

**Si₃N₄ BAŞLANGIÇ TOZLARININ
α-SiAlON SERAMİKLERİNİN
MİKROYAPISINA ETKİSİ**

Şeniz Reyhan KUŞHAN
Yüksek Lisans Tezi

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği
Anabilim Dalı
Eylül - 2000**

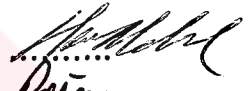
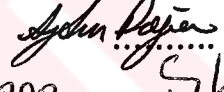
96981

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

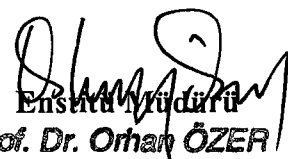
**Bu Tez Çalışması Anadolu Üniversitesi Araştırma Fon Saymanlığınca
Desteklenmiştir. Proje No: 000203**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Şeniz Reyhan Kuşhan'ın “Si₃N₄ Başlangıç Tozlarının α-Sialon Seramiklerinin Mikroyapısına Etkisi” başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 12.09.2000 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Eğitim - Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	<u>Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Hüsniye MANDAL	
Üye	: Y. Doç. Dr. Aydin Değer	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Alpagut KARA	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nun
13.09.2000 tarih ve 23/10..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.


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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Si₃N₄ BAŞLANGIÇ TOZLARININ α -SiAlON SERAMİKLERİNİN MİKROYAPISINA ETKİSİ

ŞENİZ REYHAN KUŞHAN

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Hasan MANDAL
2000**

Silisyum nitrür ve SiAlON malzemeleri iyi mekaniksel, ısı ve kimyasal özellikleri nedeniyle mühendislik uygulamaları için avantajlı malzemelerdir. α ve β -SiAlON seramiklerinden her ne kadar β ilk gelişen grup olsa da, α -SiAlON seramikleri mükemmel sertliğe sahip olmaları ve kullanılan sinterleme ilavelerinin yapıya girerek tane sınır fazını minimuma indirmesi nedeniyle çok daha fazla ilgi çekmişlerdir. Ancak eşeksiz mikroyapıya sahip olması nedeniyle relatif olarak düşük tokluğa sahiptir. Kırılma tokluğunu arttırmak için iğnemsiz yapıya sahip α -SiAlON üretimi üzerine başarıyla sonuçlanan çalışmalar yapılmaktadır. Ancak bu çalışmalarda ya oksijen ve alüminaca zengin bir kompozisyon hazırlanarak, çubuksu tane oluşumu zengin camsı faza bağlı olarak sağlanmış ve yüksek sıcaklık mekaniksel özellikleri açısından zayıf malzemeler elde edilmiş yada HIP gibi zor ve pahalı bir sinterleme tekniği kullanılmıştır.

Bu çalışmanın diğerlerinden farkı, azotça zengin bir kompozisyon seçilmesi ve gaz basınçlı sinterleme gibi basit ve ucuz bir sinterleme yöntemiyle yoğunlaşmanın sağlanmasıdır. Başlangıç Si₃N₄ tozunun kompozisyonu ve sinterleme şartlarına bağlı olarak mikroyapıda meydana gelen değişiklik yapılan SEM analiziyle gözlenmiştir. β -Si₃N₄ tanelerinin çekirdek görevi görerek çubuksu mikroyapı sağladığı görülmüştür. Bunun yanında tek basamaklı sinterleme yerine çekirdeklenme için imkan sağlayan iki basamaklı sinterlemeyle de benzer bir mikroyapı elde edilmiştir.

Böylece rulman yataklarında kullanım potansiyeline sahip, hem sert hem de tok α -SiAlON üretilmiştir.

Anahtar Kelimeler: α -SiAlON, Si₃N₄ Başlangıç Tozu, Sinterleme Şartları,
Tane mikroyapısı

ABSTRACT

Master of Science Thesis

EFFECT OF Si_3N_4 STARTING POWDERS ON α -SiAlON CERAMICS GRAIN MORPHOLOGY

ŞENİZ REYHAN KUŞHAN

**Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Ceramics Engineering Program**

**Supervisor: Assoc.Prof.Dr. Hasan MANDAL
2000**

Silicon nitride and SiAlON has advantages of good mechanical, thermal and chemical properties for engineering applications. Although β is the first developed group among α and β -SiAlON ceramics, α -SiAlON ceramics have attracted more attention because they show excellent hardness and offer the possibility of reducing the residual glassy grain boundary phase by the incorporation of sintering aids into the crystal structure. But according to their equiaxed microstructure they have relatively low toughness. There has been successful experimentation to develop elongated form of α -SiAlON to improve the fracture toughness. But in these studies either an oxygen and aluminium rich composition which lowers the high temperature mechanical properties according to the residual glassy grain boundary phase or an expensive and difficult sintering technique, HIP, is required.

The difference of this study from the previous ones is the nitrogen rich starting composition and providing desifcation by gas pressure sintering which is a cheap and easy way of sintering. Microstructural development according to both Si_3N_4 starting powder composition and sintering conditions are observed. It was revealed that β - Si_3N_4 grains act a seeding role for elongated microstructure. Beside this, two-stage-sintering instead of one stage also provided the formation of elongated grains by means of allowing nucleation time.

Thus, a hard and tough α -SiAlON is produced which has a potential application as ball bearing.

Keywords: α -SiAlON, Si_3N_4 Starting Powder, Sintering Conditions, Grain Morphology

TEŞEKKÜR

Çalışmalarında bana gösterdiği yardım ve anlayışı için danışman hocam Doç.Dr. Hasan MANDAL'a teşekkür ederim. Teorik ve pratik yardımlarından dolayı arkadaşlarım Arş.Grv.Emrah DÖLEKÇEKİÇ, Öğr.Grv.Erman ÜZGÜR, Arş.Grv.Güray KAYA, Damla KARA ve tüm Seramik Mühendisliği çalışanlarına teşekkür ederim.

Her konuda olduğu gibi tez çalışmaların sırasında bütün zorlukları benimle paylaşan aileme sonsuz teşekkürler.



İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii

1.GİRİŞ	1
1.1. Geleneksel Seramikler	1
1.2. İleri Teknoloji Seramikleri	1
1.2.1. Fonksiyonel İleri Teknoloji Seramikleri	3
1.2.2. Yapısal İleri Teknoloji Seramikleri	3
1.3. Yüksek Sıcaklık Mühendislik Malzemelerinin Özellikleri	5
1.4. Silisyum Nitrür Seramikleri	7
1.4.1. α - Si_3N_4	9
1.4.2. β - Si_3N_4	9
1.4.3. Si_3N_4 'de latis difüzyonu ve hata kimyası	10
1.4.4. Silisyum Nitrür Seramiklerinin Sinterlenmesi	11
1.4.5. Sinterlemeyi Etkileyen Faktörler	14
1.4.6. Sinterleme Metodları	14
1.4.6.1. Reaksiyon bağlamalı silisyum nitrür (RBSN)	14
1.4.6.2. Sıcak presleme (HPSN)	16
1.4.6.3. Sinterleme (SSN)	16
1.4.6.4. Sıcak izostatik presleme (HIPSIN)	17
1.5. SiAlON	18
1.5.1. β -SiAlON	19
1.5.2. α -SiAlON	21
1.5.2.1. α -SiAlON'un kararlılık bölgesi	22
1.5.3. SiAlON seramiklerinde faz dönüşüm kinetiği	24

İÇİNDEKİLER (DEVAM)

1.6. Mekaniksel Özellikler	28
1.6.1. Sertlik	28
1.6.2. Kırılma tokluğu	28
1.6.3. Sürünme direnci	29
1.6.4. Oksidasyon	29
1.7. Tane Sınırları Camsı Fazının Uzaklaştırılması	31
1.7.1 Tane Sınırı Fazı Azaltılmış α - β Sialon Seramikleri	31
1.8. α -SiAlON Mikroyapısını Etkileyen Faktörler	32
2. KONUSYLA İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILMIŞ OLAN	
ÇALIŞMALAR	35
2.1. α -Si ₃ N ₄ Esaslı, Visker Benzeri Mikroyapıya Sahip Tok α -SiAlON	35
2.2. Basınçsız Sinterlenmiş SiAlON Seramiklerinde Çubuksu α -SiAlON	
Taneleri	38
2.3. Ca α -SiAlON Seramiklerinin Mikroyapısal Gelişimi	39
2.4. Üretim Şartlarının α -SiAlON Seramiklerinin Mikroyapısına	
Etkisi	39
2.5. Sert ve Tok α -SiAlON Seramikleri	41
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	44
3.1. Kullanılan Hammaddeler	44
3.2. Toz Karışımlarının Öğütülmesi	45
3.3. Toz Karışımlarının Şekillendirilmesi	46
3.3.1. Tek yönlü presleme	46
3.3.2. Soğuk izostatik presleme (CIP)	46
3.4. Sinterleme	47
3.4.1. Basınçsız sinterleme	47
3.4.2. Gaz basınçlı sinterleme	47
3.5. Yoğunluk Ölçümü	48

3.6. X-Işınları Difraktometresiyle Faz Analizi	48
3.7. Numunelerin Parlatılması	49
3.8. Taramalı Elektron Mikroskopuyla Mikroyapı Analizi	49
3.9. Sertlik Ölçümü	49
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	51
4.1. Sinterlenmiş Malzemelerin Yoğunluk ve Faz analizleri	53
4.2. Sinterlenmiş Numunelerin Mikroyapı Analizleri	55
4.2.1. Başlangıç tozunun mikroyapıya etkisi	55
4.2.2. Sinterleme koşullarının mikroyapıya etkisi	62
4.2.3. Sinterleme ilavelerinin mikroyapıya etkisi	62
4.3. Sertlik	63
5. ÖZET ve ÖNERİLER	65
6. KAYNAKLAR DİZİNİ	67

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1	Si ₃ N ₄ kristal yapısının gösterimi	8
1.2	1700°C'deki Si-Al-O-N faz diyagramı	20
1.3	M-Si-Al-O-N sisteminin Jänecke prizmasında gösterimi ve α ve β fazlarının pozisyonları	22
1.4	SiAlON sistemlerindeki reaksiyonların şematik enerji diagramları	25
1.5	Oksitlenmiş Si ₃ N ₄ 'ün oksit tabakasının şematik gösterimi	30
2.1	α-SiAlON bölgeleri (farklı katyonlarla)	36
3.1	Seçilen kompozisyonun, α-SiAlON bölgesi içinde gösterimi	44
3.2	Vickers indentinin şematik gösterimi	50
4.1	II nolu numuneye ait geri yansıyan elektron görüntüler	57
4.2	III nolu numuneye ait geri yansıyan elektron görüntüleri	59
4.3	Farklı Si ₃ N ₄ başlangıç tozu karışımı, (a) %75α - %25β (b) %50α - %50β içeren numunelere ait mikroyapı görüntüleri (α:UBE-E10, β:%51α-%49β Si ₃ N ₄ içeren toz)	60
4.4	Ce-Y sisteminin (a) tek basamaklı (b) iki basamaklı sinterleme sonucu mikroyapısı	61
4.5	(a) %100 CeO ₂ (b) %50 CeO ₂ -%50 Y ₂ O ₃ içeren numunelere ait mikroyapı görüntüleri	64

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1	Seramiklerin fonksiyonlarına göre sınıflandırılması	2
1.2	Bazı yüksek sıcaklık mühendislik malzemelerinin özellikleri	6
1.3	α - Si_3N_4 ve β - Si_3N_4 'ün modifikasyonları	9
1.4	Farklı üretim yöntemlerine göre elde edilen özellikler	15
1.5	α ve β -SiAlON seramiklerinin genel karşılaştırması	19
2.1	Üç ayrı şekilde sinterlenmiş $\text{Yb}_{0.4}\text{Si}_{9.6}\text{Al}_{2.4}\text{O}_{1.2}\text{N}_{14.8}$ 'ün özellikleri	37
3.1	Kullanılan tozlar ve özellikleri	45
4.1	Hazırlanan yığın bileşimleri	52
4.2	Basıncsız sinterleme sonucu elde edilen yoğunluk değerleri	53
4.3	Tek ve iki basamaklı gaz basınçlı sinterleme sonucu elde edilen yoğunluk değerleri	54
4.4	Farklı oranlarda Si_3N_4 başlangıç tozu içeren numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları	62
4.5	Oda sıcaklığı sertlik değerleri	63

1.GİRİŞ

Seramikler, metal ve metal dışı elementlerin iyonik, kovalent veya her ikisinin karışımıyla bağlanan kristalin yada amorf malzemelerdir. Bileşimdeki bu fazlar ve mevcut olan porozitenin miktarı ve dağılımı, seramik malzemelerin özellikleri önemli ölçüde etkilemektedir[1].

Genel olarak seramik malzemeyi tanımlama kriterleri; doğası (organik, inorganik), kompozisyon (element, bileşik), durum (toz, fiber, film, kütle malzeme), yapı (kristalin, amorf), üretim metodu ve teknolojisi olarak sayılabilir. Seramik malzemeleri bu kriterler göz önünde bulundurarak geleneksel seramikler ve ileri teknoloji seramikleri olarak sınıflandırabiliriz. Seramiklerin fonksiyonlarına göre sınıflandırılması Çizelge 1.1'de görülmektedir.

1.1. Geleneksel Seramikler

Geleneksel seramikler temel olarak silikatlardan oluşur. Sağlık gereçleri, yer ve duvar kaplamaları, çimento, porselen, tuğla-kiremit, emaye ve kullanım yerine göre cam ve cam seramikler ile refrakter malzemeler, geleneksel seramiklerdir. Silikat endüstrisi, seramik endüstrisinin en büyük parçasını oluşturduğundan, hala seramik alanının belkemiğidir[2].

1.2. İleri Teknoloji Seramikleri

İleri teknoloji seramikleri, hammadde, üretim yöntemleri ve mikroyapı açısından geleneksel seramiklerden farklılık gösteren ve özel kullanım alanına sahip olan seramiklerdir. Bu malzemeler; ev aletlerinden, en hassas teknik parçalara kadar çok geniş bir kullanım alanına sahiptir.

İleri teknoloji seramiklerinin üretiminde genel olarak sentezleme yöntemiyle yapay olarak üretilen hammaddeler kullanılır. Bu sayede istenmeyen maddelerden arındırılmış olarak çok saf halde ve istenilen fiziksel özelliklerde üretilmektedir. Yoğun seramik üretimi için, ince toz halde hammadde kullanılır. Böylece mekanik özellikler açısından üstün malzemeler elde

edilmektedir. Üretimde hem oksit esaslı hem de, karbürler, nitrürler, sülfürler, silisitler, borürler gibi oksit dışı seramikler kullanılmaktadır.

Çizelge 1.1. Seramikleri fonksiyonlarına göre sınıflandırılması[3]

FONKSİYON	SINIF	KOMPOZİSYON
Elektriksel	İzolasyon	α -Al ₂ O ₃ , MgO, porselen
	Ferroelektrik	BaTiO ₃ , SrTiO ₃
	Piezoelektrik	PbZr _{0.5} Ti _{0.5} O ₃
	Hızlı iyon iletimi	β -Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ ilavesi
	Süperiletkenler	Ba ₂ YCu ₃ O _{7-x}
Manyetik	Yumuşak ferrit	Mn _{0.4} Zn _{0.6} Fe ₂ O ₄
	Sert ferrit	BaFe ₁₂ O ₁₉ , SrFe ₁₂ O ₁₉
Nükleer	Yakıt	UO ₂ , UO ₂ -PuO ₂
Optik	Transparan zarf	α -Al ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄
	Renk	ZrSiO ₄ , ZrO ₂ yada Al ₂ O ₃ ilavesi
Mekanik	Yapısal refrakterler	α -Al ₂ O ₃ , MgO, SiC, Si ₃ N ₄ , Al ₆ Si ₂ O ₁₃
	Aşınma dirençli	α -Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiC, Si ₃ N ₄ , toklaştırmış Al ₂ O ₃
	Kesme	α -Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , TiC, Si ₃ N ₄ , SiALON
	Aşındırıcı	α -Al ₂ O ₃ , SiC, toklaştırmış Al ₂ O ₃ , SiALON
Isısal	İzolasyon	α -Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Al ₆ Si ₂ O ₁₃ , SiO ₂
Kimyasal	Gaz sensörü	ZnO, ZrO ₂ , SnO ₂ , Fe ₂ O ₃
	Elektrod	TiO ₂ , TiB ₂ , SnO ₂ , ZnO
	Filtre	α -Al ₂ O ₃ , SiO ₂
	Kaplama	NaO- CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂
Biyolojik	Yapısal Protezler	α -Al ₂ O ₃ , porselen
Estetik	Çömlek, sanatsal ürünler	Beyaz ürün, porselen
	Karo, beton	Beyaz ürün, CaO-SiO ₂ , H ₂ O

İleri teknoloji seramiklerini de kullanım alanlarına göre iki grupta toplamak mümkündür:

1.2.1. Fonksiyonel İleri Teknoloji Seramikleri

İleri teknoloji seramiklerinin %60'dan fazlası elektro manyetik parçalarda, %25-26'sı makine parçası olarak ve %6-7'si de biyokimyasal amaçla üretilmektedir. Fonksiyonel seramikler elektronik, elektromekanik, optik veya manyetik alanlarda kullanılan seramikleri içerir. Tasarım ve proses yönünden cazip malzemelerdir. Seramiklerdeki temel araştırmaların önemli bir bölümü bu alandadır. Katı elektrolitler, gaz sensörü, iyon sensörü olarak kullanılabilmekte ve genellikle polikristal seramiklerden üretilmektedir. Kısmi stabilize zirkonya (PSZ) demir çelik endüstrisinde ve oksijen sensörü olarak başarı ile kullanılabilir. Saydam alümina, sodyum lambaları için cazip bir malzemedir. Bunlar dışında ileri teknoloji seramiklerinin fonksiyonel kullanımlarına örnek olarak termistörler, varistörler, gaz sensörleri, elektrik resistans ısıtıcılar verilebilir[1].

1.2.2. Yapısal İleri Teknoloji Seramikleri

Yapısal ileri teknoloji seramikleri, hem oda sıcaklığında hem de yüksek sıcaklıklardaki üstün mekanik ve kimyasal dayanımları ve düşük yoğunluğa sahip olmalarından dolayı, önemli yüksek performans mühendislik malzemeleri arasında yer almaktadır. Bu özellikleri sayesinde özellikle son yıllarda metal ve metal dışı malzeme üretiminde, kimya endüstrisinde, taşıma endüstrisi ve güç üretiminde önemli bir rol oynamaya başlamıştır.

Yapısal ileri teknoloji seramikleri, 10 GPa'dan 40 GPa'a kadar oldukça yüksek mekanik mukavemet değerine sahiptirler. Yüksek bağ mukavemetleri nedeniyle yüksek ergime (veya bozunma) sıcaklığına, sertlik ve aşınma direncine sahiptirler. Özgül ağırlıklarının metallerle oranla çok düşük olması ve bu özelliklerinin yüksek mukavemetle birleşmesi sonucunda yüksek mukavemet/ağırlık oranına sahip bu nedenle de hızla hareket eden parçalarda kullanılabilirler. Ayrıca yüksek sıcaklık mekaniksel özellikleri, metallerle

göre kıyas kabul etmez. Genelde metaller 1100°C'nin üzerinde, yük altında herhangi bir zaman periyodunda soğutma sistemi olmaksızın kullanılamaz. Böyle bir yapısal uygulama için, ileri teknoloji seramikleri tek alternatif malzemedir[3].

Yapısal ileri teknoloji seramiklerinin en büyük dezavantajı, kırılma tokluklarının düşük olmasıdır. Mekanik yükler karşısında, plastik deformasyon göstermeden kırılma davranışı gösterirler. Bu özellikleri kullanım alanlarını kısıtladığından, yüksek tokluğa sahip yapısal ileri teknoloji seramiklerini geliştirme konusunda kapsamlı çalışmalar sürdürülmektedir.

Yapısal amaçlı olarak kullanılacak seramikler, monolitik veya kompozit şeklinde olabilir. Bu malzemelerin kullanımında karşılaşılan ana güçlük, yüksek üretim maliyetidir.

Yüksek sıcaklık yapısal uygulamaları için kullanılan en önemli monolitik malzemeler; silisyum nitrür, sialon, silisyum karbür, kısmi stabilize zirkonya, alümina ve müllittir. Bunların dışında çeşitli kompozitler ve kaplamalarla da istenen mekaniksel özelliklere sahip malzeme elde etmek mümkündür.

Yapısal ileri teknoloji seramikleri çok geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Şu anda yaygın olarak kullanıldığı yerler; turbokomprasör rotorları, valfler, türbin rotorları, nozüller, pervane kanatları ve piston halkaları gibi otomotiv motor parçaları; kesici uçlar; seramiklerin şekillendirilmesinde kullanılan reaktör parçaları, pompa, valf, boru tesisatı, tanklar, ısı dönüştürücüler, üretim kalıpları, zehirli veya korozyif sıvıların toplandığı kalıplar gibi proses araçları; brülörler, filtreler, ısıtıcılar, laboratuvar malzemeleri, membranlar, koruma tüpleri, bilyeler, aşınmaya dayanıklı parçalar, diş implantları ve çeşitli protezler gibi biyomedikal uygulamalar olarak sıralanabilir. Malzeme dizaynının, kullanım yerine göre yapılması çok önemlidir. Örneğin, otomotiv parçası olarak kullanılacak olan yapısal seramiğin, iyi mukavemet, sürünme direnci, oksidasyon ve korozyon ve hasarlanma dayanımına sahip olması istenir. Biyomedikal uygulamalarda seramik malzemelerin kullanılma nedeni, doğal kemik ve diş yapısına yakın özelliklerin elde edilebilmesidir. Yüksek mukavemet, sertlik, yorulma direnci ve bunların yanı sıra, vücut sıvılarıyla uyumlu olması gerekmektedir. En uygun malzemeler yüksek saflıktaki alümina, sentetik hidroksiapatitler, borosilikat camları ve cam seramiklerdir.

Yapısal ileri teknoloji seramiklerinin yüksek sıcaklıkta gösterdikleri performansa ilginin artmasıyla önümüzdeki kısa dönemde kullanımlarında birkaç kat artış olması beklenmektedir. Dolayısıyla yukarıda saydığımız alanların dışında motor parçalarında ve gaz türbin parçalarında potansiyel kullanım alanları vardır [4].

1.3. Yüksek Sıcaklık Mühendislik Malzemelerinin Özellikleri

Yüksek sıcaklıklarda kullanılan ileri teknoloji seramikleri, belli kriterlere göre karşılaştırılır.

1. Erime, ayrışma sıcaklığı
2. Özel modül (S)
3. Isıl genleşme katsayısı (α)
4. Isıl iletkenlik (k)
5. Isıl şok direnci
6. Tokluk

Erime ve ayrışma sıcaklığını etkileyen, malzemenin bağ mukavemetidir ve malzemenin herhangi bir sıcaklıkta güvenilir şekilde kullanılabilmesi için önemli bir kriterdir. Seramik malzemeler, metallere göre çok daha yüksek erime/bozunma sıcaklığına sahip oldukları için avantajlıdır. Özel modül, elastisite modülünün yoğunluğa oranı olarak tanımlanmaktadır. Isıl genleşme katsayısı ise malzemede artan birim sıcaklık karşısında birim boyda oluşan uzamayı ifade eder. Isıl şok direnci ise ısı iletkenliğinin ısı genleşme katsayısına oranı olarak tanımlanmaktadır. İleri teknoloji seramiklerinden istenen, yüksek sıcaklıklarda ve ani sıcaklık değişimlerinde kullanılabilmesi için düşük ısısal genleşme katsayısı ve yüksek ısı iletkenliğe sahip malzeme seçmek olacaktır.

Çizelge 1.2. Bazı yüksek sıcaklık mühendislik malzemelerinin özellikleri[5]

	Ergime/ Bozunma Sıcaklığı (°C)	Özel Modül (Gpa)	Isıl Genleşme Katsayısı ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) (20-1000°C)	Isıl İletkenlik $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Belirli sıcaklıkta)	K:α Oranı ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}$)	Kırılma Tokluğu ($\text{MPa}^{1/2}$)
Al_2O_3	2050	90	8.5	6.3(1000)	0.7	2.7-4.2
MgO	2800	86	13.6	7.0 (1000)	0.5	
BeO	2520	124	9.0	20.3 (1000)	2.3	
Müllit	1850	47	4.8	4.7 (800)	1.0	2.2
ZrO_2	2700	212	10.0	2.0 (700)	0.2	8-9(TZP) 2.8(Kübik)
BN	2700	48	0.8 ^a , 7.5 ^b	12.1 ^a , 26.8 ^b (1000)	3-15	
AlN	2450(d)	103	4.9	20.0 (800)	4.1	3.0
Si_3N_4	1850 (d)	117	3.0	36.0 (1000)	12.0	5.3(S) 4.1-6(HIP)
$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	1700(d)	109	4.3	4.3 (1320)	1.0	
SiC	2830(d)	172	4.3	70.0 (400)	16.3	4.8(S) 4.8-6(HIP)
Grafit	3500	39	1.0 ^a , 27.0 ^b	600 (1000)	22-600	0.5-1.8
Kristal Silika	1710	31	0.5	1.3 (20)	2.6	0.7
Çelik	1500	38	11.0	40 (20)	3.6	25-45

Çizelge 1.2'de bazı yüksek sıcaklık malzemelerinin özellikleri verilmiştir. Bu malzemeler ve özellikleri ayrı ayrı değerlendirildiğinde Al_2O_3 ve MgO'in, yüksek genleşmeye dolayısıyla da düşük termal şok direncine sahip olduğu görülmektedir. AlN'ün en büyük problemi hidrolize olmasıdır. BeO, oksit esaslı seramikler içinde erime sıcaklığı yüksek malzemelerdendir ancak bu malzemenin en büyük dezavantajı zehirli olmasıdır. Al_2O_3 , ısı şok direnci kötü olmasına rağmen, geçmişten beri üretim yöntemlerinin çok iyi biliniyor olması ve çok ucuz olması nedeniyle en fazla kullanım alanına sahip oksit esaslı ileri teknoloji seramiğidir. Aynı şekilde düşük şok direncine rağmen geniş bir kullanım alanına

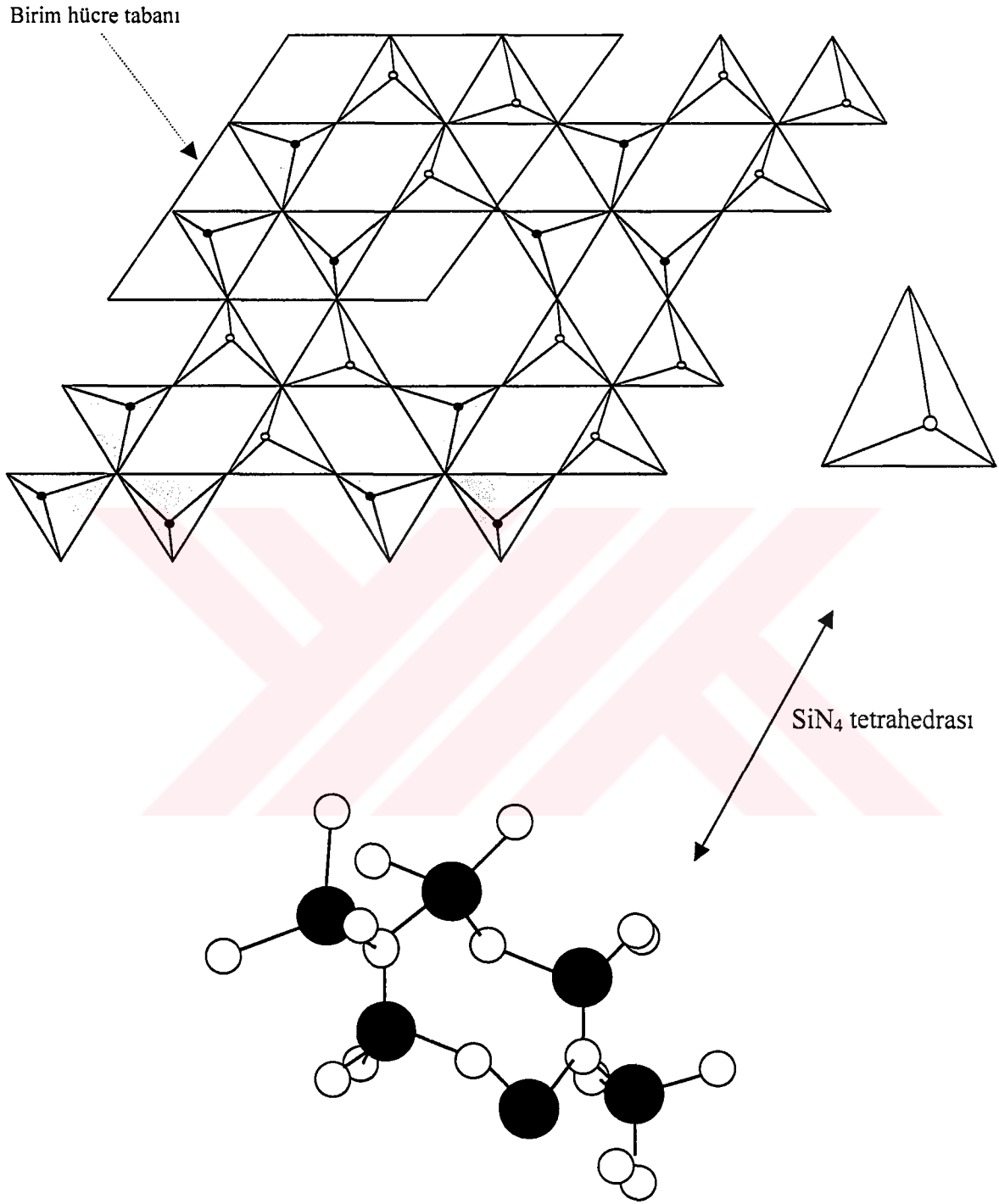
sahip diğerk bir oksit esaslı malzeme de MgO'dir. Ergime sıcaklığının çok yüksek olmasından dolayı refrakter olarak yaygın kullanıma sahiptir. ZrO_2 , düşük ısıl şok direncinin yanında, kırılma tokluğu en yüksek malzeme olması nedeniyle önemlidir. BN, katı yağlayıcı olarak kullanılır, sinterleşmez, dezavantajı şekil verilememesidir. Isıl şok direnci yüksek olan grafit ise oksitlenmesi nedeniyle problem teşkil etmektedir. Düşük ısıl genleşme katsayısı ve yüksek ısıl iletkenlikleri nedeniyle en avantajlı malzemeler olarak bilinen Si_3N_4 ve SiC'ün en büyük dezavantajı, metallerle kıyaslandığında kırılğan olmalarıdır.

1.4. Silisyum Nitrür Seramikleri

Silisyum nitrür, azot seramikleri içerisinde en yaygın kullanıma alanı olan mühendislik malzemelerden birisidir. 40 yılı aşkın bir süredir üzerinde yoğun çalışmalar yapılan bu malzemeyi mühendislik amaçlı uygulamalarda kullanılabilir kılan, mükemmel mekaniksel ve termal özelliklerdir. Si ve N atomları arasındaki kuvvetli kovavent bağ mevcuttur. Sert ortam şartlarına ve ağır yüklere karşı metallerin ve polimerlerin kötü sonuç verdiği sıcaklıklarda dayanıklıdırlar.

Leslie ve arkadaşlarının, silisyum nitrürün kristal yapısı üzerine yaptığı çalışma sonucunda [6], ortorombik yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Ancak daha sonra Vassilou ve Wilde [7], Türkdoğan ve arkadaşları [8] tarafından yapılan çalışmalar sonucunda silisyum nitrürün, yüksek ve düşük sıcaklıklarda iki ayrı formda olduğu tespit edilmiştir ancak doğru kristal yapısı Hardie ve Jack [9] tarafından açıklanmıştır. Bu çalışmada her iki polimorfun da hekzagonal yapıda olduğu, X-ışınları difraksiyonunda gözlemlenen farkın düşük sıcaklık formu olan α 'nın c ekseninin, yüksek sıcaklık formu olan β 'ninkinin yaklaşık iki katı olmasından kaynaklandığı şeklinde açıklanmıştır. α - Si_3N_4 ve β - Si_3N_4 'ün özelliklerini gösteren Çizelge 1.3'te de c eksenindeki bu fark açıkça görölmektedir.

Si_3N_4 'ün kristal yapısında, her bir Si atomu bir tetrahedronun ortasında ve her bir N trigonalde ve üç silisyum atomuyla hemen hemen düzlemsel koordinasyondadır ve böylece 3 SiN_4 tetrahedrasını bağlamaktadır. Si_3N_4 kristal yapısı, Şekil 1.1'de görölmektedir.



Şekil 1.1. Si₃N₄ kristal yapısının gösterimi

Çizelge 1.3. α -Si₃N₄ ve β -Si₃N₄'ün modifikasyonları

	a (Å°)	c (Å°)	c/a	YOĞUNLUK (gr/cm ³)
α - Si ₃ N ₄	7.748	5.617	0.725	3.184
β - Si ₃ N ₄	7.608	2.911	0.383	3.187

1.4.1. α - Si₃N₄

Genel formülü Si₁₂O₁₆ şeklindedir. Düşük sıcaklık polimorfu olan bu faz 1400°C'ye kadar kararlı yapıdadır. Karakteristik (001) düzlemlili hegzagonal yapıya sahip, 3 boyutlu, köşeleri paylaşılmış ağ oluşturan Si₃N₄ tetrahedraları içerir. Si-N tabakaları ABCDABCD...şeklinde bir dizilim gösterirler. β -Si₃N₄ ise ABAB... şeklinde bir dizilim göstermektedir. Her iki polimorfta da AB tabakası aynı olmakla beraber, α - Si₃N₄'deki extra CD tabakasının varlığı, bu tabakanın AB tabakası üzerinde c-kayma düzleminde hareketiyle ilgilidir. α - Si₃N₄'deki daha uzun dizilim nedeniyle bu polimorf daha sert bir yapıya sahiptir. Çünkü kayma dislokasyonları için daha uzun Burgers vektörü gereklidir.

1970'lerde toplanan deneysel kanıtların büyük bir kısmı, α -Si₃N₄ fazının oksijenle kararlı kılındığını öne sürmüştür. Ancak, her ne kadar taneler üzerinde bir miktar silika yüzey tabakası olsa da şu andaki görüş α -Si₃N₄'ün yapısal kararlılığı için, oksijen içeriğine gerek olmadığı yönündedir.

α -Si₃N₄ her ne kadar yüksek sertliğe sahip olsa da, eşeksenli mikroyapısı nedeniyle β -Si₃N₄'e nazaran daha düşük kırılma tokluna sahiptir.

1.4.2. β - Si₃N₄

Genel formülü Si₆O₈ şeklindedir. 1400°C'ye kadar kararlı olan α -Si₃N₄, bu sıcaklığın üzerinde β -Si₃N₄'e dönüşmektedir. β -Si₃N₄, tüm sıcaklıklarda kararlı

olan bir fazdır. Si ve N atomlarını içeren tabakalar yukarıda da belirtildiği gibi. ABAB...şeklinde bir dizilim gösterirler.

Her ne kadar α - Si_3N_4 kristal yapısı, β - Si_3N_4 'e göre daha yüksek sertliğe sahip olsa da, β - Si_3N_4 mühendislik uygulamalarında daha fazla tercih edilmektedir. Çünkü bu form, çubuksu mikroyapısı nedeniyle kendinden takviyelidir ve bu da tokluk ve mukavemet açısından önemlidir.

Kararsız faz olan α - Si_3N_4 'den β - Si_3N_4 'e dönüşüm, elde edilen malzeme özellikleri açısından faydalıdır. Eğer başlangıç tozu olarak α - Si_3N_4 kullanılırsa, ve bir sinterleyici, bağlayıcı silisyum oksinitrür sıvısı mevcudiyetinde yavaşça β - Si_3N_4 'e dönüştürülürse, matrisi tüketen ve yeni oluşan kristaller, jeolojik oluşumlarda bulunan kristaller gibi uzun, iğnemsî bir şekil alma eğiliminde olurlar. β - Si_3N_4 birkaç mikrometre inceliğinde hekzagonal tek çubuklar içerir ve eğer tane büyümesini engelleyen bir durum yoksa, viskerlere benzer en/boy oranına sahip tanelerden oluşur. Bunlar biraraya bağlanıp birbirini takviye ederler. Bu, β - Si_3N_4 'ün kırılmasını zorlaştırır ve böylece daha yüksek mukavemet ve tokluğa sahip olmasını sağlar. β - Si_3N_4 'ün başlangıç tozu olarak kullanılması durumunda ise, yukarıda bahsedildiği gibi bir mikroyapı ve dolayısıyla da yüksek mukavemet ve tokluk elde etmek zordur.

Lange tarafından yapılmış olan çalışmada[10], farklı α/β oranına sahip Si_3N_4 başlangıç tozlarının kullanımı ile, faz dönüşümü sonundaki β - Si_3N_4 tanelerinin ortalama en/boy oranlarının etkilenebildiği görülmüştür. Yapılan sinterleme ilavelerinin, tane büyümesine etkileri de Hampshire ve Jack [11] ve Ziegler ve arkadaşları [12] tarafından incelenmiştir.

1.4.3. Si_3N_4 'de latis difüzyonu ve hata kimyası

Si_3N_4 'deki latis difüzyonunun, tozların sinterlenmesindeki zorluk nedeniyle çok yavaş olduğu düşünülmekteydi. Genel olarak kabul edilmiş ama ispatlanamamış görüş, kovalent malzemelerin “sinterlemez” olmasıdır. Latis difüzyonu temelde, yüksek sıcaklık sürünme davranışı ve silisyum taneciklerinin nitrürlenmesi için de önemlidir. Si_3N_4 'deki azot ve silisyumun difüzyon katsayılarının ölçümü, üç temel problem yüzünden kolay değildir: büyük, yüksek

saflıkta, tek kristal α ve β fazında malzemeye ihtiyaç duyulması; difüzyon süresince Si_3N_4 'ün yüksek sıcaklıkta buharlaşabilirliği ve gaz fazı-katı faz tane sınır reaksiyonlarını elimine etmek için, uygun silisyum ve azot izotop kaynaklarının sınırlı olması. Sinterlenmiş yada sıcak preslenmiş $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ üzerinde yapılmış olan ölçümler, arayüzeydeki silikat fazı nedeniyle, Si_3N_4 latisindeki kendiliğinden-difüzyonun güvenilir olmayan indikatörleridir.

Her ne kadar kantitatif ölçümler üzerine çalışmalar yapılmış olsa da, α ve $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün hata kimyasıyla ilgili çok az bilgi vardır. Yoğun $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'de dislokasyonların mevcut olması durumu, Butler ve arkadaşları [13] tarafından rapor edilmiş ve $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'deki dislokasyon davranışı, mekaniksel özellikler üzerine yapılan çalışmalarda açıklanmıştır.

1.4.4. Silisyum Nitrür Seramiklerinin Sinterlenmesi

Malzemenin sinterlenmesi, sadece yüzeyden latis difüzyonu ve tane sınırı difüzyonu ile malzeme taşınımıyla gerçekleşir, diğer malzeme taşınım mekanizmaları sinterleme olmaksızın, birleşme ile sonuçlanır. Silisyum nitrür, güçlü kovalent bağlı bir malzemedir ve düşük difüzyon katsayısına sahiptir. İtici bir kuvvet olabilecek sıcaklık ise, difüzyona imkan sağlayabilecek kadar yükseldiğinde, silisyum nitrür aynı zamanda da bozunmaya başladığından, bu malzeme, katı halde sinterlenemez, ancak sıvı faz sinterlemesi ile yoğunlaştırılabilir diyebiliriz. Ancak Popper tarafından 1983 yılında yapılan çalışmada [14], katı hal sinterlenmesinin; yüzey enerjisi çok büyük olan çok ince toz kullanımı veya çok yüksek sıcaklık uygulanması (bozunum sıcaklığının altında), yada yüksek basınç uygulanması durumlarında biri veya birkaçının aynı anda uygulanması durumunda yoğunlaştırmanın başarılabileceği gösterilmiştir. Ancak bu şekilde, uygun özellikte ürün eldesi oldukça zordur. Bu nedenle silisyum nitrür seramikleri pratikte, sıvı faz sinterlenmesi ile yoğunlaştırılmaktadır.

Silisyum nitrürün, çeşitli sinterleme ilaveleri kullanılarak sıvı fazla sinterlenmesindeki temel amaç, difüzyon katsayısının çok düşük olmasından dolayı, kütle taşınımının, bu sinterleme katkıları ve yüzey silikasından oluşan sıvı

fazla gerçekleştirilmesine olanak tanımak ve sinterleşmeyi böylece sağlamaktır. Si_3N_4 'ün sinterleme aşamaları Kingery'nin [15] modeline göre açıklanacak olursa sırasıyla:

- Yeniden yapılanma
- Çözünme ve yeniden çökme
- Tane büyümesi

şeklinde sıralanabilir. İlk aşamada, sıvı fazın oluşumuyla beraber, daha efektif paketlenme için tanecikler yeniden düzenlenir. Eğer tanecikler arası boşlukları dolduracak kadar yeterli miktarda sıvı faz varsa, bu proses tamamen yoğunlaşmaya sebep olabilir. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'den $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'e geçiş periyoduna hazırlık bu aşamada başlar. İkinci aşamada, küçük tanecikler çözünür ve büyük taneciklerin üzerine çökerek bunların büyümesine sebep olurlar. Aynı kontakt bölgelerindeki yüksek çözünürlük sebebiyle buralarda da çözünme olur ve düz yüzeylerde çökme olur. Çözünme oldukça, kapiler basınçtan dolayı tane merkezleri birbirine yakalaşır, kontakt alanlarından dışarı doğru malzeme transferi vardır ve çekilme olur. Yani kapiler basınç yoksa, sadece çözünme-yeniden yapılanma yoğunlaşma için yeterli değildir. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'den $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'e dönüşüm bu basamakta gerçekleşmektedir. Son aşamada ise, kapalı porlar giderilir, yeniden çökme (kristalleşme) ve tane büyümesi sonucunda, katı iskelet oluşur, yoğunlaşma süreci yavaşlar ve durur. Yoğunlaşmanın hızlı bir şekilde gerçekleşebilmesi için sistemde yeterli miktarda sıvı faz, katının sıvı içinde yeterli çözünürlüğü ve katının sıvıyı ıslatması önemlidir.

Si_3N_4 taneciklerinin tane boyutu, sinterleme ilavelerinin miktarı ve viskozitesi sinterlenmeyi etkileyen önemli parametrelerdir. Tane boyutu, sinterleme üzerinde önemli bir etkiye sahiptir ve yoğunlaşma prosesini kontrol etmek için tane boyutu çok iyi kontrol edilmelidir. Yapılan farklı sinterleme ilavelerine göre farklı viskoziteye sahip sıvı faz oluşur. Viskozite ve viskozitenin zamanla değişiminin kontrolüyle, yoğunlaşma oranı artırılabilir.

Sıvı faz sinterlemesinde kullanılan pekçok sinterleme ilavesi, (MgO , Y_2O_3 , Ln_2O_3 gibi), Si_3N_4 tanelerinde çözünmemekte, ancak sinterleme sonrasında tane

sınırlarında kristalin veya camı faz olarak kalmaktadır, yüksek sıcaklık mekaniksel özelliklerini kötüleştirmektedir. Fakat Al_2O_3 , BeO ve Ga_2O_3 gibi bazı katkı maddeleri sinterleme esnasında silisyum nitrür içerisinde çözünmektedir.

Dolayısıyla kullanım alanına göre, sinterleme için kullanılacak katkı ilavesinin seçimi çok büyük önem arz etmektedir.

MgO , en çok kullanılan katkılardan birisidir. Si_3N_4 - SiO_2 - MgO faz diagramına göre[16], $1515^\circ C$ 'de sıvı faz oluşturur. Y_2O_3 veya lantanit oksitleri de Si_3N_4 'ün sıvı faz sinterlemesinde oldukça etkilidir. Si-M-O-N sisteminin yüksek ergime sıcaklığından dolayı, bu katkılarla yoğunlaştırılan malzemenin sinterleme sıcaklığı MgO katkılı sinterlemeden çok daha yüksektir [17,18].

Mitomo[19]ve Tuersley ve arkadaşları [20] tarafından yapılan çalışmalarda, etkili sinterleme sağlamak ve yüksek sıcaklık mekaniksel özelliklerini olumsuz etkileyen kalıntı tane sınır fazını azaltmak için katkının seçiminde dikkat edilmesi gereken özellikler olduğunu belirtmişlerdir:

- Yüksek kimyasal kararlılığa sinterleme ortamında taneler arasında oluşan oksinitrür sıvısının viskozitesini artırıcı özelliğe sahip olması,
- Sıvı fazın;
 - Si_3N_4 'ün çözünürlüğünü sağlayacak
 - Yüksek sıcaklıkta yumuşayan herhangi bir camı faz oluşturabilecek,
 - Oksitlenmeye dayanıklı fazın içerisinde kristalleşebilme kolaylığı sağlayabilecek

nitelikte olması istenir.

Sonuç olarak Si_3N_4 seramiklerinin sıvı faz sinterlemesiyle yoğunlaştırılmasında, daha yüksek valans elektronuna sahip metal oksit ilavesi kullanılırsa (iki değerlikli metal oksitler yerine, üç değerlikli oksitler) hem katkı malzemesi miktarı azalacağından daha az camı faz oluşur hem de, refrakterliği daha yüksek cam oluşumu gözlenir.

1.4.5. Sinterlemeyi Etkileyen Faktörler

Başlangıç silisyum nitrür tozunun özellikleri, sinterleme davranışını ve sinterlenmiş seramiklerin mekanik özelliklerini büyük oranda etkilemektedir. Katkı malzemesi olarak kullanılan oksitler yüksek sıcaklıklarda sıvı faz oluştururlar. Sıvı fazın miktarı ve erime sıcaklığı, kompaktların sinterlenebilmesinde büyük etkiye sahiptir ve bu faktörler istenen mekanik özelliklere ve sinterleme metoduna bağlı olarak optimize edilmelidirler. Sıvı fazın ve Si_3N_4 'ün ısı kararlılığı, sinterlenebilme üzerinde çok büyük etkiye sahiptir. Sıvı fazın bozunumu açık por sayısını artırır ve kapalı por çaplarını büyütür malzemenin yoğunluğunu düşürür. Si_3N_4 'ün ve SiO ve N_2 gazı çıkmasına neden olan oksinitrür fazının bozunması, yüksek azot basıncı uygulanarak giderilebilir. Yüksek azot basıncı uygulaması por boyutunun azaltılması ve yoğunluğun artırılması için oldukça etkilidir.

1.4.6. Sinterleme Metodları

Silisyum nitrür seramiklerinden, farklı özelliklere sahip ürünler elde edilmesi için sinterleme, Çizelge 1.4'te de görülen birkaç farklı yolla gerçekleştirilebilir.

1.4.6.1. Reaksiyon bağlamalı silisyum nitrür (RBSN)

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

Bu metotta, azotlama esnasında silisyum toz kompaktının boyutları değişmez; bu, katı-gaz reaksiyonuna göre terstir çünkü yoğunlaşma, çekme olmaksızın gerçekleşmektedir, bu da prosesin en büyük avantajlarından biri olarak

kabul edilmektedir. Ayrıca, bu yöntemle, karmaşık şekiller herhangi bir ekstra pahalı işleme gerek kalmadan üretilebilmektedir. Bu metotla üretilen ürünlerde, silisyum nitritin her iki polimorfik formu da mevcuttur. Elde edilen ürünün porozitesi %12-15 arasında hatta %20'lere çıkmaktadır. Sistemdeki porlar mikron altı boyuttadır ancak safsızlıkların eriyerek oluşturdukları porların birleşmesi sonucunda 50 μ 'un üzerinde büyük porlar da oluşabilir. RBSN için eğme mukavemeti 150-350 MPa arasında değişmektedir. Bunun yanında ürün tekrar sinterlenerek mukavemet değerinde 500 MPa veya üzerine de çıkılabilir. Malzemede oldukça az tane sınır fazı olduğunda, mekaniksel özelliklerini yüksek sıcaklıklarda da korumaktadır. Mevcut olan porozite ise ancak ikinci faz ilavesiyle azaltılabilmektedir[21].

Fate ve Milberg'in [22] bu teknik üzerindeki gözlemleri, yüksek saflıktaki (%99.999) Si tozunun vakumdan önce işlenmesi durumunda azotlama işlemi 1 saat gibi kısa bir sürede gerçekleşebilmektedir. Azotlama süresi üzerine Mangels [23] tarafından yapılan diğer bir çalışmada da atmosferin ısı iletkenliğinin etkisi incelenmiştir.

Çizelge 1.4. Farklı üretim yöntemlerine göre elde edilen özellikler

	% Teorik Yoğunluk	Sinterleme Sonrası işleme	Kırılma Mukavemeti (MPa)	Isıl genleşme katsayısı- α (25-1000°C) $\cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
RBSN	70-88	Yok	~300 (oda sic.-1400°C)	3
HPSN	99-100	İhtiyaç var	≥ 700 (oda sic.-1400°C)	3.2-3.3
SSN	95-99	Az miktarda	≥ 700 (oda sic.-1400°C)	2.8-3.5
HIPSN	99-100	Az miktarda	≥ 700 (oda sic.-1400°C)	3.0-3.5

1.4.6.2. Sıcak presleme (HPSN)

Yüksek mukavemet ve yoğunluk elde etmek için uygulanan bir yöntemdir. Silisyum nitrür tozu ve sinterlemeye yardımcı olacak oksit, bir grafit kalıp içinde, hem ısı hem de tek yönlü basınç uygulanarak şekillendirilir. 15 –40 MPa arasında basınç uygulanır ve bir indüksiyon fırınında 1600-1800°C'ye kadar ısıtılır. Kalıp ve piston bor nitrürle kaplanarak silisyum nitrürün bunlarla reaksiyonunu önlenir ve böylece, sinterleme sonrası malzeme kalıptan kolayca çıkartılabilir. Sinterleme, sıvı faz sinterlemesi şeklinde gerçekleşir. Katkı maddeleri silisyum nitrür yüzeyindeki silika tabakasıyla reaksiyona girerek sıvı fazı oluşturur. Yoğunlaşma sadece birkaç dakikada gerçekleşir presleme ise yaklaşık 1 saat devam eder.

Sıcak preslenmiş Si_3N_4 hemen hemen tam yoğundur ve yukarıda da belirtildiği gibi yüksek mukavemete sahip ürünler bu teknikle elde edilebilmektedir. Ancak üretimin basit şekillerle sınırlı olması, otomasyona uygun olmaması ve üretim sonrası pahalı bir süreç olan işlemenin gerekliliği uygulama alanını sınırlamaktadır[21]. Bu tekniğin diğer bir dezavantajı da katılan metal metal oksit katkı maddelerinden dolayı, cam yumuşama sıcaklığına gelindiğinde mekanik ve kimyasal özelliklerin kötüleşmesidir. Ancak 1975 yılında Tsuge ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada [24], çok az miktarda ilave oksit kullanarak sıcak preslemeyle yüksek mukavemete sahip seramiklerin üretilbileceğini açıklanmıştır.

1.4.6.3. Sinterleme (SSN)

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

- a. **Basıncsız sinterleme (PS):** Ekonomik ve oldukça yaygın kullanımı potansiyeli olan bir tekniktir. Bu yöntemle, yüksek basınç kullanmadan, yüksek yoğunluktaki malzemelerin üretilmesi için, diğer sistemlere

göre oldukça fazla miktarda katkı maddeleri kullanılmalıdır. Çünkü en yüksek sinterleme sıcaklığı Si_3N_4 'ün bozunmasının başlayacağı sıcaklıktır. Yoğunlaşma süreci, sıcak preslemeyle aynıdır. Basınç uygulanmadığında sinterleme için, yüksek yüzey alanına sahip toz kullanılması önemlidir [21].

- b. **Gaz basınçlı sinterleme (GPS):** Si_3N_4 'ün bozunumunun, yüksek gaz basıncı uygulanarak önlenebileceği, ilk olarak 1976 yılında Mitomo tarafından, azot gazı kullanılarak gösterilmiştir[25]. Bu teknikle, tane sınır difüzyonunun daha hızlı olduğu yüksek sıcaklıklarda sinterleme yapılabilir. Gazza tarafından yapılan çalışmada [26], sinterlemenin ilk aşamasında düşük basınç (0.1 MPa) uygulanarak açık porozitelerin kapanmasına imkan verilmiş, ikinci basamakta ise gaz basıncı 2 MPa' çıkartılıp yoğunlaşma sağlanmıştır. İlk aşamada, porların kapanmasına imkan sağlanmazsa, açık porların kapanmamış olması nedeniyle, uygulanan yüksek basınçlı gaz porlara girerek yoğunlaşmayı engelliyecektir. 1986 yılında Hattori ve arkadaşları tarafından [27], 1990 yılında da Hirosaki ve arkadaşları yapılan çalışmalarda [28] da GPS tekniği ile, katkı maddelerinin miktarının önemli oranda azaltılabileceği ispatlanmıştır.

1.4.6.4. Sıcak izostatik presleme (HIPS):

Sıcak preslemeden tek farkı çok yönlü presleme olan bu teknik her ne kadar yüksek maliyet getirse de yüksek yoğunluğa sahip kompleks parçaların üretilmesi açısından önemlidir. Toz peletlerinin dışında, SSN yada RBSN de bu yöntemle yoğunlaştırılabilir. Otoklava yerleştirilen numune inert olan argon yada azot gazı kullanarak yüksek basınç ve sıcaklığa maruz bırakılır .

Toz peletleri ve RBSN, büyük ve açık porlara sahip oldukları için, uygulanan gazın olumsuz etkilerini önlemek amacıyla numune önceden kapsülendir. Kontrollü olarak yapılan soğutma esnasında ise, cam kapsül kırılır ve kum püskürtülerek yüzey işlemi uygulanır. SSN'de ise açık porozite

olmadığından kapsülleme yapılmaz. Burada amaç, mevcut olan kapalı porozitenin uzaklaştırılmasıdır[21].

1986 yılında Miyamoto [29] ve hemen arkasından da Ingelström ve Ekström [30] tarafından yapılan çalışmalarda çok küçük mertebede ilave katkı maddesiyle yoğunlaşmanın gerçekleştirilebileceğini göstermişlerdir. Dolayısıyla bu teknik pahalı olmasına rağmen, yüksek sıcaklık mekaniksel özellikleri açısından yüksek performans gerektiren malzemelerin üretimi için çok avantajlıdır.

Bütün bu üretim tekniklerinin, sonuç malzemenin mekaniksel ve ısısal özelliklerine etkileri karşılaştırmalı olarak Çizelge 1.4'te görülebilir:

1.5.SiAlON

Al_2O_3 'ün $\beta-Si_3N_4$ latisine girerek katı çözelti oluşumu, İngiltere'deki Newcastle upon Tyne Üniversitesinde Jack ve Wilson [31] tarafından ve Japonya'da Oyama [32] tarafından aynı anda farkedilmiştir. Bu çalışmalarda amaç, Si_3N_4 'ün iyi ısısal şok direnciyle Al_2O_3 'ün sinterleme kabiliyetiyle birleştirilmiş bir malzemenin üretilebilirliğinin araştırılmasıydı. Al_2O_3 ve Si_3N_4 arasındaki reaksiyonun temel ürünü, $\beta-Si_3N_4$ kristal yapısına, düşük ısısal genleşme katsayısına sahip olmuştur ve sıcak preslemeyle daha kolay yoğunlaştırılabileceği görülmüştür. Bu katı çözeltiye, içerdiği Si-Al-O-N elementlerinden esinlenerek bu ad verilmiştir.

β -SiAlON, $\beta-Si_3N_4$ kristal yapısı üzerinde, Al^{3+} iyonlarının bir kısmıyla Si^{4+} iyonlarının bir kısmının ve O^{2-} iyonlarıyla da N^{3-} iyonlarından bir kısmının yer değiştirmesiyle Si_3N_4 ve Al_2O_3 'ün oluşturduğu bir katı çözeltidir. Bu iyon değişimi sonunda yük dengesi de korunmaktadır. İkinci bir katı çözelti ise α - Si_3N_4 kristal yapısına dayalıdır M-Si-Al-O-N sistemi şeklinde bulunur ki burada, M bir metal atomunu temsil etmektedir[33]. Bu katı çözelti de α -SiAlON olarak bilinir. Bu iki türden β -SiAlON ilk bulunan gruptur ama α -SiAlON üzerinde çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu iki grubun avantaj ve dezavantajları karşılaştırmalı olarak Çizelge 1.5'te görülmektedir.

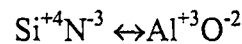
SiAlON sistemine ait 1700°C'deki dörtlü faz diagramı Şekil 1.2'de grlmektedir.

Çizelge 1.5. α ve β-SiAlON seramiklerinin genel karşılaştırması

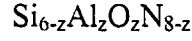
	AVANTAJLAR	DEZAVANTAJLAR
β-SiAlON	▪ Ucuz ve kolay bir sinterleme tekniğı olan basınçsız sinterlemeyle kolay sinterlenir. ▪ Sahip olduğı çubuksu mikroyapı nedeniyle yüksek tokluk	▪ Daima camsı yada kristalin tane sınır fazı mevcuttur. ▪ Kısmen düşük sertlik
α-SiAlON	▪ Minimum tane sınır fazına sahip tek fazlı SiAlON üretimini sağlar ▪ Yüksek sertlik	▪ Basınçsız sinterlemeyle zor sinterlenir ▪ Sahip olduğı eşekselli mikroyapı nedeniyle kısmen düşük tokluk

1.5.1. β-SiAlON

AlO₄ tetrahedronuyla SiO₄ tetrahedronu hemen hemen aynı boyutlardadır. Bu özellikten dolayı AlO₄ tetrahedronu, SiO₄'le zincir yapılarında, ağısı yapılarında, halkalarda yer değıştirebilir. Bundan dolayı β-Si₃N₄'te sinterleme ilavesi olarak Al₂O₃ ilave edilmesi durumunda, alüminyum atomu, silisyum miktarının üçte ikisine kadar yapıda bir değışiklik olmaksızın yer değıştirebilir, bununla beraber eşit konsantrasyonda azot da oksijenle yer değıştirir



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



Bu formülde z değeri katı çözülebilirliği göstermektedir ve 0-4.2 arasında değişmektedir. β -SiAlON'un buhar basıncı, katı çözelti olmasından dolayı, saf çözünenen olan Si₃N₄'den daha düşüktür. Böylece silisyum nitrüre oranla, yapılan ilavelerle birlikte, düşük sıcaklıklarda daha fazla sıvı oluşturlar. Böylece de yüksek yoğunluk sıcak preslemeye gerek kalmaksızın basınçsız sinterleme yoluyla elde edilebilir. Yoğunlaşma sıcaklığının düşük olması da fazladan tane büyümesine engel olur, böylece de küçük tane boyutuyla yüksek mukavemet sağlanır.

Şekil 1.2. 1700°C'deki Si-Al-O-N faz diagramı [34]

Bu sistemdeki silisyum oksinitrür fazı (Si₂N₂O) da bir mühendislik seramiği olarak ilgi çekmektedir. Alüminanın, O-SiAlON'u oluşturmak üzere silisyum oksinitrür yapısı içinde sınırlı çözünlülüğü vardır ve bu, Si_{2-x}Al_xO_{1+x}N_{2-x} formülüyle gösterilir. Burada da x, 0-0.2 arasında değişmektedir[35].

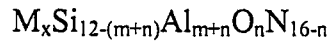
Atom dizilişlerinin benzer olması nedeniyle β -SiAlON'un fiziksel ve mekanik özellikleri de β -Si₃N₄'e benzer. β -SiAlON da yüksek mukavemet ve düşük ısısal genleşme katsayısına sahiptir.

β -SiAlON seramikleri ayrıca sahip olduğu çubuksu mikroyapı nedeniyle kendiliğinden takviyeli bir malzeme olarak yüksek tokluğa sahiptir.

1.5.2. α -SiAlON

α -SiAlON, α -Si₃N₄ birim hücresi üzerine kurulu bir katı çözeltidir. Genel gösterimi M-Si-Al-O-N şeklindedir. Burada M Li, Ca, Y ve Ce'den Lu'a kadar bütün nadir toprak elementlerini kapsamaktadır.

α -SiAlON'un birim hücresinde iki atomlar arası boşluk vardır ve bu boşluklara ilave atomlar girebilmektedir. α -SiAlON'un oluşumunda iki türlü yer değiştirme mekanizması görülür. İlk yer değiştirme β -SiAlON'unki gibi Si ve N atomları, eşit miktarda Al ve O atomları ile yer değiştirir. İkinci mekanizmada ise, Si⁺⁴ iyonu ile Al⁺³ iyonu yer değiştirir. Bu kısmi yer değiştirme sonucunda oluşan yük dengesizliği, yapıya giren ve formülde M ile gösterilen katyon ile korunur. α -SiAlON'un genel gösterimi



şeklindedir. Burada x, yapıya ne kadar metal atomunun girdiğini; m ve n değerleri ise Si₃N₄ yapısında meydana gelen yerdeğişimin miktarını gösterir. x değeri m değerinin katyonun valans değerine bölünmesiyle elde edilir[36].

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

Yoğunlaşmayı kolaylaştırmak için gerekenden fazla ilave oksit kullanılması durumunda yine yüksek sıcaklık özellikleri kötüleşecektir [36].

α -SiAlON eş eksenli tanelerden oluşması dolayısıyla, β -SiAlON'dan daha düşük kırılma tokluğuna sahiptir. Aynı zamanda birbirinden çok farklı boyuta sahip atomlardan oluşması nedeniyle de ısı iletkenlikleri düşük, dolayısıyla da ısı iletkenlikleri β -SiAlON'a göre kötüdür.

M-Si-Al-O-N sisteminin Jänecke prizmasında gösterimi Şekil 1.3'te verilmiştir.



Şekil 1.3. M-Si-Al-O-N sisteminin Jänecke prizmasında gösterimi ve α ve β fazlarının pozisyonları[37]

1.5.2.1. α -SiAlON'un kararlılık bölgesi

Kararlılık bölgesini etkileyen iki önemli faktör vardır:

- a) Katyonun değeri
- b) Katyonun iyon boyutu

α -SiAlON'un $M_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ şeklinde ifade edilen formülünde yapıya giren metal atomu miktarını gösteren x'in, seçilen kompozisyon için sabit değer olan m değerinin. ilave edilen metal katyonunun değerliğine bölümünü göstermektedir. M değeri sabit olduğuna göre, katyon değerliliği azaldıkça x artacaktır. Bu durumda α -SiAlON'un kararlılık bölgesi de genişleyecektir. Örneğin Ca^{+2} gibi iki ve Y^{+3} gibi üç değerlikli iki katyonun ilavesi durumu karşılaştırılacak olursa, Ca^{+2} iyonu küçük değerliğe sahip olduğundan α -SiAlON yapısına kolayca girer ve kararlılık bölgesini genişletir.

İyon boyutu da önemli bir parametredir. Çok küçük iyonlar yapıda kararlı kalmazken, çok büyük boyutlu katyonların da yapıya girmesi zordur. α -SiAlON yapısına tek başına girebilen en büyük katyon Ce^{+3} ($1.03\text{\AA}$) olarak bilinmektedir. Ancak Mandal ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [38] Ce^{+3} ilave edilmiş α -SiAlON'ların, düşük sıcaklıklarda ısıtılma sırasında kolayca β -SiAlON' a dönüştüğü gözlenmiştir. Bu nedenle Nd^{3+} ($0.99\text{\AA}$) hala, kararlı α -SiAlON için en büyük katyon olarak bilinmektedir. Ancak Ce^{+3} kendisinden daha küçük katyonlarla birlikte yapıda kararlı kalabilmektedir. Küçük iyonik yarıçapa sahip olan nadir toprak elementleri büyük iyonik yarıçapa sahip olan elementlere oranla daha fazla α -SiAlON fazını kararlı kılma kapasitesine sahiptir[39].

Katyon çapı küçüldükçe, α -SiAlON'un kararlılığı artmakta ve sıvı faz miktarı oldukça azalmaktadır. Bunun da sebebi, hekzagonal α -SiAlON fazının içersinde yer alan ilave katkı maddelerinin katyonlarının çapları küçüldükçe α -SiAlON yapısı içersindeki kararlılıkları artmaktadır. Bu katyonlar, numune sinterleme sıcaklığından oda sıcaklığına soğutulurken SiAlON yapısının içersinde kalarak, sonuçta oda sıcaklığında daha fazla SiAlON içeriğine sahip ürünler oluşturmaktadır [40]. Eğer katyon bu fazın içersinde kararlı değil ise α -SiAlON bozunuma uğrayarak, reaksiyonlar sonucunda ilave metal katyonu içermeyen fazı olan β -SiAlON ve camsı faz oluşmaktadır. Bu camsı faz, tane içersine giremeyen metal katyonlar ve tanelerden çözünen silisyum, azot, alüminyum ve oksijen atomlarından oluşmaktadır.

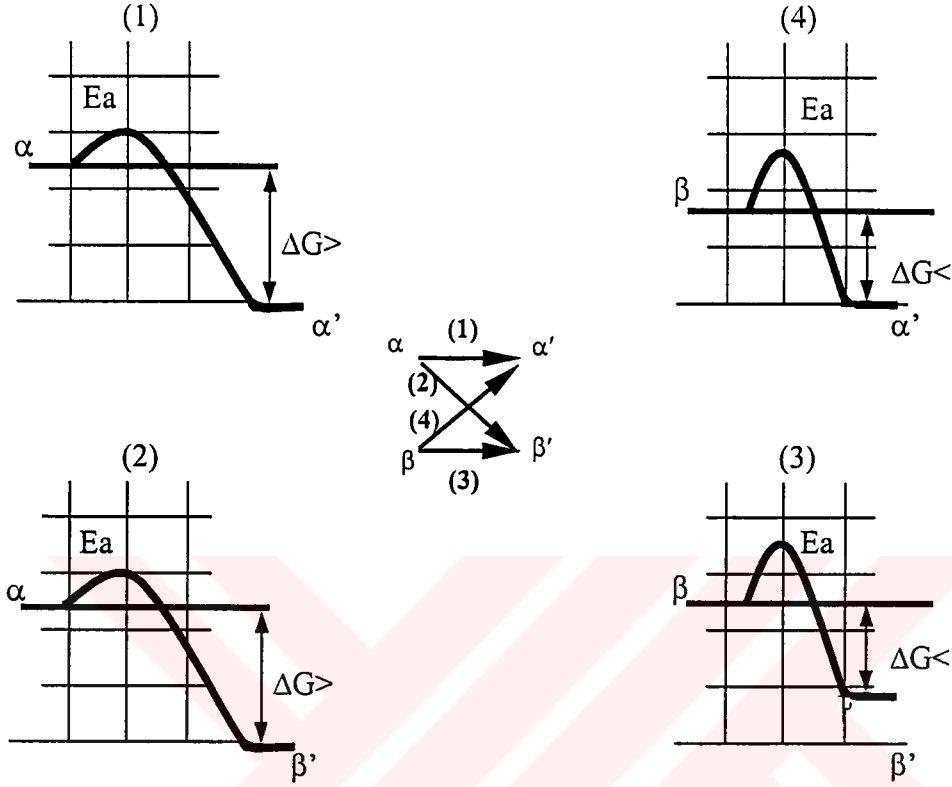
1.5.3. SiAlON seramiklerinde faz dönüşüm kinetiği

α -SiAlON'un ve β -SiAlON'un oluşumu, başlangıç tozlarındaki Si-N bağlarının kırılmasını gerektirir ve yoğunlaşmada olduğu gibi, bir sıvı faz yardımıyla meydana gelen çözünme-yeniden çökelme mekanizmasıyla gerçekleşir[41]. Atomların sıvı faz içerisindeki difüzyonu, sıvının viskozitesi ve çözünabilirlik, yoğunlaşma ve dönüşüm kinetiğinde önemli kriterlerdir.

Mikroyapıdaki gelişme, faz dönüşümünün türüne ve kinetiğine çok yakından bağlıdır. Örneğin β -Si₃N₄/ β -SiAlON seramiği üretmek için, yüksek oranda α -Si₃N₄ içeren başlangıç tozu kullanıldığında büyük oranda çubuksu yapıya sahip taneler içeren bir mikroyapı elde edilir[10]. Ancak α -Si₃N₄ başlangıç tozu kullanılarak α -SiAlON seramiği üretildiğinde eşeksenli mikroyapı gözlenir[42]. Bu aspekt, özellikle yüksek tokluğa sahip β -Si₃N₄/ β -SiAlON 'un temelini oluşturması nedeniyle önemlidir. Buna göre, yüksek oranda β - Si₃N₄ fazı içeren başlangıç tozu kullanılması durumunda, çubuksu α -SiAlON taneleri gözlenirken [43], α - Si₃N₄ eşeksenli mikroyapı oluşturma eğilimindedir.

Nominal α - Si₃N₄ yada β - Si₃N₄ başlangıç tozu kullanılması durumunda , SiAlON katı çözeltisinin oluşumunda şu dört olasılık vardır:





Şekil 1.4. SiAlON sistemlerindeki reaksiyonların şematik enerji Diagramları[44]

Rozenflanz ve Chen tarafından yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar doğrultusunda [44], Si_3N_4 ve SiAlON seramiklerinin faz dönüşüm kinetiği şu sıradadır: (1)>(2)>(3)>(4). Bu sıralama, çeşitli kompozisyonların karşılaştırılmasıyla oluşturulmuştur. Öncelikle α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 'e göre daha kararsız olduğundan α - Si_3N_4 içeren dönüşümlerde, daha büyük bir itici güç olduğundan, 1. ve 2. dönüşümlerde, 3. ve 4. dönüşümlerden daha büyük bir itici güç vardır. Rozenflanz ve Chen tarafından yapılan çalışmada bu itici güç ΔG olarak tanımlanmıştır ve başlangıç durumu referans alınarak son durum termodinamiği ifade etmektedir ve sadece kompozisyona, çoğunlukta bulunan Si_3N_4 başlangıç tozuna ve sıcaklığa bağlıdır. ΔG , çözünme ve yeniden çökeltme arasındaki ara fazlardan bağımsızdır. Bu durumda itici güç, Si_3N_4 başlangıç tozu

ve sonuç SiAlON fazı arasındaki serbest enerji farkıdır. İkinci olarak, çözünmeyeniden çökelme şeklinde gerçekleşen dönüşümler, oksit eriyikten, ya homojen yada heterojen bir şekilde çekirdekleşmiş yeni bir faz gerektirir. Aynı fazlar arasında meydana gelen dönüşümler, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \alpha\text{-SiAlON}$ (1) ve $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta\text{-SiAlON}$ (3) gibi, benzer yapıya sahip tanecikler üzerinde heterojen çekirdekleşmenin avantajını kullanacaklardır[45,46]. Böylece teoride, 1. ve 3. reaksiyonların, farklı yapılar içerenlere göre, 2. ve 4. reaksiyonlar, avantajı olacaktır. Ancak gerçekte $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'de de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'de de küçük miktarlarda da olsa farklı fazlar mevcuttur ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ bir miktar β içerir, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ de bir miktar α içerir) ki bu fazlar benzer yapıları tanecikler üzerinde heterojen çekirdekleşmeyi önleyebilir. Tabiki yürütücü kuvvet, ΔG , çekirdekleşme bariyeri olan ΔE_a 'nın büyümesinde önemli etkisi vardır. Aynı çekirdekleşme sürecinde, ΔG ne kadar büyük olursa, ΔE_a o kadar küçük olur. Yukarıda da belirtildiği gibi, yürütücü kuvvet çoğunlukta olan başlangıç Si_3N_4 tozuna bağlıdır. Dolayısıyla (1). ve (2). reaksiyonlar, (3). ve (4). reaksiyonlara göre çok daha küçük bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyacaktır. Yukarıda bahsedilen bu ilişkilendirme Şekil 1.4'te açıkça görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, daha büyük ΔG 'ye sahip olmaları nedeniyle, (1). ve (2). reaksiyonlar, (3). ve (4). reaksiyonlara göre hem daha küçük çekirdekleşme bariyeri hem de daha büyük büyüme kuvveti nedeniyle avantajlıdır. Ancak (1). ve (2). reaksiyonlar arasında temel bir farklılık bulunmaktadır; (1). reaksiyonda (2).ye göre çekirdekleşme için çok daha fazla alan mevcuttur. (Benzer şekilde (3). reaksiyonda da (4).ye göre çekirdekleşme için çok daha fazla alan mevcuttur.

Sonuç olarak bu çalışmada, α tozunun daha az kararlı olmasından dolayı daha yüksek itici güç gösterdiğinden, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ başlangıç tozu kullanılması durumunda, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'e nazaran daha hızlı SiAlON oluşumu gözlenmiştir. Çift faz reaksiyonlarında hem $\alpha\text{-SiAlON}$ hem de $\beta\text{-SiAlON}$ oluştuğunda, başlangıç tozu olarak hangi faz çoğunluktaysa, yapısal olarak ona benzeyen SiAlON fazı önce oluştuğu yine aynı çalışmada saptanmıştır.

Rosenflanz ve Chen tarafından yürütülen diğer bir çalışmada da katyon boyutunun, kompozisyonun ve Sıcaklığın etkisi incelenmiştir[47]. Bu çalışmada da farklı nadir toprak elementleri kullanılarak (Nd'dan Yb'a kadar), direkt $\alpha/\beta\text{-}$

$\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \alpha\text{-SiAlON}$ dönüşümü, ters $\alpha\text{-SiAlON} \rightarrow \beta\text{-SiAlON}$ dönüşümü ve ara fazların oluşumu incelenmiştir. Küçük katyonlar (Yb) ve $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ başlangıç tozu kullanılması durumunda daha hızlı $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \alpha\text{-SiAlON}$ dönüşümü olduğu saptanmıştır. $\alpha\text{-SiAlON}$ 'un faz kararlılığı bilgileri doğrultusunda bu gözlemler, dönüşüm için yürütücü kuvvetle ilişkilendirilmiş ve bu ilişki, ters $\alpha\text{-SiAlON} \rightarrow \beta\text{-SiAlON}$ dönüşümüne de uyarlanmıştır. $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \alpha\text{-SiAlON}$ dönüşümü süresince oluşan ara fazların, $\alpha\text{-SiAlON}$ oluşumuna dayandığı ve $\alpha\text{-SiAlON}$ 'un kararlılığıyla ters orantılı olduğu gösterilmiştir.

$\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümü sadece yoğunlaştırmayı sağlamakla kalmayıp aynı zamanda çubuksu mikroyapıya sahip olan ve böylece yüksek tokluk sağlayan β tanelerinin gelişmesini destekler. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün 1410 °C'nin üzerinde daha kararlı olmasından, kaynaklanan yeniden yapılanmalı polimorfik dönüşümün aksine tamamen kimyasal olarak kontrol edilebilen bir dönüşüm olduğu çözümlenmiştir. Bundan dolayı başlangıç kompozisyonu, ürünün α veya $\beta\text{-SiAlON}$ olması, sıcaklığa ve diğer proses parametrelerine bağlı olarak belirlenmelidir. Ancak bu konu üzerinde yapılan son çalışmalarda Mandal ve Thompson [48,49], yüksek sıcaklıklarda $\alpha\text{-SiAlON}$ ürünü veren belirli bir kompozisyonun, sinterleme sonrası düşük sıcaklıklardaki ısıtma işlemleriyle $\beta\text{-SiAlON}$ 'a dönüşebileceğini göstermişlerdir. 1800°C'de sinterlendikten sonra hızlı soğutma yapılan $\text{Yb}_{0.053}\text{Si}_{1.78}\text{Al}_{0.185}\text{O}_{0.185}\text{N}_{2.486}$ kompozisyonuna sahip bir numune, %90'ın üzerinde eşksenli (ortalama 3µm tane boyutuna sahip) $\alpha\text{-SiAlON}$ ürünü verir[50]. Yaklaşık olarak 1000°C'nin üzerinde yapılan ısıtma işlemleriyle $\alpha\text{-SiAlON}$ taneleri, $\beta\text{-SiAlON}$ tanelerine ve Yb^{+3} katyonunca zengin camsı faza veya tane büyüklüğü oldukça küçük kristal fazlara dönüşmektedir. $\beta\text{-SiAlON}$ içeren aynı numunenin 1580°C'de tekrar ısıtma işlemi tabi tutulması durumunda tersinir dönüşümle ($\beta \rightarrow \alpha$), $\alpha\text{-SiAlON}$ tanelerinin yeniden oluşumu gözlenmektedir. Böylece $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON dönüşümünün tersinin de mümkün olduğu gözlemlenebilir. Bu dönüşümler, ısıtma işlem sıcaklığının değişimiyle kontrol edilebilir.

1.6. Mekaniksel Özellikler

1.6.1. Sertlik

Sertlik, ileri teknoloji seramiklerindeki en önemli faktörlerden biridir. Sertlik plastik deformasyonla ters orantılıdır. Bu da, uygulanan gerinime paralel bir dislokasyon hareketi direnci olmasından kaynaklanmaktadır.

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

Sertliği belirleyen, c eksenine doğru dislokasyon hareketi ile ilgili olan Burgers vektörü ile belirlendiği için malzemede α -sialon miktarının artmasıyla sertlik de artmaktadır. Dolayısıyla yüksek sertlik gereken uygulamalar için ya sadece α -SiAlON yada α - β -SiAlON seramikleri tercih edilmektedir. Çünkü α - β -SiAlON seramiklerinde de β -SiAlON'a kıyasla ortalama burgers vektörü daha büyüktür.

1.6.2. Kırılma tokluğu

Poroziteler, büyük taneler, yüzey yarıkları gibi hatalar, bölgesel gerinim konsantrasyonlarına neden olur. Malzemede oluşan bir çatlak ve bu çatlağın ilerlemesi malzemenin kırılmasına yol açmaktadır. Bu tür hatalar, malzemenin başlangıç tokluğunun düşük olmasına neden olur ancak çatlağın oluşmasından sonra çatlak saptırma mekanizmalarıyla malzemede çatlak ilerlemesini yavaşlatır.

Yüksek aspekt oranına sahip taneler yüksek kırılma tokluğu değerlerine sahiptirler. Si_3N_4 esaslı seramiklerde kırılma tokluğu, başlangıç tozundaki β - Si_3N_4

oranının artışı ile artar. Çünkü, β -sialon tanelerinin anizotropik büyümesi için belli bir miktar β - Si_3N_4 çekirdeği gerekir.

Silisyum nitrür esaslı seramikler için çeşitli kırılma tokluğu mekanizmaları mevcuttur. Bunlar; mikro çatlaklar, çatlak köprüsü ve çatlağın yön değiştirmesidir. Mikro çatlaklar, uygulanan gerilimle oluşan ana çatlağın taneler ve ara yüzeylerinde ayrışmasıdır. Çatlak köprüsü, uzamış tanelerin çatlağın ilerlemesini zorlaştırmasıyla, çatlağın tanenin üzerinden geçerek ilerlemesidir. Bununla kırılmaya karşı direnç artar. Çatlağın yön değiştirmesi ise, Si_3N_4 esaslı seramiklerde uzamış β - Si_3N_4 tanelerinin varlığı ile çatlağın yönünü değiştirerek, kırılma tokluğu artar.

1.6.3. Sürünme direnci

Sürünme, sabit gerilme altında sıcaklığa ve zamana bağlı olan deformasyondur ve plastik deformasyona bir örnek teşkil etmektedir. Sürünmedeki mekanizma, sıcaklık artışı ile tane sınırlarının kaymasıdır. Malzemede, taneler arasındaki camsı faz, cam geçiş sıcaklığında (T_g) vizkoz hale geçer, bu nedenle bu sıcaklık malzemenin kullanım sıcaklığını da etkilemektedir. T_g sıcaklığının yüksek olması, malzemenin yüksek sıcaklıklarda kullanımına imkan sağladığından, bu sıcaklığı artırma yoluna gidilmektedir.

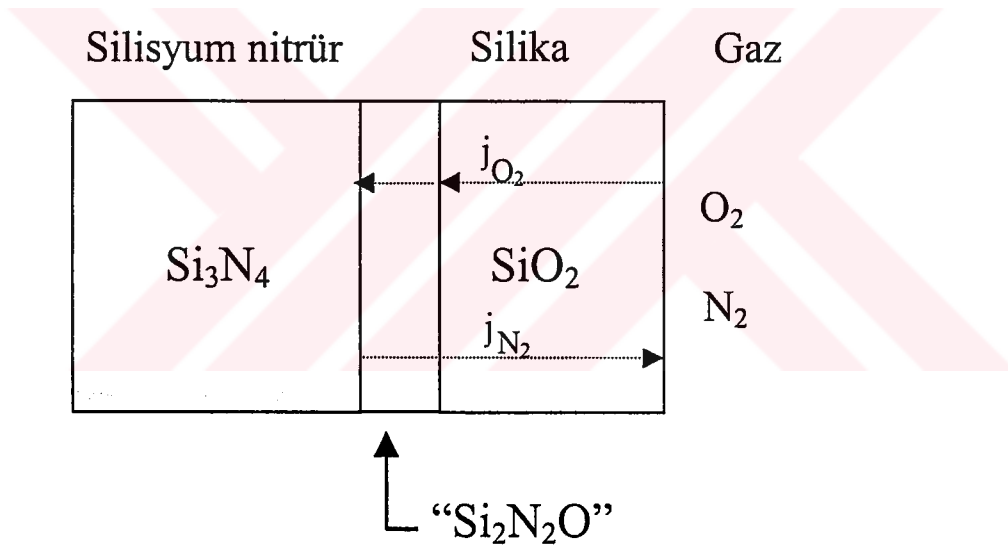
Sialon seramiklerinin sürünmesi de, aradaki camsı fazın akışkanlığı ve hacmiyle kontrol edilir. Mekaniksel özelliklerin yüksek sıcaklıklarda da korunması için tane sınırlarında bulunan bu camsı faz kontrol edilebilir olmalıdır.

1.6.4. Oksidasyon

Si_3N_4 malzemeleri, kullanıldığı pekçok uygulamada, genellikle oksitleyici şartlarda, çok yüksek sıcaklıklara (kayma yüzeyleri de çok yüksek bölgesel sıcaklıklar doğurabilir) maruz kalma durumundadır. Si_3N_4 , oksidasyon açısından termodinamik olarak kararsızdır ancak bu, nitrür yüzeye oksijen taşınımını engelleyici yüzey oksit tabakasıyla oksidasyona karşı korumalıdır. Pasif oksidasyon ve daha fazla oksidasyon olmaksızın oksitleyici şartlar altında yüksek

sıcaklıklara karşı dayanıklı olabilmesi bu nedenle yüzey oksit tabakasının kararlılığı ve sürekliliğine bağlıdır.

Saf Si_3N_4 'ün pasif oksidasyonunun, oksijenin yüzey SiO_2 tabakasından yavaş gerçekleşen difüzyonuyla kontrol edildiği yaygın olan görüştür. Ancak Si_3N_4 ve silisyumun (ve SiC 'ün) oksidasyon oranlarında büyük farklar vardır. Si_3N_4 , 1000-1400°C sıcaklık aralığında yaklaşık 486 kJmol^{-1} 'lik bir aktivasyon enerjisiyle çok daha yavaş oksitlenir. Detaylı TEM, XPS ve AES analizleri, bu olayın, silisyumun yüzeyinde amorf SiO_2 film tabakası bulunurken, Si_3N_4 'ün yüzeyinde ise dışta SiO_2 , iç yüzeyde ise amorf silisyum oksinitrür($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$)'den oluşan azot içeren çift katlı filminden kaynaklandığını göstermiştir(Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Oksitlenmiş Si_3N_4 'ün oksit tabakasının şematik gösterimi [51]

Aktif oksidasyon üzerine daha az çalışma yapılmıştır fakat bunun önemi, Si_3N_4 yüksek sıcaklıklarda, daha düşük oksijen basıncı veya CO_2 yada H_2O gibi oksijen içerikli numunelerin içerilmesi durumunda redükleyici şartlar altında kullanıldığında ortaya çıkmaktadır.

1.7. Tane Sınırları Camsı Fazının Uzaklaştırılması

Yoğunlaşma mekanizmasına yardımcı olan taneler arası sıvı faz, minimum oranda kullanılmaması yada sonradan bu faz iyileştirme yada uzaklaştırma çalışması yapılmaması durumunda yüksek sıcaklık mekaniksel özelliklerinin kötü olmasına neden olmaktadır. Bu nedenle azot seramiklerinde, camsı faz miktarını azaltmak için tercih edilen birkaç yaklaşım vardır:

- Yoğunlaştırma ilave malzemeleri yüksek vizkoziteli ve yüksek sıcaklıklarda kararlı olacak şekilde seçilmeli
- HIP veya GPS gibi daha etkili sinterleme yöntemleri kullanarak sinterleme ilave maddelerinin miktarını azaltmak
- Ana sinterleme hammaddelerini ve ilave katkı maddelerini kontrollü bir şekilde eklemek,
- Artık camsı fazı, sinterleme sonra ısıt işlemlerle kristalleştirmek,
- Tane sınırlarındaki camsı fazı gaz halinde uzaklaştırmak için vakum ısıt işlemi uygulamak,
- Yeni beş bileşenli fazları kristalleştirmek için ötektik üstü ısıt işlem yapmak.

1.7.1 Tane Sınırı Fazı Azaltılmış α - β Sialon Seramikleri

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

Vakum ısıt işleminde ise, tane sınırlarındaki camsı faz, vakum yöntemiyle buharlaştırılmaktadır. Bu sayede tane sınırı içermeyen malzemenin yüksek sıcaklık özellikleri artırılmaktadır. Fakat, bu yöntemin de bazı dezavantajları vardır. Örneğin, buharlaşan tane sınırı fazının bıraktığı poroziteler malzemenin oda sıcaklığı uygulamalarında mukavemetini oldukça düşürmektedir. Bunun

yanında, işlem kalın parçalara uygulanamamaktadır. Ayrıca, buharlaşan bileşiklerin fırın içerisinde toplanacağı yer sorun yaratmaktadır.

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

Tane sınır fazının azaltılması için Dölekçekiç tarafından yapılmış olan çalışmada[40], literatürdeki daha önce yapılmış çalışmaların sonuçlarına oranla, α ve β -SiAlON fazları içeren numunede, tane sınırlarındaki camsı faz miktarının önemli ölçüde azaltılabildiğini göstermiştir. Elektron mikroskopuyla yapılan mikroyapı analizlerinin yanında, 1400°C'ye kadar yapılan oksitlenme testi sonuçları da bu sonuçları desteklemiştir. Bu çalışmada aynı zamanda α -SiAlON miktarının, numunenin yüzeyinden, içine doğru gittikçe azaldığı görülmüştür. Bu özellik de, aşındırma fonksiyonlu malzeme üretiminde SiAlON seramiklerinin kullanım potansiyelini arttırabilir.

SiAlON seramiklerinin kullanım potansiyelini etkileyen bir diğer faktör de mikroyapıdır. Özellikle α -SiAlON seramikleri eşeksenli mikroyapıya sahip olmaları nedeniyle relatif olarak düşük tokluk değerine sahiptir. Bu malzemenin mikroyapısal gelişimi, belirli parametrelerin sağlanmasıyla kontrol altında tutulabilir ve böylece tokluk değeri iyileştirilerek kullanım alanları genişletilebilir.

1.8. α -SiAlON Mikroyapısını Etkileyen Faktörler

α -SiAlON mikroyapısını etkileyen faktörler genel olarak aşağıda açıklanan üç parametre ile belirlenmektedir:

- a) **Başlangıç silisyum nitrür tozunun etkisi:** Başlangıç silisyum nitrür tozunda bulunan relatif α/β faz oranı, mikroyapı kontrolü için dikkat edilmesi gereken bir özelliktir. Başlangıç tozunda bulunan β - Si_3N_4 çekirdeklerinin sayısı sonuç mikroyapıyı yani tanelerin iğnemişi şekilde gelişmesini önemli ölçüde etkilemektedir. Ayrıca kullanılan tozun yüzey alanı da kontrol edilmesi gereken diğer bir

parametredir[52]. Yoğunlaşma süresince tanenin, mikroyapının gelişimi üzerine etkisi Si_3N_4 kristal yapısına bağlı olarak incelenebilir. Temel düzlemlerle karşılaştırıldığında hekzagonal tanelerin prizma şeklindeki düzlemlerinin kararlılığı daha fazladır. Bununla beraber temel düzlemlerin büyüme oranı, iğnemsî şekil alan prizma şeklindeki düzlemlerden daha yüksektir. Prizma şeklindeki düzlemlerin kararlılığı ve temel düzlemlerin büyüme hızının daha büyük olduğu kabul edilirse, mikroyapıyı kontrol eden 3 olay ortaya çıkar. Birincisi, prizma şeklindeki düzlemler, temel düzlemlerin çapının azalmasına neden olduğudur. Bunun yanında, eğer bir temel düzlemin çapı yeterince büyükse, daha küçük olan tanelerin etrafında büyür. Son olarak da geniş çaplı taneler, yüksek sıcaklıklarda sinterleme süresinin uzaması durumunda anormal tane büyümesi gösterirler. Son zamanlarda yapılmış olan araştırmalar, α 'ca zengin bir başlangıç tozuyla başlanması durumunda (hacimce $\sim\%2.5$ β içeren) mikroyapısal gelişimin net olarak izlenebileceğini göstermişlerdir. Ortalama tane boyutu 2-3 μm olan β çekirdekleri sinterleme üzerinde olumsuz bir etkide bulunmaz ve yüksek oranda iğnemsî tanelerle çalışılması durumunda faz dönüşümünden önce homojen bir tane dağılımı elde edilir[42].

- b) **Sinterleme ilavesi miktar ve türünün etkisi:** Farklı sinterleme ilaveleriyle değişik mikroyapı ve dolayısıyla da mekaniksel özelliklere ulaşmak mümkündür. İğnemsî kristallerin oluşumu çözünme ve yeniden çökme prosesine bağlı olduğu için kullanılan başlangıç malzemesi ve mevcut olan safsızlıklar, sinterleme ilavesi ve oluşan sıvı fazın viskozitesi oldukça önemlidir[42].
- c) **Proses ve sinterleme şartlarının etkisi:** İğnemsî α -SiAlON elde edilmesinde çekirdeklenme ve büyüme mekanizmaları iyice anlaşıp, buna göre uygun bir sinterleme rejimi uygulanmalıdır. Çözünme ve yeniden çökme prosesinde çökme, sıvının doygun hale geldikten

sonra başlar ve α -SiAlON öncelikle α -Si₃N₄ taneleri üzerinde çekirdeklenir ve büyür. Maksimum çekirdeklenme ve büyüme hızı bu çözünme ve yeniden çökelme proseslerinin en kolay gerçekleştiği sıcaklıklarda elde edilir. Klasik çekirdeklenme ve büyüme teorisine göre maksimum çekirdeklenme hızının gerçekleştiği sıcaklıkla maksimum tane büyümesinin gerçekleştiği sıcaklık arasında daima bir aralık vardır ve bu sıcaklık aralığının genişliği de çekirdeklenme ve büyüme mekanizmalarını etkilemektedir.



	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO
1a	59,04	2,67	1,72	23,20	4,90	5,73	0,96	1,77
1b	59,71	2,58	2,08	21,96	4,71	6,23	0,92	1,82
1c	48,08	2,38	0,86	30,08	4,02	11,52	0,46	2,61
2								
3a	58,43	2,47	3,735	16,76	3,065	10,69	0,925	3,925
4	51,295	3,925	6,925	16,375	3,25	10,17	1,025	7,045
5	46,835	2,63	8,28	16,937	6,37	10,965	0,935	7,05
6	53,305	2,675	10,585	14,005	3,27	8,285	1,415	6,46
7								
8	58,29	2,445	2,575	22,57	4,04	7,5	0,7	1,88



2. KONUSYLA İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILMIŞ OLAN ÇALIŞMALAR

2.1. α -Si₃N₄ Esaslı, Visker Benzeri Mikroyapıya Sahip Tok α -SiAlON [43]

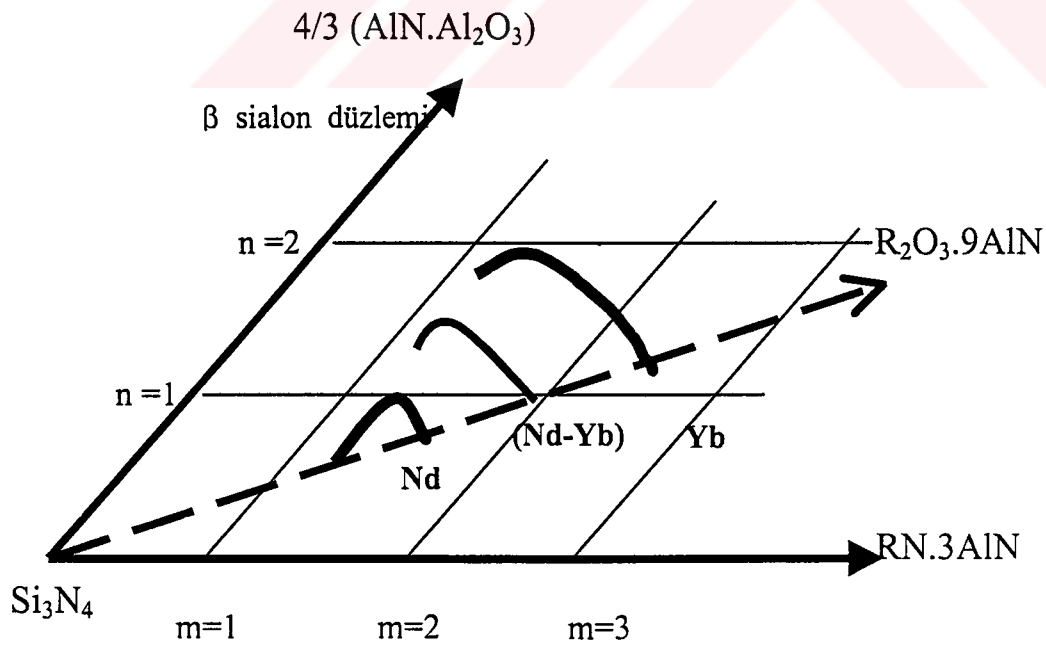
Chen ve arkadaşları tarafından yapılmış olan çalışmada, tokluğu visker benzeri bir mikroyapı ile artırılmış α -SiAlON üretilmiştir. Daha önce yapılmış olan çalışmalarda sıvı zengin bir kompozisyon kullanılmış ve yüksek aspekt oranına sahip α -SiAlON tanelerinin oluşumunu, bu sıvı fazın ilerlettiği tespit edilmiştir. Ancak sıvıca zengin kompozisyon, SiAlONun yüksek sıcaklık mekaniksel ve kimyasal özellikleri bozduğu için istenmez. Çubuksu mikroyapı üretimi için yapılan diğer bütün çalışmalarda başlangıç tozu olarak α -Si₃N₄ kullanılmıştır. Eğer α -Si₃N₄ başlangıç tozu kullanarak, kendiliğinden takviyeli, uzamış kristallerden oluşan β -Si₃N₄ kolayca üretilebiliyorsa, bunun tersi bir uygulamayla (β -Si₃N₄ başlangıç tozu kullanarak) kendiliğinden takviyeli α -SiAlON elde edilebilirliği ispatlanmaya çalışılmıştır.

Bu çalışmada β -Si₃N₄ başlangıç tozu kullanılmış (SNP21FC, Denka Inc., %7 α -Si₃N₄ içeren toz), Nd ile stabilize edilmiş α -SiAlON numuneleri hazırlanmıştır. Mikroyapı, uzamış tanelerden oluşmuştur ve x-ışınları paterni, seçilen kompozisyon bölgesine uygun olarak sadece α -SiAlON'un mevcut olduğunu doğrulamıştır. Sonuçta hem sert (21.7 Gpa) hem de tok (6.3 MPam^{1/2}) bir malzeme elde edilmiştir.

Yukarıda bahsedilen malzemeyle β -Si₃N₄'den α -SiAlON'a dönüşüm oldukça yavaştır. α -SiAlON miktarındaki artışla birlikte sertlik ve tokluk değerlerinde monolitik bir artış vardır. α -SiAlON miktarının artmasıyla sertlikteki artış iyi bilinmektedir. Ancak daha önce yapılmış olan tüm çalışmalarda tokluğun, artan α -SiAlON miktarıyla azaldığı görülmekteydi. Daha önce yapılmış olan çalışmalarla bu çalışma arasındaki tek fark mikroyapıdır. Uzamış taneler tokluğu arttırmışlardır.

β - Si_3N_4 'deki uzamış tanelerin, yavaş çekirdeklenme nedeniyle olduğu düşünülmektedir. β - Si_3N_4 eldesi için α - Si_3N_4 tozu kullanıldığında başlangıçta az miktarda β - Si_3N_4 çekirdek görevi görmek üzere bulunur. Bu taneler tercihen (001) yönünde büyüme gösterirler. Tahminen β - Si_3N_4 başlangıç tozu kullanıldığında da aynı şekilde α -SiAlON dönüşümüne etki etmektedir. Ancak yüksek aspekte oranına sahip α -SiAlON tanelerinin oluşumu, β - Si_3N_4 başlangıç tozu kullanıldığında garanti edilemez çünkü kompozisyon α -SiAlON oluşumunu çok fazla tercih ettiğinde β - Si_3N_4 'ün dönüşümü de çok hızlı olacaktır.

Farklı nadir toprak elementleri ile stabilize edilmiş α -SiAlON'ların mikroyapısındaki sistematik fark faz kararlılığıdır. Şekil 2.1'de de görüldüğü gibi Yb- α 'nın α kararlılık bölgesi Nd- α 'nınkinden daha geniştir (aynı sıcaklıkta). Bu nedenle Yb- α -SiAlON daha karardır ve β - Si_3N_4 'den α -SiAlON'a dönüşümün yürütücü kuvveti daha büyüktür. Bu, daha fazla çekirdeklenme oranı ve daha ince tane boyutu ile sonuçlanır. Bu farklı faz kararlılığı şüphesiz stabilize edici katyonların iyonik boyutuna bağlıdır.



Şekil 2.1. α -SiAlON bölgeleri (farklı katyonlarla)

Kompozisyonun $\text{Yb}_{0.4}\text{Si}_{9.6}\text{Al}_{2.4}\text{O}_{1.2}\text{N}_{14.8}$ olduğu bu çalışmada α -SiAlON'un yavaş çekirdeklenmesi önce 1550°C 'de 1.5 saat tutarak gerçekleştirilmiştir daha sonra max sıcaklık olan 1950°C 'ye çıkılmıştır (B malzemesi). Bu durumda elde edilen mikroyapının, direkt 1950°C 'ye çıkılarak elde edilen ince eş eksenli tanelerden (A malzemesi) farklı olduğu gözlenmiştir. Benzer şekilde aynı kompozisyonun 1650°C 'de 12 saat tutulması durumunda (C malzemesi) α -SiAlON'a dönüşüm de yavaşlamış ve sonuç mikroyapı yüksek aspekt oranına sahip tanelerden oluşmuştur. Sonuç olarak aynı kompozisyona sahip ama farklı pişirim sürecine tabi tutulmuş bu üç malzemedeki Çizelge 2.1'de görülen özellikler elde edilmiştir. Kısacası Yb- α -SiAlON sistemi için tokluk değerlerinde oldukça önemli gelişmeler elde edilebileceği ve elde edilen bu malzemenin oldukça kararlı olduğu ispatlanmıştır. Kararlılığı da 1500°C 'de yapılan ısıtma işlem öncesi ve ısıtma işlem sonrası x-ışınları paterlerinin karşılaştırılmasıyla tespit edilmiştir. Her iki durumda da benzer yansımalar görülmüştür. Ayrıca çekirdeklenmenin kontrolü için farklı yöntemler uygulanarak yüksek tokluğa sahip tek faz α -SiAlON elde edilebileceği görüşü de belirtilmiştir.

Çizelge 2.1. Üç ayrı şekilde sintrelenmiş $\text{Yb}_{0.4}\text{Si}_{9.6}\text{Al}_{2.4}\text{O}_{1.2}\text{N}_{14.8}$ 'ün Özellikleri

Pişirme	% Çubuksu α -SiAlON	$H_v(\text{Gpa})$	$K_{IC} (\text{MPam}^{1/2})$
A	0	20.8 ± 0.3	3.1 ± 0.3
B	20	21.1 ± 0.8	4.8 ± 0.4
C	25	21.4 ± 0.5	5.1 ± 0.4

Yüksek tokluk ve sertliğe sahip α -SiAlON üretimi için başarılı olan bu çalışmanın en büyük dezavantajı, oldukça pahalı ve zor olan sıcak preslemeye gereksinim duyulmasıdır.

2.2. Basıncsız Sinterlenmiş SiAlON Seramiklerinde Çubuksu α -SiAlON Taneleri [53]

Zhao, Swenser ve Cheng'in yürüttüğü başka bir çalışmada da yüksek aspekt oranına sahip α -SiAlON üretimi, basıncsız sinterleme yöntemiyle denenmiştir. İlave oksit olarak kalsiyum oksitin kullanıldığı bu çalışmada da tanelerin [001] yönündeki tercihli büyümeleri sonucu uzamış tanelerden oluşan mikroyapı, elektron mikroskobu analizi sonucu saptanmıştır. Kalsiyum, nadir toprak elementlerine göre ucuz ve bol bulunabilir bir kaynak olması bakımından önemli bir yere sahiptir. Kalsiyum içeren sistemin düşük ergime sıcaklığına sahip olması, düşük sıcaklıklarda yoğunlaşmaya olanak sağlamaktadır. Aynı zamanda α -SiAlON latisi içinde diğer nadir toprak elementlerine göre çok daha fazla çözünürlüğe sahiptir [54] ve bu özellik sinterleme sonrasında tane sınırında kalan camsı faz miktarının da kontrol edilmesine olanak sağlamaktadır. Dahası Ca- α -SiAlON mükemmel ısı kararlılığına sahiptir. Yapılmış olan bu çalışmada da her ikisi de α -SiAlON bölgesinde seçilen iki ayrı kompozisyonda hazırlanmış olan Ca α -SiAlON seramiğinin mikroyapısal karakteristikleri incelenmiştir. Sinterleme tekniği olarak basıncsız sinterleme kullanılmıştır ancak iki kademeli sinterleme uygulanmıştır, 1600°C'de 1 saatlik beklemeden sonra yoğunlaşma için 1800°C'de 4 saat beklenmiştir.

X-ışınları difraksiyon paternleri, baskın Ca α -SiAlON fazını göstermiştir. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) incelemeleriyle yapıda mevcut olan α -SiAlON fazını, AlN tanelerini ve tane sınırındaki camsı fazı tespit edilmiş ve α -SiAlON tanelerinin yüksek aspekt oranına sahip olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak bu çalışma da basıncsız sinterlenmiş Ca α -SiAlON seramiğinin üretim potansiyelini göstermiştir. Yüksek aspekt oranına sahip Ca α -

SiAlON kristallerinin <001> yönünde tercihli büyüme sonucu oluştuğu, böylece de malzemenin tokluğunun arttığı kabul edilmiştir.

2.3. Ca α -SiAlON Seramiklerinin Mikroyapısal Gelişimi [55]

Wood, Zhao ve Cheng tarafından çubuksu Ca α -SiAlON seramiklerinin mikroyapısal gelişiminin incelenmesi için yapılan çalışmada, geleneksel α -Si₃N₄ kullanılarak, basınçsız sinterleme tekniğiyle yoğunlaştırılan malzemeler incelenmiştir. Böylece düşük maliyetli, yüksek performansa sahip ve tokluğu iyileştirilmiş α -SiAlON seramiklerinin üretimi amaçlanmıştır. Bu çalışma sonunda da yüksek aspekt oranına sahip çubuksu α -SiAlON tanelerinin gelişimi irdelenmiştir.

Sistemdeki reaksiyonlar 1550°C'de tamamlanmasına rağmen tane büyümesinin maksimum sinterleme sıcaklığı olan 1800°C'ye kadar devam etmektedir. Bu çalışmada da yoğun malzemeler elde edilmiştir. Elde edilen malzemeye yapılan mikroyapısal analizler, α -SiAlON tanelerinin 5-10 μ m tane boyutuna ve 4-10 aspekt oranına sahip olduğunu göstermişlerdir. Çubuksu taneler çatlak boyunca önemli ölçüde debonding ve pull-out etkisi göstermiştir böylece de tokluğu arttırılmış α -SiAlON malzemesinin gelişimi için potansiyel önem taşımaktadır.

2.4. Üretim Şartlarının α -SiAlON Seramiklerinin Mikroyapısına Etkisi [52]

Zhao, Wood ve Cheng tarafından yürütülen başka bir çalışmada da üretim şartlarının, mikroyapı üzerine etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada da çubuksu α -SiAlON taneleri yine Ca SiAlON sisteminde ve basınçsız sinterlemeyle üretilmiştir. Sinterleme şartlarının, farklı mikroyapıya sahip α -SiAlON üretiminde etkili olduğu ispatlanmıştır ve α -SiAlON seramiklerinin mikroyapısal kontrollerini α -SiAlON çekirdeklenme ve büyüme mekanizmalarının iyice anlaşılmasına bağlı olduğu bu çalışmada görülmüştür.

Çalışmada farklı üretim şartlarını Ca α -SiAlON tanelerinin mikroyapısına etkisinin incelenmesi için karşılaştırma açısından yüksek m değerine sahip Y α -SiAlON kompozisyonu da hazırlanmıştır. Çalışmada esas amaç tek basamaklı ve iki basamaklı yapılan sinterleme işleminin, mikroyapı değişimine olan etkisinin incelenmesi olmuştur.

Taramalı elektron mikroskopuyla yapılan mikroyapısal karakterizasyonla, tek basamaklı ve iki basamaklı olmak üzere iki farklı sinterleme tekniğinin uygulanmasıyla mikroyapıda önemli farkların olduğu tespit edilmiştir. İki basamaklı sinterleme sonrasında α -SiAlON tane boyutu 1-3 μ m ve aspect oranı 3-5 iken, tek basamaklı sinterleme sonrasında 5-7 μ m gibi daha büyük tane boyutu ve 4-6 gibi bir aspect oranı elde edilmiştir.

Numunelere ait x-ışınları paternleri, baskın fazın seçilen kompozisyona uygun olarak α -SiAlON olduğunu ancak tek basamaklı ve çift basamaklı sinterleme sonrasında farklı politiplerin oluştuğunu göstermiştir.

Bu çalışmada elde edilmiş sonuçlar Ca SiAlON sisteminde çubuksu α -SiAlON tanelerinin basınçsız sinterlemeyle kolayca üretilebileceğini göstermiştir. Ancak Y SiAlON sistemi için α -SiAlON tanelerinin eş eksenli olduğu saptanmıştır. Dolayısıyla β -SiAlON gibi bazı α -SiAlON fazlarının da sinterleme esnasında geliştirilebileceğini ancak β -SiAlON'dan farklı olarak α -SiAlON tanelerinin büyüme mekanizmasının kritik olarak sistem ve sinterleme şartlarına bağlı olduğu saptanmıştır.

α -SiAlON, α -Si₃N₄'ün camsı faz içinde çözüldüğü ve sıvının Si₃N₄ bakımından doyuma ulaşmasından sonra da α -SiAlON olarak çöktüğü çözünmeyeniden çökelme prosesinin sonucudur. Çökelme süreci esnasında α -SiAlON taneleri öncelikle α -Si₃N₄ taneleri üzerinde çekirdeklenir [45] ve daha sonra büyük boyutlarda büyüme gösterir. Klasik çekirdeklenme ve tane büyümesi teorilerine göre maksimum çekirdeklenme oranının ve maksimum kristal büyümesinin olduğu iki sıcaklık arasında bir aralık vardır. Bu sıcaklık aralığının genişlemesi, kristalin çekirdeklenme ve büyüme kinetiğini etkileyebilir.

Ca α -SiAlON tanelerinin Y α -SiAlON tanelerine göre daha çubuksu formda gelişmesinin nedeni, iki sistemdeki çekirdeklenme ve büyüme

mekanizmalarındaki farklılığa dayandırılabilir. Bu iki sistem için optimum çekirdeklenme sıcaklıkları değişiklik gösterebilir. α -SiAlON çekirdeklenmesinin sistemin ötektik sıcaklığının üzerinde başladığı ve bütün α -Si₃N₄'ün çözüldüğü sıcaklık civarında sona erdiği düşünülmektedir.

Ca SiAlON sistemindeki en düşük ötektik sıcaklık 1170°C iken [56] bu sıcaklık Y SiAlON sisteminde 1350°C'dir [57]. Y sisteminde Ca' göre 200°C'lik bu artış, yukarıda bahsedilen sıcaklık aralığını önemli ölçüde kapatacaktır. Sonuç olarak Y SiAlON sisteminde çekirdeklenme ve tane büyümesi için maksimum oranlar aynı anda nispeten dar bir sıcaklık aralığında meydana gelebilir. Bu durum da yüksek aspekt oranına sahip tanelerin oluşmasını zorlaştırabilir.

Aynı bilimadamları tarafından yapılan ve yukarıda bahsedilen diğer çalışmada [57] yüksek m değerine sahip Ca α -SiAlON kompozisyonlarının çubuksu morfolojiyi daha kolay sağladığı gösterilmiştir. Kompozisyondaki yüksek m değeri, sistemde daha fazla sıvı faz oluşmasına neden olacak ve bunun da α -SiAlON tane morfolojisine iki türlü etkisi olacaktır. Birincisi bütün Si₃N₄'ün çözüldüğü sıcaklık düşecek böylece de optimum çekirdeklenme sıcaklığını aşağıya kaydıracaktır; diğeri de α -SiAlON taneleri arasında daha fazla boşluğa neden olacaktır. Bunların ikisi de çubuksu α -SiAlON tane büyümesini kolaylaştıracaktır.

2.5. Sert ve Tok α -SiAlON Seramikleri [58]

Mandal ve Hoffmann tarafından yürütülen bu çalışmada da Yb, Nd/Ca ve Ce/Ca içeren α -SiAlON başlangıç kompozisyonları basınçsız sinterleme yada kapsülsüz sinter /HIP yöntemleriyle, ve geleneksel α -Si₃N₄ kullanarak hazırlanmıştır. Çalışmada çubuksu α -SiAlON tanelerinin tek yada iki katyon kullanarak sinterlenmesiyle gelişimini açıklamıştır.

Bu çalışmada ya sadece, yapıda kararlı kalabilen en küçük nadir toprak elementi, Yb₂O₃ (0.865A°) yada eşmolar CaO-CeO₂ ve CaO-Nd₂O₃ nadir toprak elementleri kullanılmıştır ki Ce⁺³ ve Nd⁺³ α -SiAlON yapısına tek başına girebilen en büyük katyonlardır. Bu çalışmada, biri α -SiAlON bölgesi içinde biri de dışında

olan iki kompozisyon seçilmiştir. $m=1.25$ ve $n=1.15$ olan bu bölgenin içindeki kompozisyonun seçilmesindeki neden, çok kolay hidrolize olan ve pahalı olan metal nitrürler olmadan hazırlanabilen azotça hemen hemen en zengin kompozisyon olmasıdır.

$m=1.2$ ve $n=2$ değerleriyle Yb_2O_3 sistemine göre α -SiAlON bölgesinin dışında kalan ikinci kompozisyon ise, birinci kompozisyona göre yoğunlaşma , faz ilişkileri ve mikroyapılar arasında karşılaştırma yapabilmek için seçilmiştir. Üç ayrı sinterleme ilavesi de bu iki kompozisyon için denenmiştir. Basıncsız sinterleme sonucunda α -SiAlON bölgesi dışında alınan kompozisyona ait bütün numunelerin yüksek oranda O ve Al içeriğinden dolayı %100 yoğunlaştığı, içerden alınan kompozisyona ait numunelerle ise daha düşük yoğunluklara ulaşıldığı görülmüştür. En düşük yoğunluğa ise sadece Yb_2O_3 içeren sistemle ulaşılmıştır. Bu sistemin yoğunlaşmasında yaşanan problem, yüksek ötektik sıcaklığı oluşturması ve sinterleme esnasında Yb^{+3} katyonlarının çoğu porlar kapanmadan önce tükenir ki bu da sıcak izostatik presleme basamağında yüksek yoğunluklara ulaşmak açısından önemlidir.

X-ışınları paternleri de, bütün numunelerde 21R politipiyle birlikte sadece α -SiAlON fazının bulunduğunu göstermiştir. Bu, α -SiAlON bölgesi dışında seçilen kompozisyon için zor bir olaydır ve Ca^{+2} 'nin düşük valans değerine bağlı olarak açıklanmıştır çünkü, α -SiAlON'un kararlılığı, katyonun çözünebilirliğiyle artmaktadır. Katyon çözünürlüğü de katyonun valans değerindeki azalmayla artmaktadır.

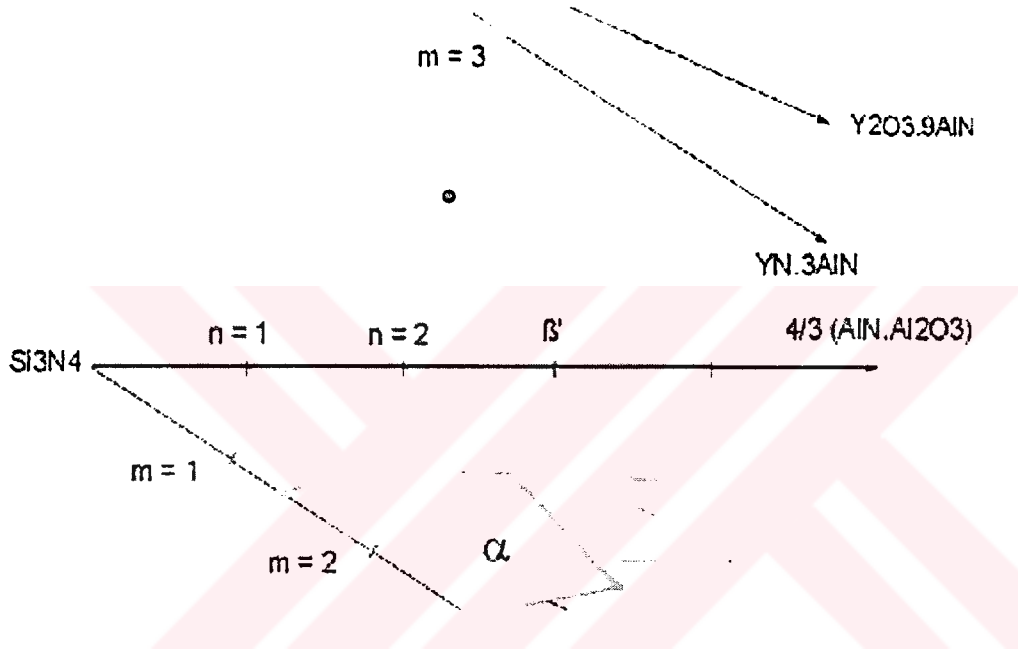
Mikroyapı analizleri sonucunda da, α -SiAlON bölgesi içinde seçilen kompozisyona ait numunelerde, mikroyapının homojen olduğu ve eşeksensiz tanelerden oluştuğu gözlenmiştir. Ancak dış bölgede seçilen kompozisyonda ise, bütün numunelerde (farklı sinterleme ilaveleri içeren) yüksek aspekt oranına sahip çubuksu taneler saptanmıştır. Tane morfolojisindeki bu fark, bilimadamları tarafından başlangıç kompozisyonundaki oksijen alüminyum içeriklerine bağlı olarak açıklanmıştır. Nadir toprak elementi ve yada kalsiyum içeren sıvı fazın varlığı, sinterleme esnasında çubuksu α -SiAlON tanelerinin büyümesini sağlamıştır.

Mekaniksel testler sonuçları, her iki kompozisyonda da aynı sertlik değerine ulaşıldığı ancak kırılma tokluğu değerinde ise α -SiAlON bölgesi dışından alınan kompozisyondan elde edilen numunenin tokluk değerinin çubuksu mikroyapı nedeniyle iki kat fazla olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca iç bölgedeki kompozisyondan çatlak ilerlemesi tane içi ve taneler arası olurken ancak bölge dışındaki kompozisyona ait numunelerde ise çatlak sapması, çatlak köprüsü ve tane çıkması mekanizmalarının çalıştığı, bunun da kırılma tokluğunu arttırdığı tespit edilmiştir.

Yapılmış olan bütün bu çalışmalar göz önünde bulundurularak bir çalışma düzeni hazırlanmıştır. Bu çalışmanın diğerlerinden farkı, azotça zengin bir kompozisyon seçilerek, gaz basınçlı sinterleme gibi ucuz ve kolay bir sinterleme tekniği kullanılarak, çubuksu mikroyapı elde edilmesi amaçlanmış ve bu mikroyapıyı etkileyen parametreler incelenmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, maksimum azot içeriğine sahip bir α -SiAlON kompozisyonu elde etmek için, m değeri 1.25 ve n değeri de 1.3 alınmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Seçilen kompozisyonun, α -SiAlON bölgesi içinde gösterimi

3.1. Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada iki ayrı silisyum nitrür tozu kullanılmıştır. Bu tozların ve diğer tozların ticari isimleri, yüzey oksitleri, içerdikleri safsızlıklar ve içerdikleri faz oranları Çizelge 3.1’de verilmiştir. Hesaplamalar yapılırken oksit dışı tozların yüzeyinde bulunan oksit tabakalar göz önünde bulundurulmuştur. Sinterlemeye yardımcı olan nadir toprak elementleri de kül fırnında 800°C’de 4 saat kalsinasyona tabi tutularak ihtiva ettikleri nemden arındırılmışlardır.

Çizelge 3.1. Kullanılan tozlar ve özellikleri

MALZEME	TİCARİ İSİM ve KAYNAK	İÇERDİKLERİ SAFSIZLIKLAR ve YÜZEY OKSİTLERİ	İÇERDİKLERİ FAZLAR
Si_3N_4	UBE(E10)	Ağırlıkça %1.4 O	%95 α - Si_3N_4 %5 β - Si_3N_4
Si_3N_4		Ağırlıkça %1.4 O	%49 β - Si_3N_4 %51 α - Si_3N_4
Al_2O_3	Alcoa (A17)	Ağırlıkça %0.08 Na_2O Ağırlıkça %0.03 SiO_2 Ağırlıkça %0.03 CaO	%100 Al_2O_3
AlN	H.C.Starck-Berlin (Grade C)	Ağırlıkça %1.6 O	%100 AlN
Ln_2O_3 (Ln=Nd,Yb,Ce,Y)	Aldrich Chemical Co.	%99.9 saflıkta	%100 Ln_2O_3

3.2.Toz Karışımlarının Öğütülmesi

Karışımlar yaş öğütme tekniğiyle, izopropil alkol ortamında, Si_3N_4 değirmende ve Si_3N_4 bilyalarla yapılmıştır. Öğütme için Fritsch firmasına ait Pulverisette 5 model eksenel değirmen kullanılmıştır. 30'ar gr hazırlanan toz karışımlarına hacimce 1/1.5 toz/alkol oranında izopropilalkol ilave edilmiş ve ağırlıkça 1/1.5 toz/bilya oranında bilya kullanılmıştır. Öğütme işlemi 1.5 saat sürmüştür.

Hazırlanan çamur, aglomerasyona engel olarak alkolden arındırmak amacıyla, sıcaklık ve dönme hızı kontrol edilerek, Heidolph firmasına ait WB2000 model rotary evaporatörde kurutulmuşlardır. Dönme hızı 30 dev/dk ve su sıcaklığı 55 °C tutulmuştur.

Kurutulan tozlar 250 µm'lık elekten geçirilerek şekillendirmeye hazır hale getirilmiştir.

3.3. Toz Karışımlarının Şekillendirilmesi

Hazırlanan tozlar önce tek yönlü preste kompakt hale getirilmiş daha sonra da homojen bir basınç dağılımı sağlamak için soğuk izostatik preslenmiştir.

3.3.1. Tek yönlü presleme

Tozlar, ~17 mm çapındaki silindirik çelik kalıplarda 25 MPa basınç uygulanarak şekillendirilmişlerdir. Preslemenin ilk kademesinde granüller birbiri üzerinde kayar ve yeniden düzenlenir, ikinci kademede granüller deforme olur ve bunun sonucu büyük granüller arasındaki porların hacmi azalır, son kademede ise partiküller yeniden düzenlenir. Bu süreçte düşük presleme basıncının uygulanmasının nedeni; farklı basınç bölgelerinin, dolayısıyla da bu heterojen yoğunlaşma bölgelerinin neden olduğu laminasyon ve çatlamaların önlenmesidir.

3.3.2. Soğuk izostatik presleme (CIP)

Peletlerin, tek yönlü presle şekillendirilmesinden sonra, yaş yoğunluğu arttırmak ve homojen bir basınç dağılımı sağlamak için yapılan bu işlemde 300 MPa basınç uygulanmıştır. Stansted Fluid Power firmasına ait FPG2568/2569 kodlu cihaz kullanılmıştır. Buradaki sıvının basınç iletim sistemi, Pascal kanununa göre çalışmaktadır ve buna göre sıvı, uygulanan basıncı numuneye aynen ve homojen olarak iletmektedir.

3.4. Sinterleme

3.4.1. Basınçsız sinterleme

Basınçsız sinterleme için Thermal Technology firmasına ait 1000-4560-FP200 kodlu atmosfer kontrollü yüksek sıcaklık fırını kullanılmıştır. Peletlerin birbirinden ve ısıtıcı elemanın neden olabileceği karbon bileşiklerinden etkilenmemesi için BN tozuyla kaplanmıştır. Daha sonra grafit bir potaya yerleştirilmişlerdir. Sinterleme atmosferi olarak azot gazı kullanılmıştır. Sinterleme işlemi, 1800°C'de 2 saat yapılmıştır. 600°C'ye 15 °C/dk ile, maksimum sıcaklığa ise 30 °C/dk ile çıkılmıştır.

3.4.2. Gaz basınçlı sinterleme

Bu sinterleme işlemi için KCE marka FPW 100/150-2200-25 tipi gaz basınçlı sinterleme fırını kullanıldı. Yine BN tozu ile kaplanan peletler, BN bota içersinde fırın haznesine yerleştirilmişlerdir. Sinterleme işlemi kısaca 1800°C'de, 22 MPa gaz basıncında (N₂) 1 saat yapılmıştır. Sinterleme süreci şöyle gelişmiştir:

- 1750°C'e kadar maksimum 5 bar gaz basıncı uygulanmıştır.
- 1750°C'de 15 dk 22 bar gaz basıncında porların kapanması için beklenmiştir.
- 1770°C'de gaz basıncının 5 bar'dan 22 bar'a çıkması için 30 dk beklenmiştir.
- 1800°C'de 1 saat 22 bar gaz basıncı uygulanarak sinterleme gerçekleşmiştir.

Soğutma yine maksimum hızda yapılmıştır.

3.5. Yoğunluk Ölçümü

Malzemenin mukavemetini, sertliğini ve termal iletkenliğini porozite miktarı belirlediğinden, yığinsal yoğunluk ölçümü yapılmıştır. Bu ölçüm için uygun düzenek hazırlanmış ve ölçüm Arşimet prensibine göre yapılmıştır. Bunun için peletlerin kuru ağırlıkları, sıvı içinde asılı haldeki ağırlığı ve numunenin sıvı sızdırılmış haldeki ağırlığı ölçülmüş ve aşağıdaki denkleme göre hesaplama yapılmıştır.

$$\text{Yığinsal Yoğunluk} = \frac{\text{Numune Kütlesi}}{\text{Yığinsal Hacim}} = \frac{W_1}{W_3 - W_2} \times \rho_{su}$$

Burada, W_1 = Kuru numune ağırlığı

W_2 = Sıvı içinde asılı haldeki ağırlık

W_3 = sıvı sızdırılmış haldeki ağırlıktır

Numunenin bünyesindeki porlar hava ile dolu olduğu için bu yöntemi uygularken numune sıvı içine atıldığında, sıvı porların içine giremez. Bu yüzden numuneye ya kaynatma yada vakuma alınmalıdır. Bu çalışmada da 4 saat kaynatma işlemi uygulanmış soğutulduktan sonra da 24 saat su içinde bekletilmişlerdir. Suda askıda ağırlık ölçümü (W_2) Arşimet terazisi sistemiyle yapılmıştır.

3.6. X-Işınları Difraktometresiyle Faz Analizi

Rigaku Rint 2000 marka X-ışınları difraktometresi yardımıyla yapılan faz analizinde $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ışınması kullanılmıştır. Bragg kanununa göre işleyen bu sistemde, açılı sapmalarına ve dolayısıyla hatalı sonuçlara engel olmak için numune yüzeyinin düzgün olmasına dikkat edilmiştir, bunun için numuneler elde kaba

parlatmaya tabi tutulmuşlardır. 2 θ açıları 20-60 arasında tutulmuş ve elde edilen paternler JCPDS indeksindekilerle karşılaştırılarak faz analizi yapılmıştır.

3.7. Numunelerin Parlatılması

Numuneler, taramalı elektron mikroskobu analizi için parlatılmışlardır. Parlatma işleminin kolay yapılabilmesi için numuneler bakalite alınmışlardır. Kaba parlatmalar elde yapıldıktan sonra sırasıyla metale ve polimere gömülü elmas parçacıklarla parlatılmış daha sonra da elmas pasta kullanılarak parlak ve düzgün bir yüzey elde edilmiştir. Parlatma işlemi sırasıyla 74, 40 ve 30 μm 'lik metal disk, 10 μm 'lik polimer disk ve 6 ve 1 μm 'lik elmas pastalarla yapılmıştır.

3.8. Taramalı Elektron Mikroskobuyla Mikroyapı Analizi

Parlatma işlemine tabi tutulan numuneler altın kaplama işlemine tabi tutulmuştur. Bunu yapmadaki amaç, iletken olmaya seramik malzemenin yüzey iletkenliğini sağlamak ve böylece elektronların yüzeye şarj olmasını engellemektir.

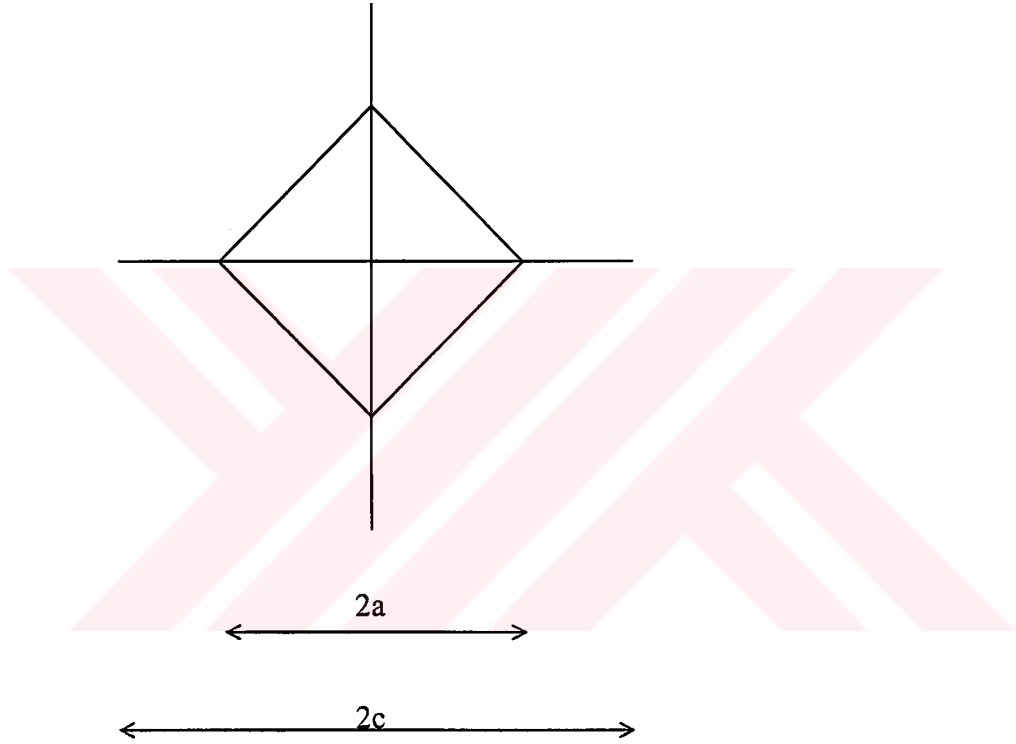
Camscan S4 serisi taramalı elektron mikroskobuyla, mikroyapı analizi dışında mikroskoba bağlı olarak çalışan Oxford Instrument firmasına ait 5108 model enerji saçılımlı x-ışınları (EDX) cihazıyla da elementel analizler yapılmıştır. Mikroyapı görüntüleri için ikincil elektronlarla (SEI) ve geri yansıyan elektronlarla (BEI) olmak üzere iki ayrı görüntüleme yöntemi uygulanmıştır.

3.9. Sertlik Ölçümü

Düzgün yüzeye sahip numunelerin sertlik ölçümler, piramit şeklinde elmas uç kullanarak yapılmıştır. Oda sıcaklığında, 10 kg yük altında 10 sn yük uygulanarak yapılan ölçümlerle HV10 değeri hesaplanmıştır. Bu hesaplama, aşağıdaki formüle göre yapılmıştır.

$$H_v(\text{Gpa}) = \frac{0.47 \times P}{a^2}$$

Burada P değeri uygulanan yük, a değeri de indentin köşegeninin yarısına karşılık gelen değerdir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Vickers indentinin Şematik gösterimi

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yüksek sertliğe ve aşınma direncine sahip α -SiAlON seramiklerinin en büyük dezavantajı olan düşük kırılma tokluğunu arttırmak, dolayısıyla çubuksu mikroyapıya sahip α -SiAlON eldesi, için 20 yılı aşkın bir süredir çalışmalar yapılmaktadır. Ama Bölüm 2’de anlatılan çalışmalarda çubuksu mikroyapı ya oksijen ve alüminaca zengin bir kompozisyon dizaynıyla yada β -Si₃N₄ başlangıç tozu kullanarak sıcak presleme yoluyla yapılmıştır. Ancak yüksek oranda alümina ve oksijen içeren kompozisyon, çubuksu tanelerin gelişimine neden olan sıvı faz miktarının çok olmasına neden olacağından, sinterleme sonrası tane sınırlarında kalacak olan bu camsı faz malzemenin yüksek sıcaklık mekaniksel özelliklerini kötü etkileyecektir. Diğer taraftan da sıcak presleme oldukça pahalı ve zor bir sinterleme tekniğidir.

Bu nedenle bu çalışmada azotça zengin α -SiAlON kompozisyonu seçilmiş, Nd-Yb ve Ce-Y gibi çok katyonlu sistemler kullanılarak ve basınçsız sinterleme ve gaz basınçlı sinterleme gibi sinterleme teknikleriyle malzemeler yoğunlaştırılmıştır. Böylece tane sınır fazı azaltılmış yüksek aspekt oranına sahip α -SiAlON eldesi amaçlanmış, bunun için farklı Si₃N₄ başlangıç tozlarının ve sinterleme şartlarının etkisi incelenmiştir.

Bölüm 2’de belirtildiği ve Şekil 2.1’de gösterildiği gibi, α -SiAlON bölgesi içinde $m=1.25$, $n=1.3$ noktasına karşılık gelen kompozisyon seçilmiştir. Buna göre kompozisyon:

$$M_{m/z} Si_{12m-n} Al_{m+n} O_n N_{16-n}$$

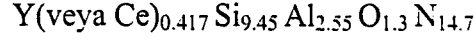
Buradan %50 Nd₂O₃ %50 Yb₂O₃ kompozisyonu için:

$$Nd_{0.208} Yb_{0.208} Si_{9.45} Al_{2.55} O_{1.3} N_{14.7}$$

%50 CeO₂ %50 Y₂O₃ kompozisyonu için ise :

$$Ce_{0.208} Y_{0.208} Si_{9.45} Al_{2.55} O_{1.3} N_{14.7}$$

%100 Y₂O₃ veya % 100 CeO₂ kullanılması durumunda ise:



Bu kompozisyonların hazırlanması için kullanılan hammaddelerin, yüzey oksitleri de göz önünde bulundurularak hesaplanan ağırlıkça yüzde bileşimleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1.Hazırlanan yığın bileşimleri

		KOMPOZİSYON				
HAMMADDELER MİKTARI (%)		Nd _{0.208} Yb _{0.208} Si _{9.45} Al _{2.55} O _{1.3} N _{14.7}	Ce _{0.208} Y _{0.208} Si _{9.45} Al _{2.55} O _{1.3} N _{14.7}	Y(veya Ce) _{0.417} Si _{9.45} Al _{2.55} O _{1.3} N _{14.7}		
Si ₃ N ₄	α		70.86	72.8	74.29	71.34
	%51α- %49β	70.86				
AlN		15.99	15.99	16.43	16.77	16.10
Al ₂ O ₃		1.01	1.01	1.04	1.06	1.02
Ln ₂ O ₃		5.59 Nd ₂ O ₃ 6.54 Yb ₂ O ₃	5.59 Nd ₂ O ₃ 6.54 Yb ₂ O ₃	5.87 CeO ₂ 3.85 Y ₂ O ₃	7.88 Y ₂ O ₃	11.53 CeO ₂

30’ar gr hazırlanan toz karışımları alkol ortamında 1.5 saat öğütüldükten sonra, rotary evaporatörde alkolden uzaklaştırılmış ve 250 µm altına elendikten sonra 25 MPa tek yönlü ve 300 MPa izostatik preslemeye tabi tutulmuştur.

4.1. Sinterlenmiş Malzemelerin Yoğunluk ve Faz analizleri

Çalışmada basınçsız ve gaz basınçlı olmak üzere iki farklı yoğunlaştırma uygulanmıştır. Basınçsız sinterlemeyi yapmaktaki amaç gaz basınçlı sinterlemeyle elde edilen yoğunluklarla karşılaştırma yapmak ve kontrolü içindir. Buna göre elde edilen yoğunluk değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Buradan da açıkça görüldüğü gibi arzu edilen yoğunluk değerlerine ulaşamamıştır.

Çizelge 4.2. Basınçsız sinterleme sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

	Yığınsal Yoğunluk	% Teorik Yoğunluk
%51 α - %49 β	3.12	91
α	3.05	89

Gaz basınçlı sinterleme de, sinterleme şartlarının etkisi incelemek amacıyla iki ayrı süreçle yapılmıştır

- a) **Tek basamaklı sinterleme:** Bu süreçte 1750°C’ye kadar 1.5 bar gaz basıncı uygulanmış, bu sıcaklıkta ise 5 bar’a çıkartılmıştır. Yine aynı sıcaklıkta porların kapanması için 30 dak beklenmiştir. Daha sonra sıcaklık 1800°C’ye çıkarken gaz basıncı da 5 bar’dan 22 bar’a çıkartılmıştır. Numuneler bu sıcaklıkta ve gaz basıncında 2 saat sinterlenmişlerdir. Bu şekilde elde edilen yoğunluk değerleri de Çizelge 4.3’te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Tek ve iki basamaklı gaz basınçlı sinterleme sonucu elde edilen yoğunluk değerleri

Başlangıç Si_3N_4 tozu	Yığınsal Yoğunluk	% Teorik Yoğunluk
	Tek basamaklı sinterleme	
%51 α - %49 β	3.45	100
α	3.41	100
İki basamaklı sinterleme		
α	3.42	100

b) İki basamaklı sinterleme: Bu çalışma da, sistemin ötektik sıcaklığı üstündeki bir sıcaklıkta çekirdeklenme için beklenmesi durumunda mikroyapıda meydana gelebilecek değişiklikleri gözlemek amacıyla yapılmıştır. Bu nedenle tek basamaklı sinterlemeden farklı olarak 1600°C’de 1 saat bekleme yapılmıştır. Diğer basamaklar ve maksimum sıcaklık ve basınç tek basamaklı sinterlemeyle aynıdır. Ancak bu çalışmada sinterleme ilavesi olarak Nd_2O_3 - Yb_2O_3 yerine CeO_2 - Y_2O_3 kullanılmıştır. Sonuç olarak elde edilen yoğunluk değeri de Çizelge 4.3’te verilmiştir.

Elde edilen sonuçlar gaz basınçlı sinterlemeyle tam yoğun malzemeler elde edilebildiğini göstermiştir.

X-ışınları difraktometresiyle yapılan faz analizleri, hem basınçsız hem de gaz basınçlı sinterlenen bütün numunelerde α -SiAlON’un elde edilen tek faz olduğunu göstermiştir. Sadece ilave oksit olarak CeO_2 - Y_2O_3 içeren numunede 21R politipine rastlanmıştır. X-ışınları paternleri incelemesinde α -SiAlON için karakteristik olan (102) ve (201), β -SiAlON için ise (101) ve (210) düzlemlerinden gelen piklerin şiddet oranlarından aşağıdaki formüle göre hesaplama yapılabilir:

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

Burada I_{α} α -SiAlON fazının I_{β} ise β -SiAlON fazlarının şiddet değerlerini göstermektedir. W_{β} , β -SiAlON'un ağırlık oranı göstermektedir. K ise aşağıdaki iki eşitlikten elde edilen birleştirilmiş orantı sabitidir:

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

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

β (101) - α (102) yansımaları için bu sabit 0.518 iken β (210) - α (201) için 0.544'tür[59]. Başlangıç Si_3N_4 tozlarının α ve β oranları da ham tozlara yapılan x-ışınları analizi sonucu, bu eşitlikle bulunmuştur.

4.2. Sinterlenmiş Numunelerin Mikroyapı Analizleri

Basıncsız sinterlemeyle sinterlenen numuneler, arzu edilen yoğunluk değerlerine ulaşamadığı için sadece gaz basınçlı sinterlemeyle yoğunlaştırılan numunelere mikroyapı analizi yapılmıştır. İncelemeler parlatılmış yüzeyden yapılmıştır.

Bu mikroyapı analizleri de taramalı elektron mikroskopunda geri yansıyan elektron görüntüleme (BEI) yöntemiyle yapılmıştır. Atom numarasına göre kontrast veren bu tekniğe göre yüksek oranda metal katyonu içeren dolayısıyla daha yüksek atom ağırlığına sahip sıvı faz beyaz görünürken ortalama atom ağırlığı daha düşük olan α -SiAlON taneleri gri renkli, politipler ise siyah renkte görünmektedir.

4.2.1. Başlangıç tozunun mikroyapıya etkisi

İncelemede kolaylık olması açısından numune kodlamaları başlangıç Si_3N_4 tozlarına göre şu şekilde yapılmıştır:

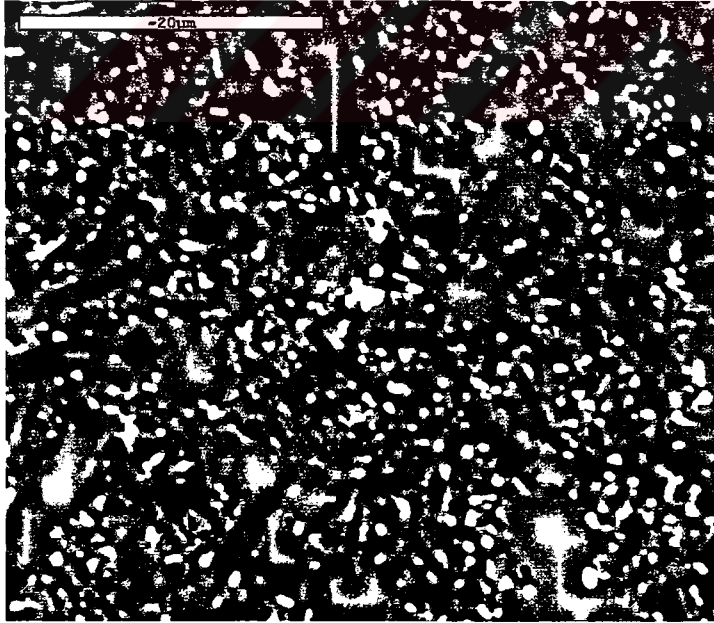
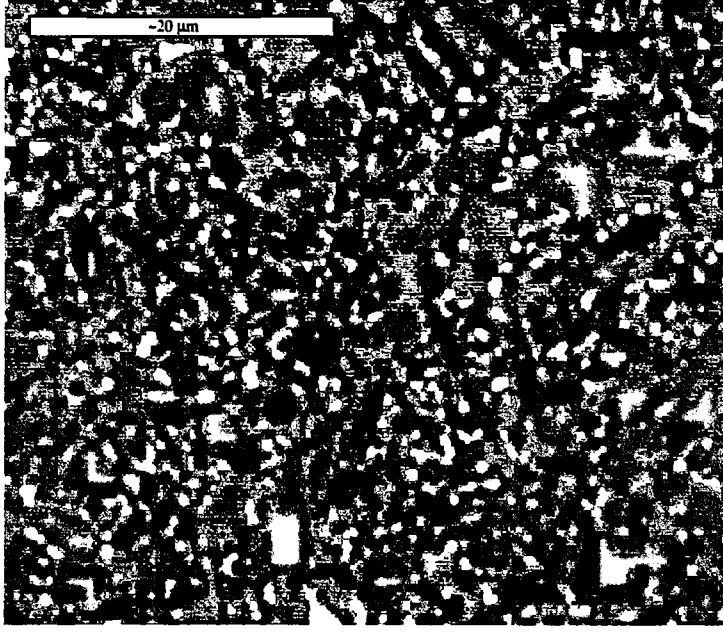
%51 α -%49 β başlangıç Si_3N_4 tozu içeren numune : I

UBE E10 başlangıç Si_3N_4 tozu içeren numune : II

I nolu numuneden elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.1’de verilmiştir. Sinterleme ilavesi olarak katyonların yapıya girdiği α -SiAlON taneleri gri renklidir ve yüksek aspekt oranına sahip oldukları görülmektedir. Bu mikroyapı, başlangıç Si_3N_4 tozunda mevcut olan β - Si_3N_4 ’ün çekirdekleyici görevi görmesine bağlanabilir.

Bu mikroyapı görüntülerinde, α -SiAlON taneleri arasında kontrast farkının mevcut olduğu görülmektedir. İkincil elektron görüntülerinde görülen kontrast farkının ortalama atom numarasına bağlı olduğu yukarda da belirtilmişti. Aynı numuneye daha önceden yapılmış olan XRD analizi, yapıda sadece α -SiAlON fazının mevcut olduğunu gösterdiğinden bu kontrast gösteren tanelerin hepsinin α -SiAlON tanesi olduğu bilinmektedir.

Bu kontrast farkı için iki yaklaşımda bulunulabilir. Birincisi, ilave edilen sinterleme katkılarının oluşturdukları farklı fazlara bağlanabilir. Eşit oranda Nd_2O_3 - Yb_2O_3 ilave edilmiş olduğundan, iki ayrı sıvı faz oluşumu gerçekleşmiştir. Yb, YbAG oluştururken; Nd, melilit ($\text{Nd}_2\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{4-x}$ ($x \leq 1$)) fazını oluşturmaktadır. Bu sinterleme ilaveleriyle katı hal reaksiyonları 1100°C’de başlar ancak YbAG 1350°C’de ergimeye başlarken, melilit fazında bu sıcaklık 1800°C’dir. Bu nedenle Yb α -SiAlON yapısına Nd’a göre çok daha düşük sıcaklıklarda girmektedir. Dolayısıyla koyu renkli tanelerin ilk aşamada oluşan ve Yb içeriği daha fazla olan α -SiAlON taneleri olduğu düşünülmüştür. Bu yaklaşımın ispatlanması için α -SiAlON tanelerine EDX ile elementel analiz yapılmıştır. Öne sürülen bu yaklaşım, elde edilen kantitatif analiz sonuçlarıyla desteklenmiştir.

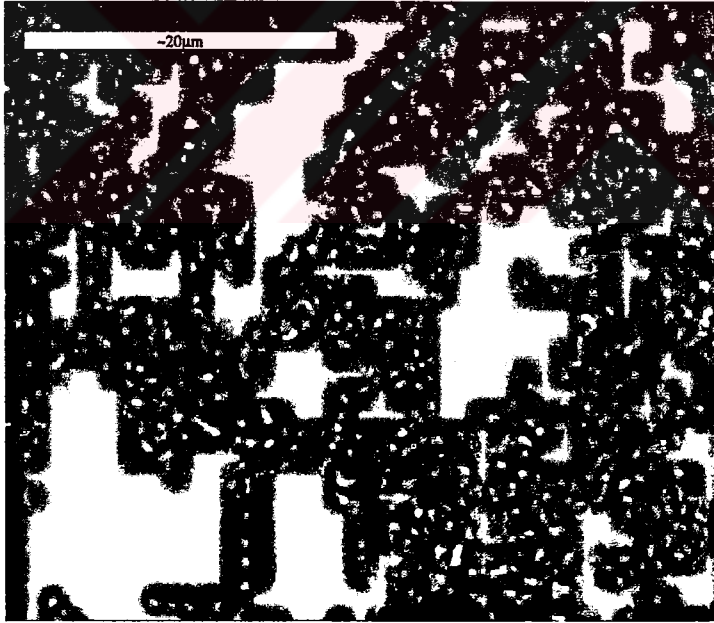
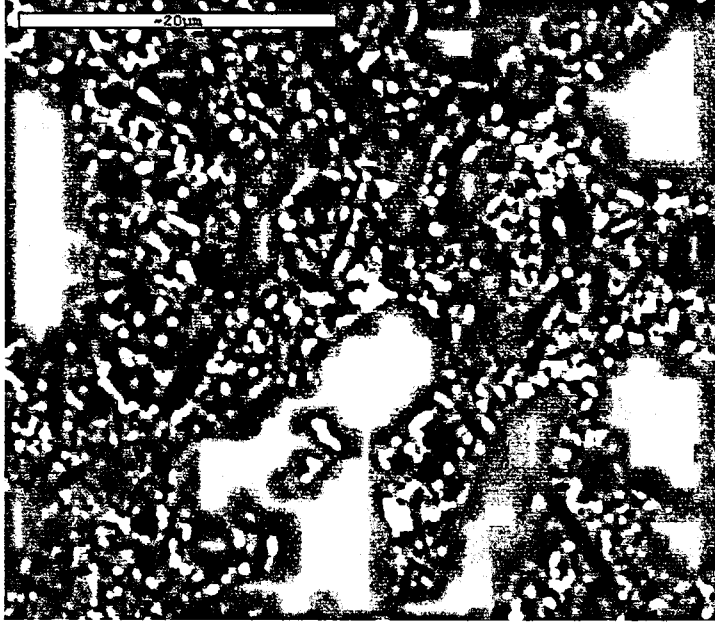


Şekil 4.1. I nolu numuneye ait geri yansıyan elektron görüntüler

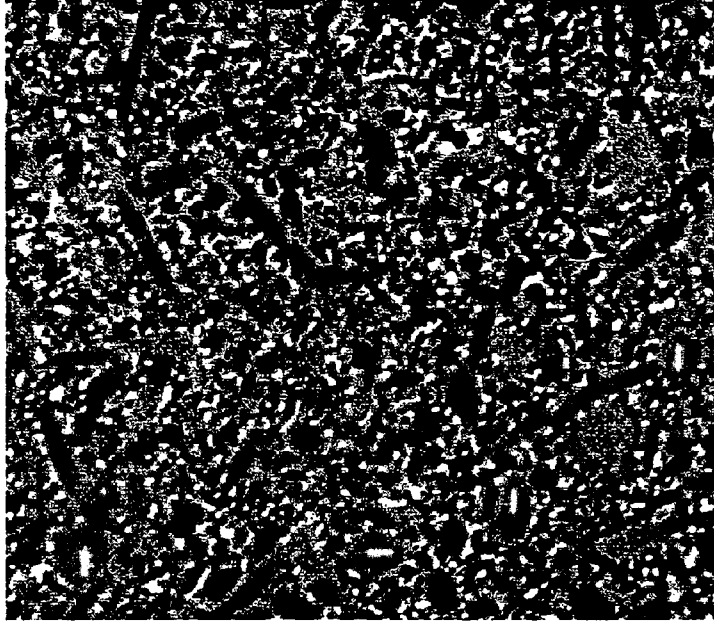
İkinci yaklaşım da yine aynı EDX sonuçlarıyla desteklenmektedir. Buna göre de, birinci yaklaşımda olduğu gibi α -SiAlON taneleri farklı oranlarda Yb ve Nd katyon içeriğine sahiptirler. Ancak bunun nedeni kontrolsüz soğutma sonucu oluşabilecek farklı kompozisyona sahip α -SiAlON tanelerine de bağlanabilir. Hızlı soğutma sonucu Yb yapıda kararlı kalırken, Nd büyük iyon çapına sahip olmasından dolayı hızlı soğutma neticesinde yapıyı terkedebilmektedir. Kontrollü bir soğutma yapılarak bu sonucun engellenebileceği düşünülmektedir. Yapılan kantitatif analiz sonuçları, kontrast gösteren tanelerde Yb içeriklerinde çok fazla değişiklik olmamasına rağmen, Nd miktarının bu açık ve koyu renkli tanelerde değişik olduğunu göstermiştir. Açık renk tanelerde Nd içeriği daha fazladır. Bu da yukarıda açıklanan iki yaklaşımı da doğrulamaktadır.

α -Si₃N₄ başlangıç tozu içeren II nolu numuneye kıyasla tane morfolojisindeki farklılık, Şekil 4.2’de verilen mikroyapı görüntülerinde açıkça görülmektedir. Bu mikroyapıda taneler çok daha büyüktür ve eş eksenlidir ancak yine de iğnemsî yapıya sahip α -SiAlON taneleri de gözlenmektedir.

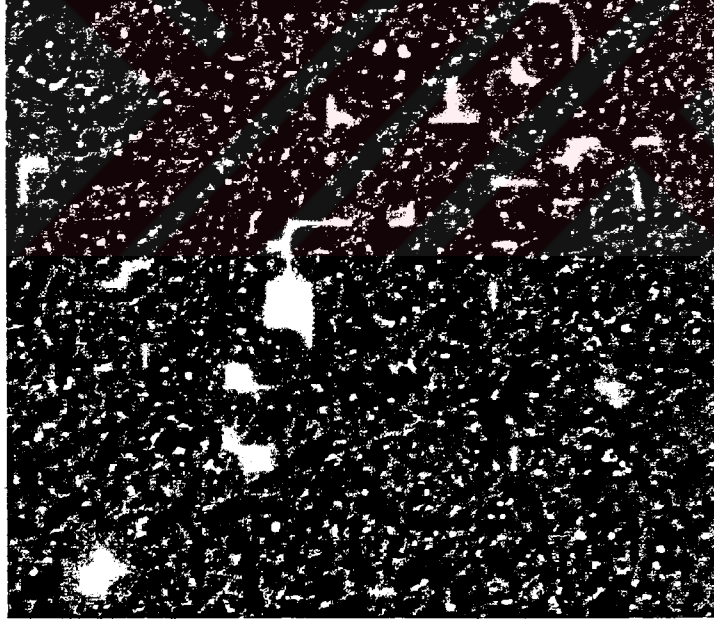
Başlangıç Si₃N₄ tozunun mikroyapıya etkisinin incelendiği bu çalışmalarda β -Si₃N₄ tanelerinin çubuksu α -SiAlON eldesine yardımcı olduğu tespit edilmiştir. Ancak β -Si₃N₄ tozunun çok pahalı olmasından dolayı bu tozun sadece çekirdekleştirici olarak yani daha az miktarda kullanılması düşünülmüştür. Bu nedenle %50 α -Si₃N₄ (UBE E10) + %50 β -Si₃N₄ (%49 β -Si₃N₄ - %51 α -Si₃N₄ içeren) ve %75 α -Si₃N₄ + %25 β -Si₃N₄ içeren toz karışımları yine eşdeğer ağırlıkta Nd₂O₃-Yb₂O₃ ilavesiyle aynı proses koşullarında hazırlanmış ve tek basamaklı sinterleme yapılmıştır. Buna göre elde edilen yoğunluklar Çizelge 4.3’te verilmiştir. Bu numunelere ait SEM analiz sonuçları da Şekil 4.3’te görülmektedir. Bu numunelerin de önemli oranda çubuksu mikroyapıya sahip oldukları görülmektedir.



Şekil 4.2. II nolu numuneye ait geri yansıyan elektron görüntüleri

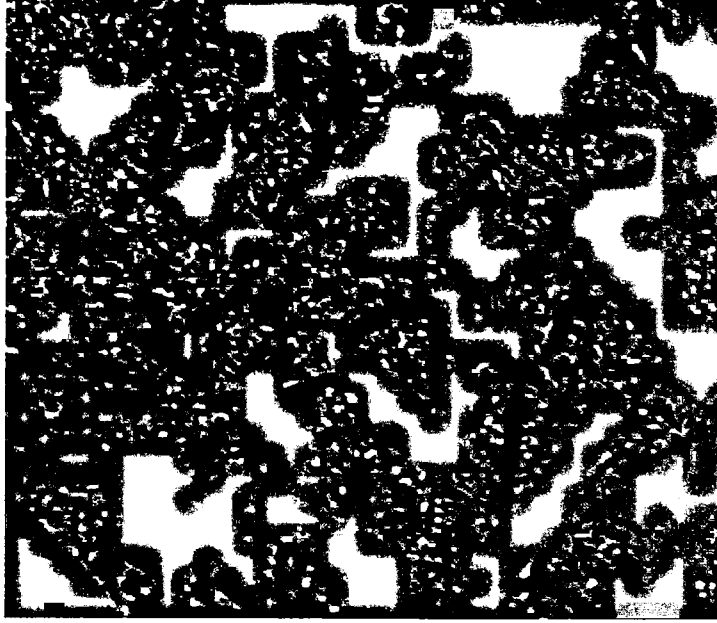


(a)



(b)

Şekil 4.3. Farklı Si_3N_4 başlangıç tozu karışımı, (a) %75 α - %25 β (b) %50 α - %50 β içeren numunelere ait mikroyapı görüntüleri (α :UBE-E10 β :%51 α -%49 β Si_3N_4 içeren toz)



(a)



(b)

Şekil 4.4. Ce-Y sisteminin (a) tek basamaklı (b) iki basamaklı sinterleme sonucu mikroyapısı

Çizelge 4.4. Farklı oranlarda Si_3N_4 başlangıç tozu içeren numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları

NUMUNE	YOĞUNLUK	XRD SONUÇLARI
%75 α - %25 β	3.39	%100 α
%50 α - %50 β	3.41	%100 α

4.2.2. Sinterleme koşullarının mikroyapıya etkisi

Sinterleme koşullarındaki değişikliğe bağlı olarak mikroyapıda meydana gelen değişikliği gözlemek için α - Si_3N_4 başlangıç tozu kullanılarak Nd-Yb ve Ce-Y katkılı numuneler hazırlanmıştır. Aynı proses koşullarında hazırlanan numunelere tek basamaklı ve iki basamaklı olmak üzere iki ayrı sinterleme tekniği uygulanmıştır.

İki basamaklı sinterlemede tek basamaklıdan farklı olarak her iki sistemdeki ötektik sıcaklığının üstü olan 1600°C'de 30 dakika beklenmiştir. Tek basamaklı ve iki basamaklı sinterlenmiş olan Ce-Y çok katyonlu sistemine ait mikroyapı görüntüleri iki basamaklı sinterleme sonucunda α -SiAlON tanelerinin tek basamaklı sinterlemeye oranla daha yüksek aspekt oranına sahip olduğunu göstermektedir(Şekil 4.4). Tek basamaklı sinterleme sonucu elde edilen mikroyapı daha büyük ve genelde eş eksenli tanelerden oluşurken, çekirdekleşmeye fırsat verilmesi sayesinde, iki basamaklı sinterlemeyle çubuksu mikroyapı elde edilebilmiştir.

4.2.3. Sinterleme ilavelerinin mikroyapıya etkisi

Kullanılan sinterleme ilavesindeki değişikliğe göre mikroyapıda meydana gelen değişikliği tespit etmek için yapılan çalışmada %100 CeO_2 , %100 Y_2O_3 ve %50 CeO_2 -%50 Y_2O_3 ilavelerinin karşılaştırması yapılmıştır. Bunlara ait mikroyapı görüntüleri Şekil 4.5'te görülmektedir.

Yapılan x-ışınları difraksiyonu analizi sonucu iyon yarıçaplarına bağlı olarak %100Y₂O₃ içeren numunun an fazla α -SiAlON oluşumuna neden olduğu belirlenmiştir. Ce içeren numunede ayrıca JEM fazına da rastlanmıştır. Bu faz CeSi₅Al₂ON₉ formülüyle gösterilmektedir ve 1350°C'nin üzerinde görülmektedir[60]. Yapılan mikroyapı analizi de analiz de büyük iyon yarıçapına sahip CeO₂ içeren numunenin çubuksu bir mikroyapıya sahip olduğunu doğrulamaktadır. %100Y₂O₃ içeren numune ile arzu edilen yoğunluk elde edilemediğinden, bu numuneye mikroyapı analizi yapılmamıştır. Bu numuneye ait geri yansıyan elektron görüntüleri de JEM fazı doğrulamaktadır. Burada JEM fazı beyaz renkte büyük kristaller görünümündedir ve mikroyapı içinde ilginç bir dağılıma sahiptir.

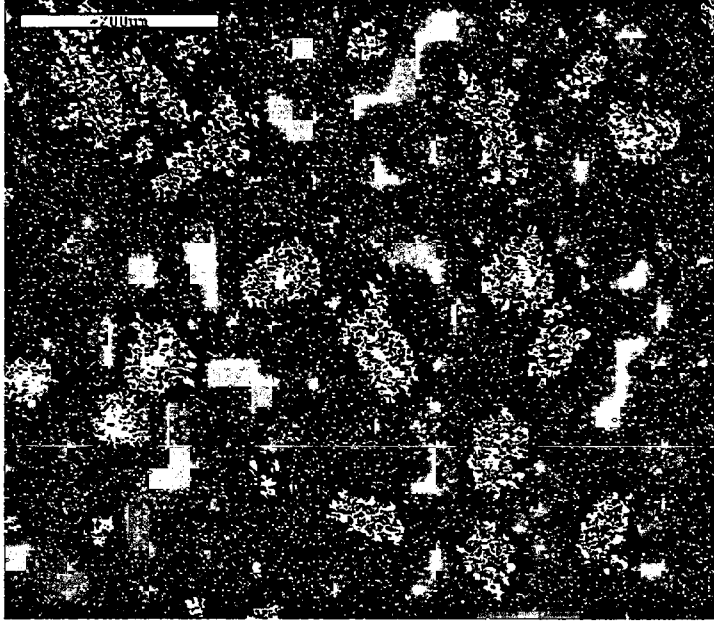
4.3. Sertlik

%49 β -%51 α içeren Si₃N₄ ve UBE(10) başlangıç tozu içeren I, II nolu ve 2 basamaklı sinterlenmiş UBE(10) başlangıç tozu içeren numunelere 10 kg yük uygulanmasıyla ölçülen oda sıcaklığı sertlik değerleri Çizelge 4.5'te verilmiştir.

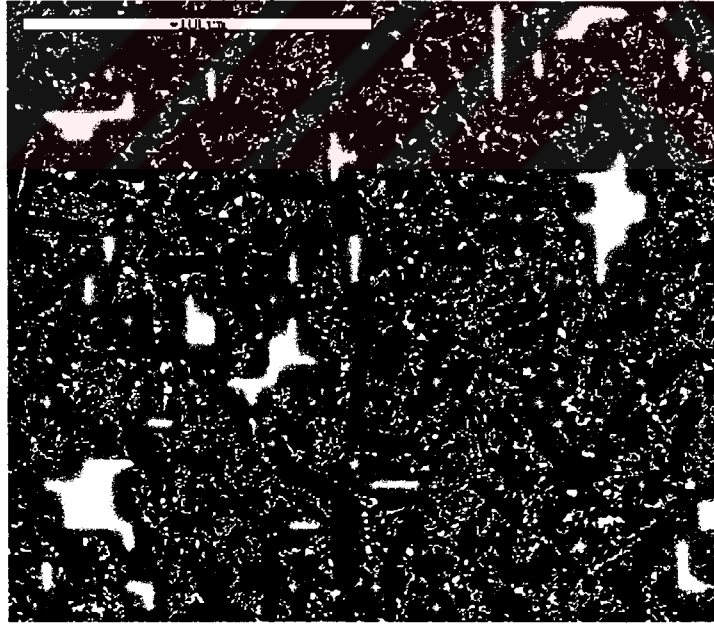
Çizelge 4.5. Oda sıcaklığı sertlik değerleri

NUMUNE	HV10(GPa)
%49 β -%51 α içeren başlangıç tozu	18.83
α -Si ₃ N ₄ başlangıç tozu	17.83
2 basamaklı sinterlenmiş α -Si ₃ N ₄ başlangıç tozu	18.20

Sertlik değerindeki farklılığın numunelerde mevcut olan camsı faz miktarına bağlı olduğu düşünülmektedir. SEM çalışmalarında da gözlemlendiği gibi %49 β -%51 α başlangıç tozu içeren (I nolu) numune daha az camsı faz içerdiğinden daha yüksek sertliğe sahiptir.



(a)



(b)

Şekil 4.5. (a) %100 CeO₂ (b) %50CeO₂-%50Y₂O₃ içeren numunelere ait mikroyapı görüntüleri

5. ÖZET ve ÖNERİLER

Yapılan çalışmalar sonucunda çubuksu mikroyapıya dolayısıyla yüksek tokluğa ve sertliğe α -SiAlON üretilbileceği ispatlanmıştır. Daha önce yapılmış olan ve çok miktarda sıvı faz oluşturarak çubuksu mikroyapının oluşumuna imkan veren alümina ve oksijence zengin kompozisyonun dışında, azotça zengin bir kompozisyon seçilmiş, böylece yüksek sıcaklık uygulamaları için daha verimli bir malzeme elde edilmiştir. Yine daha önceki çalışmaların aksine ucuz ve kolay bir sinterleme tekniği olan gaz basınçlı sinterleme uygulanarak tam yoğun malzemeler elde edilebilmiştir.

α -SiAlON tanelerinde çubuksu mikroyapının gelişimine neden olan 3 ayrı faktör incelenmiştir. Birincisi başlangıç kompozisyonunun etkisidir ve yapılan çalışmalar başlangıç Si_3N_4 tozunda mevcut olan β - Si_3N_4 tanelerinin çekirdek görevi görerek yüksek aspekt oranına sahip tanelerin oluşmasını kolaylaştırdığı göstermiştir. Çekirdek görevi gören β - Si_3N_4 , α -SiAlON tanelerinin üzerinde oluşmasına sağlayarak çubuksu mikroyapı elde edilmektedir. Ancak β - Si_3N_4 tozunun pahalı olması nedeniyle optimum oranda kullanılması yoluna gidilebilir.

Mikroyapı gelişimini etkileyen ikinci faktör sinterleme rejiminin etkisidir. İki basamaklı sinterleme yapılarak; maksimum sinterleme sıcaklığının altında, ötektik sıcaklığının üstünde bir sıcaklıkta çekirdekleşme için imkan sağlayacak bir süre beklenmesi durumunda oluşan tanelerin tek basamaklı sinterleme sonucu elde edilenden çok daha büyük aspekt oranına sahip olduğu görülmüştür. Tek basamaklı sinterlemede çubuksu mikroyapı oluşumunu sağlayacak tane taşınım mekanizmasına fırsat verilmeden sinterleme gerçekleştiğinden, iki basamaklı sinterleme yapılarak çubuksu tane oluşumu sağlanabilmiştir.

Üçüncüsü ise ilave olarak kullanılan metal oksite göre α -SiAlON mikroyapısında meydana gelen değişikliklerdir. İyon yarıçapının artmasıyla çubuksu tane oluşumunun kolaylaştığı bir kez daha görülmüştür. Farklı metal oksit ilaveleriyle oluşan farklı viskoziteye sahip camsı fazlar, mikroyapı gelişimini etkilemektedir.

Böylece tokluk ve sertliği oldukça üstün malzemeler elde edilebilir. Ancak böyle bir malzemenin en büyük dezavantajı, ısı iletkenliğinin dolayısıyla ısı şok

direncinin düşük olmasıdır. Dolayısıyla kesikli kesme, talaş kaldırma, delme gibi sıcaklık değişimine maruz kalan uygulama alanlarında kullanılması uygun olmayacaktır. Bu özelliklere sahip bir malzeme için en uygun kullanım alanı rulman yataklarında kullanımıdır.



KAYNAKLAR

1. Geçkinli, E., *İleri Teknoloji Malzemeleri*, 1992
2. Kingery, W.D., Bowen, H.K. and Uhlmann, D.R., *Introduction to Ceramics*, 1975
3. Reed, R.S., *Principles of Ceramics processing*, 1994
4. Gaucker, L.J., *Processing and Properties of Advanced Structural Ceramics*, *High-Tech Ceramics: Viewpoints and Perspectives*, Ed. By Gernot Kosterz, Published by Academic Press Limited, 1989
5. Lackey, W.J., et al., in 1st Int. Symp., *Ceramic Materials and Components for Engines*, Ed. by Somiya, S., Kanai, E. and Anda, K., p.770, 1983
6. Leslie, W.C., Carroll, K.G., Fischer, R.M., Trans.Amer.Inst.Mining Met. Eng. 4, p.204, 1952
7. Vasiliou, B., Wilde, F.G., Nature 179, p.435, 1957
8. Türkdogan, E. T., Bills, P.M., Tipplett, V. A. J. Apple.Chem. 8, p.296, 1958
9. Hardie, D. And Jack, K.H., Nature 180, p.332, 1957
10. Lange, F.F., J.Am.Ceram.Soc., 62, p.428, 1979
11. Hampshire, S. and Jack, K.H., in *Progress in Nitrogen Ceramics*, Ed. by Riley, F.L., p.226, 1983
12. Ziegler, G., Heinrich, G., Wötting, J.Mat.Sci., 22, p.3041, 1987
13. Butler, E., Philos.Mag., 24, p.829, 1971
14. Popper, P., in *Progress in Nitrogen Ceramics*, Ed. by Riley, F.L., p.187, 1983
15. Kingery, W.D., in *Ceramic Fabrication Processes*, Ed. by Kingery, p.131, 1959
16. Lange, F.F., J.Am.Ceram.Soc., 62, p.617, 1979
17. Wills, R.R., Holmquist, S., Wimmer, J.M. and Cunningham, J.A., J.Mater. Sci., 11, p.1205, 1976
18. Mitomo, M., Izumi, F., Horiuchi, S. and Matsui, T., J.Mater.Sci., 17, p.2359, 1982
19. Mitomo, M., in *Silicon Nitride I*, Ed. by Somiya, B., Mitoöo, M., Yoshimura, M., p.4, 1990

20. Tuersley, I.P., Leng-Ward, G. and Lewis, M.H., in 3rd Int. Symp., *Ceramic Materials and Components for Engines*, Ed. by Tennery, V.J., p.861, 1989
21. Hampshire, S., *Engineering Properties of Nitrides*, p.812
22. Fate, W.A., and Milberg, M.E., *J.Am.Ceram.Soc.*, 61, p.531, 1978
23. Mangels, J.A., *Am.Ceram.Soc.Bull.*, 60, p.613, 1981
24. Tsuge, A., Nishida. And Komatsu, M., *J.Am.Ceram.Soc.*, 58, p.323, 1975
25. Mitomo, M., *J.Mater.Sci.*, 11, p.1107, 1976
26. Gazza, G.E., in *Progress in Nitrogen Ceramics*, Ed. by Riley, F.L., p.273, 1983
27. Hattori, Y., Tajima, Y., Yabuta, K., Matsuo, Y., Kawamura, M. and Watanable, T., in 2nd Int. Symp., *Ceramic Materials and Components for Engines*, Ed. by Bunk, W. and Hausner, H., p.172, 1986
28. Hirotsaki, N., Kuramoto, N. and Inomata, Y., *J.Mater.Sci.*, 25, p.1872, 1990
29. Miyamoto, Y., Tanaka, K., Shimada, M., and Koizumi, M., in 2nd Int. Symp., *Ceramic Materials and Components for Engines*, Ed. by Bunk, W. and Hausner, H., p.271, 1986
30. Ingelström, N. and Ekström, T., in *Conference on Hot Isostatic Pressing*, 1987
31. Jack, K.H. and Wilson, W.I., *Nature*, 238[80], p.28, 1972
32. Oyama, Y., *Jpn.J.Apply.Phys.*, 10[11]p.1637, 1971
33. Banayopadhyay, S., Hoffmann, M.J. and Petzow, G., *J.Am.Ceram.Soc.*, 79[6], p.1537, 1996
34. Mandal, H., PhD. Thesis, University of Newcastle upon Tyne, 1992
35. Trigg, M.B. and Jack, K.H., *J.Mater.Sci.Lett.*, 6, p.407, 1987
36. *Material Science and Technology*, 11, p.531
37. Jönacke, E., *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 53, p.319, 1907
38. Mandal, H., *J.Eur.Ceram.Soc.*, 19, p.2349, 1999
39. Camuşçu, N. and Thompson, D.O., IV. Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, p.423, 1998
40. Dölekçekiç, E., Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, 1999
41. Henderson, C.M.B. and Taylor, D., *Trans.J.Brit.Ceram.Soc.*, 74[2], p.49, 1975
42. Ekström, T. and Nygren, M., *J.Am.Ceram.Soc.*, 75[2], p.259, 1992
43. Chen, I.-W. and Rosenflanz, A., *Nature* 389, p.701, 1997

44. Rosenflanz, A. and Chen, I.-W., J.Eur.Ceram.Soc., 19, p.2337, 1999
45. Hwang, S.-L. and Chen, I.-W., J.Am.Ceram.Soc., 77[7], p.1711, 1994
46. Hwang, S.-L. and Chen, I.-W., J.Am.Ceram.Soc., 77[7], p.1719, 1994
47. Rosenflanz, A. and Chen, I.-W., J.Eur.Ceram.Soc., 19, p.2325, 1999
48. Mandal, H., Thompson, D.P. and Ekström, T., J.Eur.Ceram.Soc., 12, p.421, 1993
49. Mandal, H. and Thompson, D.P., Proceedings of 21st Century Ceramics, Ed. by Thompson, D.P. and Mandal, H., Publ. by the Institute of Materials, London, p.261, 1996
50. Mandal, H., Camuşçu, N. and Thompson D.P., J.Eur.Ceram.Soc., 1996
51. Riley, F.L., J.Am.Ceram.Soc., 83[2], p.245, 2000
52. Zhao, H., Wood, C., Cheng, Y.-B., Mater.Sci.Forum, Vols.325-326, p.213, 2000
53. Zhao, H., Swenswe, S. and Cheng, Y.-B., J.Eur.Ceram.Soc., 18, 1998
54. Cao, G.Z. and Metselaar, R., Chem.Mater., 3[2], p.242, 1991
55. Wood, C., Zhao, H. and Cheng, Y.-B., J.Am.Ceram.Soc., 81, 1998
56. Phase diagrams of Ceramists, Ed. by Levin, E.M., Robbins, R., Mcmurdie, H.F. and Reser, M.K., Am.Ceram.Soc.Inc., p.219, 1964
57. Phase diagrams of Ceramists (supplement), Ed. by Levin, E.M., Robbins, R. and Mcmurdie, M.K., Am.Ceram.Soc.Inc., p.165, 1969
58. H.Mandal, M.J.Hoffmann, Proceedings of The Second International Symposium on Nitrides, p.219, 1998
59. Liddell, K., MSc Thesis, University of Newcastle upon Tyne, UK, 1979
60. Thompson, D.P. and Mandal, H., British Ceramics Proceedings Ed. by Binner, J. and Yeomans, J., 58, p.7