor [69, 75].



Şekil 7.22 : SiC - %5 Al_2O_3 numunelerinin FactSage ile reaksiyon modülünde hesaplanan grafik.

Bölüm 3.4.3.2.1'de ayrıntılı anlatıldığı üzere SPS sırasında okunan sıcaklık ile numunenin maruz kaldığı sıcaklık arasındaki fark Eşitlik 7.7 ile hesaplanabilmektedir.

$$\Delta T_{max} = \frac{\varepsilon \sigma T_0^4 r_0}{2k} \quad (7.7)$$

Bu eşitlikte σ Stefan Boltzmann sabiti, ε yayılım oranıdır. Grafitin yayılım oranı sıcaklığın bir fonksiyonudur. Deneylerde kullanılan grafit kalıbın ısı iletkenliği $100 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 'dir. Eşitlik 7.7 ile 5 cm yarıçapı olan grafit kalıbının merkezi ile köşesi arasındaki sıcaklık farkı hesaplandığında 1700 °C ve 1800 °C yüzey sıcaklıkları için sonuç sırasıyla 214 °C ve 261 °C çıkmaktadır. Yapılan hesaplamalara göre 1700 °C ve 1800 °C'de yapılan deneylerde numunenin maruz kaldığı gerçek sıcaklık sırasıyla 1914 °C ve 2061 °C'dir.

Bu sonuçlara dayanarak yapılan termodinamik incelemelerde deney parametreleri 1700 °C ve 1800 °C olmasına karşın 1900 °C'den sonrasını da dikkate almamız gerekmektedir. 1900 °C'den yüksek sıcaklıklarda Eşitlik 7.8'e göre gerçekleşen reaksiyonda SiO (g), Al₂O (g), CO (g) gibi gazların çıkışı yapıda porozite meydana getirmekte ve rölatif yoğunlukta düşüşe neden olduğu belirtilmektedir [69].

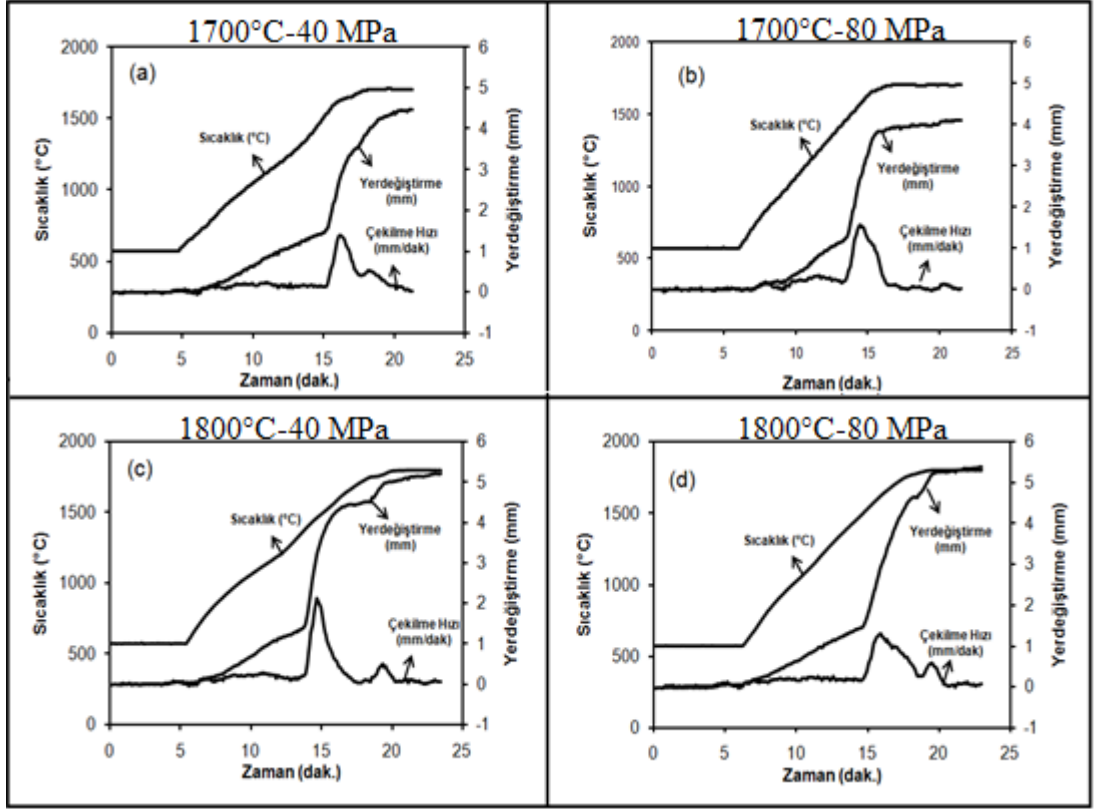


7.3.7 Sinterlenme davranışlarının belirlenmesi

Numunedeki gerçek çekilme miktarını belirlemek için 1700 ve 1800 °C'de 40 ve 80 MPa basınç altında boş çevrimler gerçekleştirilmiş ve elde edilen yerdeğiştirme verileri, toplam yerdeğiştirme verilerinden çıkarılmıştır. Böylece kalıpta varolan genleşme ya da çekilme miktarı elimine edilmiştir. 40 MPa ve 80 MPa basınç altında 1700 ve 1800 °C sıcaklıklarda, vakum atmosferinde 5 dakika süreyle spark plazma sinterlenmiş SiC-%5 Al₂O₃ seramiklerinin yerdeğiştirme eğrileri Şekil 7.23'te verilmektedir.

1700 °C ve 1800 °C'de 40 MPa ve 80 MPa basınç altında gerçekleştirilen boş çevrimler için elde edilen yerdeğiştirme verileri bölüm 7.2.5'te ayrıntılı olarak irdelenmiştir.

Numunelerin sinterlenme davranışlarını incelendiğinde, 1700 °C - 40 MPa basınçta sinterlenen numune yaklaşık olarak 694 °C'de çekilmeye başlamış olup, 1520 °C'de çekilmesi belirgin biçimde artmıştır. Sinterlemenin 3 aşaması yerdeğiştirme eğrilerinde görülebilmektedir (Şekil 7.21a). Sinterlemenin ikinci aşamasının başladığı 1520 °C'de yerdeğiştirme eğrisinin eğiminde bir artış meydana gelmiş 1700 °C'ye kadar bu artış devam etmiş ve çekilme hızı büyük bir pik vermiştir. Aynı SPS sıcaklığında basıncı 80 MPa'a çıkardığımızda 980 °C'de çekilme başladığı gözlenmiştir. 1472 °C'de çekilme farkedilir derecede artmış olup, 1700 °C'de tamamlanmıştır. Aynı SPS sıcaklığında basınç arttırıldığında sinterlemenin 2. aşamasına geçiş sıcaklığının azaldığı görülmüştür. 1800 °C - 40 MPa basınçta sinterlenen numune de ise 752 °C'de çekilme başlamış olup 1568 °C'de farkedilir biçimde artmış olup, 1800 °C'ye kadar hızla artmış ve 1800 °C'de 5 dakika bekleme süresince sabit kalmıştır. Aynı SPS sıcaklığında basıncı 80 MPa'a çıkardığımızda 766 °C'de çekilme başlamış, 1502 °C'de belirgin biçimde artmış ve 1800 °C'de tamamlanmıştır.



Şekil 7.23 : Farklı SPS sıcaklık ve basınçlarda sinterlenen SiC-%5 Al₂O₃ seramiklerinin yerdeğiştirme eğrileri.

7.4 SiC-Y₂O₃ Seramikleri

7.4.1 Yoğunluk değerlerinin belirlenmesi

Spark plazma sinterleme yöntemiyle 1700-1800 °C arasında 3 farklı sıcaklıkta 40 ve 80 MPa basınç altında 5 dak. süreyle vakum atmosferinde hacimce %5 Y₂O₃ katkısı ile yapılan sinterleme işlemi sonucunda SPS sıcaklık ve basıncının SiC-%5 Y₂O₃ seramiklerine ait rölatif yoğunluk değerleri üzerine etkisi Çizelge 7.8’de verilmektedir.

40 MPa basınç altında 1700 °C ‘de 5 dakika süre ile sinterlenen numunenin rölatif yoğunluğu %98 iken bu değer 1750 °C’de %97,1’e ve 1800 °C’de %96,9’a düşmüştür. 80 MPa basınç altında 1700 °C’de 5 dakika süre ile sinterlenen numunenin rölatif yoğunluğu %99,1 iken bu değerde sıcaklık arttıkça çok büyük bir değişim kaydedilmemiştir. Hesaplanan rölatif yoğunluk değerleri incelendiğinde 80 MPa basınç altında tüm sıcaklıklarda %99 rölatif yoğunluğa ulaşıldığı gözlenmiştir.

Sinterleme sıcaklığının numunenin rölatif yoğunluğu üzerine etkisini irdelemek için SPS sıcaklığı 1900 °C’ye çıkarılmıştır. 1900 °C’de 40 MPa altında 5 dakika süre ve

100 °C/dak. ısıtma hızı ile sinterlenen numunenin rölatif yoğunluğu %96,9 olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın 1800 °C'den 1900 °C'ye çıkarılması rölatif yoğunluk değeri üzerinde etkisi olmadığı saptanmıştır.

Çizelge 7.8 : Farklı sıcaklık ve basınçlarda sinterlenmiş SiC-%5 Y₂O₃ seramiklerine ait rölatif yoğunluk değerlerinin değişimi.

SPS Sıcaklığı (°C)	SPS Basıncı (MPa)	Bekleme süresi (dk.)	Rölatif Yoğunluk (%)
1700	40	5	98
	80	5	99,1
1750	40	5	97,1
	80	5	99
1800	40	5	96,9
	80	5	98,9
1900	40	5	96,9

Elde edilen rölatif yoğunluk değerlerinin %96,9 ile %99,1 arasında değiştiği uygulanan sıcaklık ve basıncın rölatif yoğunluk değerleri üzerinde çok fazla etkisi olmadığı gözlenmiştir.

SiC'ün yoğunlaştırılmasında kullanılan Y₂O₃ gibi oksit seramik katkı malzemeleri SiC'ün yüzeyinde oluşan SiO₂ tabakasıyla reaksiyona girerek sıvı faz oluşumunu sağlar. Böylece SiC sıvı faz sinterleme mekanizmasıyla daha düşük sıcaklıklarda herhangi bir dış basınç uygulamaksızın yüksek yoğunluklara ulaşır [7, 76, 91]. Artan SPS basıncının elde edilen rölatif yoğunluk değerleri üzerinde çok büyük bir etkisinin olmamasının nedeni SiC'ün Y₂O₃ katkısı nedeniyle sıvı faz sinterleme mekanizması ile yoğunlaşması ve bunun sonucunda dış basınca ihtiyaç olmadığı olarak belirtilmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte bölüm 4.1.2.2'de ayrıntılı olarak belirtildiği üzere SiC ve Y₂O₃ arasında oluşan reaksiyonlar sonucu CO, SiO ve YO gazlarının açığa çıkması ile yapıda porozite oluşumunun rölatif yoğunlukta düşüşe neden olduğu gözlenmektedir [76].

İlerde ki bölümlerde yapılan Fact Sage çalışmalarıyla söz edilen gazların açığa çıktığı doğrulanmıştır.

Noviyanto ve arkadaşları β-SiC'ü ağırlıkça %5 oksit katkıları (Al₂O₃, MgO, Y₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ ve WO₃, ile 1700-1800 °C arasında 20 MPa basınç altında 2 saat boyunca sıcak pres işlemine tabi tutmuşlardır. Olası reaksiyonların termodinamik hesaplamaları ve karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Y₂O₃ katkısı ile 1750 °C'de elde edilen rölatif yoğunluk değerinin %90,28 olduğunu belirtmişlerdir [72].

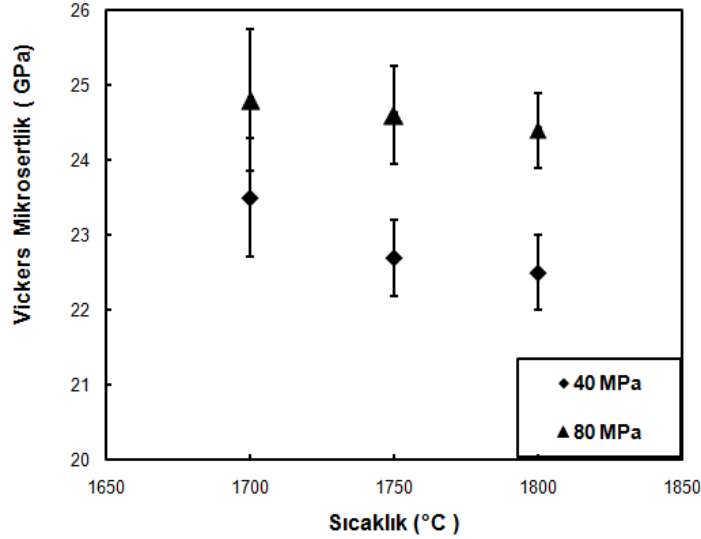
Monolitik silisyum karbür sonuçları ile karşılaştırıldığında Y_2O_3 katkısının sinterleme sıcaklığını sıvı faz sinterleme mekanizması ile düşürdüğünü ve yoğunlaşmanın 1700 °C’ler de dahi gerçekleştiği sonucu gözlemlenmiştir. 40 MPa basınç altında 1800 °C’de sinterlenen monolitik silisyum karbürün rölatif yoğunluğu %87 iken hacimce %5 Y_2O_3 katkılı aynı SPS koşullarında sinterlenen numunede rölatif yoğunluk değeri %96,9’a yükselmiştir.

40 MPa basınç altında 1950 °C’de sinterlenen monolitik SiC numunesine ait rölatif yoğunluk değeri % 97,5 iken hemen hemen aynı değere (R.Y %98) hacimce %5 Y_2O_3 katkılı numunede 40 MPa basınç altında 1700 °C’de ulaşılmıştır. Benzer rölatif yoğunluk değerlerine hacimce %5 Y_2O_3 ilavesi ile 250 °C düşük sıcaklıkta ulaşıldığı incelenmiştir. Y_2O_3 ilavesinin SiC tozunun yapısında bulunan oksijenin oluşturduğu SiO_2 tabakası ile reaksiyona girerek sıvı faz sinterlemesine neden olduğu ve sinterleme sıcaklığı ve basıncını düşürdüğü sonucu ortaya çıkmıştır [100].

7.4.2 Vickers mikrosertlik değerlerinin belirlenmesi

Spark plazma sinterleme yöntemiyle 1700-1800 °C arasında 3 farklı sıcaklıkta 40 MPa ve 80 MPa basınç altında 5 dak. süreyle vakum atmosferinde hacimce %5 Y_2O_3 katkısı ile yapılan sinterleme işlemi sonucunda SPS sıcaklık ve basıncının SiC-%5 Y_2O_3 seramiklerine ait Vickers sertlik değerleri üzerine etkisi Şekil 7.24’te verilmektedir.

1700-1800 °C aralığında 3 farklı sıcaklıkta vakum altında 5 dk. sinterleme süresince gerçekleştirilen spark plazma sinterleme işlemi sonucunda SiC-%5 Y_2O_3 seramiklerinin sertlik değerlerinin 22,5 ve 24,8 GPa arasında değiştiği görülmektedir. 1700 °C 40 MPa’da gerçekleştirilen sinterleme işlemi sonucunda ulaşılan sertlik değeri 23,6 GPa olup uygulanan basınç değeri 80 MPa’a yükseltildiğinde sertlik değeri 24,8 GPa’a ulaşmıştır. Sinterleme basıncının artışı ile Vickers mikrosertlik değerlerinde önemli bir artış meydana gelmediği görülmüştür. SPS sıcaklığı 1800 °C’ye yükseltildiğinde sertlik değerinin 22,5 GPa olduğu gözlenmiştir. Sertlik değerindeki bu azalma, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen gaz çıkışı nedeniyle oluşan porozite ile rölatif yoğunluğun düşmesi ile açıklanmaktadır [76, 89].



Şekil 7.24 : Farklı sıcaklık ve basınçlarda sinterlenmiş SiC-%5 Y₂O₃ seramiklerine ait Vickers mikrosertlik değişimi.

Monolitik silisyum karbür sonuçları ile karşılaştırıldığında hacimce %5 Y₂O₃ katkısının Vickers mikrosertlik değerlerini yükselttiği görülmektedir. Düşük SPS sıcaklık ve basınç değerlerinde daha yüksek sertlik değerleri elde edilmiştir. 40 MPa basınç altında 1800 °C’de sinterlenen monolitik silisyum karbürün Vickers mikrosertliği 10,2 GPa iken hacimce %5 Y₂O₃ katkılı aynı SPS koşullarında sinterlenen numune de sertlik değeri 22,5 GPa’a yükselmiştir. Ancak yüksek sıcaklık ve basınçta sinterlenen monolitik SiC’de ulaşılan sertlik değerine ulaşamadığı değişen basınç ve sıcaklığın sertlik değerleri üzerinde fazla bir değişim yaratmadığı gözlenmiştir.

Zhou ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada α -SiC ağırlıkça % 2,64 Al₂O₃ ve %1,76 Y₂O₃ katkılarıyla SPS yöntemiyle 1700 °C’de 47 MPa basınç altında 10 dakika boyunca sinterlenmiştir. Elde edilen Vickers mikrosertlik değeri 18,7±1,0 GPa’dır. Katkı malzemesi olarak kullanılan oksit faz 2000 °C gibi sıcaklıklarda ergimekte ya da SiC tozunda bulunan ince SiO₂ tabakasıyla reaksiyona girerek daha düşük sıcaklıklarda sıvı faz oluşturmaktadır. Bu sıvı faz SiC partiküllerini çözerek çözelti-çökme mekanizmasıyla yoğunlaşmayı sağlamaktadır. Kütle akış hızının bu mekanizmayla artmasından dolayı artan yoğunlukla mikrosertliklerde artma gözlenmektedir [63].

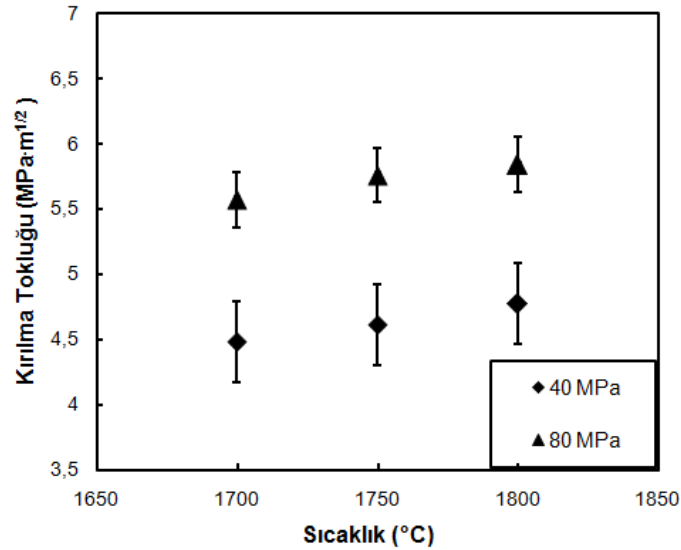
1700-1800 °C aralığında 3 farklı sıcaklıkta vakum altında 5 dk. sinterleme süresince gerçekleştirilen spark plazma sinterleme işlemi sonucunda elde edilen Vickers mikrosertlik değerleri Çizelge 7.9’da verilmektedir.

Çizelge 7.9 : Farklı SPS sıcaklık ve basınçlarında elde edilen mikrosertlik değerleri.

SPS Sıcaklığı (°C)	SPS Basıncı (MPa)	Bekleme süresi (dk.)	Vickers Mikro sertlik (GPa)
1700	40	5	23,6±0,9
	80	5	24,8±1,0
1750	40	5	22,7±0,5
	80	5	24,6±0,6
1800	40	5	22,5±0,5
	80	5	24,2±0,4

7.4.3 Kırılma tokluğu değerlerinin belirlenmesi

Spark plazma sinterleme yöntemiyle 1700-1800 °C arasında 3 farklı sıcaklıkta 40 ve 80 MPa basınç altında 5 dk. süreyle vakum atmosferinde hacimce %5 Y₂O₃ katkısı ile yapılan sinterleme işlemi sonucunda SPS sıcaklık ve basıncının SiC-%5 Y₂O₃ seramiklerine ait kırılma tokluğu değerleri üzerine etkisi Şekil 7.25'te verilmektedir.

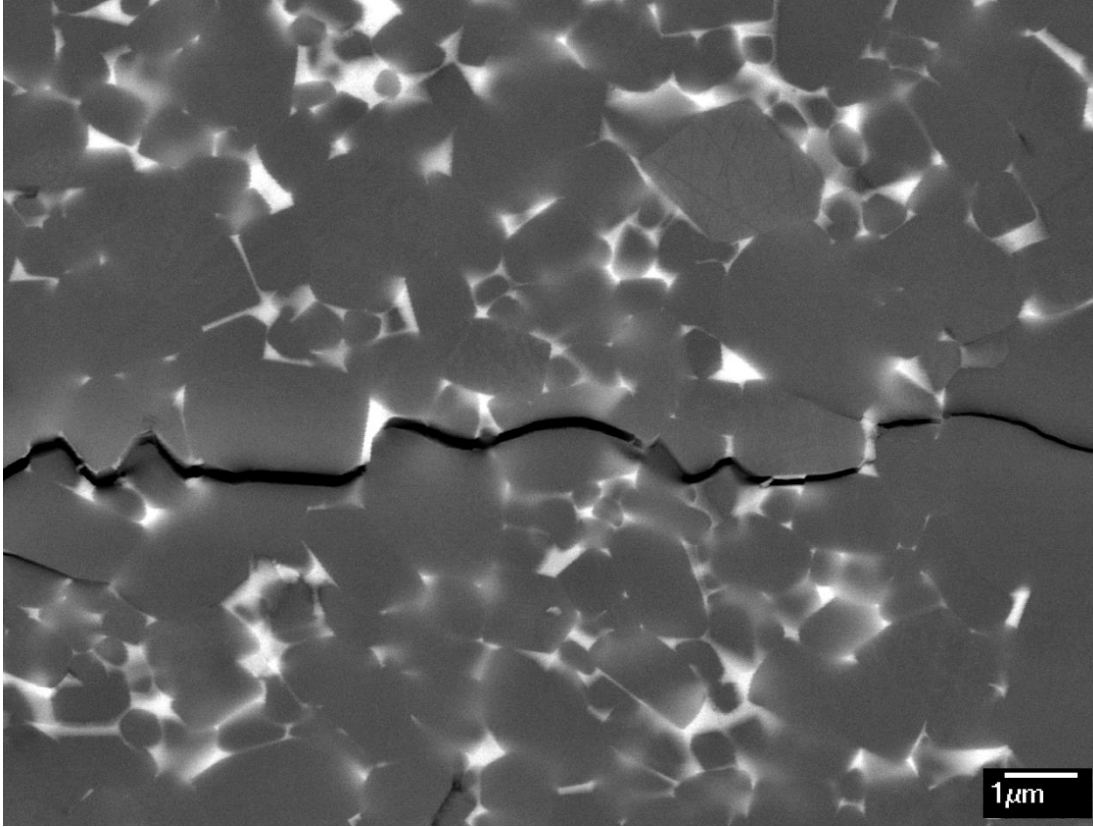


Şekil 7.25 : Farklı SPS sıcaklık ve basınçlarında sinterlenen SiC-%5 Y₂O₃ seramiklerine ait kırılma tokluk değerleri.

Elde edilen kırılma tokluğu değerleri 4,5±0,3 and 5,8±0,2 MPa·m^{1/2} arasında değişmektedir. Kırılma tokluğu değerleri incelendiğinde en yüksek kırılma değeri 1800 °C'de 80 MPa basınçta, vakum atmosferinde 5 dk. süre ile spark plazma sinterlenen olan numunede ulaşılmış olup, bu değer 5,8±0,2 MPa·m^{1/2}'dir. Monolitik silisyum karbür seramikleriyle karşılaştırıldığında SiC seramiklerine yapılan Y₂O₃ katkısı kırılma tokluğu değerlerinde artışa neden olduğu gözlenmiştir. 1800 °C 80 MPa basınç altında spark plazma sinterlenen monolitik silisyum karbür seramiklerinin kırılma tokluğu 3,5±0,1 iken hacimce %5 Y₂O₃ katkılı numune de bu değer 5,8±0,2 MPa·m^{1/2}'dir.

1800 °C sıcaklıkta 80 MPa basınç altında 5 dakika süreyle vakum atmosferinde sinterlenmiş SiC-%5 Y₂O₃ numunesinin çatlak ilerleme mikroyapısı Şekil 7.26’da verilmektedir.

En yüksek kırılma tokluğu değerinin elde edildiği numunede sıvı faz sinterlemesinden kaynaklı taneler arası oluşan çökelti fazları nedeni ile kırılma tipinin kırılma tipinin büyük oranda taneler arası ve az miktarda da tane içinden olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 7.26).



Şekil 7.26 : 1800 °C-80 MPa basınç altında spark plazma sinterlenen SiC-%5 Y₂O₃ numunesinin çatlak ilerlemesi mikroyapı görüntüsü (7000X).

Zhou ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada α -SiC ağırlıkça % 2,64 Al₂O₃ ve %1,76 Y₂O₃ katkılarıyla SPS yöntemiyle 1700 °C’de 47 MPa basınç altında 10 dakika boyunca sinterlenmiştir. Elde edilen kırılma tokluğu değeri $4,6 \pm 0,4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ’dır [63].

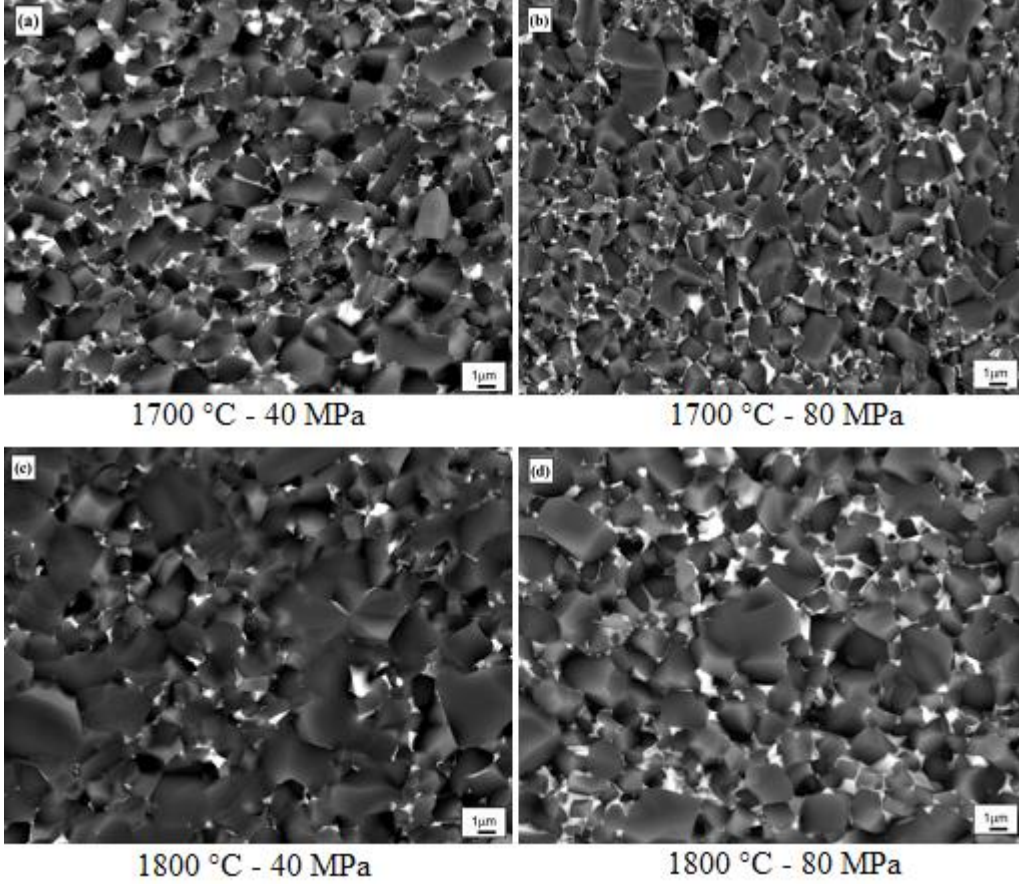
Al₂O₃-Y₂O₃ katkılarıyla sinterlenen SiC seramikleri eşeksenli ve ince taneli mikroyapıya sahipken Al₄C₃-B₄C-C katkılarıyla sinterlenen SiC seramikleri kaba ve uzamış taneli mikroyapıya sahiptirler. İkinci katkı grubu ile sinterlenen SiC seramiklerinde kaba ve uzun tane yapısının kırılma dayanımını arttıracığından kırılma tokluğu değerlerinin daha yüksek olması beklenirken daha düşük sonuçlar elde

edilmiştir. Bunun nedeninin oksit ve oksit-dışı katkılı SiC seramiklerinin tane sınırı fazları arasındaki fark olduğu belirtilmiştir. Oksit katkılı seramiklerde kırılma tipinin büyük oranda taneler arası ve az miktarda da tane içinden olduğu gözlemlenmiştir. Taneler arası kırılma zayıf arayüzeyleri işaret ederken tane içi kırılma güçlü arayüzeyleri belirtmektedir. Tane sınırı kimyasındaki farklılıklar tane sınırı fazlarının termoelastik özellikleri ve SiC taneleri ve tane sınırı fazları arasındaki kimyasal bağ dayanımlarının değişimine neden olmaktadır. Farklı kırılma tipleri oksit-dışı katkılı SiC seramiklerinin ara yüzeylerinin oksit katkılı SiC seramiklerinin ara yüzeylerinden daha yüksek dayanıma sahip olduğunu göstermiş ve kuvvetli ara yüzeylerde ara yüzey bağlarının kopmasının daha güç olduğu belirtilmiştir. Bu durum çatlak köprüleme (crack bridging) mekanizmasının temelini oluşturmaktadır. Oksit-dışı katkılı SiC seramiklerinde ara yüzeyler yüksek dayanıma sahip olduğundan çatlak tane içinde sapmadan ilerleyebilmekte ve dolayısıyla daha az enerji absorblamaktadır. SiC seramiklerinde toklaştırma mekanizmasını arttırmak için sadece kaba ve uzamış tane yapısının yeterli olmadığı, asıl ara yüzey kimyasının etkili olduğu belirtilmiştir [63].

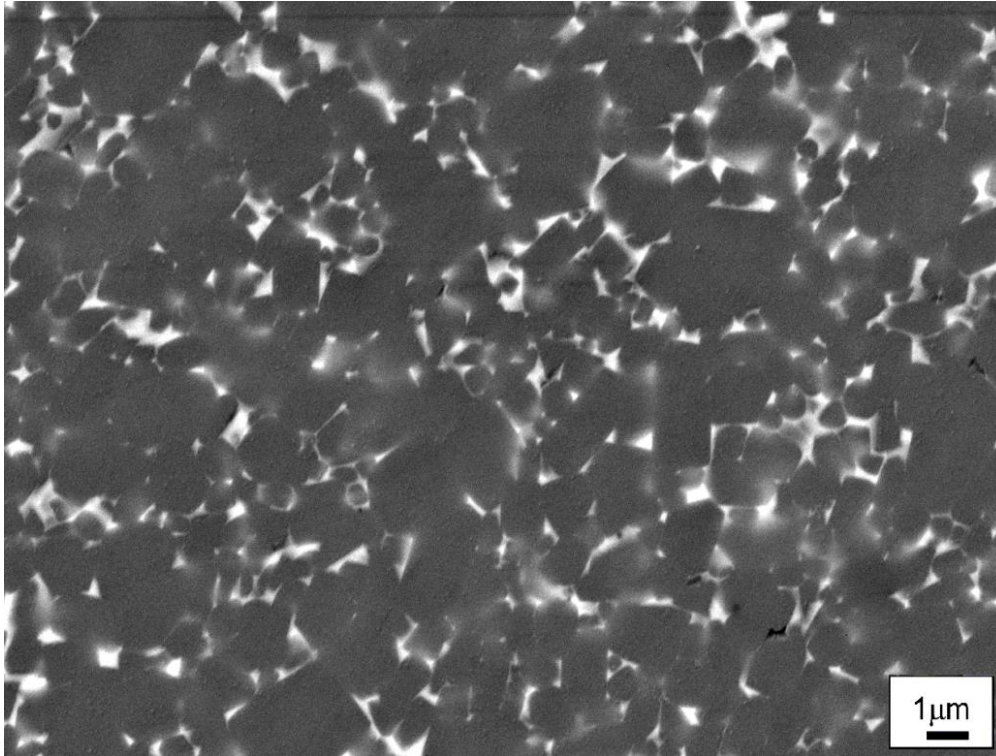
7.4.4 Mikroyapı analizleri

1700 °C ve 1800 °C sıcaklıklarda 40 MPa ve 80 MPa basınç altında, vakum atmosferinde 5 dakika süreyle spark plazma sinterlenmiş SiC-%5 Y₂O₃ seramiklerinin mikroyapı incelemeleri 5000X büyütmede numunelerin kırık yüzeylerinden gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklık ve basınçta spark plazma sinterlemeyle üretilmiş SiC-%5 Y₂O₃ seramiklerinin kırık yüzey SEM görüntüleri Şekil 7.27’de verilmektedir.

SiC-%5 Al₂O₃ seramiklerin mikroyapı analiz sonuçlarının SiC-%5 Y₂O₃ seramikleri ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Tüm parametrelerde sinterlenen SiC-%5 Y₂O₃ seramiklerin mikroyapılarının ortalama 1,5 µm tane boyutuna sahip eş eksenli SiC taneleri (koyu bölgeler) ve bu taneleri çevreleyen tane sınırı fazlarından (açık bölgeler) oluştuğu gözlenmiştir. Tane sınırı fazları mikroyapıda homojen bir şekilde dağılmıştır. Bu mikroyapı literatürde çekirdek-kenar (core-rim) yapısı olarak yer almaktadır. Çekirdek-kenar yapısının özellikleri, Y₂O₃, Al₂O₃ gibi oksit katkılı SiC seramiklerinin sıvı faz sinterlenmesinde kontrol mekanizması olan çözelti-yeniden çökeltme sırasında gerçekleşen ‘‘Ostwald olgunlaşması’’nı işaret ettiği belirtilmiştir [63].

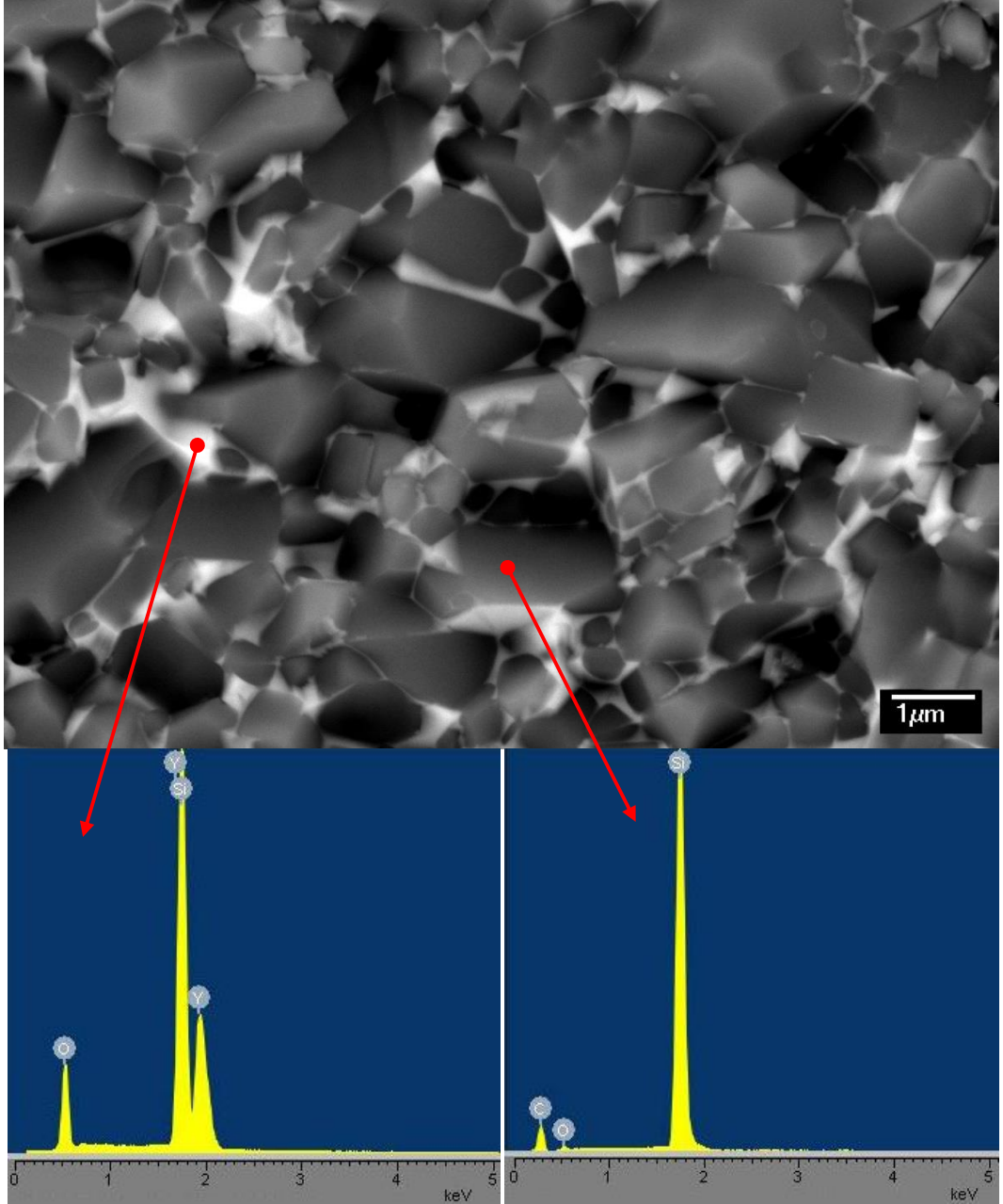


Şekil 7.27 : SiC-%5 Y_2O_3 seramiklerinin kırık yüzey SEM görüntüleri (5000X).



Şekil 7.28 : 1700 °C-40 MPa basınçta spark plazma sinterlenen sinterlenen SiC-%5 Y_2O_3 numunesinin parlak yüzey SEM görüntüsü (5000X).

Ostwald olgunlaşması küçük tanelerin camsı fazda çözündükten sonra C ve Si atomlarının büyük tanelerde çökmesidir. Çekirdek (koyu renkli bölgeler) orjinal büyüyen taneleri ve kenar (açık renkli bölgeler) ise yeni oluşan malzemeyi temsil etmektedir. Kontrastaki bu farklılığın sebebi kenar bölgelerin camsı fazdan gelen Y, Al ve O içermesidir. Si ve C sıvıda çözündüğü ve daha sonra sistemin serbest enerjisini azaltmak için α -SiC bölgelerinde α -SiC olarak tekrar çökeldiği belirtilmiştir [101].



Şekil 7.29 : 1700 °C -40 MPa basınçta spark plazma sinterlenen SiC - %5 Y₂O₃ numunesinin kırık yüzey SEM görüntüsü (5000X) ve EDS analizi.

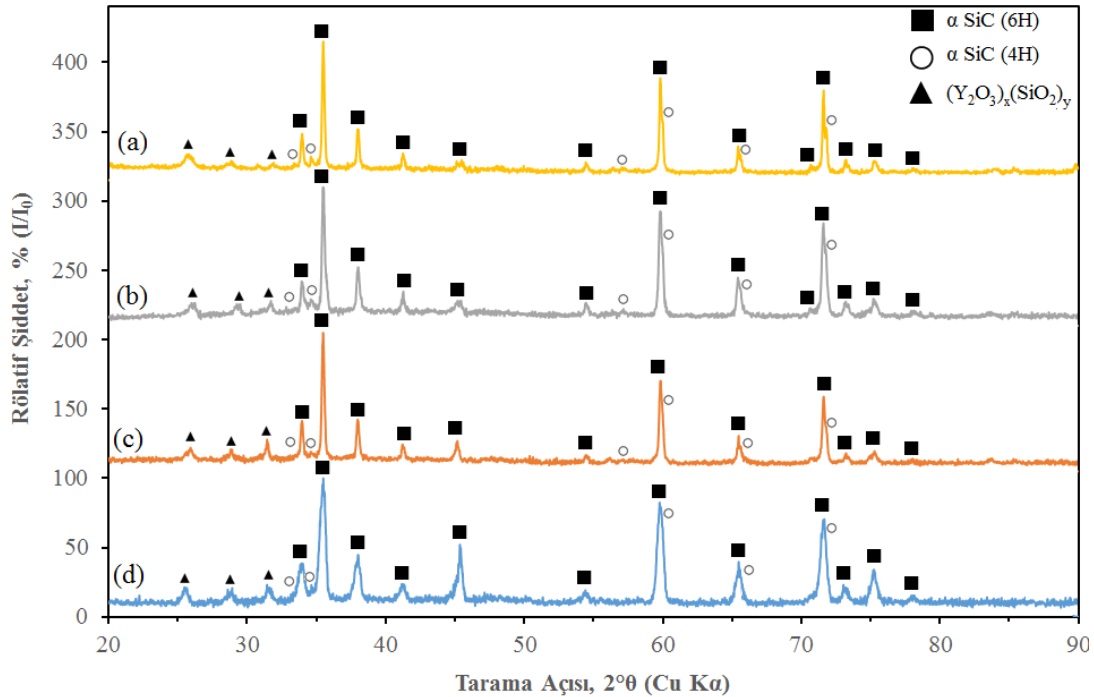
Spark plazma tekniği ile 1700 °C’de 40 MPa basınçta vakum ortamında 5 dakika süre ile sinterlenmiş SiC-%5 Y₂O₃ numunesinin parlak yüzey SEM görüntüsü Şekil 7.28’de verilmiştir. Elde edilen mikroyapının hesaplanan yoğunluk değeri (Çizelge 7.7) ile uyumlu olduğu, boşluksuz yapı elde edildiği gözlenmiştir.

Spark plazma tekniği ile 1700 °C’de 40 MPa basınçta vakum ortamında 5 dakika süre ile sinterlenmiş SiC-%5 Y₂O₃ numunesinin kırık yüzey SEM görüntüsü ve EDS analizi Şekil 7.29’da verilmektedir.

EDS analizi ile koyu renkli bölgelerde Si, C ve çok az miktarda O görülürken açık renkli bölgelerde Y, Si ve O’nin bulunduğu görülmektedir. Açık renkli bölgelerde SiO₂ ve Y₂O₃ reaksiyonu sonucu yitrium silikat fazı (Y₂SiO₅/Y₂SiO₇) olduğu düşünülmektedir [99]. Oluşan bu fazın sıvı faz sinterlemesi ile kütle akışını hızlandırdığı ve oksit katkılı SiC seramiklerinin yoğunlaşmasına neden olduğu belirtilmektedir [63].

7.4.5 XRD analizleri

1700 °C ve 1800 °C sıcaklıklarda 40 MPa ve 80 MPa basınç altında, vakum atmosferinde 5 dakika süreyle spark plazma sinterlenmiş SiC-%5 Y₂O₃ seramiklerine ait XRD diyagramları Şekil 7.30’da verilmektedir.



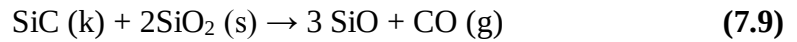
Şekil 7.30 : SiC - %5 Y₂O₃ seramiklerine ait XRD diyagramları (a) 1700 °C -40 MPa, (b) 1700 °C -80 MPa, (c) 1800 °C -40 MPa, (d) 1800 °C -80 MPa.

X-ışını difraksiyon (XRD) analizleri sonucunda, tüm parametrelerde üretilen seramiklerin yapılarının başlangıç tozunun α -SiC olması nedeniyle hekzagonal kristal yapıya ait 4H (JCPDS: 72-0018) ve 6H (JCPDS: 29-1127) politiplerinden oluştuğu belirlenmiştir. Sadece α -SiC ve $(Y_2O_3)_x(SiO_2)_y$ (JCPDS: 74-1828) fazlarının olduğu, yapıdaki SiO_2 ve Y_2O_3 reaksiyonu sonucu yitriyum silikat fazı (Y_2SiO_5/Y_2SiO_7) oluştuğu gözlemlenmektedir. Piklerin şiddetinden meydana gelen bu fazın çok düşük miktarlarda olduğu gözlenmiştir. Bu sonucun EDS ve Fact Sage analizleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

7.4.6 Termodinamik incelemeler

SiC matriksi içine hacimce %5 Y_2O_3 ilave edilerek 1700 °C ve 1800 °C sıcaklıkta 40 ve 80 MPa basınç altında 5 dk. sürede spark plazma sinterlenmiş SiC-%5 Y_2O_3 seramiklerine ait FactSage 61 Thermfact-GTT Technologies 2009 termokimyasal veritabanı programı ile reaksiyon modülüne göre hesaplanan grafik Şekil 7.31’de verilmiştir. Tozun yapısında bulunan oksijen miktarı ölçümü yapılmış ve bulunan %0,27’lik sonuca göre SiO_2 miktarı hesaplanmıştır. Bir deney için gerekli olan SiC ve yapısında bulunan SiO_2 miktarı ile hacimce %5 Y_2O_3 ilavesi hesap edilerek termodinamik faz dengeleri incelenmiştir.

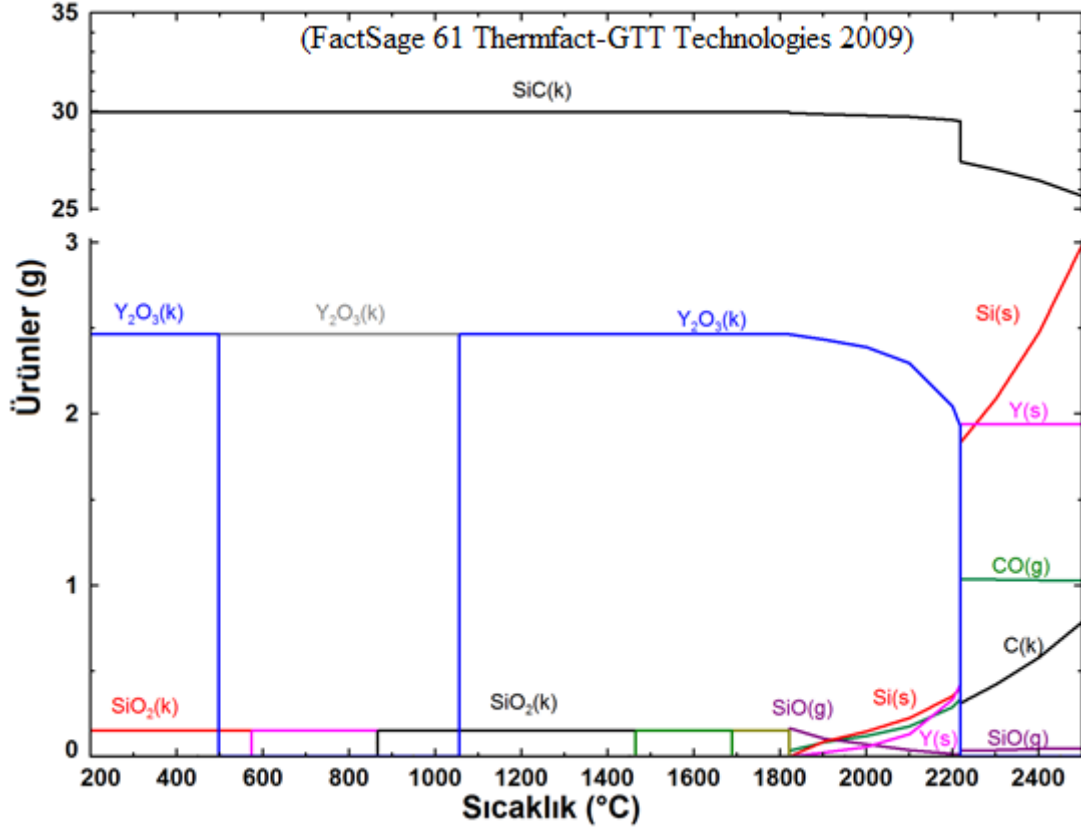
FactSage 61 Thermfact-GTT programının data tabanında Y_2SiO_5/Y_2SiO_7 fazı bulunmadığından X-ışınları analizinde piki bulunan $(Y_2O_3)_x(SiO_2)_y$ fazı grafiklerde görülmemektedir. Yapıda SiO_2 (k) fazının bir kısmının 1800 °C’den sonra suboksit SiO (g) fazına dönüşmekte, geri kalanını ise SiC ile aşağıdaki reaksiyonu gerçekleştirmektedir [76];



SiC’in miktarındaki azalış sebebi yukarıda oluşan reaksiyondur. Yüksek sıcaklıklarda bozunmalar gerçekleştiği ve tozun yapısındaki oksijenden kaynaklı oluşan reaksiyonlardan CO, SiO gibi gaz çıkışlarının olduğu gözlenmiştir.

Bölüm 3.4.3.2’de ayrıntılı anlatıldığı üzere SPS sırasında okunan sıcaklık ile numunenin maruz kaldığı sıcaklık arasındaki fark Eşitlik 7.10 ile hesaplanabilmektedir.

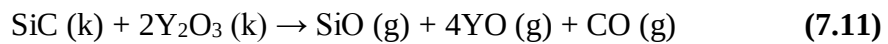
$$\Delta T_{max} = \frac{\varepsilon \sigma T_0^4 r_0}{2k} \quad (7.10)$$



Şekil 7.31 : SiC-%5 Y₂O₃ numunelerinin FactSage ile reaksiyon modülünde hesaplanan grafik.

Bu eşitlikte σ Stefan Boltzmann sabiti, ε yayınım oranıdır. Grafitin yayınım oranı sıcaklığın bir fonksiyonudur. Deneylerde kullanılan grafit kalıbın ısı iletkenliği $100 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 'dir. Eşitlik 7.7 ile 5 cm yarıçapı olan grafit kalıbının merkezi ile köşesi arasındaki sıcaklık farkı hesaplandığında 1700°C ve 1800°C yüzey sıcaklıkları için sonuç sırasıyla 214°C ve 261°C çıkmaktadır. Yapılan hesaplamalara göre 1700°C ve 1800°C 'de yapılan deneylerde numunenin maruz kaldığı asıl sıcaklık sırasıyla 1914°C ve 2061°C 'dir.

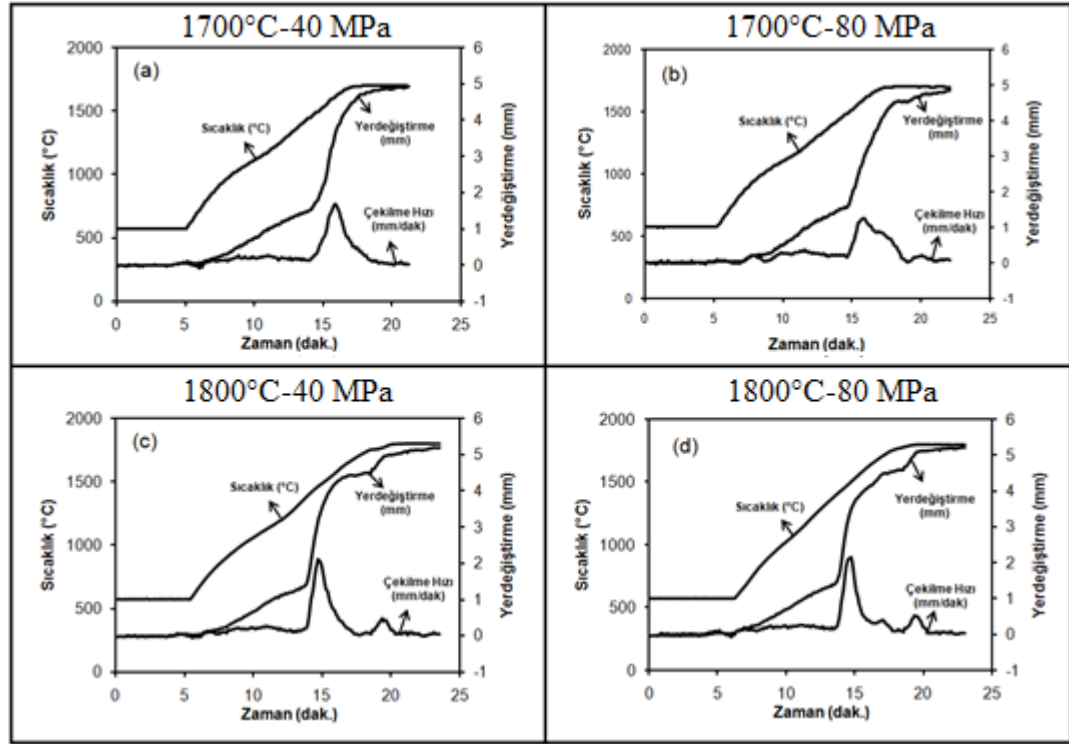
Bu sonuçlara dayanarak yapılan termodinamik incelemelerde deney parametreleri 1700°C ve 1800°C olmasına karşın 1900°C 'den sonrasını da dikkate almamız gerekmektedir. 1900°C 'den yüksek sıcaklıklarda Eşitlik 7.3'e göre gerçekleşen reaksiyonda SiO (g), YO (g), CO (g) gibi gazların çıkışı yapıda porozite meydana getirmekte ve rölatif yoğunlukta düşüşe neden olduğu belirtilmektedir (x).



7.4.7 Sinterlenme davranışlarının belirlenmesi

Numunedeki gerçek çekilme miktarını belirlemek için 1700 ve 1800 °C’de 40 ve 80 MPa basınç altında boş çevrimler gerçekleştirilmiş ve elde edilen yerdeğiştirme verileri, toplam yerdeğiştirme verilerinden çıkarılmıştır. Böylece kalıpta varolan genleşme ya da çekilme miktarı elimine edilmiştir. 40 MPa ve 80 MPa basınç altında 1700 °C ve 1800 °C sıcaklıklarda, vakum atmosferinde 5 dakika süreyle spark plazma sinterlenmiş SiC-%5 Y₂O₃ seramiklerinin yerdeğiştirme eğrileri Şekil 7.32’de verilmektedir.

1700 ve 1800 °C’de 40 ve 80 MPa basınç altında gerçekleştirilen boş çevrimler için elde edilen yerdeğiştirme verileri bölüm 7.2.5’te ayrıntılı olarak irdelenmiştir.



Şekil 7.32 : Farklı SPS sıcaklık ve basınçlarda sinterlenen SiC-%5 Y₂O₃ seramiklerinin yerdeğiştirme eğrileri.

Numunelerin sinterlenme davranışlarını incelendiğinde, 1700 °C - 40 MPa basınçta sinterlenen numune yaklaşık olarak 737 °C’de çekilmeye başlamış olup, 1495 °C’de çekilmesi belirgin biçimde artmış ve 1700 °C’de tamamlanmıştır. Sinterlemenin 3 aşaması yerdeğiştirme eğrilerinde görülebilmektedir (Şekil 7.32a) Sinterlemenin ikinci aşamasının başladığı 1495 °C’de yerdeğiştirme eğrisinin eğiminde bir artış meydana gelmiş 1700 °C’ye kadar bu artış devam etmiş ve çekilme hızı büyük bir pik vermiştir. 1700 °C’de çekilme tamamen olarak 5 dakika bekleme süresince sabit

kalmıştır. Aynı SPS sıcaklığında basıncı 80 MPa'a çıkardığımızda 657 °C'de çekilme başladığı gözlenmiştir. 1490 °C'de çekilme farkedilir derecede artmış olup, 1700 °C'de tamamlanmıştır. Aynı SPS sıcaklığında basınç arttırıldığında çekilme başlangıç sıcaklığının düştüğü ve çekilme hızının artarak grafikte eğimin arttığı sıcaklık yani sinterlemenin 2. aşamasına geçiş sıcaklığının da azaldığı incelenmiştir. 1800 °C - 40 MPa basınçta sinterlenen numune de ise 863 °C'de çekilme başlamış olup 1384 °C'de farkedilir biçimde artmış olup, 1800 °C'ye kadar hızla artmıştır. SPS sıcaklığı arttırıldığında çekilme hızının pik verdiği 2. aşamaya geçiş sıcaklığının düştüğü gözlenmiştir. Aynı SPS sıcaklığında basıncı 80 MPa'a çıkardığımızda 800 °C'de çekilme başlamış, 1391 °C'de belirgin biçimde artmış ve 1800 °C'de tamamlanmıştır.

7.5 SiC-TiB₂ Seramikleri

7.5.1 Yoğunluk değerlerinin belirlenmesi

Spark plazma sinterleme yöntemiyle 1700-1800 °C arasında 3 farklı sıcaklıkta 40 ve 80 MPa basınç altında 5 dak. süreyle vakum atmosferinde hacimce %5 TiB₂ katkısı ile yapılan sinterleme işlemi sonucunda SPS sıcaklık ve basıncının SiC-%5 TiB₂ seramiklerine ait rölatif yoğunluk değerleri üzerine etkisi Çizelge 7.10'da verilmektedir.

Çizelge 7.10 : Farklı sıcaklık ve basınçlarda sinterlenmiş SiC-%5 TiB₂ seramiklerine ait rölatif yoğunluk değerleri.

SPS Sıcaklığı (°C)	SPS Basıncı (MPa)	Bekleme süresi (dk.)	Rölatif Yoğunluk (%)
1700	40	5	86,5
	80	5	89,3
1750	40	5	87,2
	80	5	93,4
1800	40	5	90,2
	80	5	96,2

40 MPa basınç altında 1700 °C 'de 5 dakika süre ile sinterlenen numunenin rölatif yoğunluğu %86,5 iken bu değer 1750 °C'de %87,2 ve 1800 °C'de %90,2'ye yükselmiştir. 80 MPa basınç altında 1700 °C 'de 5 dakika süre ile sinterlenen numunenin rölatif yoğunluğu %89,3 iken sıcaklık 1800 °C'ye çıktığında bu değer %96,2'ye yükselmiştir.

Sinterleme sıcaklığı ve basıncının artışı ile difüzyon hızında artış olmasından kaynaklı elde edilen rölatif yoğunluk değerlerinin yükseldiği görülmüştür.

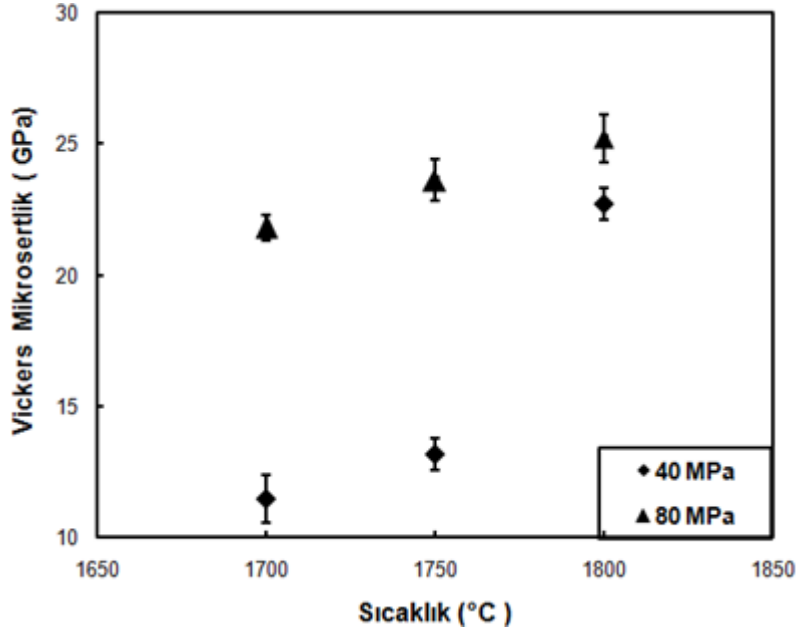
Murata ve ark. tarafından yapılan çalışmada SiC'e ağırlıkça %5 TiB₂ ve %0,5 B₄C katkılarıyla 2150 °C'de argon atmosferinde basınçsız sinterleme işlemi yapılmıştır. Elde edilen rölatif yoğunluk değeri %97 olduğu belirtilmiştir. TiB₂ oranı %5'ten %40'a yükseltildiğinde rölatif yoğunluğun 94,4'e düştüğü bildirilmiştir [102]. Dusan Bucevac tarafından Queen Üniversitesi'nde yapılan doktora çalışmasında β -SiC ağırlıkça %6, 12, 18, 24 oranında TiB₂ ilavesi ile 1820 ve 1970 °C arasında 1 saat boyunca basınçsız sinterlenmiştir. Katkı malzemesi olarak kullanılan TiB₂'nin TiO₂, B₄C, C ve B karışımının 1450 °C'de 1 saat boyunca reaksiyona girmesiyle elde edildiği bildirilmiştir. Sinterleşmeyi kolaylaştırıcı ilaveler olarak Y₂O₃ ve Al₂O₃ ağırlıkça %10 olarak sabit tutulmuştur. 1850 ve 1940 °C arasında tüm oranlardaki TiB₂ katkıları için %97 ve üzeri rölatif yoğunluk değerleri elde edilmiştir. Beklenildiği üzere sıcaklık arttıkça rölatif yoğunluk değeri artarak belirli bir sıcaklıkta pik yapmıştır. Örneğin hacimce %6 TiB₂ miktarı için rölatif yoğunluk 1820 °C'de %86 iken 1850 °C'de bu değer %97'ye ulaşmıştır. 1850 ve 1940 °C arasında rölatif yoğunluk değerlerinin sıcaklığa duyarlılığının azaldığı belirtilmiştir. 1940 °C'den sonra rölatif yoğunlukların % 90'a düşüşlerin TiO₂'den TiB₂ sentezi sırasında açığa çıkan CO gazı sebebiyle meydana geldiği gözlenmiştir. Oluşan bu gaz yapıda gözeneklere sebep olarak rölatif yoğunlukta azaltıcı etki yapmıştır [64].

7.5.2 Vickers mikrosertlik değerlerinin belirlenmesi

Spark plazma sinterleme yöntemiyle 1700-1800 °C arasında 3 farklı sıcaklıkta 40 ve 80 MPa basınç altında 5 dak. süreyle vakum atmosferinde hacimce %5 TiB₂ katkısı ile yapılan sinterleme işlemi sonucunda SPS sıcaklık ve basıncının SiC-%5 TiB₂ seramiklerine ait Vickers sertlik değerleri üzerine etkisi Şekil 7.33'te verilmektedir.

1700-1800 °C aralığında 3 farklı sıcaklıkta vakum altında 5 dak. sinterleme süresince gerçekleştirilen spark plazma sinterleme işlemi sonucunda SiC-%5 TiB₂ seramiklerinin sertlik değerlerinin 11,5 ve 25,2 GPa arasında değiştiği görülmektedir. 1700 °C 40 MPa'da gerçekleştirilen sinterleme işlemi sonucunda ulaşılan sertlik değeri 11,5 GPa olup uygulanan basınç değeri 80 MPa'a çıkarıldığında sertlik değeri 21,8 GPa'a yükselmiştir. Diğer taraftan 1700 °C 80 MPa basınç altında sinterlenen numunenin sertlik değeri 21,8 GPa iken sıcaklık 1800 °C'ye ulaştığında bu değer 25,2

GPa'a yükselmiştir. En yüksek sertlik değerine en yüksek rölatif yoğunluğa (%96,2) sahip 1800 °C sıcaklıkta 80 MPa basınçta, vakum atmosferinde 5 dk. süre ile spark plazma sinterlenmiş olan numunede ulaşılmış olup, bu değer 25,2 GPa'dır.



Şekil 7.33 : Farklı sıcaklık ve basınçlarda sinterlenmiş SiC-%5 TiB₂ seramiklerine ait Vickers mikrosertlik değişimi

1700-1800 °C aralığında 3 farklı sıcaklıkta vakum altında 5 dak. sinterleme süresince gerçekleştirilen spark plazma sinterleme işlemi sonucunda artan sıcaklık ve basınç ile yoğunlaşma hızının artması ve bunun sonucu olarak rölatif yoğunluk değerlerinin yükselmesi ile sertlik değerlerinde artış gözlenmiştir. Düşük sinterleme sıcaklığı ve basıncı ile (1700 °C, 40 MPa) yapı içerisinde oluşan porozite (R.Y %86,5) sertlik değerlerinde düşüşe neden olurken, artan sinterleme sıcaklığı ve basıncı ile (1800 °C, 80 MPa) yapı içerisindeki porozite miktarının azalmasının (R.Y %96,2) sertlik değerlerinde artışa sebep olduğu gözlemlenmiştir.

Silisyum karbürün yüksek sertliğe sahip olmasının nedeni Si ve C atomları arasında ki güçlü kovalent bağlardır. Sertlik üzerinde diğer bir etkili faktör yoğunluk olup, yoğunluk arttıkça sertliğin de arttığı bilinmektedir. TiB₂'nin sertliğinin SiC'den düşük oluşu, TiB₂ fazının SiC'in sertliğini düşürdüğü belirtilmiştir. Ancak tokluk ve dayanım gibi diğer özelliklerini iyileştirdiği bilinmektedir [103].

Dusan Bucevac tarafından Queen Üniversitesi'nde yapılan doktora çalışmasında SiC ve ağırlıkça %6 TiB₂ 1850 °C'de basınçsız sinterleme yöntemiyle sinterlenmiş ve elde edilen Vickers sertlik değeri 18,5 GPa olarak kaydedilmiştir. Aynı çalışmada 1940

°C’de saf SiC ve farklı oranlarda ağırlıkça %50’ye kadar ilave edilen TiB₂ ile yapılan sinterleme işleminde saf SiC’in rölatif yoğunluğu %96 iken %18 TiB₂ katkılı numunede yoğunluk %98’lara ulaşmış olup, sertliğin ise 16 GPa’dan 18 GPa’a yükseldiği, %18 TiB₂ katkısından %50’ye varan oranlarda ise sert bir düşüş yaşandığı gözlenmiştir. TiB₂ katkısının rölatif yoğunlukları arttırdığı ancak sertliği belirli bir orana kadar yükselttiği artan TiB₂ miktarıyla birlikte sertlikte düşüş yaşandığı belirtilmiştir [64].

1700-1800 °C aralığında 3 farklı sıcaklıkta vakum altında 5 dk. sinterleme süresince gerçekleştirilen spark plazma sinterleme işlemi sonucunda elde edilen Vickers mikrosertlik değerleri Çizelge 7.11’de verilmektedir.

Çizelge 7.11 : Farklı SPS sıcaklık ve basınçlarında elde edilen mikrosertlik değerleri.

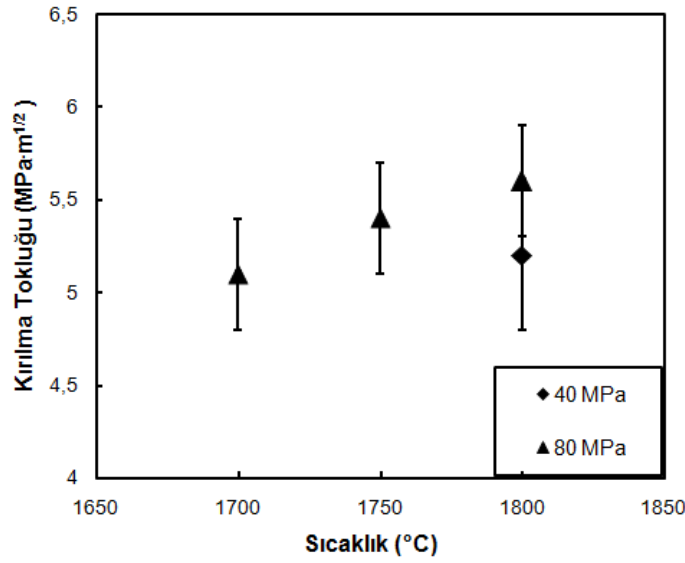
SPS Sıcaklığı (°C)	SPS Basıncı (MPa)	Bekleme süresi (dk.)	Vickers mikro sertlik(GPa)
1700	40	5	11,5±0,9
	80	5	21,8±0,5
1750	40	5	13,2±0,6
	80	5	23,6±0,8
1800	40	5	22,7±0,6
	80	5	25,2±0,9

7.5.3 Kırılma tokluğu değerlerinin belirlenmesi

Spark plazma sinterleme yöntemiyle 1700-1800 °C arasında 3 farklı sıcaklıkta 40 ve 80 MPa basınç altında 5 dk. süreyle vakum atmosferinde hacimce %5 TiB₂ katkısı ile yapılan sinterleme işlemi sonucunda SPS sıcaklık ve basıncının SiC-%5 TiB₂ seramiklerine ait kırılma tokluğu değerleri üzerine etkisi Şekil 7.34’te verilmektedir.

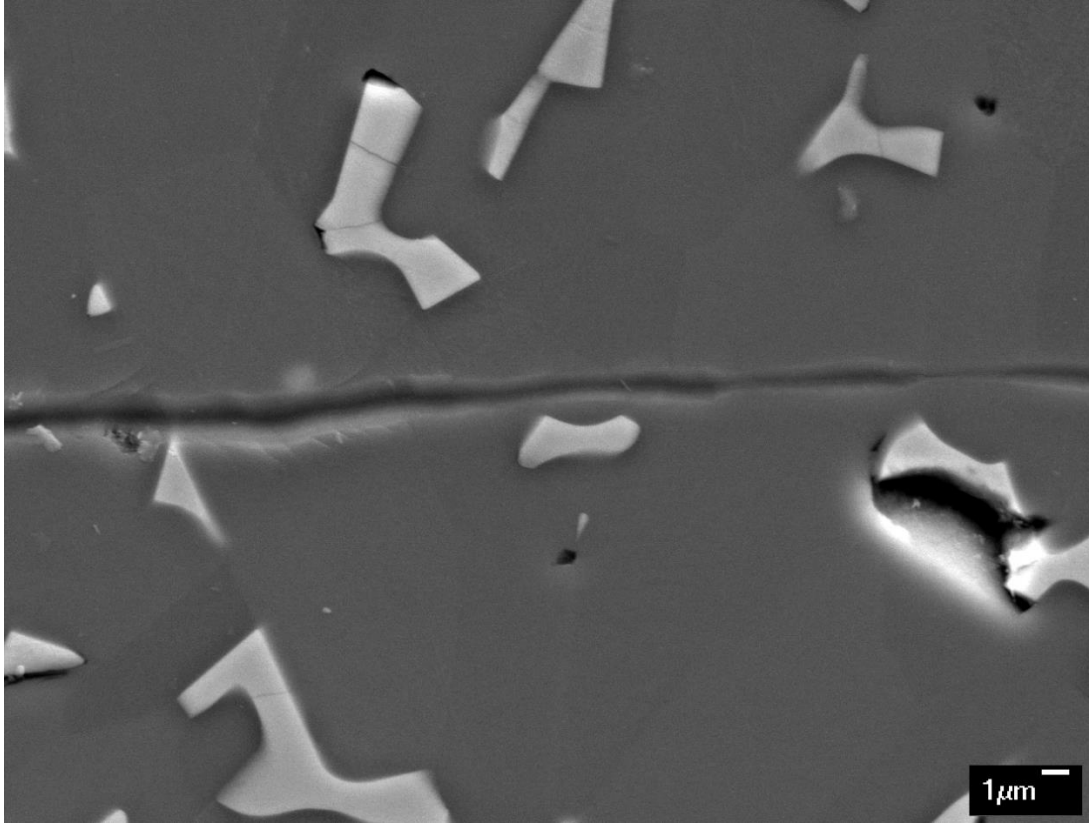
1700 ve 1800 °C 40 MPa basınç altında sinterlenen numunelerin düşük yoğunluktan dolayı kırılma tokluk ölçümleri alınamamış olup, diğer parametrelerde elde edilen kırılma tokluğu değerleri 5,1±0,2 and 5,6±0,3 MPa·m^{1/2} arasında değişmektedir.

Monolitik silisyum karbür seramikleriyle karşılaştırıldığında SiC seramiklerine yapılan TiB₂ katkısı kırılma tokluğu değerlerinde artışa neden olduğu gözlenmiştir. 1800 °C 80 MPa basınç altında spark plazma sinterlenen monolitik silisyum karbür seramiklerinin kırılma tokluğu 3,5±0,1 iken hacimce %5 TiB₂ katkılı numune de bu değer 5,6±0,3 MPa·m^{1/2}’dır.



Şekil 7.34 : Farklı SPS sıcaklık ve basınçlarında sinterlenen SiC-%5 TiB₂ seramiklerine ait kırılma tokluk değerleri.

1800 °C sıcaklıkta 80 MPa basınç altında 5 dakika süreyle vakum atmosferinde sinterlenmiş SiC-%5 TiB₂ numunesinin çatlak ilerleme mikroyapısı Şekil 7.35'te verilmektedir.



Şekil 7.35 : 1800 °C-80 MPa basınç altında spark plazma sinterlenen SiC-%5 TiB₂ numunesinin çatlak ilerlemesi mikroyapı görüntüsü (3000X).

Sertlikten farklı olarak kırılma tokluğu mikroyapı değişimlerinden etkilenmektedir. TiB_2 'ün genleşme katsayısı ($\alpha=8,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) SiC'den ($\alpha=5,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) daha fazla olduğundan TiB_2 partikülleri SiC matriksinden daha fazla genleşmektedir. Bu durum SiC matriks-partikül arayüzeyine yakın yerlerde basma gerilmeleri meydana getirmektedir. Bu basma gerilmeleri ve çatlak ucu gerilme alanları 'gerilme yoğunluk faktörünü' düşürerek kırılma tokluğunu arttırmaktadır [64]. Basma gerilmeleri ve çatlak ucu arasındaki bu etkileşim ikili sistemlerde kalıntı gerilmeleri olarak bilinmektedir [104].

Dusan Bucevac tarafından Queen Üniversitesi'nde yapılan doktora çalışmasında SiC ve ağırlıkça %6 TiB_2 1850 °C'de basınçsız sinterleme yöntemiyle sinterlenmiş ve elde edilen kırılma tokluğu değeri $5,2 MPa \cdot m^{1/2}$ olarak kaydedilmiştir.

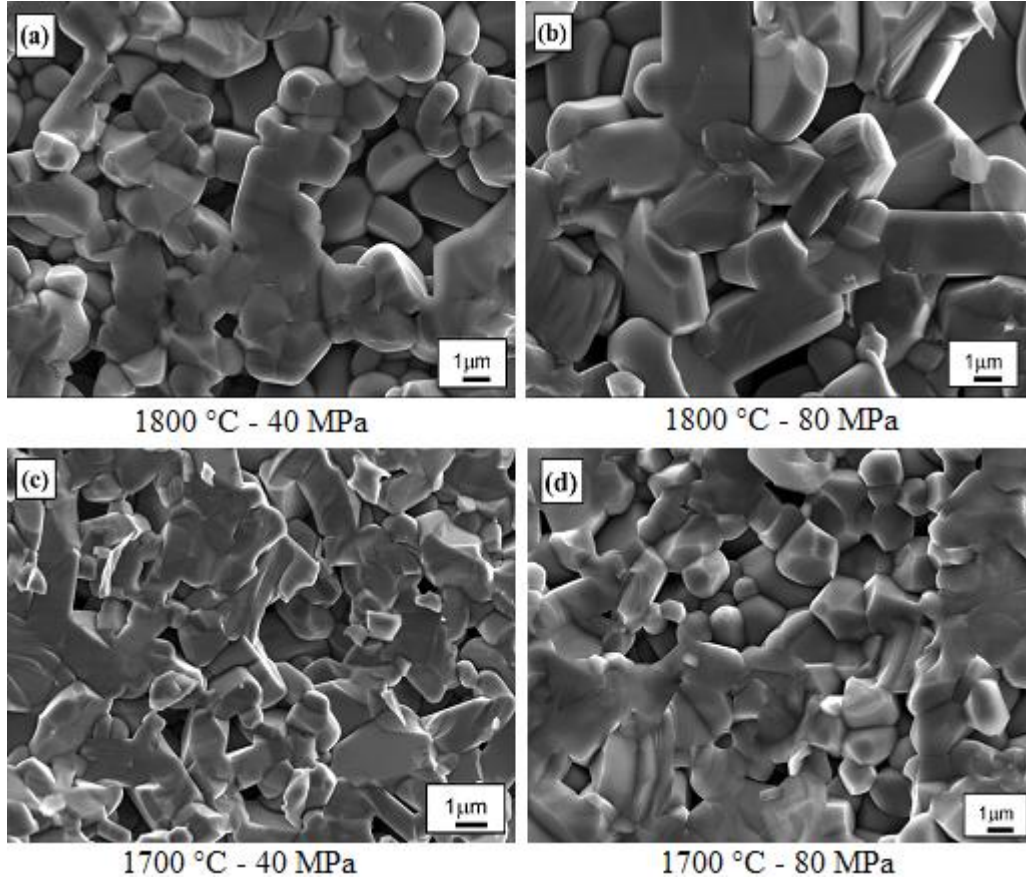
Degui ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada TiH_2 , S, C ve B_4C toz karışımlarından in-situ sentez ile yüksek yoğunluğa sahip SiC/ TiB_2 kompozitleri sıcak izostatik preste 1400-1600 °C arasında 50-80 MPa basınç altında argon atmosferinde 7200 saniye boyunca sinterlenerek üretilmiştir. 1600 °C 50 MPa basınç altında üretilen mununenin kırılma tokluğu $4,3 MPa \cdot m^{1/2}$ olarak kaydedilmiştir. Yapılan çalışmada taneler arası kırılmanın daha baskın olduğu, az miktarda da tane içi kırılma tipinin olduğu gözlenmiştir. Taneler arası kırılma tipinin ve kalıntı gerilmelerinin mevcut olması kırılma tokluğunun artmasına neden olduğu kaydedilmiştir [105].

7.5.4 Mikroyapı analizleri

40 MPa ve 80 MPa basınç altında 1700 °C ve 1800 °C sıcaklıklarda, vakum atmosferinde 5 dakika süreyle spark plazma sinterlenmiş SiC-%5 TiB_2 seramiklerinin mikroyapı incelemeleri 5000X büyütmede numunelerin kırık yüzeylerinden gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklık ve basınçta spark plazma sinterlemeyle üretilmiş SiC-%5 TiB_2 seramiklerinin kırık yüzey SEM görüntüleri Şekil 7.36'da verilmektedir.

Yapılan EDS analizleri (Şekil 7.37) ile beyaza yakın açık renkli kısımların TiB_2 , daha koyu gri olan bölgelerin ise SiC fazına ait olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık arttıkça tane yapısının eş eksenli yapıdan uzamış yapıya dönüştüğü ve tane boyutunun arttığı gözlenmiştir. Elde edilen mikroyapıların yoğunluk değerleriyle uyumlu olup, artan SPS sıcaklığı ve basıncı ile gözeneklerde azalma meydana geldiği gözlemlenmiştir.

Yapılan mikroyapı çalışmalarına göre, sinterleme sırasında TiB_2 fazının varlığı, SiC'ün aşırı tane büyümesini engellemekte ve bu durum kompozitin dayanım ve kırılma tokluğunu arttırmaktadır [64].



Şekil 7.36 : SiC-%5 TiB_2 seramiklerinin kırık yüzey SEM görüntüleri (5000X).

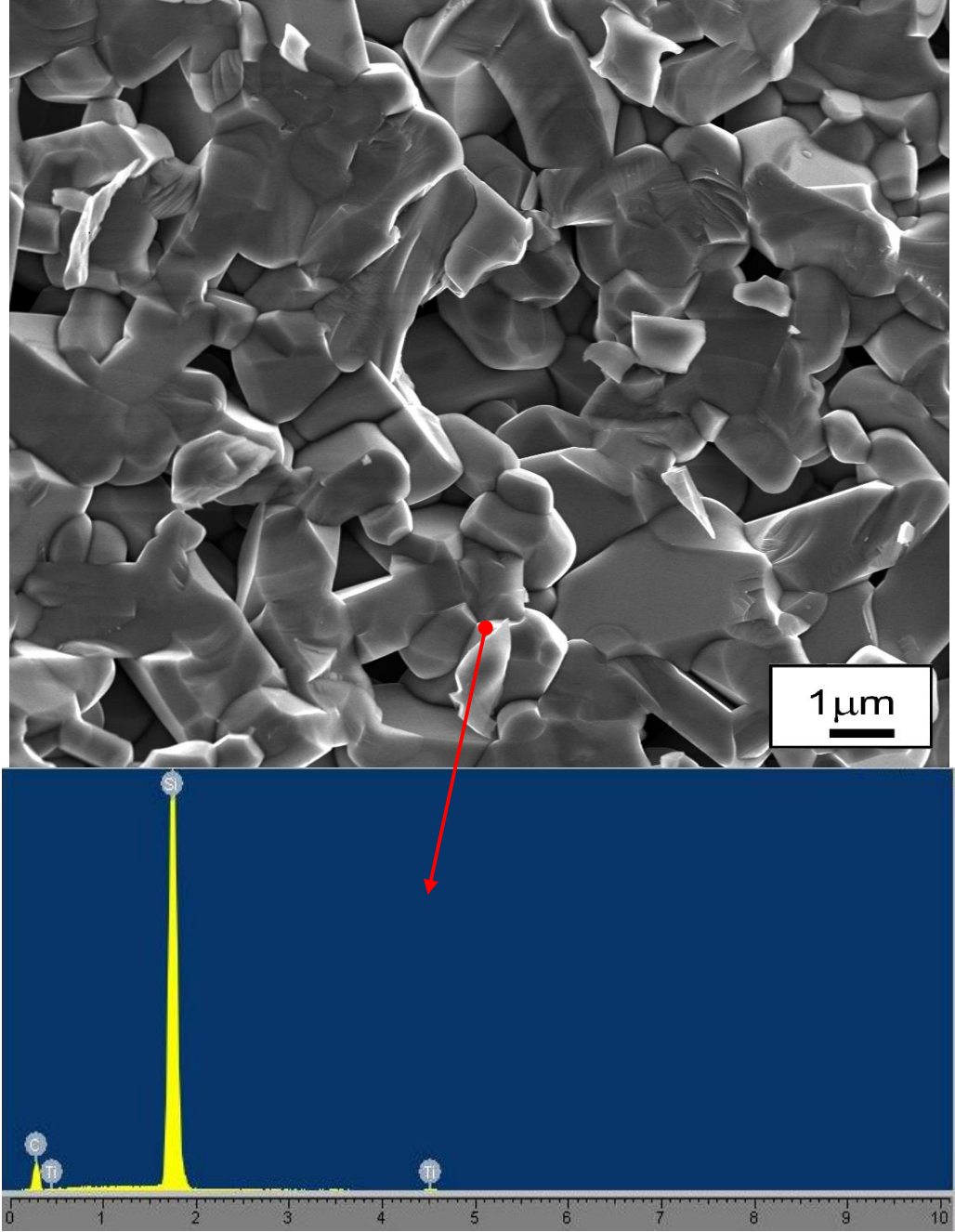
Spark plazma tekniği ile 1700 °C’de 40 MPa basınçta vakum ortamında 5 dakika süre ile sinterlenmiş SiC-%5 TiB_2 numunesinin kırık yüzey SEM görüntüsü ve genel EDS analizi Şekil 7.37’de verilmektedir.

7.5.5 XRD analizleri

1700 °C ve 1800 °C sıcaklıklarda 40 MPa ve 80 MPa basınç altında, vakum atmosferinde 5 dakika süreyle spark plazma sinterlenmiş SiC-%5 TiB_2 seramiklerine ait XRD diyagramları Şekil 7.38’te verilmektedir.

X-ışını difraksiyon (XRD) analizleri sonucunda, tüm parametrelerde üretilen seramiklerin yapılarında sadece büyük oranda α -SiC ve TiB_2 (JCPDS: 85-2083) fazlarının olduğu, aralarında herhangi bir kimyasal reaksiyon ya da ara ürün oluşumunun gerçekleşmediği gözlenmiştir. Başlangıç tozunun α -SiC olması nedeniyle

hekzagonal kristal yapıya ait 4H (JCPDS: 72-0018) VE 6H (JCPDS: 29-1127) politiplerinin oluştuğu belirlenmiştir.

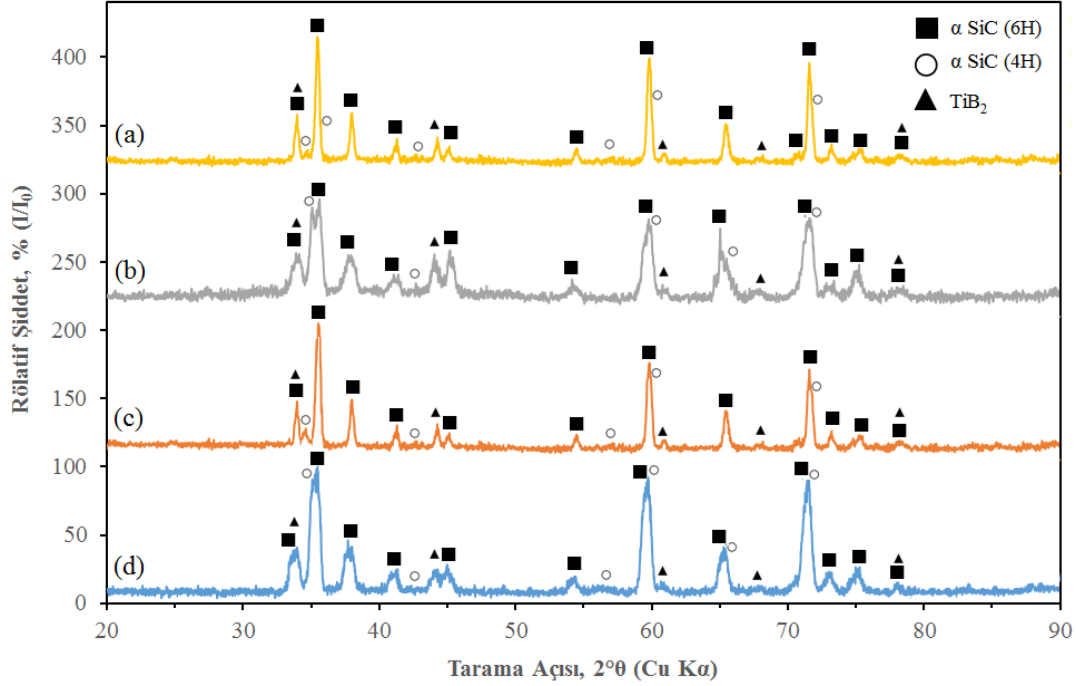


Şekil 7.37 : 1700 °C-40 MPa basınçta spark plazma sinterlenen SiC-%5 TiB₂ numunesinin kırık yüzey SEM görüntüsü (5000X) ve EDS analizi.

7.5.6 Termodinamik incelemeler

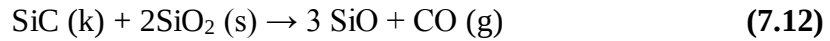
SiC matriksi içine hacimce %5 TiB₂ ilave edilerek 1700 °C ve 1800 °C sıcaklıkta 40 ve 80 MPa basınç altında 5 dak sürede spark plazma sinterlenmiş SiC-%5 TiB₂ seramiklerine ait FactSage 61 Thermfact-GTT Technologies 2009 termokimyasal veritabanı programı ile reaksiyon modülüne göre hesaplanan grafik Şekil 7.39’da

verilmiştir. Tozun yapısında bulunan oksijen miktarı ölçümü yapılmış ve bulunan %0,27'lik sonuca göre SiO₂ miktarı hesaplanmıştır. Bir deney için gerekli olan SiC ve yapısında bulunan SiO₂ miktarı ile hacimce %5 TiB₂ ilavesi hesap edilerek termodinamik faz dengeleri incelenmiştir.

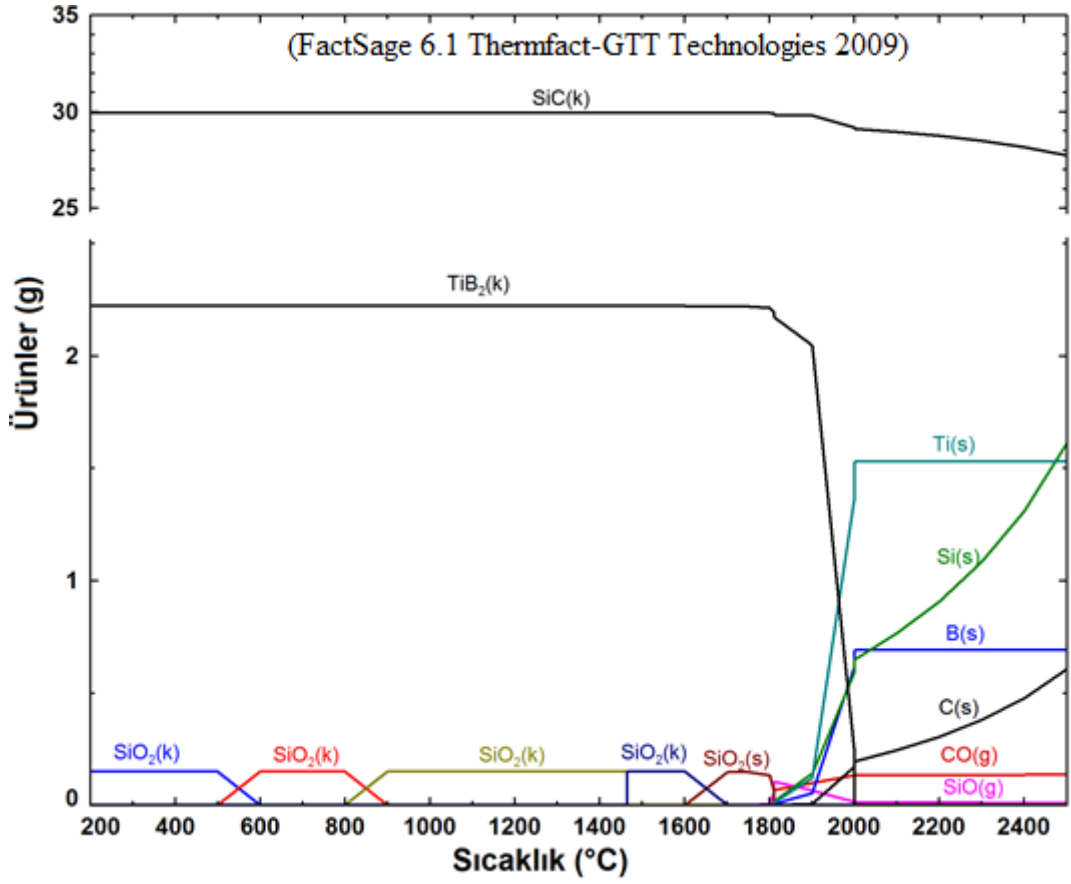


Şekil 7.38 : SiC-%5 TiB₂ seramiklerine ait XRD diyagramları (a) 1700 °C - 40 MPa, (b) 1700 °C - 80 MPa, (c) 1800 °C - 40 MPa, (d) 1800 °C - 80 MPa.

Oldukça yüksek sıcaklıklara kadar SiC ve TiB₂'nin bozunmadan kaldığı, yaklaşık 1800 °C'den sonra her ikisinin miktarında azalma olduğu görülmektedir. 1800-2000 °C arası TiB₂ (k) tükenerek Ti (s) ve B (s)'ya dönüşmüştür. Yapıda var olan 0,15 g SiO₂ (k) 1600 °C'den sonra ergiyerek sıvı hale gelmiştir. 1800 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda SiO₂ (s)'nin bir kısmı suboksiti olan SiO (g)'ya dönüşmüştür. Bir kısmı ise SiC ile aşağıdaki reaksiyonu gerçekleştirmektedir [76];



SiC'in miktarındaki azalış sebebi yukarıda oluşan reaksiyondur. Sonuç olarak, TiB₂ ve SiC arasında herhangi bir kimyasal reaksiyon ya da ara ürün oluşmadığı, yüksek sıcaklıklarda bozunmalar gerçekleştiği ve tozun yapısındaki oksijenden kaynaklı oluşan reaksiyonlardan CO, SiO gibi gaz çıkışlarının olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç yapılan XRD analizleri ile de uyumludur.



Şekil 7.39 : SiC-%5 TiB₂ numunelerinin FactSage ile reaksiyon modülüne göre hesaplanan grafik.

Bölüm 3.4.3.2’de “SPS sırasındaki sıcaklık profili” başlığında ayrıntılı anlatıldığı üzere SPS sırasında okunan sıcaklık ile numunenin maruz kaldığı sıcaklık arasındaki fark eşitlik 7.13 ile hesaplanabilmektedir.

$$\Delta T_{max} = \frac{\varepsilon \sigma T_0^4 r_0}{2k} \quad (7.13)$$

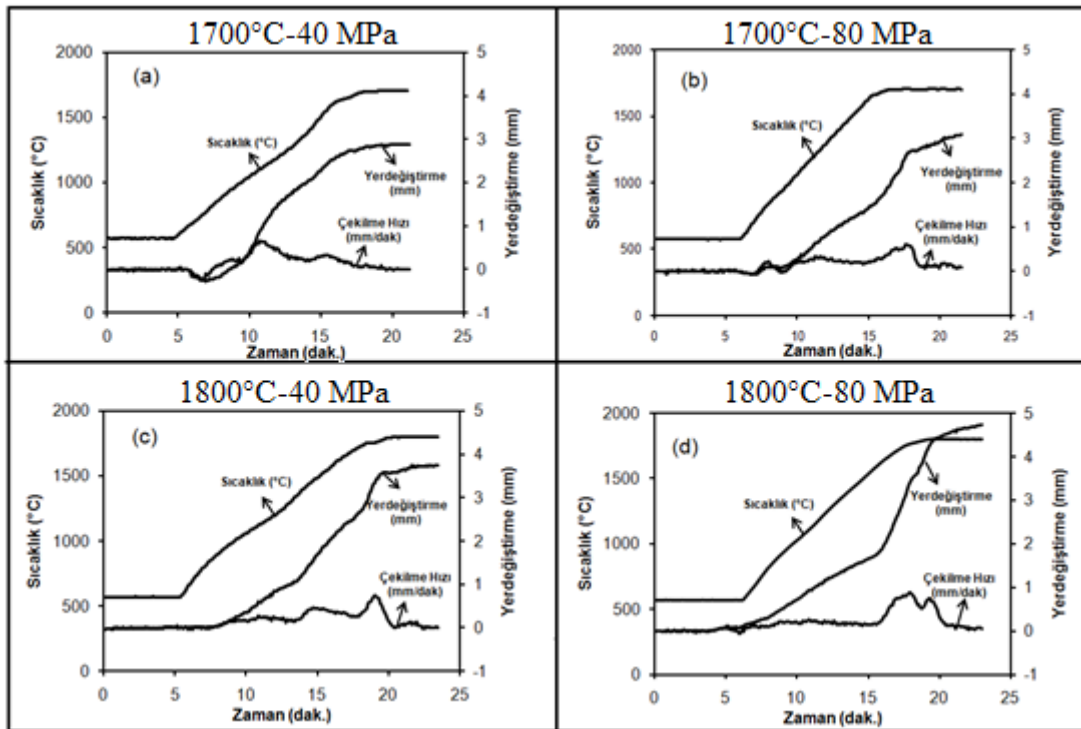
Bu eşitlikte σ Stefan Boltzmann sabiti, ε yayılım oranıdır. Grafitin yayılım oranı sıcaklığın bir fonksiyonudur. Deneylerde kullanılan grafit kalıbın ısı iletkenliği 100 Wm⁻¹K⁻¹’dir. Eşitlik 7.7 ile 5 cm yarıçapı olan grafit kalıbının merkezi ile köşesi arasındaki sıcaklık farkı hesaplandığında 1700 °C ve 1800 °C yüzey sıcaklıkları için sonuç sırasıyla 214 °C ve 261 °C çıkmaktadır. Yapılan hesaplamalara göre 1700 °C ve 1800 °C’de yapılan deneylerde numunenin maruz kaldığı asıl sıcaklık sırasıyla 1914 °C ve 2061 °C’dir.

Bu sonuçlara dayanarak yapılan termodinamik incelemelerde deney parametreleri 1700 °C ve 1800 °C olmasına karşın 1900 °C ve 2100 °C arasını da dikkate almamız gerekmektedir. 1900 °C’den yüksek sıcaklıklarda oluşan reaksiyonlar sonucu açığa

ıkan CO, SiO gibi gazlar nedeniyle yapıda porozite meydana gelmekte ve 1800 °C 80 MPa gibi yüksek sıcaklık ve basınç parametrelerinde dahi tam yoğunlaşma sağlanamakta ve rölatif yoğunluk değerinin %96,2'ye kadar yükselebildiği gözlemlenmektedir.

7.5.7 Sinterlenme davranışlarının belirlenmesi

Numunedeki gerçek çekilme miktarını belirlemek için 1700 °C ve 1800 °C'de 40 MPa ve 80 MPa basınç altında boş çevrimler gerçekleştirilmiş ve elde edilen yerdeğiştirme verileri, toplam yerdeğiştirme verilerinden çıkarılmıştır. Böylece kalıpta varolan genleşme ya da çekilme miktarı elimine edilmiştir. 40 MPa ve 80 MPa basınç altında 1700 °C ve 1800 °C sıcaklıklarda, vakum atmosferinde 5 dakika süreyle spark plazma sinterlenmiş SiC-%5 TiB₂ seramiklerinin yerdeğiştirme eğrileri şekil 7.40'ta verilmektedir.



şekil 7.40 : Farklı SPS sıcaklık ve basınçlarda sinterlenen SiC-%5 TiB₂ seramiklerinin yerdeğiştirme eğrileri.

1700 ve 1800 °C'de 40 ve 80 MPa basınç altında gerçekleştirilen boş çevrimler için elde edilen yerdeğiştirme verileri bölüm 7.2.5'te ayrıntılı olarak irdelenmiştir.

Numunelerin sinterlenme davranışlarını incelendiğinde, 1700 °C - 40 MPa basınçta sinterlenen numune yaklaşık olarak 926 °C'de çekilmeye başlamış olup, 1126 °C'de

çekilmesi belirgin biçimde artmıştır. Sinterlemenin 3 aşaması yerdeğiştirme eğrilerinde görülebilmektedir (Şekil 7.40a). Sinterlemenin ikinci aşamasının başladığı 1126 °C’de yerdeğiştirme eğrisinin eğiminde bir artış meydana gelmiş 1700 °C’ye kadar bu artış devam etmiş ve çekilme hızı sabit kalmıştır. Aynı SPS sıcaklığında basıncı 80 MPa’a çıkardığımızda 774 °C’de çekilme başladığı gözlenmiştir. 1650 °C’de farkedilir derecede artan çekilme 1700 °C’de sabit sıcaklıkta bekletme esnasında devam etmiştir. 1800 °C-40 MPa basınçta sinterlenen numune de ise 934 °C’de çekilme başlamış olup 1293 °C’de farkedilir biçimde artmıştır. Yerdeğiştirme 1800 °C’ye kadar hızla artmış ve 1800 °C’de 5 dakika bekleme süresince az miktarda artarak tamamlanmıştır. Aynı SPS sıcaklığında basıncı 80 MPa’a çıkardığımızda 592 °C’de çekilme başlamış, 1490 °C’de belirgin biçimde artmış ve yerdeğiştirme miktarı 4,7 mm’yi bulmuştur. Sonuç olarak, sıcaklık ve basınç değerlerindeki artışın numunelerin sinterleme davranışlarını iyileştirdiğı gözlenmiştir. Uygulanan yüksek SPS sıcaklığı ve basıncında yerdeğiştirme miktarı artmış ve çekilmenin daha erken başladığı gözlenmiştir.

8. GENEL SONUÇLAR

Deneysel çalışmalar kapsamında silisyum karbür seramiklerinin spark plazma sinterleme yöntemiyle çeşitli basınç ve sıcaklıklarda katkılı/katkısız olarak sinterlenerek üretimi gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada öncelikle, kovalent bağ yapısı nedeni ile yüksek yoğunluklara sinterlenmesi oldukça güç olan silisyum karbür seramiklerinin spark plazma sinterleme metoduyla monolitik olarak yüksek yoğunluklarda üretimi gerçekleştirilmiştir. Uygulanan çeşitli parametrelerin (sıcaklık, basınç ve ısıtma hızı) etkisi belirlenmiş ve optimum üretim parametreleri seçilmiştir. Üretilen monolitik silisyum karbür seramiklerinin densifikasyon davranışları incelenmiş, rölatif yoğunluk değerleri ölçülmüş, faz ve mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri belirlenmiştir. 50 mm çaplı numunelerin üretiminde basınç, sıcaklık ve ısıtma hızı gibi parametrelerin sertlik, kırılma tokluğu, çekilme davranışı ve mikroyapı üzerine etkisi incelenmiştir.

İkinci grup deneylerde ise, sinterleme işlemlerinde çeşitli oksit (Al_2O_3 , Y_2O_3), karbür (B_4C) ya da borür (TiB_2) katkılarıyla üretim yapılmış ve optimum parametreler belirlenmiştir. Bu katkıların SiC seramiklerinin densifikasyon davranışları, mekanik özellikleri, faz ve mikroyapıları üzerine etkileri incelenmiş, monolitik silisyum karbür seramikleriyle karşılaştırılmıştır. Aynı zamanda katkılı SiC seramiklerinin üretim parametreleri olan sıcaklık ve basınç değişiminin sertlik, kırılma tokluğu, çekilme davranışı ve mikroyapı üzerine etkisi incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlar bu bölümde özetlenmiştir.

- 1) Katkısız SiC seramiklerinin spark plazma sinterleme yöntemi ile 1950°C ve 5 dk. gibi düşük sıcaklıkta ve kısa sürede yüksek yoğunluklarda (%99,7) üretimi gerçekleştirilmiştir.
- 2) Farklı sıcaklık ve basınçta spark plazma sinterlenen monolitik SiC seramiklerinin mikroyapı ve bazı mekanik özellikleri incelenmiş, SPS sıcaklığı ve basınçtaki artışın rölatif yoğunluk, Vickers sertliği ve kırılma tokluğunda artışa neden olduğu

gözlemlenmiştir.

- 3) Artan SPS sıcaklık ve basıncı difüzyon hızını arttırdığı için monolitik SiC seramiklerinin sinterleme davranışını iyileştirmiştir.
- 4) Uygulanan yüksek ısıtma hızın monolitik SiC seramiklerinin rölatif yoğunluğunu düşürmüştür. Yüksek ısıtma hızlarında gerçekleştirilen sinterlemelerde yoğunlaşma için gerekli zaman olmadığından elde edilen yoğunluk değerleri 100 °C /dak ısıtma hızlarında elde edilen numunelerin yoğunluklarından daha düşük değerlerde kalmıştır. Bu durumda bekleme süresi ya da uygulanan basınç arttırılarak yoğunlaşma arttırılabilmektedir.
- 5) Uygulanan sinterleme basıncının monolitik SiC seramiklerinin yoğunlaşması üzerine belirgin etkisi olduğu görülmüştür.
- 6) Monolitik SiC seramiklerinde en yüksek rölatif yoğunluk (%99,7), Vickers sertlik ve kırılma tokluğu değeri 1950 °C 80 MPa basınç altında spark plazma sinterlenen numunede elde edilmiş olup, bu değerler sırasıyla 31,9 GPa ve $3,6 \pm 0,3 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ’dır.
- 7) Katkısız ve %5 B₄C katkılı SiC seramiklerinde teorik yoğunluğa ulaşıldığı belirlenmiştir.
- 8) Hacimce %5 oranında yapılan B₄C ilavesinin SiC seramiklerinin sinterleme davranışlarını iyileştirdiği, B₄C’nin SiC için etkili bir katkı malzemesi olduğu belirlenmiştir. C’nun ilavesi ile SiC’ün yüzeyindeki SiO₂’nin giderilmesiyle tozun yüzey enerjisinde artış olurken B’un ilavesi ile B tane sınırına çökerek tane sınırı enerjisini düşürmesiyle tane sınırı difüzyonunu hızlandırdığı öngörülmüştür.
- 9) Hacimce %5 oranında yapılan B₄C ilavesinin sinterleme sıcaklığını düşürdüğü, daha düşük sıcaklık ve basınçlarda daha yüksek rölatif yoğunluk değerleri elde edildiği gözlemlenmiştir.
- 10) Hacimce %5 B₄C katkısı aynı SPS parametrelerinde (1800 °C, 40 MPa) sinterlenen monolitik SiC seramiklerinden daha yüksek rölatif yoğunluğa (%99,2) ve sertliğe (34,1 GPa) ulaşılmasını sağladığı gözlenmiştir.
- 11) SiC-%5 B₄C seramiklerinde en yüksek rölatif yoğunluk ve Vickers sertlik ve değeri 1800°C 80 MPa basınç altında spark plazma sinterlenen numunede elde edilmiş olup, bu değerler sırasıyla %99,9 ve 35,9 GPa’dır.
- 12) 1700°C-1800°C arasında 3 farklı sıcaklıkta ve 40, 60 ve 80 MPa basınç altında spark plazma sinterlenen SiC-%5 B₄C seramiklerinde edilen kırılma tokluğu değerleri $2,7 \pm 0,1$ and $3,2 \pm 0,3 \text{ MPa.m}^{1/2}$ arasında değişmektedir.

- 13)** Hacimce %5 oranında yapılan Al_2O_3 ilavesinin, SiC tozunun yüzeyindeki SiO_2 ile reaksiyona girerek SiC seramiklerinin sıvı faz sinterleme mekanizmasıyla yoğunlaşması sağlandığı gözlenmiştir.
- 14)** SiC- Al_2O_3 seramiklerinde Al_2O_3 'ün SiO_2 ile reaksiyona girmesi sonucu müllit fazının ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) olduğu yapılan XRD ve Fact Sage analizleri ile doğrulanmıştır. Oluşan bu ötektik bileşimi ergime sıcaklığını düşürerek daha düşük sıcaklıklarda sıvı faz sinterleme mekanizmasıyla yoğunlaşmayı sağladığı gözlemlenmiştir.
- 15)** Hacimce %5 Al_2O_3 katkısı aynı SPS parametrelerinde (1800°C, 40 MPa) sinterlenen monolitik SiC seramiklerinden daha yüksek rölatif yoğunluğa (%97,3) ve sertliğe (26,8 GPa) ulaşılmasını sağladığı gözlenmiştir.
- 16)** Monolitik SiC'in yüksek sıcaklık ve basınçtaki rölatif yoğunluk değerlerine Al_2O_3 katkısı ile ulaşamadığı görülmüştür. Buna neden olarak SiC'ün Al_2O_3 katkısı ile yoğunlaştırması sırasında SiC ve oksit katkılar arasında meydana gelen reaksiyonlar sonucu SiO (g), Al_2O (g), CO (g) gibi gazların çıkışı yapıda porozite meydana getirmekte ve rölatif yoğunlukta düşüşe neden olduğu görülmektedir.
- 17)** SiC-%5 Al_2O_3 seramiklerine ait elde edilen rölatif yoğunluk değerlerinin %97,5 ile %98,4 arasında değiştiği ve bu değerlerin literatürde yapılan çalışmalarla uyumlu olduğu gözlenmiştir. Uygulanan sıcaklığın 1700 °C'den 1800 °C'ye ve basıncın 40 MPa'dan 80 MPa'a yükseltilmesinin rölatif yoğunluk değerleri üzerinde çok fazla etkisi olmadığı görülmüştür.
- 18)** SiC-%5 Al_2O_3 seramiklerine ait elde edilen Vickers mikrosertlik değerleri 26,2 ve 28,8 GPa arasında değişmektedir.
- 19)** SiC-%5 Al_2O_3 seramiklerine ait elde edilen kırılma tokluğu değerleri $4,7 \pm 0,2$ and $5,8 \pm 0,3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ arasında değişmektedir. Monolitik silisyum karbür seramikleriyle karşılaştırıldığında SiC seramiklerine yapılan Al_2O_3 katkısı kırılma tokluğu değerlerinde artışa neden olduğu gözlenmiştir. 1800 °C 80 MPa basınç altında spark plazma sinterlenen monolitik silisyum karbür seramiklerinin kırılma tokluğu $3,5 \pm 0,1$ iken hacimce %5 Al_2O_3 katkılı numune de bu değer $5,8 \pm 0,3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 'dir.
- 20)** SiC-%5 Al_2O_3 seramiklerinde kırılma tipinin taneler arası olduğu gözlemlenmiştir. Taneler arası kırılma zayıf arayüzeyleri işaret ederken tane içi kırılma güçlü ara yüzeyleri belirtmektedir. SiC-%5 Al_2O_3 seramiklerinde çatlak

ilerlemesinin taneler arasından gerçekleşmesi arayüzeylerinin monolitik SiC seramiklerinden daha düşük dayanıma sahip olduğunu göstermiştir. SiC-%5 Al₂O₃ seramiklerinde çatlak taneler arasından sapmalar göstererek ilerlemekte ve daha fazla enerji absorblamaktadır. SiC seramiklerine hacimce %5 Al₂O₃ katkısı kırılma tokluğunu arttırıcı yönde etkide bulunduğu belirlenmiştir.

- 21) SiC-%5 Y₂O₃ seramiklerinde SiO₂ ve Y₂O₃ reaksiyonu sonucu yitrium silikat fazı (Y₂SiO₅/Y₂SiO₇) olduğu yapılan EDS ve XRD analizleri sonucu belirlenmiştir. Oluşan bu fazın sıvı faz sinterlemesi ile kütle akışını hızlandığı ve daha düşük sıcaklıklarda SiC seramiklerinin yoğunlaşmasına neden olduğu gözlemlenmiştir.
- 22) Hacimce %5 Y₂O₃ katkısı aynı SPS parametrelerinde (1800°C, 40 MPa) sinterlenen monolitik SiC seramiklerinden daha yüksek rölatif yoğunluğa (%96,9) ve sertliğe (22,5 GPa) ulaşılmasını sağladığı gözlenmiştir.
- 23) Monolitik SiC'in yüksek sıcaklık ve basınçtaki rölatif yoğunluk değerlerine Y₂O₃ katkısı ile ulaşamadığı görülmüştür. Buna neden olarak SiC'ün Y₂O₃ katkısı ile yoğunlaştırması sırasında SiC ve oksit katkılar arasında meydana gelen reaksiyonlar sonucu SiO (g), YO (g), CO (g) gibi gazların çıkışı yapıda porozite meydana getirmekte ve rölatif yoğunlukta düşüşe neden olduğu görülmektedir.
- 24) SiC-Y₂O₃ seramiklerine ait hesaplanan rölatif yoğunluk değerleri incelendiğinde 80 MPa basınç altında tüm sıcaklıklarda %99 rölatif yoğunluğa ulaşıldığı gözlenmiştir.
- 25) SiC-Y₂O₃ numunelerinde 1700-1800 °C sıcaklık ve 40-80 MPa basınç aralığında elde edilen rölatif yoğunluk değerlerinin %96,9 ile %99,1 arasında değiştiği, uygulanan sıcaklık ve basıncın rölatif yoğunluk değerleri üzerinde çok fazla etkisi olmadığı gözlenmiştir.
- 26) Artan SPS basıncının elde edilen rölatif yoğunluk değerleri üzerinde çok büyük bir etkisinin olmamasının nedeni SiC'ün Y₂O₃ katkısı nedeniyle sıvı faz sinterleme mekanizması ile yoğunlaşması ve bunun sonucunda dış basınca ihtiyaç olmamasıdır.
- 27) 1700-1800 °C aralığında 3 farklı sıcaklıkta vakum altında 5 dk. sinterleme süresince gerçekleştirilen spark plazma sinterleme işlemi sonucunda SiC-%5 Y₂O₃ seramiklerinin sertlik değerlerinin 22,5 ve 24,8 GPa arasında değiştiği görülmüştür.
- 28) Y₂O₃ katkısının SiC seramiklerinin kırılma tokluğunu iyileştirdiği görülmüştür. Elde edilen kırılma tokluğu değerleri 4,5±0,3 and 5,8±0,2 MPa·m^{1/2} arasında

- değişmektedir. Kırılma tokluğu değerleri incelendiğinde en yüksek kırılma değerine 1800 °C’de 80 MPa basınçta, vakum atmosferinde 5 dk. süre ile spark plazma sinterlenen olan numunede ulaşılmış olup, bu değer $5,8 \pm 0,2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ’dır.
- 29)** SiC-%5 TiB₂ seramiklerinde 1700-1800 °C aralığında 3 farklı sıcaklıkta vakum altında 5 dak. sinterleme süresince gerçekleştirilen spark plazma sinterleme işlemi sonucunda sertlik değerlerinin 11,5 ve 25,2 GPa arasında değiştiği görülmüştür.
- 30)** SiC-%5 TiB₂ seramiklerinde artan sıcaklık ve basınç ile difüzyon hızının artması ve bunun sonucu olarak rölatif yoğunluk değerlerinin yükselmesi ile sertlik değerlerinde artış gözlenmiştir. Düşük sinterleme sıcaklığı ve basıncı ile (1700 °C, 40 MPa) yapı içerisinde oluşan porozite (R.Y %86,5) sertlik değerlerinde düşüşe neden olurken, artan sinterleme sıcaklığı ve basıncı ile (1800 °C, 80 MPa) yapı içerisindeki porozite miktarının azalmasının (R.Y %96,2) sertlik değerlerinde artışa sebep olduğu gözlemlenmiştir.
- 31)** Monolitik SiC’in yüksek sıcaklık ve basınçtaki Vickers mikrosertlik değerlerine TiB₂ katkısı ile ulaşamadığı görülmüştür. SiC-%5 TiB₂ seramiklerinde ulaşılabilen en yüksek rölatif yoğunluk değerinin %96,2 olması ulaşılabilen en yüksek Vickers mikrosertlik değerinin monolitik SiC seramiklerinin altında kalmasına neden olduğu belirlenmiştir.
- 32)** SiC’e hacimce %5 TiB₂ katkısının kırılma tokluğunu iyileştirdiği saptanmıştır. TiB₂’ün genleşme katsayısı ($\alpha=8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) SiC’den ($\alpha=5,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) daha fazla olduğundan TiB₂ partikülleri SiC matriksinden daha fazla genleşmektedir. Bu durum SiC matriks-partikül arayüzeyine yakın yerlerde basma gerilmeleri meydana getirmektedir. Bu basma gerilmeleri ve çatlak ucu gerilme alanları ‘gerilme yoğunluk faktörünü’ düşürerek kırılma tokluğunu arttırmaktadır.
- 33)** SiC-TiB₂ seramiklerine ait elde edilen kırılma tokluğu değerleri değerleri $5,1 \pm 0,2$ and $5,6 \pm 0,3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ arasında değiştiği gözlemlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Pierson, H.O.** (1996). *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*, New Jersey, Noyes Publications.
- [2] **Shaffer, P.T.** (1991). *Handbook of Advanced Ceramic Materials*, New York, Advanced Refractory Technologies Inc.
- [3] **Çınar, F., Gençkan D., & Yucel, O.** (2012). Spark Plasma Sintering of B₄C-SiC composites, *Solid State Science*, 14, 1660-1663.
- [4] **Feng, Z.C. & Zhao, J.H.** (2000) *Silicon Carbide Materials, Processing and Devices*, New York, Taylor&Francis Books Inc.
- [5] **Spohn, M.T.** (1994). Boron Carbide, *Minerals Review*, 6, 113-115.
- [6] **Weimer, A.W.** (1997). *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*, Colorado, Chapman&Hall.
- [7] **Hermann, M., Neher, R., & Brandt, K.O.A.** (2004). Micro-segregations in liquid phase sintered silicon carbide ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 30, 1495-1501.
- [8] **Zawrah, M.F. & Shaw, L.** (2003). Liquid-phase sintering of SiC in presence of CaO, *Ceramics International*, 30, 721-725.
- [9] **Saddow, S.E. & Agarwal, A.** (2004). *Advances in Silicon Carbide Processing and Applications*, London, Artech House Inc.
- [10] **Kisly, P.S.** (1984). The Chemical Bond Strength and the Hardness of High Melting Point Compounds, *Institute of Physics*, 75, 256-263.
- [11] **Pandey, D. & Krishna, P.** (1982). *Polytypism in Close-Packed Structures, Current Topics in Metarials*, Amsterdam, North Holland Pub. Co.
- [12] **Maffatt, W.G.** (1984). *The Handbook of Binary Phase Diagrams*, New York, Genum Publishing Corp.
- [13] **Massalski, T.B.** (1990). *Binary Alloy Phase Diagrams*, Ohio, ASM International.
- [14] **Zulehar, W.** (1985). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (5th ed., Vol. 23), New York, Wiley-VCH.
- [15] **Fisher, G.R. & Barnes, P.** (1990). Toward a Unified View of Polytypism in Silicon Carbide, *Philosophied Magazine*, 61, 217-236.
- [16] **Adams, D.M.** (1981). *Inorganic Solids*, New York, John Wiley & Sons.
- [17] **Evans, A.** (1990). *An Introduction to Crystal Chemistry* (2nd ed.), Cambridge, Cambridge University Press.
- [18] **Weimer, A.W., Nilsen, K.J., Cochran, G.A., & Roach, R.P.** (1993). Kinetics of Carbothermal Reduction Synthesis of Beta-silicon carbide, *Alche Journal*, 39, 493-503.

- [19] **Taylor, K.M. & Palicka, R. J.** (1974). *U.S. Patent No. 3796564*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [20] **Shaffer, P.T.** (1991). *Handbook of Advanced Ceramic Materials*, New York, Advanced Refractory Technologies Inc.
- [21] **Ault, N.N. & Crowe, J.T.** (1991). Silicon Carbide, *Ceramic Bulletin*, 70, 5-10.
- [22] **Weimer, A.W.** (1997). *Thermochemistry And Kinetics, In Carbide, Nitride And Boride Materials Synthesis And Processing*, New York, Chapman & Hall.
- [23] **Rahaman, M. N.** (2003). *Ceramic Processing and Sintering*, New York, Marcel Dekker Inc.
- [24] **Kang L.** (2005). *Sintering Densification, Grain Growth and Microstructure*, Oxford, Butterworth-Heinemann.
- [25] **German, R.M.** (1996). *Sintering Theory and Practice*, New York, NY : Wiley.
- [26] **Saritas, S., Turker, M., & Durlu, N.** (2007). Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri, *Türk Toz Metalurjisi Dergisi*, 6, 235-246.
- [27] **Groover, M.P.** (1996). *Fundamentals of Modern Manufacturing Processes and Systems*, Ohio, Prentice-Hall Int. Inc.
- [28] **Boch, P. & Niepe, J.** (2007). *Ceramic Materials Processes, Properties and Applications*, London, Iste.
- [29] **Borsoum, M.W.** (2003). *Fundamentals of Ceramics*, Paris, IOP Publishing Ltd.
- [30] **German, R.M.** (1994). *Powder Metallurgy Science*, Princeton, Metal Powder Industries Federation.
- [31] **Archbold, J.** (1999). *Sintering Temperature Effects on the Mechanical Properties of Porous-Coated Ti-6Al-4V ELI Alloy*. (Yüksek lisans tezi). University of Toronto, Metallurgy and Material Science Faculty, Canada.
- [32] **Asm International Handbook Committee** (1998). Powder Metallurgy and Applications, In P.W. Lee (Ed), *ASM Metals Handbook* (Vol. 7, pp.1145), Ohio, ASM International.
- [33] **Rahaman, M.R.** (2008). *Sintering of Ceramics*, London, CRC Press.
- [34] **Akın, İ.** (2010). *ZrB₂ Esaslı Kompozitlerin Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu*. (Doktora tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [35] **Url-1**, <<http://www.nevoku.com/toz-uretim-yontemleri-ve-sinterleme-sakarya-genel-konular/viewdeck/19f62f2b-e764-4858-b200-25c9201d000e>>, erişim tarihi 22.02.2014.
- [36] **David, W.R.** (1991). *Ceramic and Glass Materials*, New York, Advanced Refractory Technologies Inc.
- [37] **Jenkins, I. & Wood, J.V.** (1991). *Powder Metallurgy: An Overview*, London, Institute of Metals,.
- [38] **Carter, C.B., & Norton, M.G.** (2007). *Ceramic Materials Science and Engineering*. New York, Springer.

- [39] **Leander, F.P. & West, V.G.** (2002). *Fundamentals of Powder Metallurgy*, New Jersey, MPIF Princeton.
- [40] **German, R.M., Suri, P., & Park, S.Y.** (2009). Review: Liquid Phase Sintering, *Journal of Mater Science*, 44, 1-39.
- [41] **Url-2**, <<http://www.sglavo.it/Contacts/STMC/AA11-12/lez10f.pdf>>, erişim tarihi 29.06.2011.
- [42] **Rice, R.W.** (2003). *Ceramic Fabrication Technology*, New York, Marcel Dekker Inc.
- [43] **Haglund, S., ve Argen, J.** (1998). Solid State sintering of cemented carbides; an experimental study, *Zeitschrift fur Metallkunde*, 89, 316-322.
- [44] **Url-3**, <<http://www.substech.com>>, erişim tarihi 02.07.2012.
- [45] **Url-4**, <<http://www.ipmd.net/articles/001825.html>>, erişim tarihi 09.10.2013.
- [46] **Upadhyaya, G.S.** (2000). *Sintered Metallic and Ceramic Materials, Preparation, Properties and Applications*, New York, John Wiley and Sons.
- [47] **Peelen, J.G.J.** (1979). Transparent Hot-Pressed Alumina, I: Hot Pressing of Alumina. *Ceramics International*, 5, 70-75.
- [48] **Tokita, M.** (2004). *Mechanism of spark plasma sintering*, Tokyo, Sumitomo Coal Mining Company.
- [49] **Dobedoe, R.S., West, G.D., & Lewis, M.H.** (2003). Spark Plasma Sintering of Ceramics, *Bulletin of Ecers*, 1, 19-24.
- [50] **Url-5**, <<http://sps.fdc.co.jp/products/products3.html>>, erişim tarihi 18.02.2014.
- [51] **Url-6**, <http://www.fctsysteme.de/en/content/Spark_Plasma_Sinteranlage_Typ_HP_D_HHPD/~nm.12~nc.32/Spark-Plasma-Sinteranlage-Typ-HP-D--HHP-D.html>, erişim tarihi 14.03.2014.
- [52] **Url-7**, <<http://www.thermaltechnology.com/spark-plasma-sintering.html>>, erişim tarihi 26.06.2014.
- [53] **Tamburini, U. A. & Munir, Z. A.** (2005). Influence of synthesis temperature on the defect structure of boron carbide: Experimental and modeling studies, *Journal of American Ceramic Society*, 88, 1382–1387.
- [54] **Nygren, M. & Shen, Z.** (2003). On the preparation of bio-,nano-,and the structural ceramics and composites by spark plasma sintering, *Solid State Sciences*, 5, 125-131.
- [55] **Url-8**, <www.scm-sps.com/e_hm/whatsps_e_hm/whatsps4_e.htm>, erişim tarihi 20.07.2014.
- [56] **Eugene, O. & Ludo, F.** (2006). Constitutive modeling of spark-plasma sintering of conductive materials, *Scripta Materialia*, 55, 1175–1178.
- [57] **Url-9**, <<http://www.hindawi.com/journals/jnm/2012/983470/fig1>>, erişim tarihi 08.08.2014.
- [58] **Url-10**, <<http://www.hindawi.com/journals/jnm/2012/983470/fig3>>, erişim tarihi 16.09.2014.

- [59] **Taşlıçukur, Z.** (2010). *Si₃N₄/SiC Kompozitlerinin Spark Plazma Sinterleme (SPS) Prosesi İle Üretimi Ve Karakterizasyonu*. (Doktora tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [60] **Chaim, R.** (2007). Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics, *Materials Science and Engineering A*, 443, 25-32.
- [61] **Url-11**, <http://www.mawi.tu-darmstadt.de/fast/fast/startseite_7.de.jsp>, erişim tarihi 16.01.2014.
- [62] **Munir, Z.A., Tamburini, U.A., & Ohyagani, M.** (2006). The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method, *Journal of Material Science*, 41, 763-777.
- [63] **Zhou, Y., Kiyoshi H., & Toriyama, M.** (2007). Silicon carbide ceramics prepared by pulse electric current sintering of β -SiC and α -SiC powders with oxide and nonoxide additives, *Materials Science and Engineering A*, 440, 25-32.
- [64] **Bucevac, D.** (2009). *Microstructure-Mechanical Properties Relations in Pressureless Sintered SiC-TiB₂ Composite Ceramics*. (Doktora tezi). Queen's University, Metallurgy and Material Science Faculty, Kingston.
- [65] **Magnani, G., Beltrami, G., Minoccari, G.L., & Pilotti, L.** (2001). Pressureless sintering and properties of α -SiC-B₄C composite, *Journal of European Ceramic Society*, 21, 633-638
- [66] **Maitre, A., Put, A.V., Laval, J.P., Valette, S., & Trolliard, G.** (2008). Role of boron on the spark plasma sintering of an α -SiC powder, *Journal of European Ceramic Society*, 28, 1881-1890.
- [67] **Stobierski, L. & Agnieszka, G.** (2003). Sintering of silicon carbide I. Effect of carbon, *Ceramics International*, 29, 287-292.
- [68] **Stobierski, L. & Agnieszka, G.** (2003). Sintering of silicon carbide II. Effect of boron, *Ceramics International*, 29, 355-361.
- [69] **Wang, G.** (1999) *Densification and Mechanical Properties of β -SiC with Alumina and Yttria Additions*. (Doktora tezi). Queen's University, Metallurgy and Material Science Faculty, Kingston.
- [70] **Kuo, D.H. & Kriven, W.M.** (1998). Mechanical Behaviour and Microstructure of SiC and SiC/TiB₂ Ceramics, *Journal of European Ceramic Society*, 18, 51-57.
- [71] **K. Cho , H. Choi, J. Lee, & Kim Y.** (1998). In situ enhancement of toughness of SiC-TiB₂ composites, *Journal of Materials Science*, 33, 211-216.
- [72] **Noviyanto, A. & Yoon, D.H.** (2012). Metal oxide additives for the sintering of silicon carbide: Reactivity and densification, *Current Applied Physics*, 5, 1-6.
- [73] **Gang, W.** (1999). *Densification and machanical properties of β -SiC with alumina and yttria additions*. (Doktora tezi). Queen's University, Metallurgy and Material Science Faculty, Kingston.

- [74] **Mulla, M. A. & Krstic, V. D.** (1994). Pressureless Sintering of β -SiC with Al₂O₃ Addition, *Journal of Materials Science*, 29, 934-940.
- [75] **Mulla, M. A. & Krstic, V. D.** (1991). Low-Temperature Pressureless Sintering of β -Silicon Carbide with Aluminium Oxide and Yttrium Oxide Addition, *Cermic Bulletin*, 70, 439-445.
- [76] **Can, A., Herrman, M., McLachlan, D. S., Sigalas, I., & Adler J.** (2006). Densification of liquid phase sintered silicon carbide, *Journal of European Ceramic Society*, 26, 1707-1712.
- [77] **Kim, Y., Kim, J., Rhee, S., & Kim, D.** (2000). Effect of initial particle size on microstructure of liquid-phase sintered α -silicon carbide, *Journal of European Ceramic Society*, 282, 109-114.
- [78] **Magnani, G., Minoccari, G. L., & Pilotti, L.** (2000). Flexural strength and toughness of liquid phase sintered silicon carbide, *Ceramic International*, 26, 495-501.
- [79] **Kim, J., Kim, Y., & Lee, J.** (1999). Effect of annealing on mechanical properties of self-reinforced alpha-silicon carbide, *Journal of Materials Science*, 34, 2325-2330.
- [80] **Choi, H., Lee J., & Kim, Y.** (2002). Oxidation Behavior of Liquid-Phase Sintered Silicon Carbide with Aluminum Nitride and Rare-Earth Oxides (Re₂O₃, where Re = Y, Er, Yb), *Journal of American Ceramic Society*, 85, 2281-2288.
- [81] **Kim, Y. W., Mitomo M., & Nishimura, T.** (2001). Heat-Resistance Silicon Carbide with AlN and Er₂O₃, *Journal of American Ceramic Society*, 84, 2060-2066.
- [82] **Lee, S., Kim Y., & Mitomo, M.** (2001). Relation between Microstructure and Fracture Toughness of Toughened Silicon Carbide Ceramics, *Journal of American Ceramic Society*, 84, 1347-1355.
- [83] **Ihle, J., Herrmann, M., & Adler, J.** (2005). Phase formation in porous liquid phase sintered silicon carbide: Part I: Interaction between Al₂O₃ and SiC, *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 987–995.
- [84] **Ihle, J., Herrmann, M., & Adler, J.** (2005). Phase formation in porous liquid phase sintered silicon carbide: Part III: Interaction between Al₂O₃–Y₂O₃ and SiC, *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 1005–1013.
- [85] **Zhang, Z. H., Wang, F. C., Luo, J., Lee, & Wang L.** (2008). Processing and characterization of fine-grained monolithic SiC ceramic synthesized by spark plasma sintering, *Materials Science and Engineering: A*, 527, 2099-2103.
- [86] **Hayun. S., Paris, V., Mitrani, R., Kalabukhov, S., Dariel, M.P., & E., Frage, N.** (2012). Microstructure and mechanical properties of silicon carbide processed by spark plasma sintering (SPS), *Ceramics International*, 38, 6335-6340.

- [87] **Loretta, C., Reau, A., & Briottet, L.** (2013). Mechanical properties of nanostructured silicon carbide consolidated by spark plasma sintering, *Journal of European Ceramic Society*, 33, 147-156.
- [88] **Unlu, M.D., Yucel O., Goller, G., & Sahin, F.C.** (2013). Processing and mechanical charecterisation of monolithic silicon carbide ceramic consolidated by spark plasma sintering (SPS), *International Journal of Material Research*, 22, 321-328.
- [89] **She, J.H. & Ueno, K..** (1999). Densification behavior and mechanical properties of pressureless-sintered silicon carbide ceramics with alumina and yttria additions, *Materials Chemistry and Physics*, 59, 139-142.
- [90] **Kim, H. C., Shon, I. J., Garay, J. E., & Munir, Z. A.** (2004). Consolidation and properties of binderless sub-micron tungsten carbide by field-activated sintering, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 22, 257-264.
- [91] **Lara, A. & Ortiz, A.L.** (2012), Densification of additive-free polycrystalline β -SiC by spark plasma sintering, *Ceramics International*, 38, 6355-6362.
- [92] **Lomello, F., Bonnefont, G., Leconte, Y., & Fantozzi, G.** (2012), Processing of nano-SiC ceramics : Densification by SPS and mechanical characterization, *Journal of European Ceramic Society*, 32, 633-641.
- [93] **Hotta, M. & Hojo, J.** (2010). Inhibition of grain growth in liquid-phase sintered SiC ceramics by AlN additive and spark plasma sintering. *Journal of European Ceramic Society*, 30, 2117-2122.
- [94] **Liu, C. Y., Tuan, W. H., & Chen, S. C.** (2000). Ballistic performance of liquid-phase sintered silicon carbide, *Ceramics International*, 26, 521-529.
- [95] **Ortiz, A. L., Bernabe, A. M., Borrero, O., & Dominguez, A.** (2004). Effect of sintering atmosphere on the mechanical properties of liquid-phase-sintered SiC, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 3245–3249.
- [96] **Borrero, O., Pajares, A., Ortiz, A. L., & Guiberteau, F.** (2007). Hardness degradation in liquid-phase-sintered SiC with prolonged sintering, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 3359–3364.
- [97] **Gubernat, A., Stobierski, L., & Labaj, P.** (2007). Microstructure and mechanical properties of silicon carbide pressureless sintered with oxide additives, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 781–789.
- [98] **Suzuki, K. & Sasaki, M.** (2005). Effects of sintering atmosphere on grain morphology of liquid-phase-sintered SiC with Al₂O₃ additions, *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 1611–1618.
- [99] **Pan, Z., Fabrichnaya, O., Seifert, H. J., Neher, R., Brandt, K., & Herrmann, M.** (2010). Thermodynamic Evaluation of the Si-C-Al-Y-O System for LPS-SiC Application, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 31, 238–249.
- [100] **She, J.H., & Ueno, K.** (1999). Effect of Additive content on liquid-phase sintering on silicon carbide ceramics, *Materials Research Bulletin*, 34, 1629–1636.

- [101] **Castillo, M., Munoz, A., & Dominguez, A.** (2006). Effect of atmosphere and sintering time on the microstructure and mechanical properties at high temperatures of α -SiC sintered with liquid phase $Y_2O_3-Al_2O_3$, *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 2397–2405.
- [102] **Murata Y.** (1982). *U.S. Patent No 4327186*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [103] **Yoon, J. D. & Kain, S. G.** (1995). Strengthening and toughening behavior of SiC with addition of TiB_2 , *Journal of Materials Science Letters*, 14, 1065-1071.
- [104] **Kuo, D.H. & Kriven, M.** (1998). Mechanical Behaviour and microstructure of SiC and SiC/ TiB_2 ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 18, 51-57.
- [105] **Degui, Z., Shikai, L., Xiandong, Y., Liu, Y., & Chuanchun, X.** (1999). In-situ HIP synthesis of TiB_2 :SiC ceramic composites, *Journal of Materials Processing Technology*, 89, 457–461.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Mehtap Deniz AKARSU

Doğum Yeri ve Tarihi : Sinop/Ayancık – 08.08.1985

E-Posta : dmunlu@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2007, Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Yükseklisans** : 2009, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Malzeme Mühendisliği Yüksek Lisans Programı

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Unlu, M.D.**, Sahin, F., Yucel, O., Goller, G. (2013). The spark plasma sintering of silicon carbide ceramics using alumina, *International Journal of Acta Physica Polonica A*.
- **Unlu, M.D.**, Sahin, F., Yucel, O., Goller, G. (2013). Processing and Characterization of Monolithic SiC Ceramics Consolidated by Spark Plasma Sintering, *International Journal of Material Research*.
- **Unlu, M.D.**, Sahin, F., Yucel, O., Goller, G. (2012). Spark Plasma Sintering of Silicon Carbide Ceramics, 141 st Annual Meeting of The Minerals, Metals and Materials Society, TMS Materials Processing and Manufacturing Division.
- **Unlu, M.D.**, Sahin, F., Yucel, O., Goller, G. (2011). Spark Plasma Sintering of SiC, Proceedings of the 12th Conference of the European Ceramic Society – ECerS XII Stockholm, Sweden.
- **Unlu, M.D.**, Meydanoğlu, O., Çimenoglu, H. (2010). Air Oxidation Behaviour of Ti-6Al-7Nb Alloy, *Defect and Diffusion Forum*, **297-301**, 1389-1394. doi:10.4028/www.scientific.net/DDF.297-301.1389

