



**FARKLI GRAFEN NANOPLAKA İLAVELERİNİN
SiAlON SERAMİKLERİNİN MEKANİK, ISIL VE
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

Doktora Tezi

Sinem BAŞKUT

Eskişehir 2019

**FARKLI GRAFEN NANOPLAKA İLAVELERİNİN SiAlON
SERAMİKLERİNİN MEKANİK, ISIL VE ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

Sinem BAŞKUT

DOKTORA TEZİ

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN**

**Eskişehir
Eskişehir Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Ağustos 2019**

Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen 1606F570 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Sinem BAŞKUT'un "Farklı Grafen Nanoplaka İlavelerinin SiAlON Seramiklerinin Mekanik, Isıl ve Elektriksel Özelliklerine Etkisi" başlıklı tezi 09/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği" nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvanı Adı Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Servet TURAN	
Üye	: Doç. Dr. Feridun AY	
Üye	: Doç. Dr. Meltem SEZEN	
Üye	: Doç. Dr. Hakan GAŞAN	
Üye	: Dr. Öğr. Üy. Emrah DÖLEKÇEKİÇ	

Prof. Dr. Murat TANIŞLI

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ÖZET

FARKLI GRAFEN NANOPLAKE İLAVELERİNİN SiAlON SERAMİKLERİNİN MEKANİK, ISIL VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Sinem BAŞKUT

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ağustos, 2019

Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN

SiAlON seramikleri sahip oldukları üstün özellikler sayesinde havacılık, otomotiv ve savunma sanayileri olmak üzere geniş kullanım alanına sahiptir. Bununla birlikte, SiAlON'ların mekanik, ısı ve elektriksel özelliklerinin iyileştirilmesi, kullanım ömürlerinin uzamasının yanı sıra yeni kullanım alanlarının da ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Mükemmel mekanik, ısı ve elektriksel özelliklere sahip olan grafen nanoplakaları (GNP) seramik matrislere ikinci faz olarak eklendiğinde malzemenin özelliklerini gözle görülür bir şekilde iyileştirmektedir. Bununla birlikte, aynı matris malzemeye aynı/yakın miktarlarda GNP'lerin eklendiği farklı çalışmalarda birbirinden farklı mekanik, ısı ve elektriksel performanslar elde edilmiştir. Bunun en önemli nedeni ise çalışmalarda özellikleri birbirinden farklı olan GNP'lerin kullanılmasıdır. Bu çalışmada, farklı plaka genişliği, kalınlık (plaka sayısı) ve genişlik/kalınlık oranına sahip dört farklı GNP, aynı miktarlarda SiAlON matrise eklenmiş ve kompozitler spark plazma sinterleme (SPS) fırınında sinterlenmiştir. GNP-SiAlON kompozitlerinin mikroyapıları, sertlik, kırılma tokluğu ve sürtünme katsayısı gibi mekanik özellikleri ile ısı ve elektriksel iletkenlikleri ölçülerek karşılaştırılmıştır. Ayrıca, çalışma boyunca kullanılan dört farklı GNP'den bir tanesine kalınlık azaltılması amacıyla 1, 2, 4 ve 8 çevrim sayılarında mikroakışkanlaştırma tekniği uygulanarak farklı çevrim sayılarının GNP'lerin boyut ve kalınlıkları ile eklendikleri matrisin mekanik özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. SiAlON'un mekanik özellikleri ile ısı ve elektriksel iletkenliğinde en yüksek artışa GNP'lerde büyük plaka genişliği, yüksek genişlik/kalınlık ve olabildiğince ince plaka yapısıyla ulaşıldığı belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: SiAlON, GNP, Plaka genişliği, Kalınlık (Plaka sayısı), Mikroakışkanlaştırma.

ABSTRACT

THE EFFECT OF DIFFERENT GRAPHENE NANOPATELETS ADDITION ON MECHANICAL, THERMAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF SiAlON CERAMICS

Sinem BAŞKUT

Department of Materials Science and Engineering

Eskisehir Technical University, Institute of Graduate Programs, August, 2019

Supervisor: Prof. Dr. Servet TURAN

SiAlON ceramics have a wide range of application areas such as aviation, automotive and defense industries thanks to their superior properties. In addition, improvements in mechanical, thermal and electrical properties of SiAlONs leads to new application areas as well as longer service life. When the graphene nanoplatelets (GNPs) with excellent mechanical, thermal and electrical properties are added as a second phase to the ceramic matrices, they dramatically improve the properties of the material. However, different mechanical, thermal and electrical performances have been obtained in different studies even when same/close amounts of GNPs were added to the same matrix. The most important reason for this is the use of GNPs having different properties from each other. In this study, four different GNPs with different platelet size, thickness (number of platelets) and size/thickness ratios were added to SiAlON matrix and composites were sintered in spark plasma sintering (SPS) furnace. The microstructures, mechanical properties such as hardness, fracture toughness and friction coefficient and also thermal, electrical conductivities of GNP-SiAlON composites were compared. Additionally, to reduce the thickness, microfluidization technique was applied in 1, 2, 4 and 8 cycle numbers to one of the GNPs used during the study. The effects of different cycle numbers on the GNPs dimensions and thicknesses and also on the mechanical properties of the matrix were investigated. It was determined that the highest increment in the mechanical properties, thermal and electrical conductivity of the SiAlON was achieved by GNPs with larger platelet size, higher size/thickness ratio and thinner structure.

Keywords: SiAlON, GNP, Platelet size, Thickness (Number of platelets), Microfluidization.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca desteğini her zaman hissettiğim, yardım ve katkılarıyla bana yol gösteren değerli danışman hocam Prof. Dr. Servet TURAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında kıymetli tecrübelerini benimle paylaşan Doç. Dr. Feridun AY ve Doç. Dr. Meltem SEZEN'e,

Numunelerin üretilmesi aşamalarında önerilerini esirgemeyen Alper ÇINAR'a
XRD ve ısı difüzyon analizlerinde yardımcı olan Orhan ÇETİN ve Mustafa ÇOBANCI'ya

Raman analizlerinin gerçekleştirilmesinde destek olan Yasemin ÇETİN, Araş. Gör. Yağmur GÜNER, Dr. Ayberk ÖZDEN ve Araş. Gör. Hüseyin ŞAR'a,

TEM analizlerini gerçekleştiren Araş. Gör. Dr. Umut SAVACI'ya,
Elektriksel iletkenlik ölçümlerinde öneri ve yardımlarını sunan Mert GÜL ve Prof. Dr. Aydın DOĞAN'a,

Perkolasyon eşik değerlerinin belirlenmesinde yardımcı olan Araş. Gör. Emre URAZ'a,

Tez çalışmalarım boyunca manevi desteğini her zaman yanımda hissettiğim Araş. Gör. Hande MARULCUOĞLU'na teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince maddi ve manevi desteklerini her zaman yanımda hissettiğim aileme şükranlarımı sunarım.

Sinem BAŞKUT

Ağustos 2019

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Sinem BAŞKUT

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
2. Si ₃ N ₄ ve SiAlON SERAMİKLERİ.....	3
3. GNP-SERAMİK MATRİS KOMPOZİTLERİ	7
3.1. Grafen Nanoplakaları (GNP)	7
3.1.1. Grafen üretim yöntemleri	8
3.1.1.1. Mikromekanik eksfoliasyon yöntemi	8
3.1.1.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)	8
3.1.1.3. Grafit oksitin indirgenmesi yöntemi.....	9
3.1.1.4. Grafitin sıvı faz eksfoliasyonu yöntemi.....	10
3.1.1.5. Küçük moleküllerin grafit tabakalarının arasına girmesi vasıtasıyla eksfoliasyonu yöntemi.....	11
3.2. GNP-Seramik Matris Kompozitlerinin Özellikleri	12
3.3. GNP-Seramik Matris Kompozitlerinin Üretiminde Kullanılan Sinterleme Teknikleri.....	16
3.3.1. Spark plazma sinterleme (SPS) tekniği	18
3.3.2. Sıcak presleme (HP) tekniği	19
3.4. GNP'lerin yönlenmelerinin GNP-Seramik Kompozitlerinin Mikroyapı ve Özelliklerine Olan Etkileri.....	20
3.5. Farklı Özelliklere Sahip GNP Katkısının Aynı Matris Özelliklerine Olan Etkileri.....	24
3.6. GNP'lere Uygulanan Eksfoliasyon Teknikleri.....	30

3.6.1. Sonikasyon.....	30
3.6.2. Bilyalı değirmen	31
3.6.3. Mikroakışkanlaştırma	32
4. AMAÇ VE ÖNEM.....	33
5. MALZEME VE METOTLAR	35
5.1. Saf SiAlON ve GNP-SiAlON Kompozitlerinin Üretim Aşamaları	35
5.1.1. GNP'lerin ve SiAlON başlangıç tozlarının özellikleri	35
5.1.2. GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON matris kompozit malzemelerinin kompozisyonlarının hazırlanması.....	38
5.1.2.1. <i>Kompozisyonları oluşturmak üzere GNP ve SiAlON tozlarının miktarlarının belirlenmesi</i>	38
5.1.2.2. <i>GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4'ün prob sonikasyon tekniki ile eksfoliasyonu</i>	38
5.1.3. Mikroakışkanlaştırma uygulanmış GNP'leri içeren SiAlON matris kompozit malzemelerinin kompozisyonlarının hazırlanması	38
5.1.3.1. <i>Kompozisyonları oluşturmak üzere mikroakışkanlaştırma uygulanacak GNP'lerin miktarlarının ve SiAlON tozlarının miktarlarının belirlenmesi</i>	38
5.1.3.2. <i>GNP3'ün mikroakışkanlaştırma tekniği ile eksfoliasyonu</i>	39
5.1.3.3. <i>Mikroakışkanlaştırma uygulanmış GNP'lerin sonikasyon ile eksfoliasyonu</i>	39
5.1.4. GNP ve SiAlON tozlarının karıştırılması	39
5.1.5. Spark Plazma Sinterleme (SPS)	40
5.2. Saf SiAlON ve GNP-SiAlON kompozitlerinin mikroyapı incelemeleri ve karakterizasyon ölçümleri için hazırlanması	40
5.2.1. Numunelerin kesilmesi	40
5.2.2. Numunelerin parlatılması	41
5.2.3. Numunelerin geçirimli elektron mikroskobu (TEM) incelemeleri için hazırlanması	42
5.3. Morfoloji ve Mikroyapı İncelemeleri.....	42

5.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri.....	42
5.3.2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) incelemeleri.....	43
5.3.3. Raman spektroskopisi analizleri.....	43
5.3.4. X-ışınları kırınımı (XRD) ölçümleri.....	43
5.3.4.1. <i>Saf SiAlON ile GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4</i> <i>içeren SiAlON kompozitlerinde α-SiAlON ve β-SiAlON</i> <i>fazlarının miktarlarının hesaplanması</i>	43
5.3.4.2. <i>Lotgering faktör (LF) hesaplamaları</i>	44
5.4. Saf SiAlON ve GNP-SiAlON Kompozitlerinin Karakterizasyon Ölçümleri	44
5.4.1. Yoğunluk ölçümleri	44
5.4.2. Sertlik ve kırılma tokluğu ölçümleri	45
5.4.3. Sürtünme katsayısı ölçümleri	45
5.4.4. Isıl iletkenlik ölçümleri.....	46
5.4.3.1. <i>Isıl difüzyivite ölçümleri</i>	46
5.4.3.2. <i>Isı kapasitesi ölçümleri</i>	47
5.4.5. Elektriksel iletkenlik ölçümleri.....	47
6. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	48
6.1. GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 İçeren SiAlON Matris Kompozitleri	48
6.1.1. GNP'lerin morfolojik görüntüleri.....	48
6.1.2. GNP-SiAlON kompozitlerinin kırık yüzey SE-SEM görüntüleri.....	48
6.1.3. Saf SiAlON ve GNP-SiAlON kompozitlerinin BSE-SEM görüntüleri.....	54
6.1.4. TEM analizleri	60
6.1.5. Raman analizleri	61
6.1.6. XRD analizleri.....	64
6.1.7. Yoğunluk değerleri	68
6.1.8. Sertlik ve kırılma tokluğu değerleri	70
6.1.8.1. <i>Sertlik</i>	70
6.1.8.2. <i>Kırılma tokluğu</i>	74
6.1.9. Tribolojik özellikler	84
6.1.9.1. <i>Sürtünme katsayısı</i>	84

6.1.10. Isıl iletkenlik ölçümleri.....	94
6.1.11. Elektriksel iletkenlik ölçümleri.....	109
6.2. GNP3'e Uygulanan Mikroakışkanlaştırma Tekniğinde Farklı Çevrim Sayılarının GNP Özellikleri ve GNP-SiAlON Kompozitlerinin Mekanik Özelliklerine Olan Etkileri	120
6.2.1. GNP'lerin özellikleri ve morfolojik görüntüleri	121
6.2.2. Saf SiAlON ve GNP-SiAlON kompozitlerinin yoğunluk değerleri ve BSE-SEM Görüntüleri	124
6.2.3. Raman Analizleri	128
6.2.4. Mekanik Özellikler	129
7. GENEL SONUÇLAR.....	135
KAYNAKÇA.....	142
ÖZGEÇMİŞ	153

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 3.1.	B ₄ C ve ağırlıkça % 1, 2 ile 4 GNP içeren B ₄ C kompozitlerinin kırılma tokluğu değerleri	12
Tablo 3.2.	Ağırlıkça % 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10 GNP içeren ve HP tekniğiyle üretilmiş Si ₃ N ₄ kompozitlerinin anizotropik sertlik değerleri	22
Tablo 3.3.	Hacimce % 5, 10 ve 20 GNP içeren ve SPS ile üretilmiş itriya Tetragonal zirkonya kompozitlerinin paralel ve dikey yönlerde ölçülmüş DC elektriksel iletkenlik değerleri	24
Tablo 5.1.	Çalışma boyunca kullanılan dört farklı GNP'nin özellikleri	35
Tablo 5.2.	SPS ile üretilmiş saf SiAlON ve GNP-SiAlON kompozitlerine otomatik parlatma cihazında uygulanan parlatma aşamaları	42
Tablo 6.1.	GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 tozlarından ve ağırlıkça % 1.5 GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinin parlatılmış yüzeylerinden paralel (//) yönde en az on ölçüm uygulanarak elde edilmiş ortalama I _{2D} /I _G ve I _D /I _G oran değerleri	63
Tablo 6.2.	Saf SiAlON ve GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinde bulunan α- ve β-SiAlON fazlarının miktarları.....	65
Tablo 6.3.	Saf SiAlON ve GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinde bulunan β-SiAlON tanelerinin ve GNP'lerin Lotgering faktör (LF) değerleri	67
Tablo 6.4.	Saf SiAlON ve GNP-SiAlON kompozitlerinin yığılma ve göreceli yoğunluk değerleri	69
Tablo 6.5.	Saf SiAlON ile GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin SPS presleme eksenine paralel (//) yönde (SPS presleme eksenine dik olan yüzeyde) ve SPS presleme eksenine dik (⊥) olan yönde (SPS presleme eksenine paralel olan yüzeyde) alınmış sertlik değerleri	71
Tablo 6.6.	Saf SiAlON ile GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin SPS presleme eksenine paralel (//) yönde (SPS presleme eksenine dik olan yüzeyde) ve SPS presleme eksenine dik (⊥) olan yönde (SPS presleme eksenine paralel olan yüzeyde) alınmış kırılma tokluk değerleri	75
Tablo 6.7.	Saf SiAlON ve ağırlıkça % 1.5 GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4	

içeren SiAlON matris kompozitlerinin SPS presleme eksenine paralel (//) ve dik ($\perp$) olan yönlerde ölçülmüş ortalama sürtünme katsayısı değerleri.....	87
Tablo 6.8. Saf SiAlON ve ağırlıkça % 1.5, 2, 3 ile 4 GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinden 25 ile 700 °C sıcaklık aralığında ölçülmüş ısı kapasitesi değerleri	98
Tablo 6.9. Saf SiAlON ve dört farklı GNP'den ağırlıkça % 1.5, 2, 3 ve 4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin elektriksel iletkenlik değerleri	110
Tablo 6.10. Kompozitlerin GNP miktarı (P_{GNPs}) ve elektriksel iletkenlik değerlerinin (σ_{dc}) eşitlik 6.1'de yerlerine konulması ile elde edilen parametreler	116
Tablo 6.11. Ç0-GNP, Ç1-GNP, Ç2-GNP, Ç4-GNP ve Ç8-GNP'nin ölçülen ortalama plaka genişlik ve yüzey alanı değerleri	121
Tablo 6.12. Saf SiAlON ve ağırlıkça % 1.5 mikroakışkanlaştırma uygulanmış GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinin yığinsal ve göreceli yoğunluk değerleri	124
Tablo 6.13. Ç0-GNP, Ç1-GNP, Ç2-GNP ve Ç4-GNP tozlarından en az on Raman ölçümü uygulanarak elde edilmiş ortalama I_{2D}/I_G ve I_D/I_G oran değerleri (Parantez içindeki değerler I_{2D}/I_G ve I_D/I_G oran aralıklarını ifade etmektedir)	129
Tablo 6.14. Saf SiAlON ve ağırlıkça % 1.5 Ç0-GNP, Ç1-GNP, Ç2-GNP, Ç4-GNP Ç8-GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinin paralel (//) ve dikey ($\perp$) yönlerde ölçülmüş sertlik ve kırılma tokluğu değerleri	130

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. (a) Trigonal α -Si ₃ N ₄ , (b) hekzagonal β -Si ₃ N ₄ ve (c) kübik γ -Si ₃ N ₄ 'ün kristal yapıları	4
Şekil 3.1. Grafenin 0D fullerenlere sarılması, 1D nanotüplere yuvarlanması ve 3D grafitte istiflenmesi	7
Şekil 3.2. Mikromekanik eksfoliasyon işlemi	8
Şekil 3.3. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) ile GNP üretim yöntemi	9
Şekil 3.4. Grafit oksitin eksfoliasyonu ve indirgenmesi	9
Şekil 3.5. Grafitin tek plakalı veya az plakalı GNP yapılarına sıvı fazda sonikasyon ile eksfoliasyonu	10
Şekil 3.6. Küçük moleküllerin grafit katmanları arasına girmesiyle GNP'lerin elde edilmesi	11
Şekil 3.7. Ağırlıkça % 4 GNP eklenmesiyle B ₄ C'nin kırılma tokluğundaki artışı sağlayan tokluk mekanizmaları	13
Şekil 3.8. Hacimce % 0.2, 0.5, 0.8, 2 ve 5 GNP içeren Al ₂ O ₃ matris kompozitlerinin Chevron notch ve Vickers indentasyon olmak üzere iki farklı teknikle ölçülmüş kırılma tokluk değerleri	14
Şekil 3.9. Hacimce % 0.22, 1.49, 2.96 ve 4.41, 7.28 ve 10.10 GNP içeren ve HP tekniğiyle sinterlenmiş AlN matris kompozitlerinin eğme mukavemet ve kırılma tokluğu değerleri	15
Şekil 3.10. Ağırlıkça % 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 ve 10.0 GNP içeren ve HP yöntemiyle üretilmiş Si ₃ N ₄ matris kompozitlerinin ısı iletkenlik değerleri	15
Şekil 3.11. Farklı miktarlarda GNP içeren Al ₂ O ₃ matris kompozitlerinin elektriksel iletkenlik değerleri ve perkolasyon eşik değeri	16
Şekil 3.12. Basınçsız sinterleme ve SPS ile sinterlenmiş aynı miktarlarda GNP içeren AlN matris kompozitlerinin yığınsal ve göreceli yoğunluk değerleri	17
Şekil 3.13. SPS fırınının sinterleme ve basınç mekanizması	18
Şekil 3.14. Sıcak presleme (HP) fırınının sinterleme ve basınç mekanizması	19
Şekil 3.15. SPS tekniğiyle sinterlenmiş ve (a) hacimce % 4.3 indirgenmiş GO	

içeren Si_3N_4 matris ile (b) hacimce % 5 indirgenmiş GO içeren SiC matris kompozitlerinin kırık yüzeylerinden alınmış SE-SEM görüntüleri.....	20
Şekil 3.16. HP ile sinterlenmiş GNP- Al_2O_3 kompozitlerinin % anizotropi miktarları.....	21
Şekil 3.17. SPS ile üretilmiş ve ağırlıkça % 1, 2, 4 ve 8 GNP içeren AlN matris kompozitlerinin presleme yönüne paralel (//) ve dikey ($\perp$) yönlerde ölçülmüş kırılma tokluk değerleri.....	23
Şekil 3.18. HP yöntemiyle sinterlenmiş GNP- Si_3N_4 kompozitlerinin presleme yönüne paralel (//) ve dikey ($\perp$) yönlerde elde edilmiş ısı iletkenlik değerleri ve iki yön iletkenlik değerleri arasındaki farklar.....	23
Şekil 3.19. HP tekniğiyle sinterlenmiş (a) ağırlıkça % 0.25, 0.50, 1.0 ve 2.0 GNP GNP içeren Si_3N_4 matris ile (b) ağırlıkça % 0.50, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 ve 10.0 GNP içeren Si_3N_4 matris kompozitlerinin GNP miktarlarına bağlı olarak kırılma tokluk grafikleri	25
Şekil 3.20. SPS ile üretilmiş ve ağırlıkça % 3 çok plakalı GNP ile ağırlıkça % 3 ve 5 az plakalı GNP içeren Si_3N_4 kompozitlerinin kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısı grafiği.....	26
Şekil 3.21. (a) Hacimce % 0.22 ve 10.10 aralığında GNP içeren ve HP ile sinterlenen AlN matris kompozitlerinden elde edilen perkolasyon eşik eğrisi ile (b) SPS ile sinterlenmiş ve hacimce % 1.40 ve 11.40 aralığında GNP içeren AlN matris kompozitlerinden elde edilen perkolasyon eşik eğrisi.....	28
Şekil 3.22. Prob sonikasyon ile eksfoliasyonu gerçekleştirilmiş GNP'lerin temsili şeması.....	31
Şekil 3.23. Bilyalı değirmende karıştırma/öğütmenin sağladığı kayma gerilimi sayesinde GNP'lerin eksfoliasyonu	31
Şekil 3.24. Mikroakışkanlaştırma cihazının çalışma prensibinin şematik gösterimi	32
Şekil 5.1. Saf SiAlON ve dört farklı GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinin üretim ve karakterizasyon aşamalarını gösteren akım şeması	36
Şekil 5.2. Mikroakışkanlaştırma tekniği uygulanmış GNP'leri içeren SiAlON matris kompozitlerinin üretim ve karakterizasyon basamaklarından	

oluşan akım şeması	37
Şekil 5.3. SPS sinterleme rejimi	40
Şekil 5.4. SPS ile üretilmiş numunelerin kesme ve incelenme yönleri	41
Şekil 5.5. Sürtünme katsayısı deneylerinin gerçekleşme yönleri ve yüzeyleri: (a) SPS presleme eksenine paralel (//) yön (SPS presleme eksenine dik olan yüzey boyunca) ve (b) SPS presleme eksenine dik ($\perp$) olan yön (SPS presleme eksenine paralel olan yüzey boyunca).....	46
Şekil 6.1. (a) GNP1, (b) GNP2, (c) GNP3 ve (d) GNP4'ün morfolojik görüntüleri.....	49
Şekil 6.2. Ağırlıkça % 4 (a) GNP1, (b) GNP2, (c) GNP3 ve (d) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin kırık yüzeylerinden elde edilen SE-SEM görüntüleri	52
Şekil 6.3. Saf SiAlON'un (a, b) paralel (//) ve (c, d) dikey ($\perp$) yönlerde (a, c) 3000X ve (b, d) 10000X büyütmelede alınmış BSE-SEM görüntüleri	54
Şekil 6.4. Ağırlıkça % 1.5 (a, b) GNP1, (c, d) GNP2, (e, f) GNP3, (g, h) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin paralel (//) yönde (a, c, e, g) 3000X ve (b, d, f, h) 10000X büyütmelede alınmış BSE-SEM görüntüleri	56
Şekil 6.5. Ağırlıkça % 1.5 (a, b) GNP1, (c, d) GNP2, (e, f) GNP3, (g, h) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin dikey ($\perp$) yönde (a, c, e, g) 3000X ve (b, d, f, h) 10000X büyütmelede alınmış BSE-SEM görüntüleri	57
Şekil 6.6. Ağırlıkça % 4 (a, b) GNP1, (c, d) GNP2, (e, f) GNP3, (g, h) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin paralel (//) yönde (a, c, e, g) 3000X ve (b, d, f, h) 10000X büyütmelede alınmış BSE-SEM görüntüleri.....	58
Şekil 6.7. Ağırlıkça % 4 (a, b) GNP1, (c, d) GNP2, (e, f) GNP3, (g, h) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin dikey ($\perp$) yönde (a, c, e, g) 3000X ve (b, d, f, h) 10000X büyütmelede alınmış BSE-SEM görüntüleri	59
Şekil 6.8. FIB-SEM sisteminde TEM-lamella hazırlama tekniğiyle hazırlanmış ağırlıkça % 1.5 GNP4 içeren SiAlON kompozitinin dikey yönde alınmış TEM görüntüsü	60

Şekil 6.9. Sonikasyon uygulanmış GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 tozlarından ve ağırlıkça % 1.5 GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinin parlatılmış yüzeylerinden paralel (//) yönde elde edilmiş Raman spektraları	61
Şekil 6.10. Saf SiAlON ve ağırlıkça % 4 GNP içeren SiAlON matris kompozitlerin parlatılmış yüzeylerinden paralel (//) ve dikey ($\perp$) yönlerde elde edilmiş XRD paternleri	64
Şekil 6.11. (a) GNP1, (b) GNP2, (c) GNP3 ve (d) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin SPS presleme eksenine paralel (//) yönde (SPS presleme eksenine dik olan yüzeyde) ve SPS presleme eksenine dik ($\perp$) olan yönde (SPS presleme eksenine paralel olan yüzeyde) alınmış sertlik değerleri	72
Şekil 6.12. Ağırlıkça % 1.5 (a) GNP1, (b) GNP2, (c) GNP3 ve (d) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin SPS presleme eksenine paralel (//) yönde (SPS presleme eksenine dik olan yüzeyde) ve SPS presleme eksenine dik ($\perp$) olan yönde (SPS presleme eksenine paralel olan yüzeyde) alınmış kırılma tokluk değerleri	76
Şekil 6.13. Ağırlıkça % 0.5, 1, 1.5, 2, 3 ve 4 (a) GNP3, (b) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin SPS presleme eksenine paralel (//) yönde (SPS presleme eksenine dik olan yüzeyde) ve SPS presleme eksenine dik ($\perp$) olan yönde (SPS presleme eksenine paralel olan yüzeyde) alınmış kırılma tokluk değerleri	80
Şekil 6.14. Ağırlıkça (a) % 2 ve (b) % 4 GNP1 içeren SiAlON kompozitleri ile ağırlıkça (c, d) % 1 GNP4 içeren SiAlON kompozitlerinde SPS presleme eksenine (a, c) paralel (//) yön (SPS presleme eksenine dik olan yüzey) ve (b, d) dik ($\perp$) olan yönlerde (SPS presleme eksenine paralel olan yüzey) Vickers indentasyon ile oluşmuş çatlak ilerlemeleri	81
Şekil 6.15. (a) Saf SiAlON ve ağırlıkça % 1.5 (b) GNP1, (c) GNP2, (d) GNP3 ve (e) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin SPS presleme eksenine paralel (//) ve dik ($\perp$) olan yönlerde ölçülmüş sürtünme katsayısı-kayma mesafesi grafikleri	85
Şekil 6.16. Saf SiAlON ve ağırlıkça % 1.5 GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4	

içeren SiAlON matris kompozitlerinin SPS presleme eksenine paralel (//) ve dik ($\perp$) olan yönlerde ölçülmüş ortalama sürtünme katsayısı değerlerinin karşılaştırılması.....	88
Şekil 6.17. Saf SiAlON'dan SPS presleme eksenine (a) paralel (//) ve (b) dik ($\perp$) olan yönlerde tribolojik testler sonucunda elde edilmiş aşınma yüzeylerinin BSE-SEM görüntüleri.....	89
Şekil 6.18. Ağırlıkça % 1.5 GNP4 içeren SiAlON matris kompozitin SPS presleme eksenine paralel (//) yönde uygulanan tribolojik testler sonucu oluşmuş aşınma izinin (a, b) BSE-SEM, (c, d) SE-SEM görüntüleri ve (e) EDS-SEM analizi ile (f) SPS presleme eksenine dik ($\perp$) olan yönde uygulanan tribolojik testler sonucu oluşmuş aşınma izinin BSE-SEM görüntüsü	91
Şekil 6.19. (a) GNP1, (b) GNP2, (c) GNP3, (d) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin ve (a, b, c, d) saf SiAlON'un SPS presleme eksenine paralel (//) ve dik ($\perp$) olan yönlerde 25 ve 700 °C sıcaklıkları arasındaki ısı difüzyon hızı dağılımları	95
Şekil 6.20. Saf SiAlON ile ağırlıkça % 2 ve 4 GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin sıcaklığa bağlı olarak ısı kapasitesi değerlerinin dağılımı	99
Şekil 6.21. (a) GNP1, (b) GNP2, (c) GNP3, (d) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin ve (a, b, c, d) saf SiAlON'un SPS presleme eksenine paralel (//) ve dik ($\perp$) olan yönlerde 25 ve 700 °C sıcaklıkları arasındaki ısı iletkenlik dağılımları.....	100
Şekil 6.22. Aynı miktarda GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin oda sıcaklığındaki (a) dikey ($\perp$) ve (b) paralel (//) yön ısı iletkenlik değerlerinin karşılaştırılması.....	104
Şekil 6.23. Aynı miktarda (a) GNP1, (b) GNP2, (c) GNP3 ve (d) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin paralel (//) ve dikey ($\perp$) yönlerdeki ısı iletkenlik farkları.....	107
Şekil 6.24. (a) Paralel (//) ve (b) dikey ($\perp$) yönlerde aynı miktarda farklı GNP'leri içeren kompozitler arasındaki elektriksel iletkenlik farkları	111
Şekil 6.25. (a) GNP1, (b) GNP2, (c) GNP3 ve (d) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin kritik ağırlık fraksiyon (P_c) değerleri ve bilinen	

değerlerin (σ_{dc} ve P_{GNP}) eşitlik 6.1’de yerine konulması ile elde edilen eğriler (Ekli küçük şekiller, elektriksel iletkenliklerin (σ_{dc}) ($P_{GNP}-P_c$)’e karşı logaritmik grafikleridir)	114
Şekil 6.26. (a) 0, (b) 1, (c) 2 ve (d) 4 ve (e) 8 çevrim mikroakışkanlaştırma uygulanmış GNP’lerin morfolojik görüntüleri	122
Şekil 6.27. (a) Saf SiAlON ile ağırlıkça % 1.5 (b) Ç0-GNP, (c) Ç1-GNP, (d) Ç2-GNP, (e) Ç4-GNP ve (f) Ç8-GNP içeren kompozitlerin SPS presleme eksenine dik ($\perp$) olan yönde alınmış BSE-SEM görüntüleri	126
Şekil 6.28. 0, 1, 2, 4 ve 8 çevrim mikroakışkanlaştırma uygulanmış GNP tozlarından elde edilmiş Raman spektralleri.....	129
Şekil 6.29. Saf SiAlON ve ağırlıkça % 1.5 Ç0-GNP, Ç1-GNP, Ç2-GNP, Ç4-GNP ve Ç8-GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinin paralel ve dikey yönlerde ölçülmüş (a) sertlik ve (b) kırılma tokluğu değerlerinin mikroakışkanlaştırıcı cihazında uygulanan çevrim sayısına bağlı olarak değişimleri	131
Şekil 6.30. Saf SiAlON ve ağırlıkça % 0.5, 1, 1.5 Ç2-GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinin paralel (//) ve dikey ($\perp$) yönlerde elde edilmiş kırılma tokluk değerlerinin GNP miktarına bağlı olarak dağılımı.....	134

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

α	: Alfa
β	: Beta
γ	: Gama
BSE-SEM	: Geri Yansıyan Elektron-Taramalı Elektron Mikroskobu
CNT	: Karbon Nanotüp
EDS-SEM	: Enerji Saçılımlı X-Işını Spektrometresi-Taramalı Elektron Mikroskobu
GNP	: Grafen Nanoplakaları
GPS	: Gaz Basıncılı Sinterleme
HP	: Sıcak Presleme
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SE-SEM	: İkincil Elektron-Taramalı Elektron Mikroskobu
SiAlON	: Silisyum alüminyum oksit-nitrür
SDS	: Sodyum dodesil sülfat
Si ₃ N ₄	: Silisyum Nitrür
SPS	: Spark (Kıvılcım) Plazma Sinterleme
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işını Kırınımı

1. GİRİŞ

Si_3N_4 'ün bir alaşımı olan gelişmiş SiAlON seramikleri bilinen en güçlü ve en dayanıklı mühendislik seramikleri arasındadır. SiAlON seramikleri, yüksek sertlik, mukavemet, uygun kırılma tokluğu ve üstün ısıl şok, aşınma, sürünme ile oksidasyon direncine sahip malzemelerdir. SiAlON'lar, bu özellikleri sayesinde sanayinin birçok dalında kendilerine çeşitli uygulama alanları bulmuştur. Freze ortamı, püskürtme nozulları gibi endüstriyel aşınma uygulamaları, termokupl koruma kılıfları, ısıtıcı/yükseltici borular, potalar gibi ergimiş metal taşıma uygulamaları, metallerin kaynaklanması, kaynak takımları ve armatürleri, kaynak yeri pimleri, ekstrüzyon kalıpları, kesici uçlar gibi metal şekillendirme araçları, pompa ve kompresörlerde mekanik kapatıcılar ve çarklar gibi kimya ve proses endüstrisi uygulamaları SiAlON seramiklerinin kullanım alanlarına örnek olarak verilebilmektedir [1]. Bununla birlikte, SiAlON'lar mekanik, ısıl ve elektriksel özellikleri iyileştirildiğinde dayanım ve kullanım ömürlerinin artmasının yanı sıra yeni uygulama alanlarına da sahip olabilmektedirler. Genellikle ikinci bir fazın eklenmesi ise seramiklerin özelliklerini iyileştirmek için en sık başvurulanan yöntemdir.

Grafen nanoplakaları (GNP) sahip olduğu mükemmel mekanik özellikler (~ 1 TPa Elastisite modülü, ~ 125 GPa kırılma mukavemeti), ısıl iletkenlik ($\sim 5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ve elektriksel özellikler ($\sim 2.0 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ yük taşıyıcı hareketliliği) sayesinde son yıllarda mühendislik seramiklerinin özelliklerini iyileştirmek için ikinci faz olarak kullanılan en umut verici malzemedir [2-5]. GNP-seramik matrisler üzerine yürütülen çalışmalar, GNP eklenmesiyle seramiklerin kırılma tokluğu, mukavemet ve aşınma direnci gibi mekanik özellikleri ile ısıl ve elektriksel iletkenliklerinin önemli ölçüde iyileştiğini ortaya koymuştur. Ancak, literatür araştırması aynı matrise birbirine yakın ve/veya aynı miktarda GNP'nin eklendiği farklı çalışmalarda GNP-seramik matris kompozitlerin farklı mekanik, ısıl ve elektriksel özellik değerleri sergilediklerini göstermiştir. Bu çalışmalarda kullanılan GNP'lerin plaka genişliği, kalınlık (plaka sayısı) ve genişlik/kalınlık oranı gibi özelliklerinin birbirlerinden farklı olması ise bu durumun en önemli sebebi olarak belirlenmiştir. Bu bilgiler doğrultusunda, bu çalışmada plaka genişliği, kalınlık (plaka sayısı) ve genişlik/kalınlık oranı gibi farklı özelliklere sahip ticari olarak temin edilmiş dört farklı GNP aynı miktarlarda SiAlON matrise eklenmiştir. Hazırlanan toz karışımları aynı koşullarda SPS fırınında sinterlenmiştir. Sinterlenen malzemelerin SEM, TEM, Raman ve XRD analizlerinden

oluşan mikroyapıları incelemeleri, sertlik ve kırılma tokluğunu içeren mekanik özellikleri, sürtünme katsayısı gibi tribolojik özellikleri ile ısı ve elektriksel iletkenlikleri ölçülerek farklı GNP özelliklerinin GNP-SiAlON kompozitlerinin mikroyapı ve özelliklerine olan etkileri araştırılmıştır. Bu sayede seramiklerin özelliklerini maksimum seviyede iyileştirmek için ihtiyaç duyulan GNP özellikleri de belirlenmiştir.

GNP'lerin matris malzeme içerisinde homojen/homojen olmayan dağılımları da kompozitlerin özellikleri üzerinde belirleyici etkiye sahiptir. Bu durum, aralarındaki van der Waals etkileşimlerinden kaynaklı olarak istiflenme eğilimine sahip olan GNP'lere seramik matris ile karıştırılmadan önce ya da sonra uygulanan eksfoliasyon tekniklerini önemli hale getirmiştir. Bu nedenle, çalışma boyunca kullanılan dört farklı GNP'den bir tanesi seçilerek GNP'lerin eksfoliasyonunda genel olarak kullanılan sonikasyon ve bilyalı karıştırma/öğütme gibi tekniklere alternatif olarak mikroakışkanlaştırma tekniği uygulanmıştır. GNP'lerin eksfoliasyonu için yeni bir yaklaşım olan mikroakışkanlaştırma tekniğinin GNP'lerin hem kalınlık hem de plaka genişliğine olan etkilerinin saptanabilmesi için seçilen GNP'ye 1, 2, 4 ve 8 olmak üzere farklı çevrim sayılarında mikroakışkanlaştırma yapılmıştır. Farklı çevrim sayılarının GNP özellikleri ile GNP-SiAlON kompozitlerinin sertlik ve tokluk gibi mekanik özelliklerine olan etkileri araştırılmıştır.

SPS fırınında uygulanan tek eksenli basıncın SiAlON taneleri ve GNP'lerin yönlendirmelerine yol açması beklendiğinden dolayı tüm inceleme ve ölçümler SPS presleme eksenine paralel (//) ve dik ($\perp$) olan yönlerde gerçekleştirilmiştir.

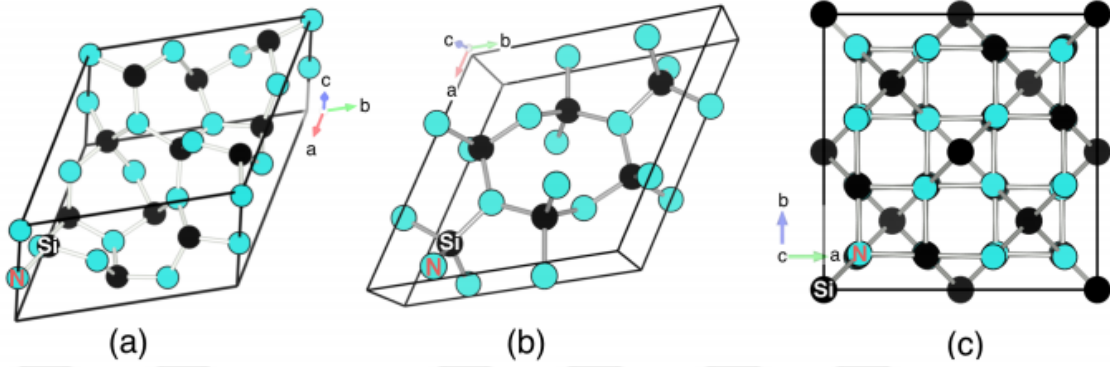
2. Si₃N₄ ve SiAlON SERAMİKLERİ

Silisyum nitrür (Si₃N₄) seramikleri sahip oldukları yüksek mukavemet, aşınma direnci ile oksidasyon direnci, mükemmel ısıl şok direnci, yüksek ayrışma sıcaklığı, düşük sürtünme katsayısı ve aşındırıcı ortamlara dayanım özellikleri sayesinde yaklaşık olarak son 60 yıldır optik, otomotiv, havacılık ve savunma sanayilerinde yoğunlukla kullanılmaktadır [6-9]. Önemli bir mühendislik seramiği olan Si₃N₄'ün kullanım alanlarına örnek olarak metal kesme aletleri, nozıllar, dönen bilyalı rulmanlar, şekillendirme araçları, motor aşınma parçaları, valf bileşenleri, türbin kanatları ve yatak silindirleri verilebilmektedir.

Si₃N₄ ile ilgili belirtilen bu ileri özelliklere sadece tam yoğunluğa sahip malzemeler üretilindiklerinde ulaşılabilmektedir [6, 9]. Si₃N₄ malzemeler, Si₃N₄ tozlarının sıkıştırılmasıyla hazırlanır. Ancak, yüksek oranda kovalent bağlara sahip bir bileşik olduğundan dolayı düşük difüzyon hızı sergileyen Si₃N₄'ün geleneksel sinterleme yöntemleriyle tam yoğunlaştırılması oldukça zordur [10]. Difüzyon hızını artırmak için yüksek sıcaklıklara çıkıldığında ise Si₃N₄'ün elementlerine ayrışması (~ 1750 °C üzeri) problemi ile karşılaşılır. Yüksek yoğunluklu Si₃N₄ elde edilmesindeki bu zorluğun üstesinden ise gaz basınçlı sinterleme (GPS), sıcak presleme (HP) ve sıcak izostatik presleme (HIP) gibi sinterleme yöntemleri kullanılarak ve sıvı faz ilavesiyle gelmektedir. Sıvı faz sinterleme için MgO, Al₂O₃, Y₂O₃ gibi metal oksitler ya da nadir toprak element oksitleri (Yb₂O₃, Er₂O₃, Sm₂O₃, CeO₂) sinterleme ilaveleri olarak kullanılmaktadır [6-10].

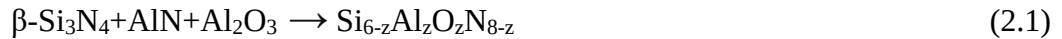
Şekil 2.1'de görüldüğü üzere Si₃N₄ α-, β-ve γ- olmak üzere 3 farklı kristal yapıya sahiptir. α- ve β- fazları Si₃N₄'ün normal basınç koşullarında üretilebilecek en yaygın formlarıdır. γ- fazı ise sadece yüksek basınç ve sıcaklıklarda sentezlenebilir ve 35 GPa sertliğe sahiptir. α-Si₃N₄ ve β-Si₃N₄ köşe paylaşımları SiN₄ tetrahedra tarafından oluşturulan sırasıyla trigonal ve hekzagonal yapılara sahiptir. Silisyum (Si) ve azot (N) atomları, α-Si₃N₄ yapısında ABCDABCD..... sırasıyla dizilirken β-Si₃N₄ yapısında ABAB..... şeklinde dizilmektedir. AB dizilimi α- ve β- fazlarında aynı olmakla birlikte ve α- fazındaki CD katmanı AB ile bir c-kayma düzlemi ile ilişkilidir. β-Si₃N₄ fazındaki tetrahedralar, birim hücrenin c-eksenine paralel ilerleyen tünellere benzeyen bir şekilde birbirine bağlanır. AB'yi CD'ye bağlayan c-kayma düzlemi nedeniyle α- yapısı ise tüneller yerine boşluklar içerir. İki faz arasındaki önemli fark, c-eksenindeki kafes sabitinin α- fazında β- fazındaki değerden iki kat fazla olmasıdır [11-13].

Kübik γ - Si_3N_4 'de ise, iki Si atomunun her birinin altı azot atomunu oktahedral olarak koordine ettiği ve bir Si atomunun dört azot atomunu tetrahedral olarak koordine ettiği bir spinel tipi yapı vardır.



Şekil 2.1. (a) Trigonal α - Si_3N_4 , (b) hegzagonal β - Si_3N_4 ve (c) kübik γ - Si_3N_4 'ün kristal yapıları (Singh, 2017)

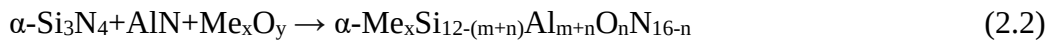
Silisyum alüminyum oksî-nitrür (SiAlON) seramikleri başlangıç tozları olarak Si_3N_4 , AlN , Al_2O_3 ve sinterleme ilaveleri olarak da metal ve/veya nadir toprak element oksitlerinin kullanıldığı Si_3N_4 esaslı katı çözeltilerdir. 1970 yıllarında Si_3N_4 seramiklerinin üretilmesinde yaşanan zorlukları çözmek amacıyla daha az maliyete sahip olarak geliştirilmiştir. SiAlON 'un α - ve β - olmak üzere iki genel formu vardır ve bu yapılar α - ve β - Si_3N_4 formları ile eş yapıdırlar. Alüminyum (Al) atomlarının Si_3N_4 kristal yapısında herhangi bir değişikliğe yol açmadan silisyum (Si) atomları ile yer değiştirirken eş zamanlı olarak azot (N) atomlarının da oksijen (O) atomları ile yer değiştirmesiyle oluşan yapı β - SiAlON olarak adlandırılmaktadır ve $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ formülü ile ifade edilmektedir. Formüldeki z, Si atomları ile yer değiştiren Al atom sayısını ifade etmekle birlikte değeri 0 ile 4.2 arasında değişmektedir [9, 14-17]. β - SiAlON aşağıda belirtilen reaksiyon ile oluşmaktadır:



Si-N ile Al-O bağ uzunlukları yaklaşık olarak aynı olsa da Al-O bağ kuvveti Si-N'den önemli ölçüde yüksektir. Alüminyum Al_2O_3 'de AlO_6 olarak koordine edilirken SiAlON 'da AlO_4 olarak koordine edilir. Dolayısıyla, β - SiAlON 'da Al-O bağ kuvveti Al_2O_3 'e göre de % 50 daha güçlüdür. Böylece SiAlON 'lar hem Si_3N_4 hem de Al_2O_3 'den daha iyi özelliklere sahip olmaktadır [14-18].

Katı bir çözelti olarak β -SiAlON'un buhar basıncı, Si_3N_4 'ünkinden daha düşüktür ve bunun sonucu olarak SiAlON, daha düşük bir sıcaklıkta daha fazla sıvı oluşturur. β -SiAlON böylece normal sinterleme teknikleri kullanılarak Si_3N_4 'ten daha kolay yoğunlaştırılabilir. Ayrıca, SiAlON düşük buhar basıncına sahip olduğundan dolayı yüksek sıcaklıklarda Si_3N_4 'e göre daha az ayrışarak termodinamik olarak Si_3N_4 'den daha kararlı olmaktadır [18, 19]. 1700 °C'nin üzerinde sinterlendiğinde uzun hekzagonal şekilli β -SiAlON taneleri çökeltir ve sinterleme ilavelerinin oluşturduğu oksinitrür sıvı faz içerisinde büyür. İnce uzun yapıdaki β -SiAlON taneleri camsı sıvı faz içerisinde dağılırlar ve bu sayede β -SiAlON seramikleri yüksek mukavemet ve tokluğa sahip olur [20].

SiAlON'un ikinci formu, α - Si_3N_4 ile eş yapıya sahip olan α -SiAlON'dur. α -SiAlON'lar iki farklı yer değiştirme mekanizmasıyla oluşabilmektedir. İlk mekanizmada β -SiAlON oluşumunda olduğu gibi Si ve N atomları eşit miktarda Al ve O atomlarıyla yer değiştirir. İkinci yer değiştirme mekanizmasında ise tetrahedral yapıda Si^{+4} iyonu Al^{+3} iyonu ile yer değiştirir. Bu yer değiştirme sonucunda oluşan yük dengesizliği katyonun yapıya girmesiyle karşılanır. Bu şekilde, sinterleme ilavesi olarak kullanılan itriyum (Y), kalsiyum (Ca), iterbiyum (Yb) ve neodimyum (Nd) gibi katyonlar yapıya dahil edilebilir. α -SiAlON'un genel formülü $\text{Me}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ olarak tanımlanmaktadır. X değeri yapıya ne kadar metal atomunun girdiğini ifade ederken m ve n değerleri Si_3N_4 'ün yapısında gerçekleşen yer değişimin miktarını gösterir. α -SiAlON aşağıda verilmiş olan reaksiyon ile oluşmaktadır:



α -SiAlON'lar, β -SiAlON'lara benzer şekilde oksinitrür sıvı fazından çökerek oluşurlar. Reaksiyon sırasında, katyonlar α -SiAlON yapısına dahil edildiğinden, sıvı faz miktarı yavaş yavaş azalır. Kompozisyonun ve sinterleme döngüsünün dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi ile mükemmel yüksek sıcaklık özelliklerine sahip α -SiAlON seramikleri oluşturulabilir. α -SiAlON taneleri, β -SiAlON'dan daha düşük mukavemet ve tokluğa sahip olmasına neden olan küçük, eş eksenli bir morfolojiye sahip olmakla birlikte β -SiAlON'dan daha sert bir fazdır [9, 18].

Son zamanlarda, amaca ve uygulamaya yönelik olarak başlangıç tozlarının karakteristiği, sinterleme ilaveleri ve sinterleme koşullarının modifiye edilmesi ile

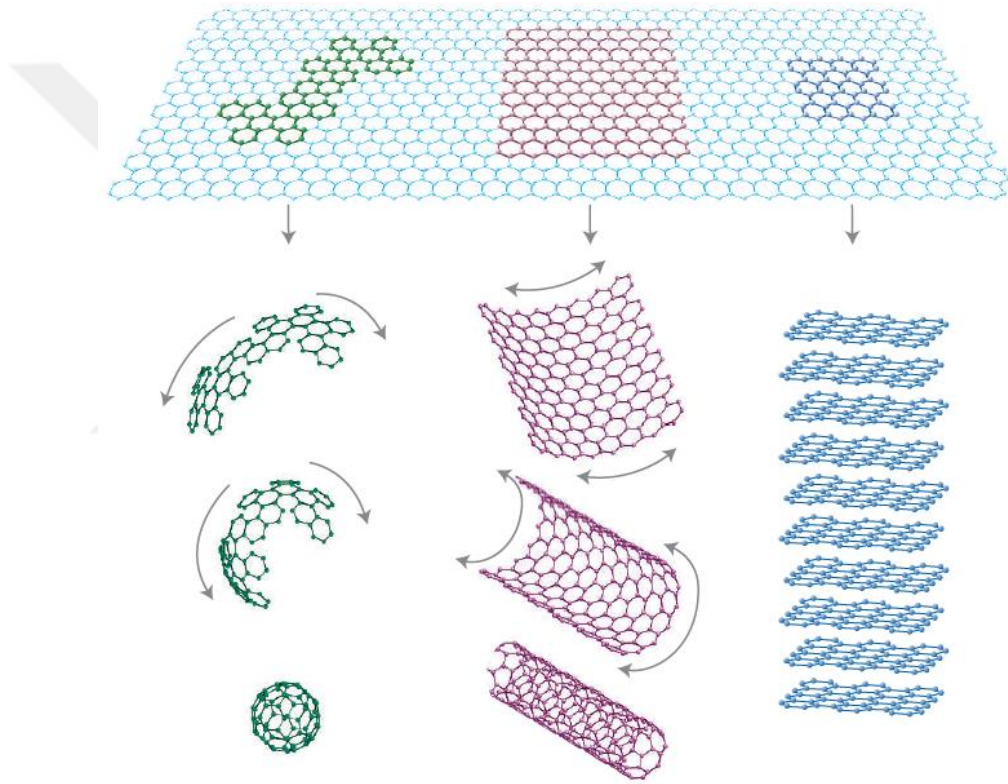
α -SiAlON: β -SiAlON oranının değiştirilerek α - β -SiAlON kompozitlerinin üretilmesi çokça tercih edilen bir yöntem halini almıştır. Bu sayede, özellikle yüksek dayanımlı kesme aletleri uygulamaları için yüksek tokluk ($> 8 \text{ MPa m}^{1/2}$) ve mukavemete ($\sim 1000 \text{ MPa}$) sahip β -SiAlON ile yüksek sertliğe ($\sim 20 \text{ GPa}$) sahip α -SiAlON fazlarının kombinasyonuna sahip α - β -SiAlON kompozitleri elde edilebilmektedir [21].

α - β -SiAlON'ların nikel alaşımları gibi malzemelerin şekillendirilmesinde kullanılan kesici uç uygulamalarında, dayanımlarını artırmak üzere kırılma tokluk değerlerinin ve tribolojik özelliklerinin (aşınma direnci, sürtünme katsayısı) iyileştirilmesi kullanım ömürlerini artırarak uygulama alanlarını genişletmektedir. Bununla birlikte, genelde SiAlON kesici uçlarla metal şekillendirme işlemi süreç boyunca soğutucu bir sıvı kullanılsada yüksek miktarda ısı üretir. Bir kesici ucun ısı iletkenliği düşükse üretilen ısı kolayca dağıtılamaz. Isıl hasar, yüksek bir ısı genleşme katsayısı ile daha da şiddetlenir ve kesici ucun kesme kenarının hızlı bir şekilde tahrip olmasına yol açar [1]. Bu durum kesici uçların sahip olması gereken ideal ısı iletkenliğinin önemine işaret etmektedir. Ayrıca, yüksek ısı şok direnci gerektiren motor parçaları ve ısı eşanjörü uygulamalarında kullanılan SiAlON seramiklerinin ısı iletkenlik değerleri iyileştirildiğinde daha uzun vadeli kullanımları gerçekleşmektedir [22]. SiAlON, ayrıca karmaşık şekillerde işlendiğinde yüksek güçlü lazer uygulamalarda mikro-elektro mekanik sistemlerinde (MEMS) kullanılıp farklı uygulamalara da sahip olarak uygulama alanlarını artırma imkanı bulabilmektedir [23]. Ancak, geleneksel elmas bileme taşları ile karmaşık mikroparçalar haline işlenmesi, SiAlON'un kendine özgü yüksek sertliği nedeniyle zaman alıcı ve pahalıdır [24]. Elektriksel olarak yalıtkan olan SiAlON, ikinci fazın eklenmesiyle elektriksel iletken hale geldiğinde, uygulanacak olan mikro işleme işlemi, iletkenliğin $0.3-1 \text{ Sm}^{-1}$ olmasını gerektiren elektro erozyon yöntemiyle (EDM) daha kolay ve hızlı olabilmektedir [25, 26]. Grafen nanoplakaları (GNP) son yıllarda sahip olduğu olağanüstü mekanik, ısı ve elektriksel özellikler sayesinde mühendislik seramiklerinin özelliklerini iyileştirerek uygulama alanlarının artmasını sağladığından dolayı ikinci faz olarak çoğunlukla tercih edilen bir malzeme olmuştur.

3. GNP-SERAMİK MATRİS KOMPOZİTLERİ

3.1. Grafen Nanoplakaları (GNP)

Karbonun bir allotropu olarak grafen, bitişik karbon atomlarının, tek kat güçlü düzlemsel kovalent sp^2 bağlarına sahip olduğu iki boyutlu (2D) bir malzemedir [27, 28]. Şekil 3.1’de gösterildiği gibi grafen, 0D fulleren şeklinde sarılabilir, 1D nanotüplere yuvarlanabilir veya 3D grafit şeklinde istiflenebilir [2]. Teorik olarak, grafen (veya 2D grafit) yaklaşık altmış yıldır çalışılmaktadır ve çeşitli karbon esaslı malzemelerin özelliklerini tanımlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 3.1. Grafenin 0D fullerenlere sarılması, 1D nanotüplere yuvarlanması ve 3D grafitte istiflenmesi (Geim, 2007)

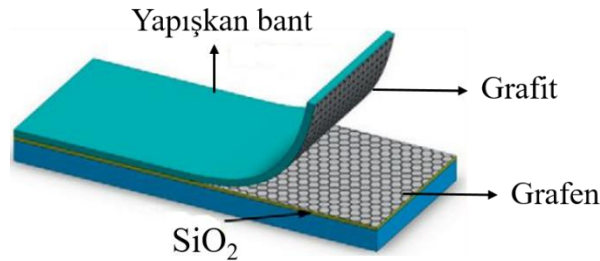
Grafenin bazal düzlemleri boyunca bitişik karbon atomları arasındaki düzlem içi kovalent sp^2 bağları, yaklaşık 5.9 eV'lık [29] bir bağlanma enerjisi ile doğadaki en güçlü bağlardır (elmasta bulunan sp^3 bağlarından biraz daha kuvvetli). Ancak, bunun tam tersi olarak çok plakalı yapıda olduğu zaman üst üste gelen grafen plakaları zayıf van der Waals etkileşimlerine (-50 meV) sahip olur [30]. Bu durum grafenin anizotropik özellikler sergilemesine yol açar [27].

3.1.1. Grafen üretim yöntemleri

Grafen çeşitli yöntemlerle sentezlenerek üretilmektedir. Bunlar mikromekanik eksfoliasyon, kimyasal buhar biriktirme (CVD), grafit oksitten (GO) indirgeme, grafitin sıvı faz eksfoliasyonu, küçük moleküllerin grafit tabakalarının aralarına girmesi vasıtasıyla eksfoliasyonu başlıkları altında incelenmektedir.

3.1.1.1. Mikromekanik eksfoliasyon yöntemi

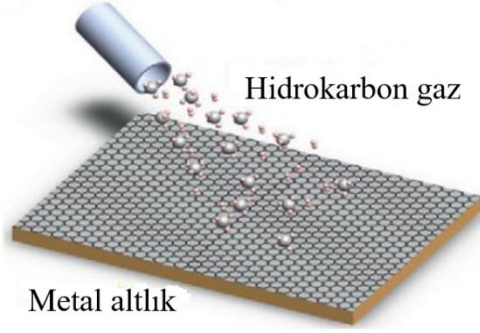
Mikromekanik exfoliasyon çok basit bir bant ile soyma yöntemidir. Yüksek oranda yönlendirilmiş olan pirolitik grafit olan başlangıç maddesi, ilk önce oksijen plazma altında kuru dağlama ile 5 µm derinliğinde hazırlanır. Hazırlanan grafit daha sonra bir fotodirençli katmana tutturulur ve yapışkan bant ile soyulmaya hazır hale getirilir. Yapışkan bant ile tekrarlanan soymalardan sonra, fotodirençli tabakada kalan ince tabakalar yıkanır ve silikon altlık üzerine aktarılır. Şekil 3.2’de de gösterilmekte olan bu yöntem ile büyük plaka boyutuna sahip yüksek kalitede tek tabakalı GNP’ler elde edilebilmesine rağmen düşük miktarlarda GNP üretilbildiğinden GNP-seramik matris kompozitleri için elverişli bir teknik değildir [31, 32].



Şekil 3.2. Mikromekanik eksfoliasyon işlemi (Bonaccorso, 2012)

3.1.1.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)

Metal yüzeyde kimyasal buhar biriktirme, tek katmanlı ve az katmanlı GNP’lerin üretimi için kullanılan başka bir yöntemdir. Genel bir CVD işlemi için, Ni altlığı ilk olarak 1000 °C altındaki bir vakum odasında hidrokarbon gazı karışımına (H₂/CH₄) maruz bırakılır. Bu aşamada, hidrokarbon katı bir çözelti oluşturmak için ayrışır ve Ni altlık içinde çözünür (Şekil 3.3). Grafen film çökelir ve numunenin soğutulmasıyla Ni yüzeyinde oluşturulur.

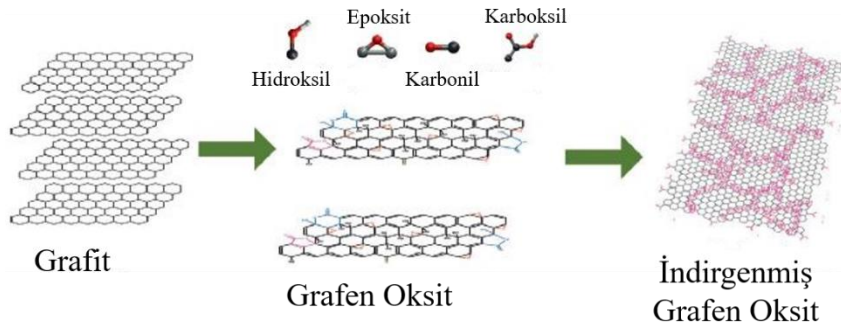


Şekil 3.3. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) ile GNP üretim yöntemi (Bonaccorso, 2012)

Grafen filminin kalitesi ve morfolojisi sırasıyla soğutma hızı ve Ni altlığının mikro yapısı ile kontrol edilebilir [33]. CVD ucuz, verimli, oldukça kaliteli ve tekrarlanabilir bir üretim metodu olduğundan elektronik uygulamalar için mikromekanik eksfoliasyon yönteminden daha uygundur [34]. Ancak düşük üretim oranı ve yüksek maliyet nedeniyle GNP-seramik kompozit uygulamaları için uygun bir teknik değildir [31, 35].

3.1.1.3. Grafit oksitin indirgenmesi yöntemi

Grafit oksidin (GO) indirgenmesi, büyük ölçüde grafen üretimi için elverişli bir tekniktir. Grafit, yoğunlaştırılmış H_2SO_4 ya da bir H_2SO_4/H_3PO_4 karışımı içerisinde $KMnO_4$ ve $NaNO_3$ gibi güçlü oksidanlar tarafından oksitlenir (Şekil 3.4). Grafit ve grafit arasındaki ilişkiye benzer olarak, grafit oksit tek katmanlı GO'dur.



Şekil 3.4. Grafit oksitin eksfoliasyonu ve indirgenmesi (Bonaccorso, 2012)

GO'yu grafen oksit tabakalarına indirmek için genel olarak iki yaklaşım vardır. İlk yaklaşım kimyasal indirgemedir. GO, kararlı bir kolloidal dispersiyon oluşturmak

üzere sonikasyon tekniği yardımıyla karıştırılarak su içinde pul pul dökülür ve karıştırılır. İndirgeme ajanı (hidrazin hidrat) daha sonra çözeltiye eklenir. Solüsyon 100 °C’de ısıtıldıktan 24 saat sonra indirgenmiş GO elde edilir [36]. Grafen oksidin kimyasal olarak indirgenmesi, verimli olmasına rağmen indirgeyici maddenin toksisitesi ve yüksek maliyeti gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Isıl eksfoliasyon ile grafit oksidin indirgenmesi, grafen tabakaları üretmek için kullanılan başka bir yaklaşımdır. Genel olarak GO, inert gaz altında 1000 °C’nin üzerine hızlı bir şekilde ısıtılır (> 2000 °C/dk.) [37]. Bu yöntemin avantajı eksfoliasyon ve indirgenmenin tek aşamada tamamlanmasıdır. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulması, bu yöntemin maliyetini önemli ölçüde arttırmaktadır [31].

3.1.1.4. *Grafitin sıvı faz eksfoliasyonu yöntemi*

Son zamanlarda, grafitin tek plakalı veya az plakalı GNP yapılarına eksfoliasyonu sıvı fazda sonikasyon tekniğiyle başarılı bir şekilde gerçekleşmektedir (Şekil 3.5). GO’nun indirgenmesinin aksine, bu teknik ile grafenin yapısı korunur ve grafen plakasında daha az hata oluşur. Bu yöntem için kullanılan sıvı ortam organik çözücüler, su/yüzey aktif madde çözeltileri ve iyonik sıvılar olmak üzere üç ana kategoride sınıflandırılabilir.

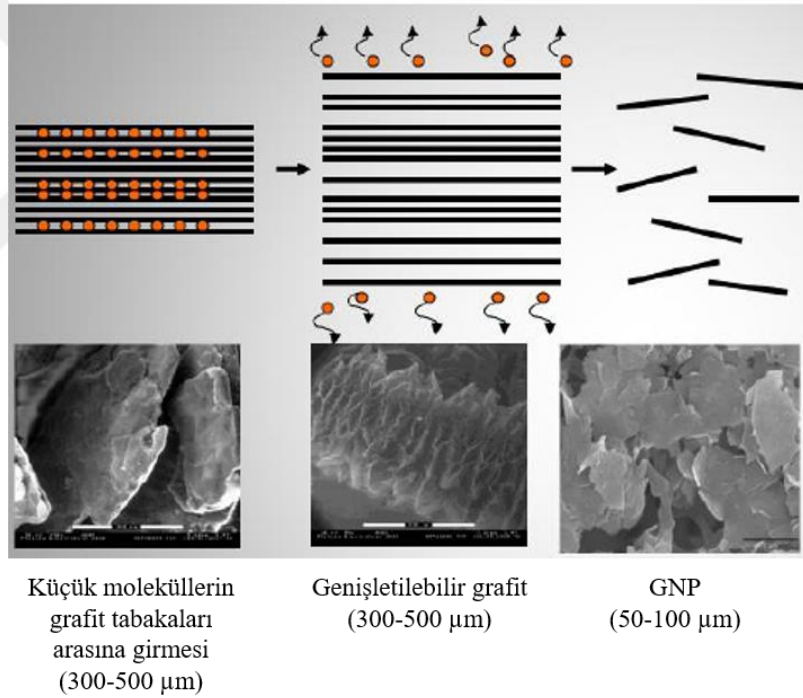


Şekil 3.5. *Grafitin tek plakalı veya az plakalı GNP yapılarına sıvı fazda sonikasyon tekniği ile eksfoliasyonu (Bonaccorso, 2012)*

Grafitin sıvı fazda eksfoliasyonu ile yüksek kalitede az plakalı veya tek plakalı GNP’lerin üretilebilmesi bu yöntemin yaygın kullanım potansiyeline sahip olmasına yol açmaktadır. Eksfoliasyon ile elde edilen GNP’nin elektriksel iletkenlik değeri, indirgenmiş GO’ninkinden 20 kat daha yüksek olarak ölçülmüştür [31, 38].

3.1.1.5. Küçük moleküllerin grafit tabakalarının arasına girmesi vasıtasıyla eksfoliasyonu yöntemi

Günümüzde, kompozit ikinci faz için en popüler grafen üretim yöntemi, küçük moleküllerin grafit tabakalarının arasına girmesi vasıtasıyla oluşan eksfoliasyondur (Şekil 3.6). Proses, alkali metaller [39] veya asitler [40] gibi küçük moleküllerin grafit katmanları arasına girmesiyle başlar. Grafit katmanları arasındaki boşluk artar ve etkileşim araya geçme ile bozulur [41]. Genişletilebilen grafit üretmek için küçük molekül eklenmiş grafitin eksfoliasyonu, hızlı ısıtma [42] veya mikrodalga [43] işlemleri ile sağlanır. Bu süreçten sonra, birkaç nanometre kalınlığa sahip GNP'ler, organik çözücülerde mekanik öğütme veya sonikasyon gibi boyut küçültme prosedürleriyle elde edilebilmektedir [44].



Şekil 3.6. Küçük moleküllerin grafit katmanları arasına girmesiyle GNP'lerin elde edilmesi (Yu, 2014)

Bu teknikle üretilmiş GNP'ler her ne kadar tamamen ayrıştırılmamış ve özellikleri tek katmanlı grafenin özelliklerinden ödün vermiş olsa da, bozulmamış grafen yapısı ve yüksek genişlik/kalınlık oranı nedeniyle nanokompozitlerin mekanik, ısı ve elektriksel özelliklerini iyileştirme kabiliyetine sahiptirler [31].

3.2. GNP-Seramik Matris Kompozitlerinin Özellikleri

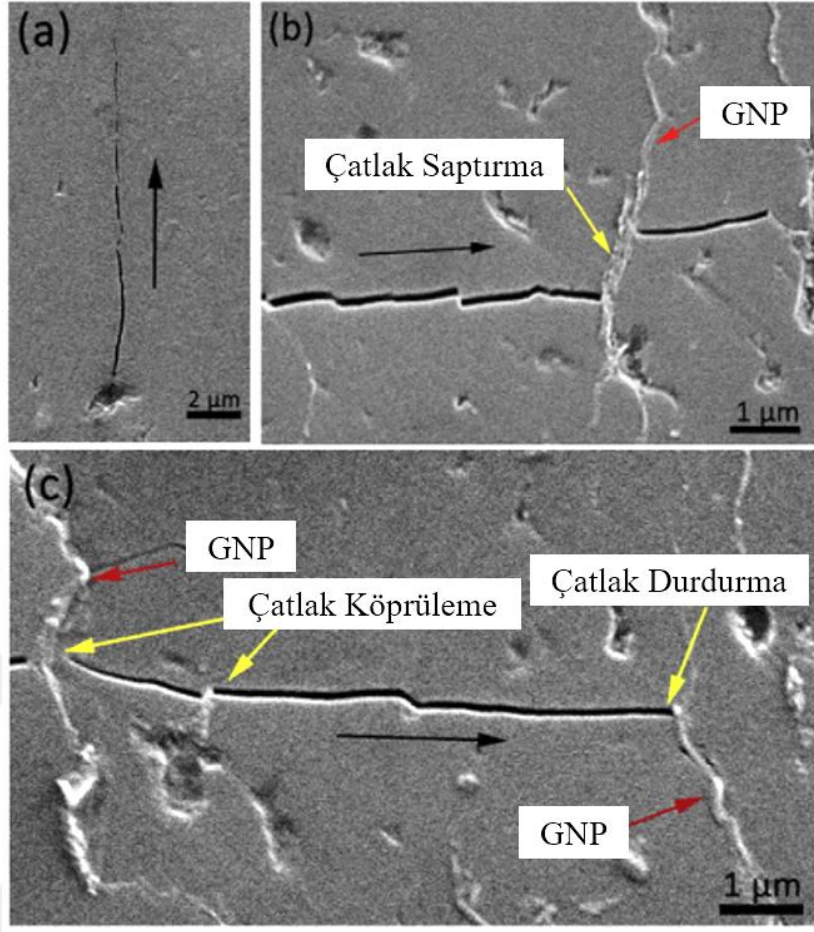
GNP'ler yüksek kırılma mukavemeti (125 GPa) ve yüksek Elastisite modülü (1TPa) [4] gibi üstün mekanik özellikler ile bazal düzlem boyunca mükemmel ısı iletkenlik ($\sim 5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) [27], yüksek elektriksel iletkenlik (yük taşıyıcı hareketliliği $2.0 \times 10^5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ve elektriksel iletkenliği 10^7 Sm^{-1}) [3, 45] gibi olağanüstü özelliklere sahiptir. Bu özellikleri sayesinde GNP'ler özellikle mühendislik seramiklerinin mekanik, ısı ve elektriksel özelliklerini iyileştirerek uygulama alanlarını artırmak üzere ikinci faz olarak sıklıkla tercih edilmektedirler.

Bor karbür'e (B_4C) ağırlıkça % 1, 2 ve 4 GNP eklenerek oluşturulan GNP- B_4C kompozisyonlarının spark plazma sinterleme (SPS) tekniğiyle sinterlendiği bir çalışmada [46] ölçülen kırılma tokluğu değerleri Tablo 3.1'de yer almaktadır. Sonuçlara göre ağırlıkça % 1, 2 ve 4 GNP eklenmesiyle B_4C 'nin kırılma tokluğu sırasıyla yaklaşık % 22, 56 ve 127 kadar artmıştır.

Tablo 3.1. B_4C ve ağırlıkça % 1, 2 ile 4 GNP içeren B_4C kompozitlerinin kırılma tokluğu değerleri (Tan, 2016)

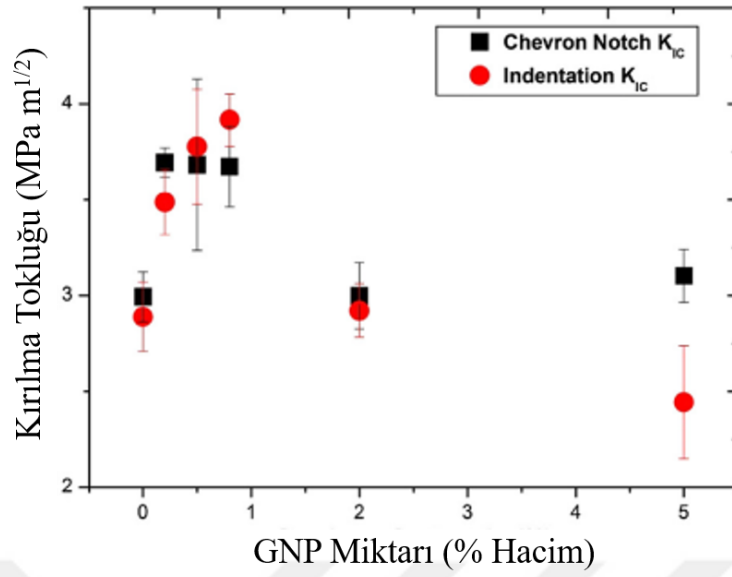
Ağırlıkça % GNP	Kırılma Tokluğu Değerleri ($\text{MPa m}^{1/2}$)
0	2.32 ± 0.1
1	2.84 ± 0.2
2	4.11 ± 0.2
4	5.26 ± 0.4

GNP eklenmesiyle B_4C 'nin kırılma tokluğundaki artışı sağlayan tokluk mekanizmaları ise Tan ve ark. [46] tarafından Şekil 3.7'de gösterildiği şekilde tanımlanmıştır. Elde edilen mikroyapı görüntülerine göre GNP'ler çatlak saptırma, köprüleme ve durdurma mekanizmalarını etkin kılarak B_4C 'nin kırılma tokluk değerini iyileştirmiştir.



Şekil 3.7. Ağırlıkça % 4 GNP eklenmesiyle B_4C 'nin kırılma tokluğundaki artışı sağlayan tokluk mekanizmaları (Tan, 2016)

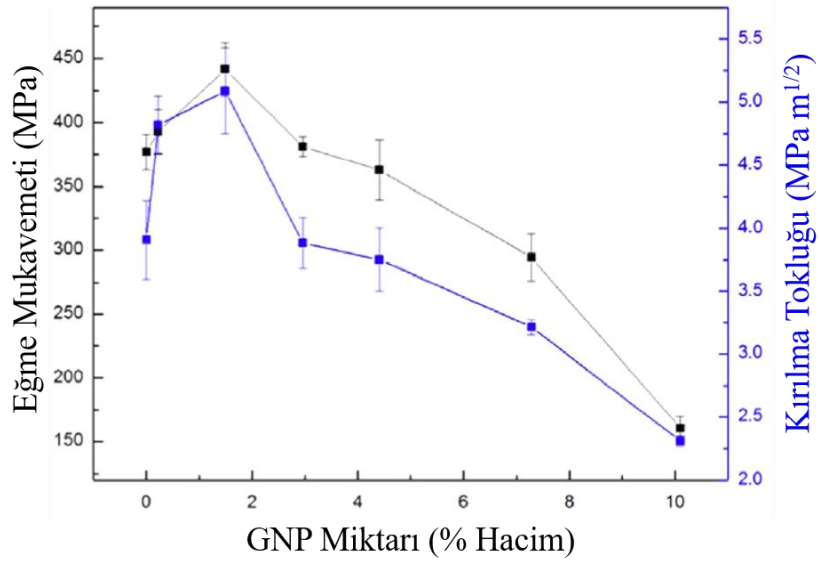
Porwal ve ark. [47] alumina (Al_2O_3) matrise hacimce % 0.20, 0.50, 0.80, 2.0 ve 5.0 GNP ekleyerek kompozitleri SPS tekniği ile sinterlemiştir. Üretilen malzemelerin kırılma tokluk değerlerini Chevron notch ve Vickers indentasyon olmak üzere iki farklı teknikle ölçmüşlerdir. Saf Al_2O_3 'ün kırılma tokluk değerleri Chevron notch ve Vickers teknikleriyle sırasıyla 2.90 ve 2.80 MPa $m^{1/2}$ olmak üzere birbirine yakın değerlerde ölçülmüştür. Vickers indentasyon ile yapılan ölçümlerde en yüksek tokluk değerine saf Al_2O_3 'e göre ~ % 40 artışla hacimce % 0.8 GNP eklendiğinde ulaşılmıştır. Chevron notch tekniğiyle ölçülmüş numunelerde ise en yüksek kırılma tokluk değerine saf Al_2O_3 'e kıyasla ~ % 27 artışla hacimce % 0.2 GNP eklenmiş kompozitte ulaşılmıştır. Şekil 3.8, çalışmada GNP miktarına bağlı olarak kırılma tokluk değerlerindeki değişim grafiğini göstermektedir.



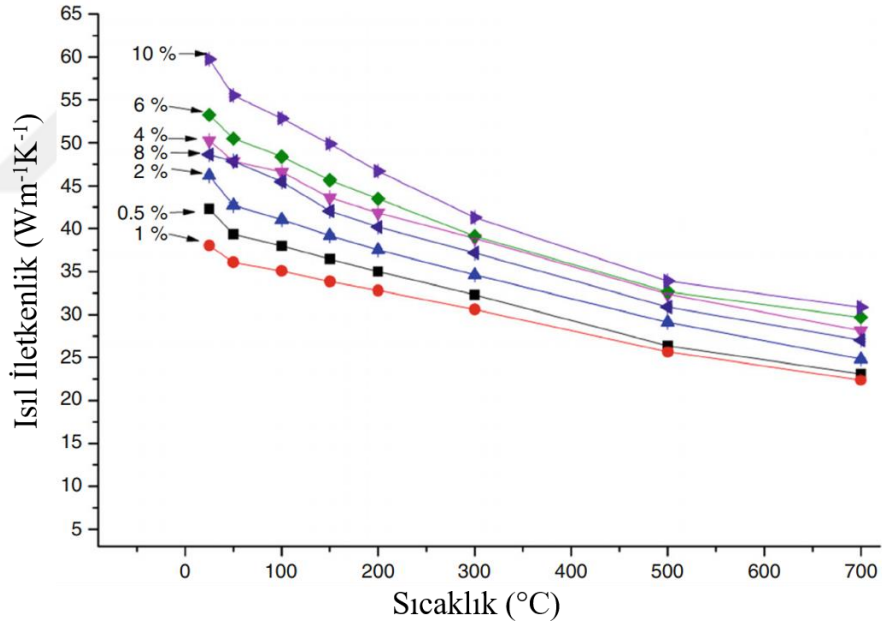
Şekil 3.8. Hacimce % 0.2, 0.5, 0.8, 2 ve 5 GNP içeren Al_2O_3 matris kompozitlerinin Chevron notch ve Vickers indentasyon olmak üzere iki farklı teknikle ölçülmüş kırılma tokluk değerleri (Porwal, 2013)

Şekil 3.9 hacimce % 0.22, 1.49, 2.96 ve 4.41, 7.28 ve 10.10 GNP içeren ve sıcak presleme (HP) tekniğiyle sinterlenmiş alüminyum nitrür (AlN) matris kompozitlerinin eğme mukavemeti ve kırılma tokluğu değerlerini göstermektedir [48]. Çalışmada en yüksek mukavemet ve kırılma tokluğu değerlerine hacimce % 1.49 GNP eklendiğinde ulaşılmıştır. AlN'nin eğme mukavemeti 376 MPa'dan 441 MPa'ya yaklaşık % 17 kadar artış sergilemiştir. Yazarlar mukavemetin artışının nedeni olarak GNP'lerin sinterleme sırasında AlN tanelerinin büyümelerine engel olması sonucu küçülen AlN tane boyutunu göstermişlerdir. Hacimce % 1.49 GNP eklenmesiyle AlN'nin kırılma tokluğu 3.91 MPa m^{1/2} değerinden % 30 kadar artışla 5.09 MPa m^{1/2} değerine yükselmiştir.

GNP katkısının mekanik özelliklere ek olarak aynı zamanda seramik matrislerin ısı iletkenlik değerlerini de iyileştirdiği belirlenmiştir. Rutkowski ve ark. [49] ağırlıkça % 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 ve 10.0 GNP içeren ve HP yöntemiyle üretilmiş Si_3N_4 matris kompozitlerin ısı iletkenlik davranışlarını incelemiştir. Şekil 3.10 kompozitlerin 25 ile 700 °C sıcaklıkları arasında presleme eksenine dik olan yönde ölçülmüş ısı iletkenlik değerlerini göstermektedir. Oda sıcaklığında elde edilmiş ısı iletkenlik değerleri incelendiğinde eklenen GNP miktarı arttıkça Si_3N_4 'ün ısı iletkenliğinin de arttığı gözlemlenmiştir.



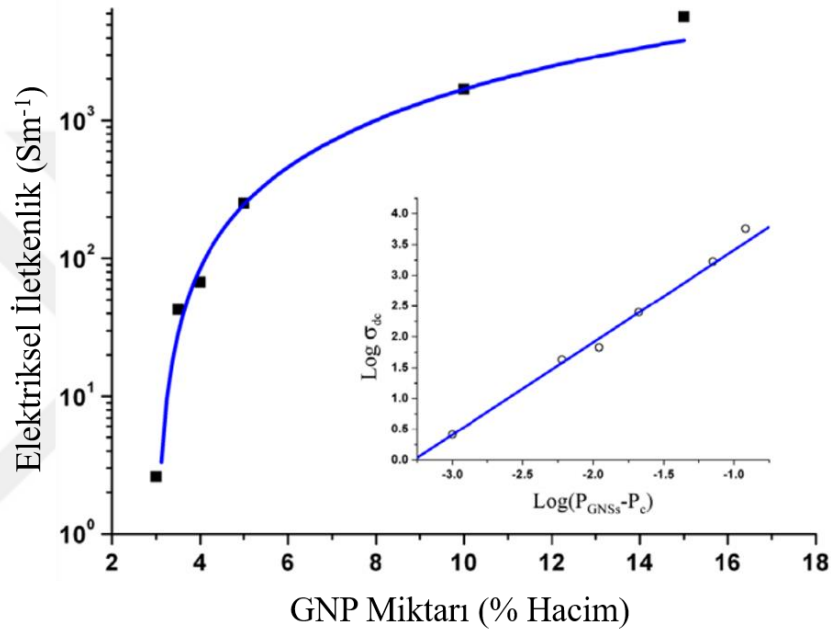
Şekil 3.9. Hacimce % 0.22, 1.49, 2.96 ve 4.41, 7.28 ve 10.10 GNP içeren ve HP tekniğiyle sinterlenmiş AlN matris kompozitlerinin eğme mukavemet ve kırılma tokluğu değerleri (Yun, 2015)



Şekil 3.10. Ağırlıkça % 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 ve 10.0 GNP içeren ve HP yöntemiyle üretilmiş Si₃N₄ matris kompozitlerinin ısı iletkenlik değerleri (Rutkowski, 2013)

Saf Al₂O₃'e ağırlıkça % 0.08 indirgenmiş GO eklenerek 50 °C'deki ısı iletkenlik davranışlarının gözlemlendiği başka bir çalışmada [50] ise ısı iletkenliği ~ 0.64 Wm⁻¹K⁻¹ olarak ölçülmüş Al₂O₃'e % 0.08 GO eklendiğinde iletkenlik değerinin ~ % 17 kadar artarak ~ 0.75 Wm⁻¹K⁻¹ değerine yükseldiği belirlenmiştir.

Literatür araştırması elektriksel olarak yalıtkan olan seramiklerin GNP katkısıyla elektriksel iletkenlik değerlerinde olağanüstü yükselmeler olduğunu ortaya koymuştur. Fan ve ark. [51] $\sim 10^{-13} \text{ Sm}^{-1}$ elektriksel iletkenlik değeriyle tamamen yalıtkan olan saf Al_2O_3 'ün iletkenliğinin hacimce % 10 GNP eklenmesiyle $\sim 10^{16}$ kat kadar artarak $\sim 10^3 \text{ Sm}^{-1}$ değerlerine yükseldiğini belirtmişlerdir. GNP'lerin matris mikroyapısında serbest elektronların transferinin gerçekleşebilmesi için tam bir iletken bir ağ kurduğu perkolasyon eşik değeri ise hacimce % 3 ± 0.405 olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.11).

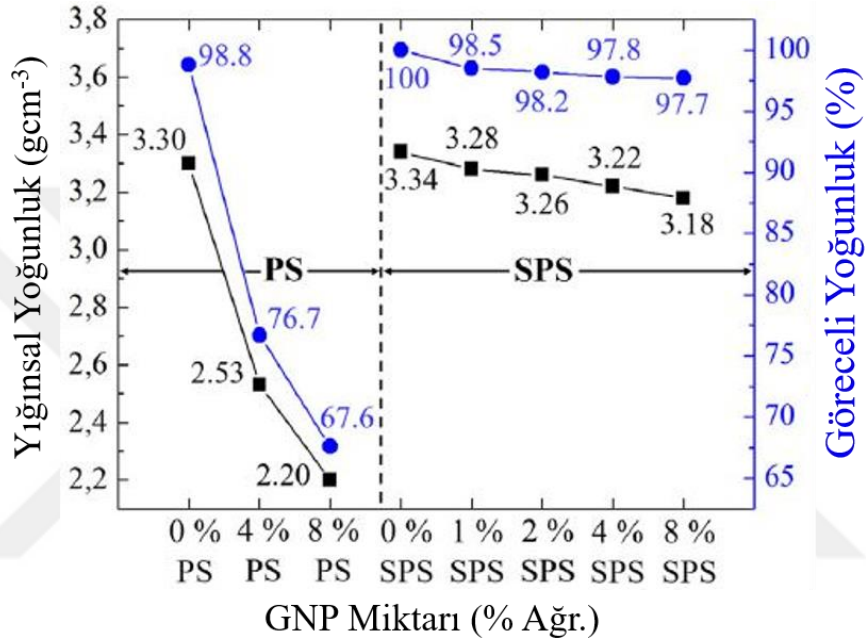


Şekil 3.11. Farklı miktarlarda GNP içeren Al_2O_3 matris kompozitlerinin elektriksel iletkenlik değerleri ve perkolasyon eşik değeri (Fan, 2010)

3.3. GNP-Seramik Matris Kompozitlerinin Üretiminde Kullanılan Sinterleme Teknikleri

Yapılan araştırmalar genellikle SPS ya da HP gibi basınç uygulanan sinterleme teknikleri kullanılarak yüksek yoğunlukta GNP-seramik matris kompozitlerinin üretilbildiğini göstermiştir. Yüksek yoğunlukta GNP-seramik matris kompozitleri elde etmede basınçsız sinterleme tekniklerinin basınçlı sinterleme yöntemleri kadar başarılı olmadığı bazı çalışmalar tarafından belirtilmiştir. Aynı miktarlarda GNP içeren AlN matris kompozitlerinin basınçsız sinterleme ve SPS ile sinterlenerek yığınsal ve göreceli yoğunluklarının karşılaştırıldığı bir çalışmada [52] elde edilen sonuçlar Şekil 3.12'de yer almaktadır. Basınçsız sinterleme (PS) ile saf AlN'nin yığınsal yoğunluk değeri 3.30

gcm^{-3} olarak belirlenmişken SPS ile üretilmiş AlN'nin daha yüksek yoğunluk değerine (3.34 gcm^{-3}) sahip olduğu belirlenmiştir. Basıncsız sinterlenmiş AlN'ye ağırlıkça % 4 ve 8 GNP eklenmesiyle göreceli yoğunluk değerleri sırasıyla % 76.7 ve 67.6 değerlerine hızlı bir şekilde düşerken SPS ile üretilmiş ve aynı miktarda GNP içeren AlN kompozitlerinin göreceli yoğunluk değerleri sırasıyla % 97.8 ve 97.7 olarak ölçülmüştür.



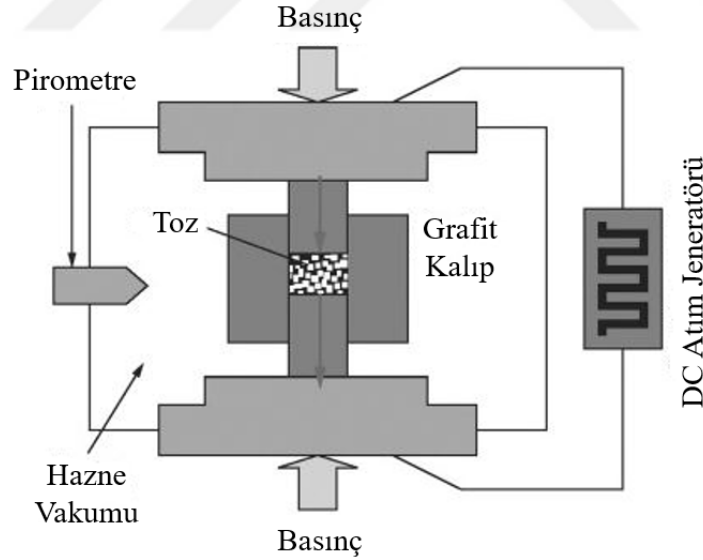
Şekil 3.12. Basıncsız sinterleme ve SPS ile sinterlenmiş aynı miktarlarda GNP içeren AlN matris kompozitlerinin yığinsal ve göreceli yoğunluk değerleri (Baskut, 2017)

Yang ve ark. [53] farklı miktarlarda GNP içeren Si_3N_4 kompozitlerini hem basıncsız sinterleme hem de HP olmak üzere 2 farklı teknikle üreterek kompozitlerin yoğunluklarını ve mekanik özelliklerini karşılaştırmıştır. HP tekniğiyle üretilmiş ağırlıkça % 1 ve 2 GNP içeren Si_3N_4 kompozitlerinin göreceli yoğunluk değerleri % 96.6 (3.09 gcm^{-3}) ve 95.6 (3.06 gcm^{-3}) olarak belirlenmişken aynı miktarlarda GNP içeren ve basıncsız sinterleme tekniğiyle üretilmiş olan GNP- Si_3N_4 kompozitlerinin göreceli yoğunluk değerleri sırasıyla % 76.3 (2.44 gcm^{-3}) ve 78.4 (2.51 gcm^{-3}) olarak ölçülmüştür. HP tekniğiyle sinterlenmiş ağırlıkça % 1 GNP içeren Si_3N_4 kompozitlerinin eğme mukavemet ve kırılma tokluk değerleri sırasıyla 283 MPa ve $4.31 \text{ MPa m}^{1/2}$ iken aynı miktarda GNP içeren ve basıncsız sinterleme ile üretilmiş Si_3N_4 kompozitinin eğme mukavemet ve kırılma tokluk değerleri sırasıyla 240 MPa ve 2.36

MPa m^{1/2} olarak ölçülmüştür. Sonuçlar, basınçsız sinterleme tekniğiyle üretilen kompozitlerin HP tekniğiyle üretilen kompozitlerden daha düşük yoğunluklara sahip olmasına bağlı olarak mekanik özelliklerinin de daha düşük değerlerde olduğunu göstermiştir. GNP-seramik matris kompozitlerinin yüksek özelliklerde elde edilebilmesi için basınç uygulanan sinterleme tekniklerinin basınçsız sinterleme yöntemlerine göre daha ideal olduğu belirlenmiştir.

3.3.1. Spark plazma sinterleme (SPS) tekniği

SPS'nin temel özelliği, darbeli veya püskürtülmemiş DC/AC akımının doğrudan grafit kalıptan ve ayrıca toz kompaktından geçmesidir. SPS'de yoğunlaşma bir akımın kullanılmasıyla kolaylaşmaktadır. Joule ısıtma ve eşzamanlı sıcaklık ile basınç uygulanması yüksek yoğunlaşmaya neden olarak geleneksel sinterleme tekniklerinde uygulanan sıcaklıkların altındaki sıcaklıklarda daha yoğun kompaktlar elde edilmesini sağlar [54]. Şekil 3.13'de SPS fırınının sinterleme ve basınç mekanizması gösterilmektedir [55].



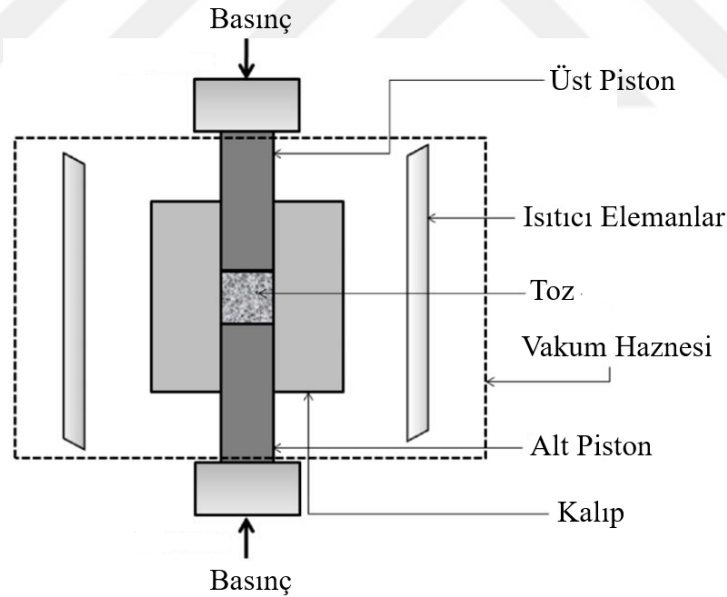
Şekil 3.13. SPS fırınının sinterleme ve basınç mekanizması (Sergueeva, 2009)

SPS'de ısı üretimi, ısıtmanın harici ısıtma elemanları tarafından sağlandığı geleneksel HP'nin aksine içseldir. Bu, çok yüksek bir ısıtma veya soğutma hızının (1000 K/dk'ya kadar) uygulanmasını kolaylaştırır ve bu nedenle sinterleme işlemi genellikle çok hızlıdır (birkaç dakika). İşlemin genel hızı, standart yoğunlaştırma metodlarında

karşılaşılan tane büyümelerinden kaçınılmasını ve ayrıca nano boyuttaki tozların yoğunlaşma potansiyeline sahip olmasını sağlar.

3.3.2. Sıcak presleme (HP) tekniği

HP, sinterlemenin oluşacağı kadar yüksek bir sıcaklıkta bir tozun kompakt hale getirilmesi için yüksek basınçlı, düşük gerilimli toz metalurjisi işlemidir [56]. Bu, eşzamanlı ısı ve basınç uygulaması ile elde edilir. HP, esas olarak sert ve kırılğan malzemeleri üretmek için kullanılır. Özellikle teknik seramiklerin üretilmesinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Yoğunlaşma, tanenin yeniden düzenlenmesi ve tane temas noktalarındaki plastik akış yoluyla gerçekleşir. Çoğu zaman tozun veya önceden sıkıştırılmış kompaktın, 2400 °C sıcaklıklara kadar ısıtmaya izin veren grafit kalıba yerleştirilmesiyle gerçekleşen bir süreçtir. Sinterleme sırasında 50 MPa'a kadar basınç uygulanabilmektedir. Şekil 3.14 HP ile sinterleme sistemini şematik olarak göstermektedir [57].



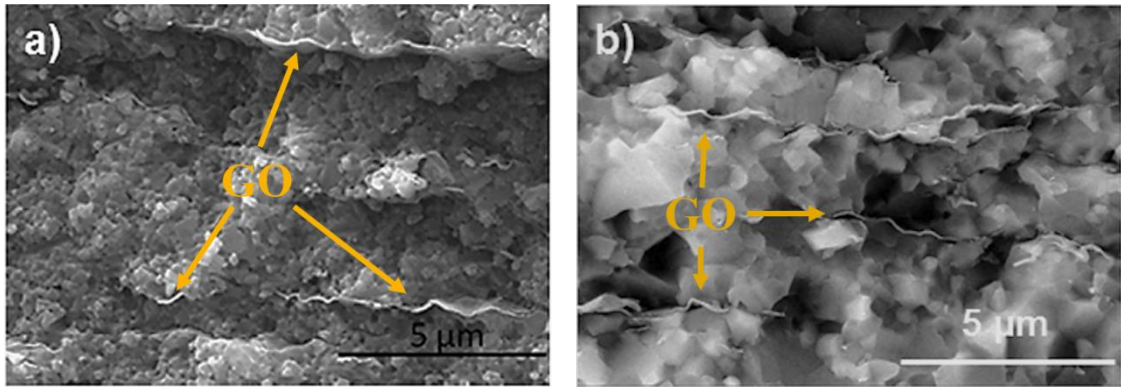
Şekil 3.14. Sıcak presleme (HP) fırınının sinterleme ve basınç mekanizması (Sonber, 2013)

HP teknolojisi içerisinde indüksiyonlu ısıtma, dolaylı dirençli ısıtma ve direkt HP olmak üzere üç farklı ısıtma tipi kullanılabilir. İndüksiyonlu ısıtmada ısı, bir elektronik jeneratöre bağlı bir endüksiyon bobini kullanılarak üretilen, yüksek frekanslı bir elektromanyetik alana maruz kalan kalıp içerisinde üretilir. Kalıp grafit ya da çelikten yapılmaktadır ve baskı elemanlarının üzerine bir veya iki silindire basınç

uygulanmaktadır. Buradaki avantaj, basınç ve indükleyici gücün tamamen bağımsız olmasıdır. Dolaylı dirençli ısıtma teknolojisi ile kalıp, bir ısıtma haznesine yerleştirilir. Hazne, elektrik akımı ile ısıtılan grafit ısıtma elemanları ile ısıya maruz bırakılır. Isı daha sonra konveksiyon ile kalıba aktarılır. Elektrik enerjisi ilk olarak ısıtma elemanlarını ısıtıp kalıbı ikincil bir şekilde ısıttığından dolayı sürece dolaylı direnç ısıtma denilmektedir. Dolaylı dirençli ısıtma teknolojisinin avantajı, kalıbın iletkenliğinden, ısı ve basınçtan bağımsız olarak ulaşılabilen yüksek sıcaklıklardır. Direkt HP’de, kalıp doğrudan elektrik gücüne bağlanır. Bu işlemde ihtiyaç duyulan basınç ve sıcaklık, geleneksel sinterleme işlemlerinde gerekli olan değerlerden düşüktür.

3.4. GNP’lerin yönlenmelerinin GNP-Seramik Kompozitlerinin Mikroyapı ve Özelliklerine Olan Etkileri

SPS ve HP ile sinterleme sırasında uygulanan tek eksenli basınç GNP’lerin matris mikroyapısında yönlenmelerine yol açmaktadır. Şekil 3.15’de SPS tekniğiyle sinterlenmiş ve hacimce % 4.3 indirgenmiş GO içeren Si_3N_4 [58] matris ve hacimce % 5 indirgenmiş GO içeren silisyum karbür (SiC) matris kompozitlerinin [59] kırık yüzeylerinden alınmış SE-SEM görüntüleri yer almaktadır.

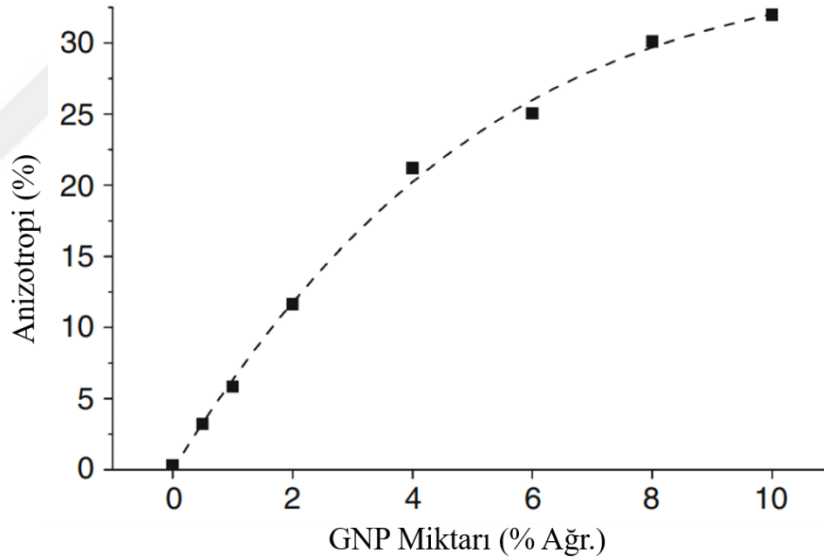


Şekil 3.15. SPS tekniğiyle sinterlenmiş ve (a) hacimce % 4.3 indirgenmiş GO içeren Si_3N_4 matris (Ramirez, 2014) ile (b) hacimce % 5 indirgenmiş GO içeren SiC matris kompozitlerinin (Belmonte, 2016) kırık yüzeylerinden alınmış SE-SEM görüntüleri

Mikroyapı görüntüleri, SPS’de uygulanan tek eksenli basınç sonucunda GNP’lerin çoğunun matris içerisinde bazal düzlemleri SPS presleme yönüne dik olacak şekilde yönlendiklerini göstermiştir.

Tapaszto ve ark. [60] SEM ve ultra-küçük açılı nötron saçılımı tekniklerini kullanarak SPS ile üretilmiş kompozitte GNP'lerin Si_3N_4 matris içerisindeki dağılımlarını araştırmışlardır. GNP'lerin % 80'inden fazlasının $\pm 15^\circ$ sapma ile presleme eksenine dik bir şekilde yönlendiklerini belirlemişlerdir. Jankowski ve ark. [61] HP yöntemiyle sinterlenmiş GNP-AlN kompozitlerinde bilgisayar destekli bir program kullanarak GNP'lerin yönlenme miktarlarını araştırmışlardır. Yapılan çalışmalar sonucu GNP'lerin yaklaşık olarak % 40'ının presleme eksenine dik bir şekilde yönlendiklerini tayin etmişlerdir.

Bu sonuçlara ek olarak, HP tekniğiyle sinterlenmiş ve ağırlıkça % 2, 4, 6, 8 ve 10 GNP içeren Al_2O_3 matris kompozitlerinde anizotropi miktarının (%) ultrasonik metodla hesaplandığı başka bir çalışmada [62] eklenen GNP miktarının artmasıyla anizotropi miktarının da arttığı gözlemlenmiştir. Şekil 3.16'da farklı GNP içeriklerine sahip Al_2O_3 kompozitlerinin anizotropi miktarları yer almaktadır.



Şekil 3.16. HP ile sinterlenmiş GNP- Al_2O_3 kompozitlerinin % anizotropi miktarları (Rutkowski, 2015)

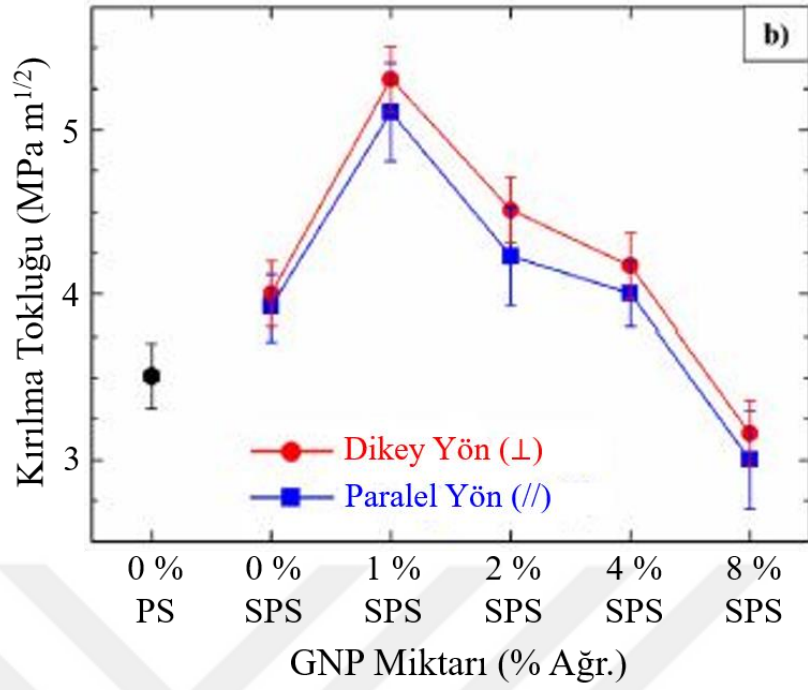
Literatür araştırmaları sonucunda GNP'lerin matris mikroyapısında yönlenerak dağılımlarının yönlenmelerinin kompozitlerin anizotropik özellikler sergilemelerine yol açtığı tespit edilmiştir. HP yöntemiyle sinterlenmiş ve ağırlıkça % 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10 GNP içeren Si_3N_4 kompozitlerinin sertlik davranışlarının incelendiği bir çalışmada [63] Tablo 3.2'de verildiği üzere presleme eksenine dik olan yöndeki sertlik değerlerinin paralel yönde alınmış değerlerden yüksek olduğu belirlenmiştir.

Tablo 3.2. *Ağırlıkça % 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10 GNP içeren ve HP tekniğiyle üretilmiş Si₃N₄ kompozitlerinin anizotropik sertlik değerleri (Rutkowski, 2015)*

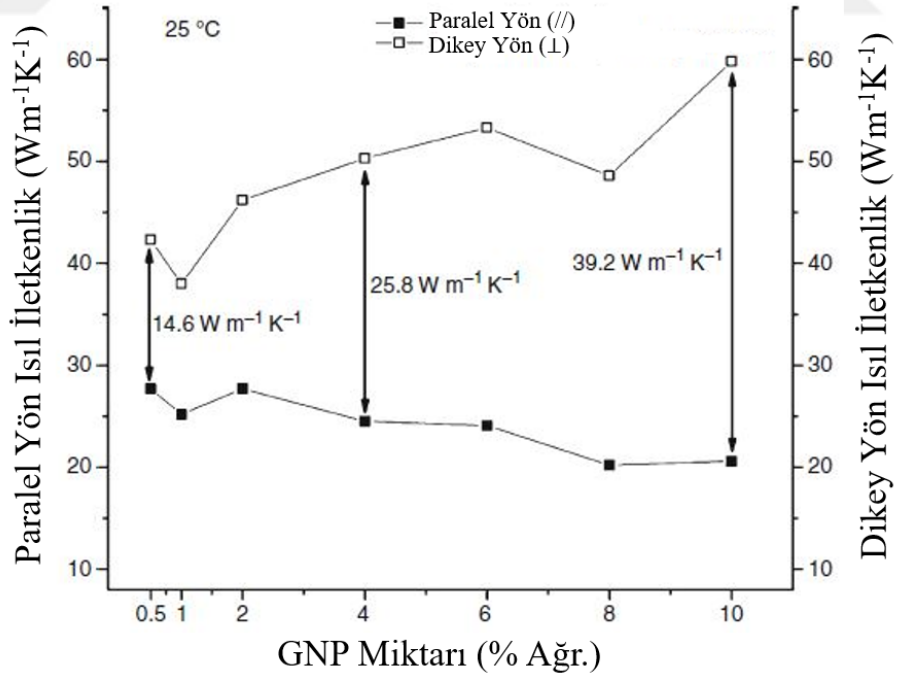
Ağırlıkça % GNP	Sertlik Değerleri (GPa)	
	//	⊥
0	12.5±0.1	12.8±0.2
0.5	12.6±0.1	13.0±0.2
1	12.2 ±0.1	12.8±0.3
2	11.3±0.1	12.4±0.2
4	9.7±0.1	10.6±0.2
6	8.2±0.2	9.4±0.2
8	6.5±0.5	8.3±0.2
10	6.2±0.2	7.3±0.1

SPS ile üretilmiş ve ağırlıkça % 1, 2, 4 ve 8 GNP içeren AlN matris kompozitleri üzerine yürütülen başka bir çalışmada [52] ise kırılma tokluğu değerleri hem presleme yönüne paralel hem de dikey yönde ölçülmüştür. Şekil 3.17’de paralel ve dikey yön kırılma tokluk değerlerinin GNP miktarına bağlı olarak değişimleri yer almaktadır. Hem saf AlN’de hem de GNP-AlN kompozitlerinin tümünde dikey yönde elde edilen kırılma tokluk değerlerinin paralel yönde ölçülen değerlerden yüksek olduğu belirlenmiştir.

HP tekniğinde uygulanan tek eksenli basıncın GNP-Si₃N₄ kompozitlerinin oda sıcaklığındaki ısı iletkenliklerine olan etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada [49] ise ölçümler anizotropi gözönünde bulundurularak yapılmıştır. Şekil 3.18’de açık bir şekilde görüldüğü üzere aynı miktarda GNP içeren kompozitlerde presleme eksenine dik (⊥) olan yönde elde edilmiş ısı iletkenlik değerleri paralel (//) yöndeki değerlerden yüksek bulunmuştur. Si₃N₄’ün ısı iletkenlik değeri GNP eklenmesiyle presleme eksenine paralel olan yönde azalma eğilimi gösterirken dikey yönde tam tersi bir davranış sergilemiş ve eklenen GNP miktarı artırıldıkça yükselmiştir. Eklenen GNP miktarı arttıkça aynı numunenin paralel ve dikey yön iletkenlikleri arasındaki fark da artma eğilimi göstermiştir.



Şekil 3.17. SPS ile üretilmiş ve ağırlıkça % 1, 2, 4 ve 8 GNP içeren AlN matris kompozitlerinin presleme yönüne paralel (//) ve dikey (⊥) yönlerde ölçülmüş kırılma tokluk değerleri (Baskut, 2017)



Şekil 3.18. HP yöntemiyle sinterlenmiş GNP-Si₃N₄ kompozitlerinin presleme yönüne paralel (//) ve dikey (⊥) yönlerde elde edilmiş ısı iletkenlik değerleri ve iki yön iletkenlik değerleri arasındaki farklar (Rutkowski, 2014)

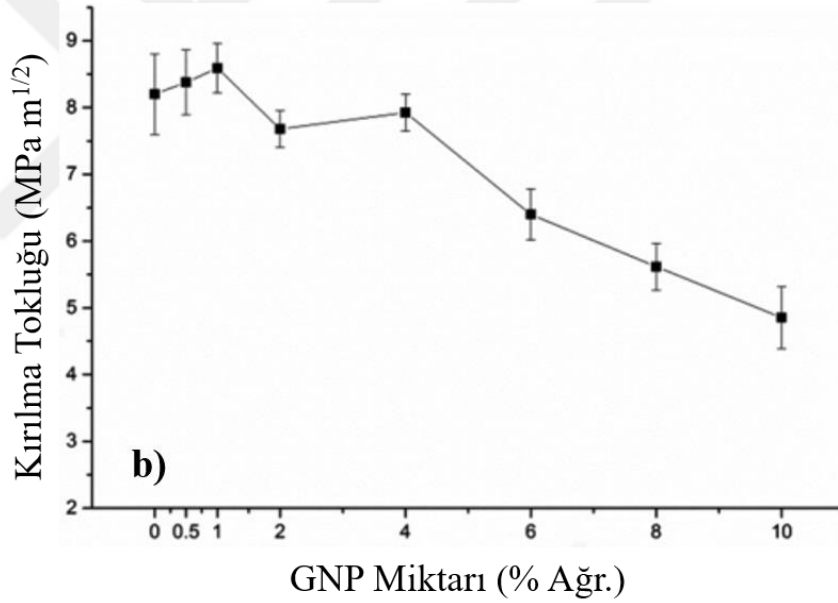
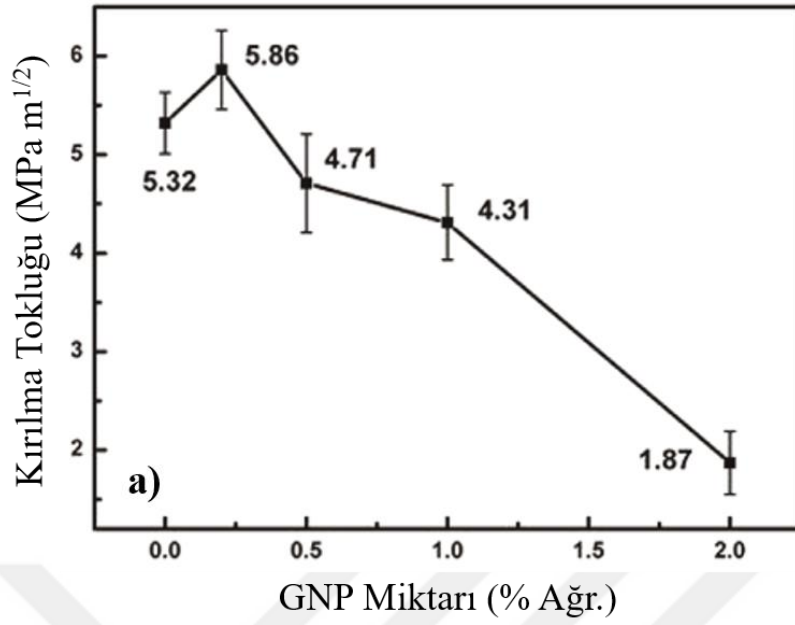
Poyato ve ark. [64] hacimce % 5, 10 ve 20 GNP içeren ve SPS ile üretilmiş itriya tetragonal zirkonya kompozitlerinin DC elektriksel iletkenlik değerlerini hem paralel hem de dikey yönlerde empedans spektroskopisi kullanarak ölçmüştür. Tablo 3.3 ölçülen değerleri içermektedir. Çalışmada GNP'lerin yönlenmelerinin bir sonucu olarak hacimce % 5, 10 ve 20 GNP içeren kompozitlerin dikey yön elektriksel iletkenlik değerlerinin paralel yön değerlerinin sırasıyla 3.36, 6.84 ve 1.18 katı olduğu belirlenmiştir. Dikey yöndeki elektriksel iletkenliğin paralel yöndeki değerlerden yüksek olmasının en önemli sebebinin GNP'lerin bazal düzlemleri (ab düzlemi) boyunca sahip olduğu içsel elektriksel iletkenlikleri olduğu belirtilmiştir.

Tablo 3.3. Hacimce % 5, 10 ve 20 GNP içeren ve SPS ile üretilmiş itriya tetragonal zirkonya kompozitlerinin paralel ve dikey yönlerde ölçülmüş DC elektriksel iletkenlik değerleri (Poyato, 2018)

Hacimce % GNP	Elektriksel İletkenlik (σ) (Sm^{-1})		$\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$
	//	$\perp$	
5	13.49 $\pm$ 0.09	45.3 $\pm$ 0.3	3.36
10	16.57 $\pm$ 0.11	113.3 $\pm$ 1.1	6.84
20	234 $\pm$ 7	275.9 $\pm$ 1.9	1.18

3.5. Farklı Özelliklere Sahip GNP Katkısının Aynı Matris Özelliklerine Olan Etkileri

Aynı matris üzerine yürütülen farklı çalışmalarda birbirine yakın miktarlarda GNP içeriklerine rağmen farklı mekanik, ısı ve elektriksel değerlerin elde edildiği tespit edilmiştir. Si_3N_4 matrise ağırlıkça % 0.25, 0.50, 1.0 ve 2.0 GNP'nin eklendiği bir çalışmada [65] maksimum kırılma tokluk değerine $\sim$ % 10'luk bir artışla ağırlıkça % 0.25 GNP içeren kompozitte ulaşılırken (Şekil 3.19 a) Si_3N_4 'e ağırlıkça % 0.50, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 ve 10.0 GNP eklenen başka bir çalışmada [66] ise en yüksek kırılma tokluk değeri $\sim$ % 10'luk bir artışla ağırlıkça % 1 GNP içeren kompozitte elde edilmiştir (Şekil 3.19 b). Her iki çalışmada da sinterleme tekniği olarak HP kullanılmıştır ve GNP içeren kompozitlerin göreceli yoğunluk değerlerinin % 95'in üzerindeki değerlerde olması yüksek yoğunlukta kompozitler üretildiğini göstermiştir. Bununla birlikte elde edilen en yüksek kırılma tokluk değerlerine farklı GNP içeriklerinde ulaşılmıştır.

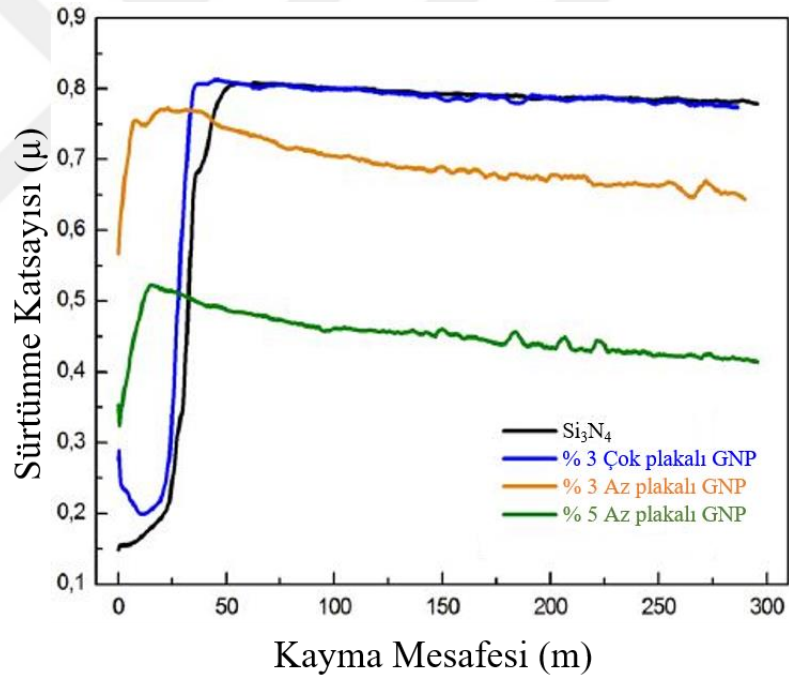


Şekil 3.19. HP tekniğiyle sinterlenmiş (a) ağırlıkça % 0.25, 0.50, 1.0 ve 2.0 GNP içeren Si_3N_4 matris (Yang, 2015) ile (b) ağırlıkça % 0.50, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 ve 10.0 GNP içeren Si_3N_4 matris kompozitlerinin (Rutkowski, 2014) GNP miktarlarına bağlı olarak kırılma tokluk grafikleri

Ağırlıkça % 1, 2, 4 ve 8 GNP içeren ve SPS ile sinterlenmiş AlN matris kompozitleri üzerine gerçekleştirilen bir çalışmada [52] kırılma tokluk değerleri Vickers indantasyon tekniği ile ölçülmüş ve elde edilmiş olan değerler arasında en yüksek kırılma tokluk değerine saf AlN'ye göre ~ % 30 kadar artışla ağırlıkça % 1 GNP içeren kompozitte ulaşılmıştır. Buna ek olarak, ağırlıkça 0.5, 1, 1.5 ve 2 indirgenmiş GO

eklenmiş ve SPS ile sinterlenmiş AlN matris kompozitleriyle ilgili başka bir çalışmada [67] ise yine Vickers indentasyon yardımı ile elde edilmiş kırılma tokluk değerleri arasında maksimum değere $\sim$ % 49 artışla ağırlıkça % 2 GNP içeren kompozitte ulaşılmıştır. Her iki çalışmada da üretilmiş olan numunelerin göreceli yoğunlukları % 97'nin üstünde olmasına rağmen kompozitlerin sergiledikleri maksimum kırılma tokluk davranışları farklı GNP miktarlarında gerçekleşmiştir.

Tapaszto ve ark. [68] aynı çalışma içerisinde çok plakalı ve az plakalı olmak üzere iki farklı GNP kullanarak SPS tekniğiyle sinterlenmiş Si_3N_4 matris kompozitleri üretmiştir. Çalışmada, ağırlıkça % 3 çok plakalı GNP ile ağırlıkça % 3 ve 5 az plakalı GNP içeren Si_3N_4 kompozitlerinin tribolojik özellikleri incelenmiştir. Şekil 3.20 numunelerin sürtünme katsayısı değerlerinin kayma mesafesine bağlı olarak değişim grafiklerini göstermektedir.



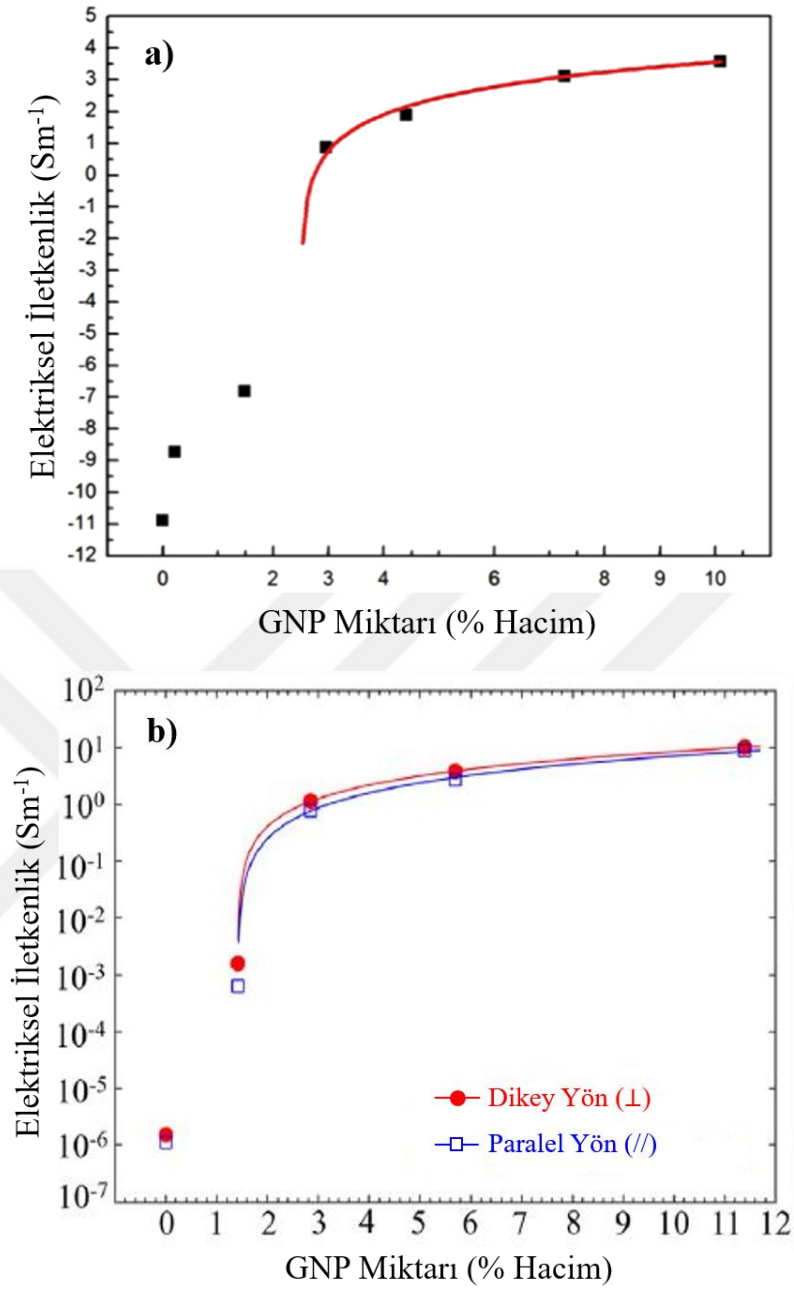
Şekil 3.20. SPS ile üretilmiş ve ağırlıkça % 3 çok plakalı GNP ile ağırlıkça % 3 ve 5 az plakalı GNP içeren Si_3N_4 kompozitlerinin kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısı grafiği (Tapaszto, 2017)

Grafikten (Şekil 3.20) yola çıkarak çok plakalı GNP kullanıldığında Si_3N_4 'ün sürtünme katsayısında herhangi bir değişim olmadığı görülmüştür. Bununla birlikte, az plakalı GNP kullanıldığında Si_3N_4 'ün sürtünme katsayısının belirgin bir şekilde düşerek tribolojik özellikleri iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Ağırlıkça % 3 çok plakalı ve % 3 az

plakalı GNP içeren Si_3N_4 'lerin sürtünme katsayısı dağılımları gözönünde bulundurulduğunda seramik matrislerin tribolojik özelliklerini iyileştirmek için az plakalı GNP'lerin kullanımının çok plakalı yapılara göre daha etkili olduğu sonucu ortaya çıkmıştır.

Mekanik ve ısı özelliklere ek olarak aynı matris üzerinde yürütülen farklı çalışmalarda birbirine yakın miktarlarda GNP eklenmesine rağmen kompozitlerin birbirinden farklı elektriksel iletkenlik ve perkolasyon eşiği davranışları sergiledikleri gözlemlenmiştir. AlN matrise hacimce % 0.22 ve 10.10 aralığında GNP ekleyen ve kompozitleri HP tekniğiyle sinterleyen Yun ve ark. [48] hacimce $\sim$ % 2.9 GNP içeriğinde elektriksel iletkenlik değerini $\sim 10 \text{ Sm}^{-1}$ olarak ölçmüştür. Aynı çalışmada perkolasyon eşik değeri ise hacimce % 2.50 olarak hesaplanmıştır. Diğer tarafta, SPS ile sinterlenmiş ve hacimce % 1.40 ve 11.40 aralığında GNP içeren AlN matris kompozitleri ile ilgili yürütülmüş olan başka bir çalışmada [52] hacimce $\sim$ % 2.9 GNP içeriğinde elektriksel iletkenlik değeri $\sim 1 \text{ Sm}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Perkolasyon eşik değeri ise hacimce % 1.42 olarak hesaplanmıştır. Her iki çalışmada da aynı miktardaki GNP içeriğinde ölçülen elektriksel iletkenlik değerleri birbirinden farklı çıkmıştır. Şekil 3.21'de her iki çalışmada da elde edilmiş olan elektriksel iletkenlik-GNP içeriği grafikleri ve perkolasyon eşik eğrileri yer almaktadır.

GNP- Al_2O_3 kompozitlerinin elektriksel iletkenlik ve perkolasyon davranışlarını inceleyen üç farklı çalışmada da farklı değerler elde edilmiştir. Yürütülen çalışmalardan bir tanesinde kompozitler [69] Al_2O_3 matrise hacimce % 3, 5, 7, 9, 10 ve 15 GNP eklenerek SPS fırınında sinterlenmiştir. Ölçülen elektriksel iletkenlik değerlerine bağlı olarak hesaplanan perkolasyon eşik değerleri SPS presleme eksenine paralel (/) yönde hacimce 7.5 ± 0.46 , dikey ($\perp$) yönde ise 7.1 ± 1.36 olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte, Al_2O_3 matrise hacimce % 0.8, 2, 3, 3.5, 4, 5, 10 ve 15 GNP eklenerek kompozitlerin SPS ile sinterlendiği bir diğer çalışmada [51] perkolasyon eşik değeri hacimce 3.0 ± 0.405 olarak belirlenmiştir. SPS tekniğiyle üretilmiş GNP- Al_2O_3 kompozitlerinin elektriksel iletkenliklerini ölçen başka bir çalışmada [70] ise perkolasyon eşik değeri hacimce % 0.38 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.21. (a) Hacimce % 0.22 ve 10.10 aralığında GNP içeren ve HP ile sinterlenen AlN matris kompozitlerinden elde edilen perkolasyon eşik eğrisi (Yun, 2015) ile (b) SPS ile sinterlenmiş ve hacimce % 1.40 ve 11.40 aralığında GNP içeren AlN matris kompozitlerinden elde edilen perkolasyon eşik eğrisi (Baskut, 2017)

Bahsedilen çalışmalarda aynı matris ve aynı/benzer üretim koşulları kullanılmasına rağmen ikinci faz olarak eklenen GNP'lerin genişlik, kalınlık (plaka sayısı) ve genişlik/kalınlık oranı gibi farklı özelliklere sahip oldukları gözlemlenmiştir. GNP'lerin matris mikroyapısında homojen/homojen olmayan dağılımlarını da etkileyen GNP'lerin genişlik ve kalınlığındaki değişimlerin, GNP'lerin ve kompozitlerin

mekanik, ısı ve elektriksel iletkenliği üzerinde önemli etkileri olduğu çeşitli çalışmalar tarafından belirlenmiştir. GNP'lerin farklı özelliklerinin mekanik performansına olan etkileriyle ilgili yürütülen bir çalışmada büyük plaka genişliğine sahip olan GNP'lerin küçük plaka genişliğine sahip olanlara göre mekanik olarak daha dayanıklı oldukları belirtilmiştir [71]. GNP'lerin farklı özelliklerinin Si₃N₄ matrisin mekanik özellikleri üzerindeki etkilerinin araştırıldığı başka bir çalışmada ise [72] kalın GNP'lerle kıyaslandığında ince GNP'lerin matris içerisinde daha homojen dağılmaları sonucu daha fazla temas alanları oluşturarak matris ile arasındaki stres transferini kolaylaştırdığı belirlenmiştir.

Kim ve ark. [73] birbirinden farklı kalınlık ve genişliğe sahip GNP'lerin eklenmesinin polimer kompozitlerin ısı iletkenlik değerleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada genişliği < 2 µm ve kalınlığı < 3 nm olan ve C500 olarak adlandırılan GNP ile genişliği 25 µm ve kalınlığı 6-8 nm değerlerinde olan ve M25 olarak adlandırılan GNP kullanılmıştır. % 5, 10, 15 ve 20 GNP içeren polimer kompozitlerin ısı iletkenlik değerleri ölçülerek karşılaştırılmıştır. Aynı miktarlarda GNP içeren tüm kompozitlerde büyük plaka genişliğine sahip M25'in ısı iletkenlik değerleri C500'den yüksek ölçülmüştür ve aralarındaki fark eklenen GNP miktarı arttıkça artmıştır. % 20 C500 içeren polimerin ısı iletkenliği 3.5 W m⁻¹K⁻¹ değerindeyken aynı miktarda M25 içeren polimerin ısı iletkenliği 6.0 W m⁻¹K⁻¹ olarak ölçülmüştür. Çalışma GNP'lerin plaka genişliğinin büyük olmasının polimer matris kompozitlerin ısı iletkenliği üzerindeki pozitif etkisine işaret etmiştir.

Fang ve ark. [74] tek plakalı, az plakalı ve çok plakalı olmak üzere farklı kalınlıklara sahip GNP'lerin elektriksel dirençlerini ve hareketliliklerini ölçmüştür. Çalışmada, GNP'lerin kalınlıklarının arttıkça elektrik dirençlerinin arttığı (tek plakalı: 1.4, az plakalı: 1.9-8.2, çok plakalı: 9.1-147 µΩcm) hareketliliklerinin ise azaldığı (tek plakalı: 23.3, az plakalı: 2-8.8, çok plakalı: 0.5-1.8) tespit edilmiştir. Ayrıca, başka bir çalışmada kalınlıkları aynı olmakla birlikte (6 nm) genişlikleri 25 µm ve 5 µm olan iki farklı ticari GNP'nin içsel elektriksel iletkenlikleri sırasıyla 739.6 and 648.6 Scm⁻¹ olarak ölçülmüştür [31]. Yu ve ark. [31], benzer morfolojide ancak farklı genişliklere sahip iki farklı GNP içeren polimer matris kompozitlerin elektriksel iletkenliklerini karşılaştırmıştır. Çalışmada, ortalama genişliği 25 µm olan GNP içeren polimerin elektriksel iletkenliği, ortalama genişliği 1 µm'den küçük olan GNP içeren polimerden ~ 3 kat daha yüksek ölçülmüştür.

Yukarıda verilmiş olan sonuçlar GNP'lerin genişlik, kalınlık ve genişlik/kalınlık oranı gibi özelliklerinin GNP'lerin içsel mekanik, ısı ve elektriksel iletkenlikleri üzerinde önemli etkilerinin olmasının yanı sıra eklendikleri kompozitlerin de özelliklerini yüksek ölçüde etkilediklerini göstermiştir. Bununla birlikte, GNP'lerin matris mikroyapısındaki homojen/homojen olmayan dağılımlarının da GNP-matris kompozitlerinin özellikleri üzerinde belirleyici etkisi vardır. İdeal bir durumda, GNP hasarı ve aglomerasyonu olmadan GNP'lerin seramik matris içerisinde homojen dağıldığı tam yoğunlukta seramik kompozitleri elde etmek istenilen mekanik, ısı ve elektriksel performanslara ulaşmak için gerekli olan koşuldur. GNP'nin seramik matrisle birleşerek kompozit bir yapı oluşturması sırasında gözönünde tutulması gereken en önemli konu GNP'lerin aralarındaki van der Waals etkileşimi nedeniyle aglomere olma eğilimi sergilemelerinden kaynaklı matris içerisindeki homojen dağılımlarındaki zorluktur. Bu durum ise GNP'lerin yüksek yüzey alanı ve genişlik/kalınlık oranı özelliklerine sahip olmasının istenmeyen bir sonucudur [75, 76].

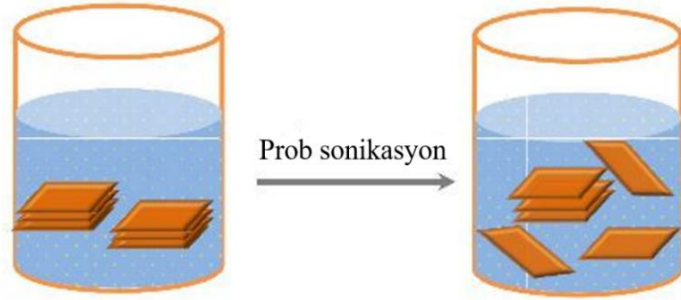
İkinci fazın seramik matris içerisinde homojen dağılımı matris ve ikinci faz arasındaki yük transferi ve stres dağılımının ideal koşullarda gerçekleşmesi ve bunun sonucunda yük konsantrasyon noktalarının varlığının azalmasını sağlar [77]. Bu durum özellikle mekanik performansın önemli olduğu uygulamalar için önemlidir. GNP'lerin seramik matris içerisinde homojen dağılımlarının kritik bir öneme sahip olması seramik matris hammaddeleri ile karıştırılmadan önce ve/veya sonra uygulanan eksfoliasyon tekniklerini önemli bir hale getirmektedir.

3.6. GNP'lere Uygulanan Eksfoliasyon Teknikleri

3.6.1. Sonikasyon

Sonikasyon işlemi, bir prob tipi ultrasonik homojenleştirici veya bir ultrasonik banyo kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir [78]. Sonikasyon bir çözeltide parçacıkları çalkalamak için ses dalgaları kullanır [79]. Maddeleri birbirinden ayırmak için elektriksel bir sinyali fiziksel titreşime dönüştürür. Bu titreşim nedeniyle oluşan kayma kuvveti, nanoparçacık demetinin veya aglomerelerin dış kısmında bulunan bireysel nano parçacıkların sıyrılmasını ve bireyselleştirilmiş nano parçacıklarının oluşmasını sağlar. [77]. Şekil 3.22 prob sonikasyon ile eksfoliasyonu gerçekleştirilmiş GNP'lerin temsili şemasını göstermektedir [80]. GNP-seramik matris kompozitleri üzerine yürütülen bir çok çalışmada çok plakalı GNP'lerin eksfoliasyonları ultrasonikasyon

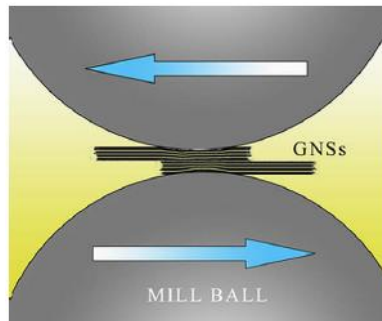
banyo ya da prob sonikasyon teknikleri kullanılarak başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir [48, 52, 65, 81]. Bazı çalışmalarda sonikasyonu takiben santrifüj tekniği de uygulanarak GNP'lerin birbirlerinden ayrıştırılması bir adım öteye taşınmıştır [69].



Şekil 3.22. Prob sonikasyon ile eksfoliasyonu gerçekleştirilmiş GNP'lerin temsili şeması (Noroozi, 2016)

3.6.2. Bilyalı değirmen

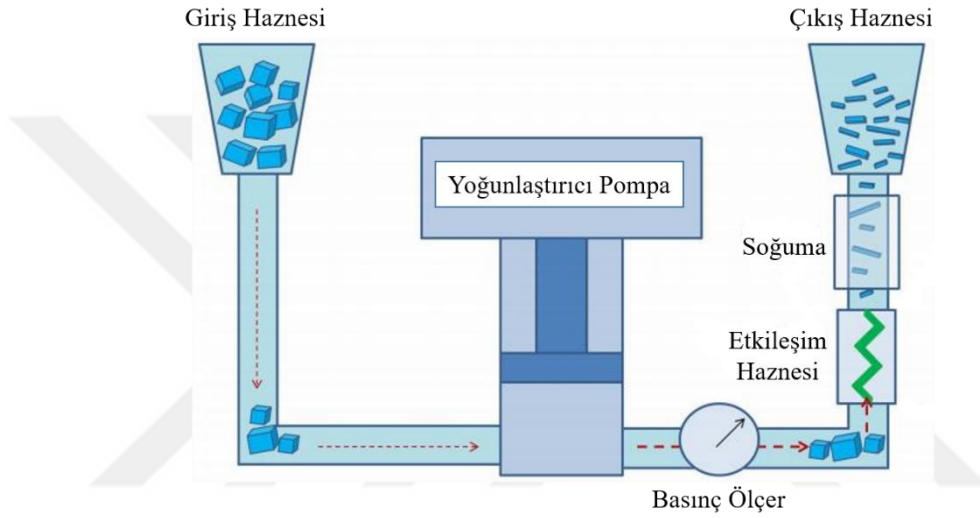
Bilyalı değirmende karıştırma/öğütme malzemeleri son derece ince tozlara ayırabilen fiziksel bir yöntemdir. Bu işlemde, bir hazne içerisinde küçük ve sert bilyalar arasında meydana gelen bir çarpışmadan yüksek basınç üretilir. Bilyaların etkisiyle, malzemenin boyutunda küçülmeler oluşur. Kimyasalların varlığında GNP'nin bilyalı ortamda karıştırılması, dağılmalarının yanı sıra yüzey aktif madde ile birkaç plakalı GNP elde edilmesi için basit ve uygun maliyetli bir işlem sağlar [77]. Bilyalı değirmende karıştırma/öğütme GNP'ler arasında kayma gerilmesi yaratarak GNP'lerin birbirinden ayrılmasını sağlar (Şekil 3.23) [51].



Şekil 3.23. Bilyalı değirmende karıştırma/öğütmenin sağladığı kayma gerilimi sayesinde GNP'lerin eksfoliasyonu (Fan, 2010)

3.6.3. Mikroakışkanlaştırma

Mikroakışkanlaştırma tekniği, GNP'lerin eksfoliasyonu için genel olarak kullanılan sonikasyon ve bilyalı değirmen teknikleriyle kıyaslandığında daha yeni ve ileri bir yaklaşımdır. Mikroakışkanlaştırma, Şekil 3.24'de gösterildiği gibi bir mikrokanaldan (çap <100 μm) geçmeye zorlanan bir akışkana yüksek basıncın (207 MPa'ya kadar) uygulandığı bir homojenizasyon yöntemidir [82]. Bu teknikle, parçacıkların de-aglomerasyonları, dağılmaları ve boyutlarının küçülmesi sağlanır.



Şekil 3.24. Mikroakışkanlaştırma cihazının çalışma prensibinin şematik gösterimi (Karagiannidis, 2016)

Çok fazlı sıvıların mikroakışkanlaştırma işlemi, ürün giriş haznesine girdiğinde başlar. Aşırı yüksek basınç üreten yoğunlaştırıcı bir pompa, ürünü 400 m/s'ye kadar hızlarda etkileşim haznesine hızlandırır. Bu geniş bölme içinde ürün, insan saçı kesiti kadar dar çeşitli geometrilerdeki mikro kanallar, a ayrılır. Ürün daha sonra kendi kendine çarpışmaya zorlanarak sonikatör ve yüksek-kayma mekanik karıştırıcılar gibi diğer tekniklerden daha büyük darbe ve kayma kuvveti yaratır. Son aşamada, bitmiş ürün gerekirse soğutulur ve çıkış haznesinde toplanır. Mikroakışkanlaştırma cihazı, eksfoliasyon işlemini sonikasyon veya sonikasyon+santrifüj yöntemlerinden çok daha kısa bir sürede tamamlayabilmektedir [83].

4. AMAÇ VE ÖNEM

Yapılan literatür araştırması üstün özelliklere sahip olan GNP'lerin ikinci faz olarak seramik matrislere eklenmesiyle malzemelerin mekanik (mukavemet, kırılma tokluğu ve sürtünme katsayısı), ısı ve elektriksel özelliklerinin belirgin bir şekilde iyileştirdiğini göstermiştir. Bununla birlikte, aynı matris üzerine yürütülen farklı çalışmalarda aynı ve/veya birbirine yakın miktarlarda GNP içeriklerinde kompozitlerin birbirinden farklı mekanik, ısı ve elektriksel performans sergiledikleri gözlemlenmiştir. GNP-seramik matris kompozitlerinin özelliklerinin birbirinden farklı değerlere sahip olmasının en önemli sebebinin ise her çalışmada farklı plaka genişliği, kalınlık (plaka sayısı) ve genişlik/kalınlık oranı özelliklerine sahip GNP'lerin kullanılması olduğu belirlenmiştir. Ancak, yapılan araştırmalar seramik matrislerin özelliklerini yükseltmek üzere hangi GNP özelliklerinin daha etkili olduğunun belirlenmesi konusunda mekanik, ısı ve elektriksel özelliklerin aynı anda araştırıldığı bir çalışma olmadığını göstermiştir. Tüm bunlara ek olarak, Si_3N_4 , Al_2O_3 , AlN vb. gibi mühendislik seramiklerinin GNP katkısıyla mekanik özellik ile ısı ve elektriksel iletkenliklerindeki değişimlerin incelendiği birçok çalışma olmasına rağmen GNP-SiAlON kompozitleri üzerine sınırlı sayıda çalışma olduğu belirlenmiştir [84-86].

Bu bilgiler doğrultusunda, bu çalışmanın amaçlarından bir tanesi SiAlON seramiğinin mekanik, ısı ve elektriksel özelliklerini maksimum seviyede yükseltmek üzere ihtiyaç duyulan GNP özelliklerinin (plaka genişliği, kalınlık, genişlik/kalınlık oranı) belirlenmesidir. Çalışma boyunca üzerinde durulan önemli konulardan diğeri ise GNP katkısının SiAlON seramiklerinin mekanik, ısı ve elektriksel özelliklerine olan etkisinin araştırılmasıdır. Bu amaç doğrultusunda birbirinden farklı plaka genişliğine, kalınlığa ve genişlik/kalınlık oranına sahip ve ticari olarak temin edilmiş dört farklı GNP'den aynı miktarlarda SiAlON matrise eklenerek üretilmiş GNP-SiAlON kompozitlerinin sertlik, kırılma tokluğu ve sürtünme katsayısı gibi mekanik özellikleri ile ısı iletkenlik ve elektriksel iletkenlik değerleri ölçülerek karşılaştırılmıştır. Bu sayede en iyi mekanik, ısı ve elektriksel özellik kombinasyonuna sahip GNP-SiAlON kompozitleri elde edebilmek için gerekli olan GNP özellikleri belirlenmiştir.

GNP'lerin seramik matris içerisinde homojen bir şekilde dağılımlarının kompozitlerin özellikleri üzerinde önemli etkileri vardır. Matris mikroyapısında GNP'ce zengin ve GNP'ce fakir bölgelerin olduğu homojen olmayan dağılım malzemenin tüm noktalarında sürekli bir özellik sergilemesine engel olarak istenilen

performansa ulaşılamamasına neden olmaktadır. Bununla birlikte GNP'lerin arasındaki van der Waals etkileşimi topaklanmalara yol açarak seramik matris içerisinde homojen dağılımlarına engel oluşturmaktadır. Bu durumun üstesinden gelmek üzere GNP'lere uygulanan eksfoliasyon teknikleri oldukça önemli bir hal almıştır. Bu çalışmanın amaç ve yeniliklerinden sonuncusu ise GNP-seramik matris kompozitleri ile ilgili yapılan çalışmalarda genel olarak uygulanan sonikasyon ya da bilyalı değirmende karıştırma/öğütme tekniklerinden farklı olarak dört farklı GNP içerisinde en iyi özellikleri gösterdiği belirlenen GNP'nin eksfoliasyonu için yeni bir yaklaşım olan mikroakışkanlaştırma tekniğinin uygulanması ve bu yöntemle hazırlanmış GNP'lerin GNP-SiAlON kompozitlerinin mikroyapı ve mekanik özelliklerine olan etkilerinin araştırılmasıdır. Mikroakışkanlaştırma tekniğinin GNP'leri inceltmenin yanı sıra plaka genişlikleri üzerinde de etkileri olduğu gözlemlendiğinden dolayı [84-86] GNP'ye farklı çevrim sayılarında mikroakışkanlaştırma uygulanarak hem GNP'ye hem de GNP-SiAlON kompozitlerinin mikroyapı ve mekanik özelliklerine olan etkileri incelenmiştir.

5. MALZEME VE METOTLAR

Saf SiAlON ve dört farklı GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinin üretim ve karakterizasyon aşamalarını içeren akım şeması Şekil 5.1’de gösterilmektedir. Ayrıca, mikroakışkanlaştırma tekniği uygulanmış GNP’leri içeren SiAlON kompozitlerinin de üretim ve karakterizasyon basamaklarından oluşan akım şeması Şekil 5.2’de yer almaktadır.

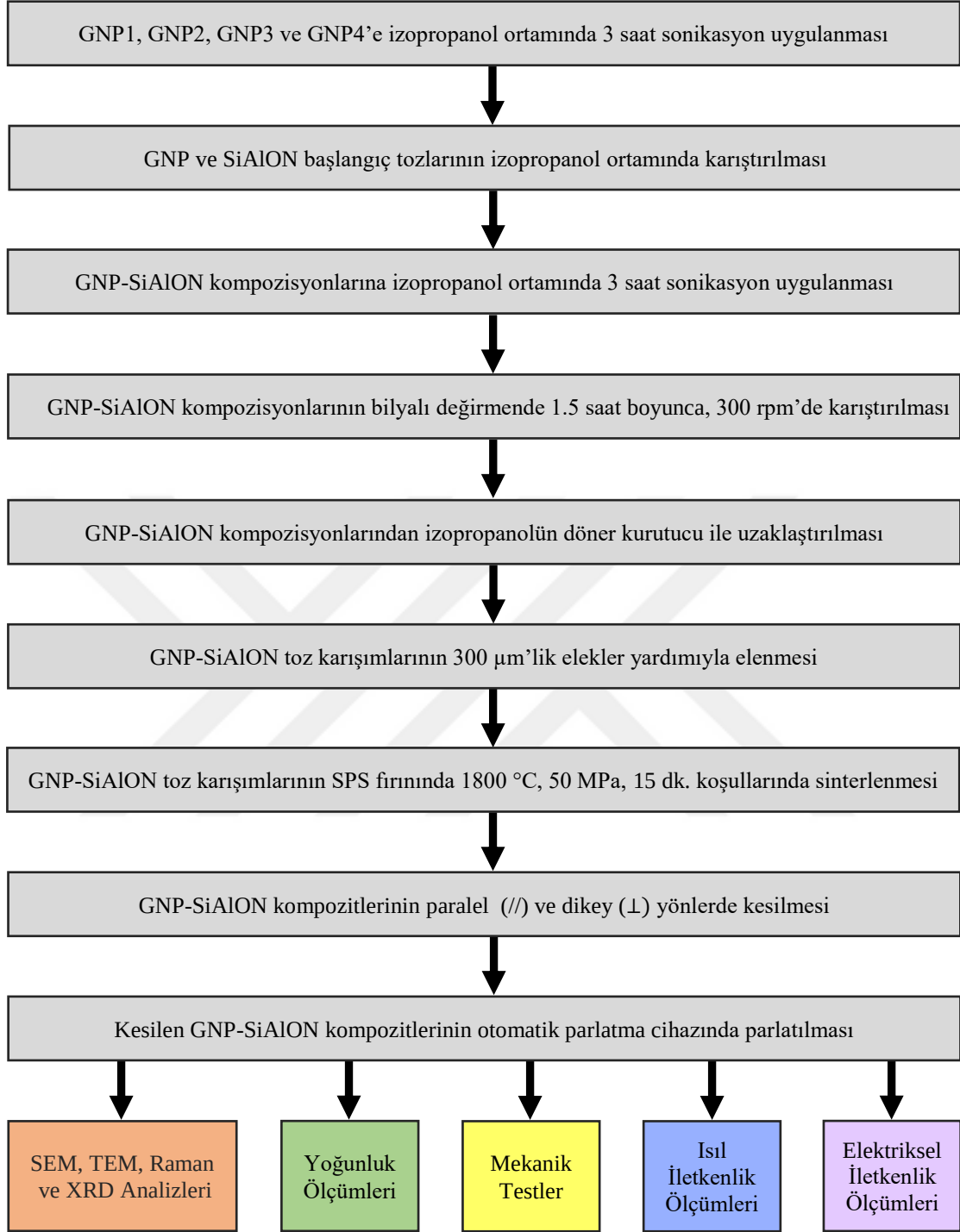
5.1. Saf SiAlON ve GNP-SiAlON Kompozitlerinin Üretim Aşamaları

5.1.1. GNP’lerin ve SiAlON başlangıç tozlarının özellikleri

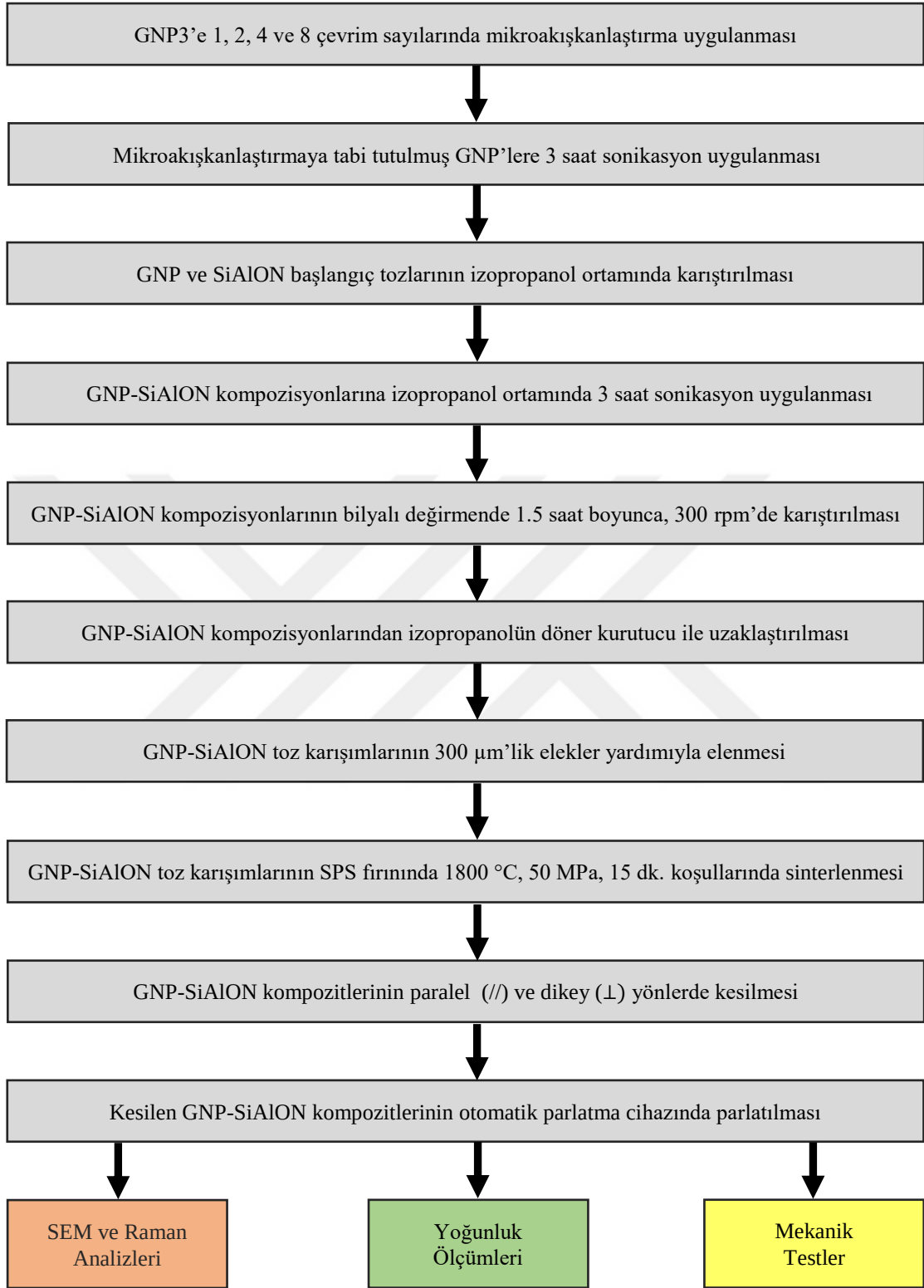
SiAlON matris malzeme kompozisyonları ticari α -Si₃N₄ (UBE Industries Ltd., Japonya) ve sinterleme ilavesi olarak Al₂O₃ (Alcoa-A16SG), AlN (Tokuyama, H type, d₅₀: 2–2.4 μ m, Japonya), Sm₂O₃ (99.9 % saflık, Stanford Materials Corp., USA), Y₂O₃ (99.9 % saflık, H.C. Starck Berlin, Almanya) ile CaCO₃ (Reidel-de Haen, Almanya) tozlarından oluşmaktadır. SiAlON matrisinin ağırlıkça ~ % 91’ini Si₃N₄ tozu, ~ % 9’unu ise sinterleme ilaveleri oluşturmaktadır. Çalışma boyunca kullanılan ve ticari olarak satın alınan GNP’ler; GNP1 (Graph. Chem. Ind. Comp.), GNP2 (Graph. Chem. Ind. Comp.), GNP3 (Graph. Chem. Ind. Comp.) ve GNP4 (Graph. Chem. Ind. Comp.) olarak adlandırılmıştır. Kullanılan dört farklı GNP’nin özellikleri Tablo 5.1’de yer almaktadır. Tablo 5.1’de belirtilmiş olan GNP’lerin ortalama plaka genişlikleri bu çalışmada tane boyut ölçüm cihazında (Malvern Instruments, Hydro 2000) ölçülen değerlerken, kalınlık ve saflık değerleri tedarikçi firma tarafından belirtilen değerlerdir. Tablo 5.1 aynı zamanda GNP’lerin geniş/kalınlık oran değerlerini de içermektedir.

Tablo 5.1. Çalışma boyunca kullanılan dört farklı GNP’nin özellikleri

GNP’ler	Ortalama Plaka Genişliği (μ m)	Kalınlık (nm)	Genişlik/Kalınlık	Saflık (%)
GNP1	3.28 (1.72-6.17)	5-10	172-1,234	99.9
GNP2	8.82 (4.22-18.28)	50-100	42-357	96-99
GNP3	12.22 (5.40-30.15)	5-8	675-3,770	99.9
GNP4	12.62 (5.40-30.45)	0.8-1.2	6,550-25,000	99.8



Şekil 5.1. Saf SiAlON ve dört farklı GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinin üretim ve karakterizasyon aşamalarını gösteren akım şeması



Şekil 5.2. Mikroakışkanlaştırma tekniği uygulanmış GNP'leri içeren SiAlON matris kompozitlerinin üretim ve karakterizasyon basamaklarından oluşan akım şeması

5.1.2. GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON matris kompozit malzemelerinin kompozisyonlarının hazırlanması

5.1.2.1. *Kompozisyonları oluşturmak üzere GNP ve SiAlON tozlarının miktarlarının belirlenmesi*

GNP-SiAlON kompozit malzeme kompozisyonlarında GNP ve SiAlON matris tozlarının miktarsal hesaplamaları toplam 30 gram kompozit toz karışımı esas alınarak yapılmıştır. GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4'den ağırlıkça % 1.5, 2, 3 ve 4 içeren SiAlON matris kompozit toz karışımı elde etmek amacıyla her bir GNP'den sırasıyla 0.45, 0.6, 0.9 ve 1.2 gr tartılarak 130 ml izopropanol içerisine eklenmiştir. Ayrıca, ağırlıkça % 0.5 ve 1 GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON matris kompozitleri de üretebilmek için sırasıyla 0.15 ve 0.3 gr GNP3 ve GNP4 de tartılarak izopropanol içerisine eklenmiştir.

5.1.2.2. *GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4'ün prob sonikasyon tekniği ile eksfoliasyonu*

Miktarları belirlenen GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 öncelikle izopropanol içerisinde ultrasonik banyoda 5 dakika boyunca bekletilmeye tabi tutulmuştur. Daha sonra, her bir GNP'nin 20 kHz frekans, % 40 şiddet, 16 saniye titreşim ve 25 saniye duraklama koşulları altında 3 saat boyunca prob sonikasyon tekniği (Sonics, 750 Vef) ile eksfoliasyonu gerçekleştirilmiştir. GNP'lere uygulanacak olan prob sonikasyon işleminin süresini belirlemek için Raman analizlerinden yardım alınmıştır.

5.1.3. Mikroakışkanlaştırma uygulanmış GNP'leri içeren SiAlON matris kompozit malzemelerinin kompozisyonlarının hazırlanması

5.1.3.1. *Kompozisyonları oluşturmak üzere mikroakışkanlaştırma uygulanacak GNP'lerin miktarlarının ve SiAlON tozlarının miktarlarının belirlenmesi*

Çalışma boyunca GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlere ek olarak bir de mikroakışkanlaştırma tekniği ile hazırlanmış GNP3 içeren SiAlON matris kompozitleri üretilmiştir. GNP miktar hesaplamaları 20 gram GNP-SiAlON kompozit toz karışımı esas alınarak yapılmıştır. Ağırlıkça % 1.5 GNP içeren SiAlON kompozitleri üretmek için 0.3 gr GNP'ler tartılarak izopropanol içerisine eklenmiştir.

5.1.3.2. GNP3'ün mikroakışkanlaştırma tekniği ile eksfoliasyonu

Miktarlar belirlendikten sonra 1 saat prob sonikasyon tekniği ile hazırlanmış GNP3 tozu yüksek basınçlı mikroakışkanlaştırma cihazında (Microfluidics Corp.) sabit basınç altında (1590 bar) 1, 2, 4 ve 8 çevrim olacak şekilde 4 farklı çevrim sayısında eksfoliasyona tabi tutulmuştur. Bu şekilde 1, 2, 4 ve 8 çevrim mikroakışkanlaştırma uygulanmış GNP3'ler sırasıyla Ç1-GNP, Ç2-GNP, Ç4-GNP ve Ç8-GNP olarak adlandırılmıştır.

5.1.3.3. Mikroakışkanlaştırma uygulanmış GNP'lerin sonikasyon ile eksfoliasyonu

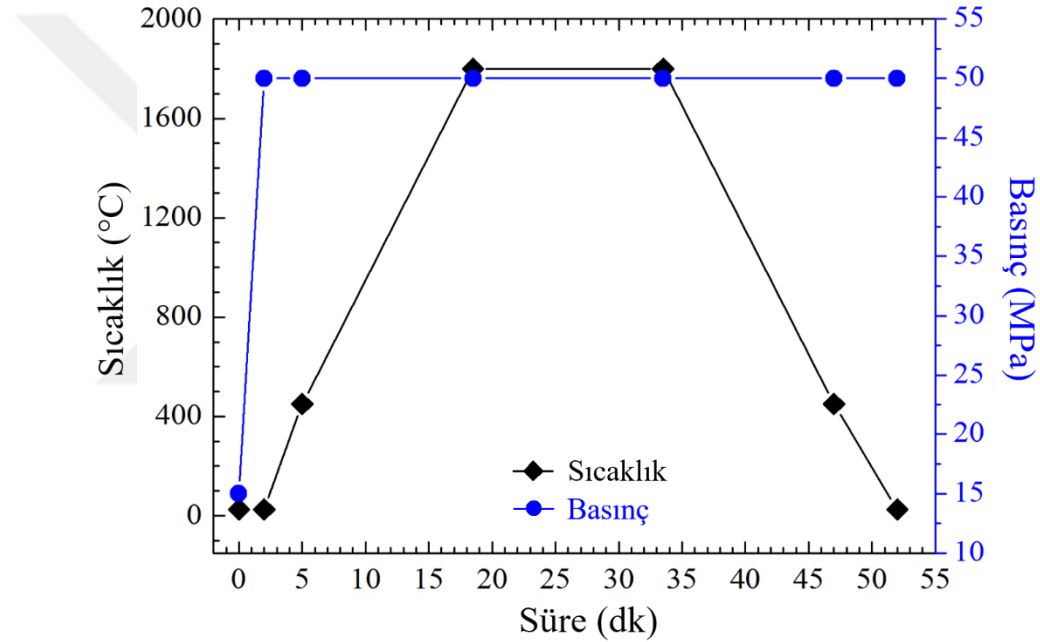
Ç1-GNP, Ç2-GNP, Ç4-GNP ve Ç8-GNP'ler 20 kHz frekans, % 40 şiddet, 16 saniye titreşim ve 25 saniye duraklama koşulları altında 3 saat boyunca prob sonikasyona tabi tutulmuştur.

5.1.4. GNP ve SiAlON tozlarının karıştırılması

Sonikasyon ile hazırlanmış her bir GNP ultrasonik banyo içerisinde SiAlON tozları ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sırasında ayrıştırılmış GNP'lerin aglomere olmasını önlemek için bir anyonik yüzey aktif madde olarak da toplam toz karışımının ağırlıkça % 2.5'i kadar sodyum dodesil sülfat (SDS) eklenmiştir [87]. Daha sonra, homojen bir toz karışımı elde edebilmek amacıyla izopropanol ortamı içerisindeki GNP-SiAlON tozlarına prob sonikasyon tekniği 20 kHz frekans, % 40 şiddet, 16 saniye titreşim ve 25 saniye duraklama koşulları altında 3 saat boyunca uygulanmıştır. Sonikasyonu takiben GNP-SiAlON toz karışımları, 300 rpm hızda 1.5 saat boyunca bilyalı değirmende (Fritsch, Pulverisette) izopropanol ortam içerisinde karıştırılmaya devam edilmiştir. GNP-SiAlON kompozit malzeme kompozisyonlarına ek olarak referans malzeme olarak GNP içermeyen SiAlON toz karışımı da bilyalı değirmende 300 rpm hızda 1.5 saat boyunca karıştırılmıştır. Saf SiAlON ve GNP-SiAlON toz karışımlarındaki izopropanol, 55 °C sıcaklıkta 50 dk boyunca döner kurutucu (Heidolph) kullanılarak uzaklaştırılmıştır. Elde edilen saf SiAlON ve GNP-SiAlON kompozit toz karışımları 300 µm'lik elekler yardımıyla 1.5 rpm hızda 15 dakika boyunca elenmiştir.

5.1.5. Spark Plazma Sinterleme (SPS)

Hazırlanmış toz karışımları SPS fırınında (HP 25D, FCT GmbH) 1800 °C sıcaklık, 50 MPa tek eksenli basınç ve 100 °C/dakika ısıtma/soğutma hızı koşullarında 15 dakika boyunca vakum ortamında sinterlenmiştir. Sinterleme rejimi Şekil 5.3.'de detaylı olarak gösterilmektedir. SPS ile 20 mm çap ve 6 mm yüksekliğe sahip daire şeklinde malzemeler üretilmiştir. Sadece sonikasyon uygulanmış GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON kompozitleri ve mikroakışkanlaştırılmış GNP3'leri içeren SiAlON kompozitleri farklı zamanlarda üretildiği için her iki çalışma içinde referans malzeme olarak iki ayrı saf SiAlON üretilmiştir.



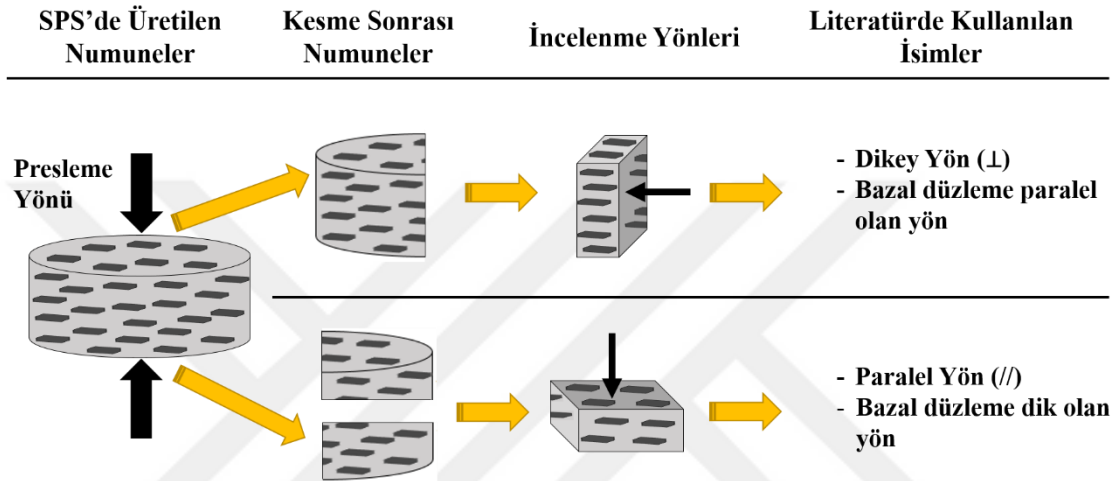
Şekil 5.3. SPS sinterleme rejimi

5.2. Saf SiAlON ve GNP-SiAlON kompozitlerinin mikroyapı incelemeleri ve karakterizasyon ölçümleri için hazırlanması

5.2.1. Numunelerin kesilmesi

SPS'de uygulanan tek eksenli basıncın GNP'lerin SiAlON matris içerisinde belirli bir yönde yönlenmelerine yol açması beklenmiştir [52, 60, 84-86]. Aynı zamanda, SPS'de uygulanan tek eksenli basıncın SiAlON tanelerinde de yönlenme oluşturabileceği öngörülmüştür. GNP'lerin ve SiAlON tanelerinin olası yönlenmelerinin farklı özelliklere olan etkilerinin gözlemlenebilmesi için numuneler

Şekil 5.4’de gösterildiği gibi SPS presleme yönüne paralel ve dik yönlerde kesilmiştir (Struers, Secotom 10). SPS presleme yönüne paralel olan incelenme yönü (GNP’lerin bazal düzlemlerine dik olan yön) paralel (//) yön, SPS presleme yönüne dik olan incelenme yönü (GNP’lerin bazal düzlemlerine paralel olan yön) ise dikey ($\perp$) yön olarak adlandırılmıştır. SPS ile üretilmiş bütün numunelerin analiz ve ölçümleri hem paralel hem de dikey yön olmak üzere her iki yönde de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.4. SPS ile üretilmiş numunelerin kesme ve incelenme yönleri (Baskut, 2017)

5.2.2. Numunelerin parlatılması

Farklı inceleme ve ölçümler için kesilen numuneler bakalit tozu kullanılarak sıcak kalıplama (Struers, Labopress 3) tekniği ile kalıba alınmışlardır. Kalıba alınan numuneler otomatik parlatma cihazında (STRUERS, TegraPol-25) su, 9 μm , 3 μm , 1 μm ’lik elmas parlatma solüsyonları ile koloidal silika ve bu aşamalara uygun parlatma keçeleri kullanılarak kabadan inceye doğru hassas bir şekilde parlatılmışlardır. Mekanik parlatma sırasında SiAlON matris tanelerine gevşek bir şekilde bağlanmış olan GNP’lerin dökülmelerine karşı önlem alabilmek için parlatma kafasının uyguladığı yükün ve dönme hızının düşük olmasına dikkat edilmiştir. Tablo 5.2’de parlatma aşamaları ve detayları verilmektedir.

Tablo 5.2. SPS ile üretilmiş saf SiAlON ve GNP-SiAlON kompozitlerine otomatik parlatma cihazında uygulanan parlatma aşamaları

Parlatma aşamaları	Süre (dk)	Dönme Hızı (rpm)	Yük (N)
Su	3	90	10
9 µm'lik elmas parlatma solüsyonu	6	90	10
3 µm'lik elmas parlatma solüsyonu	10	90	10
1 µm'lik elmas parlatma solüsyonu	15	90	15
Kolloidal Silika	20	90	15

5.2.3. Numunelerin geçirimli elektron mikroskobu (TEM) incelemeleri için hazırlanması

Dikey yönde ($\perp$) yapılacak TEM incelemeleri için ağırlıkça % 1.5 GNP4 içeren SiAlON matris kompoziti soğuk kalıba alma tekniği ile kalıba alınmıştır. Soğuk kalıplamanın tercih edilmesinin nedeni parlatma yapıldıktan sonra numunenin kalıptan kolayca çıkarılabilmesidir. Numune, otomatik parlatma cihazında Tablo 5.2’de belirtilen koşullarda gerçekleştirilen mekanik parlatmayı takiben kalıptan çıkarılmıştır. Daha sonra FIB-SEM sisteminde (Jeol JIB 4601F) TEM incelemeleri için TEM-lamella hazırlama tekniği ile numune hazırlanmıştır. FIB-SEM sisteminde TEM-lamella hazırlama sırasında 30 kV iyon demeti enerjisi, kaba parlatma için 20-5 nA, ince parlatma için 3-0.3 nA ve son parlatma için <300 Pa prob akım değerleri kullanılmıştır.

5.3. Morfoloji ve Mikroyapı İncelemeleri

5.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri

Çalışma boyunca kullanılan dört farklı GNP’nin ve ayrıca mikroakışkanlaştırma tekniği ile hazırlanmış GNP’lerin morfolojik görüntüleri, dört farklı GNP’den ağırlıkça % 4 içeren SiAlON kompozitlerinin kırık yüzey görüntüleri ve tribolojik testler sonucu elde edilen aşınma izlerinin görüntüleri SEM’de (Zeiss, SUPRA 50 VP) yüksek vakum modunda, 10 kV hızlandırma voltajı ve 10 mm çalışma mesafesi koşullarında ikincil elektron dedektörü (SE-SEM) kullanılarak alınmıştır. Sinterlenmiş saf SiAlON ve GNP-SiAlON kompozitlerinin Tablo 5.2’de belirtilmiş olan koşullarda parlatılmış yüzeylerinden gerçekleştirilen mikroyapı incelemeleri, Vickers indentasyon ile oluşan

çatlak ilerleme yollarının incelenmeleri ve ayrıca aşınma izlerinin incelenmeleri ise SEM’de değişken basınç modunda, herhangi bir kaplama işlemi uygulanmadan, 20 kV hızlandırma voltajı ve 5 mm çalışma mesafesi koşullarında geri yansıyan elektron dedektörü (BSE-SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.3.2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) incelemeleri

FIB-SEM sisteminde TEM-lamella tekniğiyle hazırlanmış ağırlıkça % 1.5 GNP4 içeren SiAlON’un dikey yönde TEM (Jeol, JEM 2100 F) görüntüsü alınmıştır.

5.3.3. Raman spektroskopisi analizleri

Çalışma boyunca kullanılan 4 farklı GNP’nin ve mikroakışkanlaştırma uygulanmış GNP’lerin 3 saat boyunca prob sonikasyon uygulanmış formlarına ve ayrıca ağırlıkça % 1.5 GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerine paralel yönde Raman spektroskopisi (WITec, alpha 300) analizleri gerçekleştirilmiştir. Her bir numuneden en az 10 ölçüm alınmıştır.

5.3.4. X-ışını kırınımı (XRD) ölçümleri

XRD (Rigaku-RINT 2000) analizleri sinterlenmiş numunelerin parlatılmış yüzeylerine hem paralel yön hem de dikey yönde uygulanmıştır. XRD analizleri, 20 ve 60° (2 θ) değerleri arasında, 40 kV hızlandırma voltajı, 30 mA akım, 1°/dk tarama hızı ve 0.02 adım aralığı koşullarında gerçekleştirilmiştir.

5.3.4.1. Saf SiAlON ile GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON kompozitlerinde

α -SiAlON ve β -SiAlON fazlarının miktarlarının hesaplanması

XRD pik şiddetleri kullanılarak α -SiAlON ve β -SiAlON fazlarının yüzde (%) olarak miktarları, azot esaslı seramik fazları hakkında çalışma yürütmüş olan Liddell [88] tarafından geliştirilmiş olan eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar XRD paterninde sırasıyla α -SiAlON fazının $\sim 34.4^\circ$ (102) ve $\sim 35.3^\circ$ (210); β -SiAlON fazının ise $\sim 33.6^\circ$ (101) ve $\sim 36^\circ$ (2 θ) derecelerinde yer alan pik şiddetleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.3.4.2. Lotgering faktör (LF) hesaplamaları

XRD pik şiddetleri kullanılarak GNP'lerin ve β -SiAlON tanelerinin yönlenme dereceleri Lotgering faktör (LF) [89] hesaplamaları ile belirlenmiştir. LF aşağıda verilen eşitlik ile ifade edilmektedir:

$$LF = \frac{P-P_0}{1-P_0} \quad (5.1)$$

Eşitlikte P yönlenmiş tanelerin olduğu numunede yönlenme eğilimi gösteren pik şiddetinin tüm pik şiddetlerin toplamına olan oranı, P_0 ise rastgele yönlenme olan numunede yönlenmenin beklendiği pik şiddetinin tüm pik şiddetlerinin toplamına oranını ifade etmektedir. P_0 değerini hesaplayabilmek için sinterlenmiş numuneler öğütülerek toz haline getirilmiş ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. GNP'lerin LF değerlerini hesaplamak için paralel yönde elde edilen XRD paternlerinde $\sim 26.6^\circ$ 'de (2θ) yer alan pik şiddeti kullanılırken β -SiAlON tanelerinin LF değerleri için paralel yönde $\sim 36^\circ$ 'de, dikey yönde ise $\sim 33.6^\circ$ 'de yer alan (2θ) pik şiddetleri kullanılmıştır.

5.4. Saf SiAlON ve GNP-SiAlON Kompozitlerinin Karakterizasyon Ölçümleri

5.4.1. Yoğunluk ölçümleri

Sinterlenen numunelerin yığinsal yoğunluk değerleri Arşimet prensibine dayanan ölçüm yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Arşimet prensibine göre yapılan hesaplama için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır:

$$\frac{W_a}{W_c - W_b} \times d_{H_2O} \quad (5.2)$$

Eşitlikte;

d_{H_2O} : Suyun yoğunluğu,

W_a : Kuru numunenin havadaki ağırlığı,

W_b : Su emdirilmiş numunenin su içinde askıdaki ağırlığı,

W_c : Su emdirilmiş numunenin havadaki ağırlığıdır.

Yoğunluk ölçümü yapılacak olan numuneler ilk olarak ağırlıkları sabit kalıncaya kadar etüvde bekletilmiştir. Daha sonra hassas terazide ağırlıkları ölçülmüştür (W_a). Numuneler daha sonra 110°C sıcaklıkta kaynayan deiyonize saf su içerisinde alınarak 2 saat bekletilmiştir. Kaynatılmış olan suyun sıcaklığı oda sıcaklığına düştükten sonra numuneler sudan çıkarılmış ve hazırlanmış bir sistemde su içerisinde askıdaki ağırlıkları

ölçülmüştür (Wb). Daha sonra numunelerin yüzeylerindeki su silinerek havadaki ağırlıkları ölçülmüştür (Wc).

GNP-SiAlON kompozitlerinin göreceli yoğunlukları karışımlar kuralına göre hesaplanmıştır. Hesaplamalarda SiAlON'un yığınsal yoğunluğu parlatılmış numunenin mikroyapısında herhangi bir poroziteye rastlanılmaması nedeniyle 3.23 gcm^{-3} olarak kabul edilmiştir. GNP'lerin yoğunluğu ise 2.26 gcm^{-3} olarak kullanılmıştır.

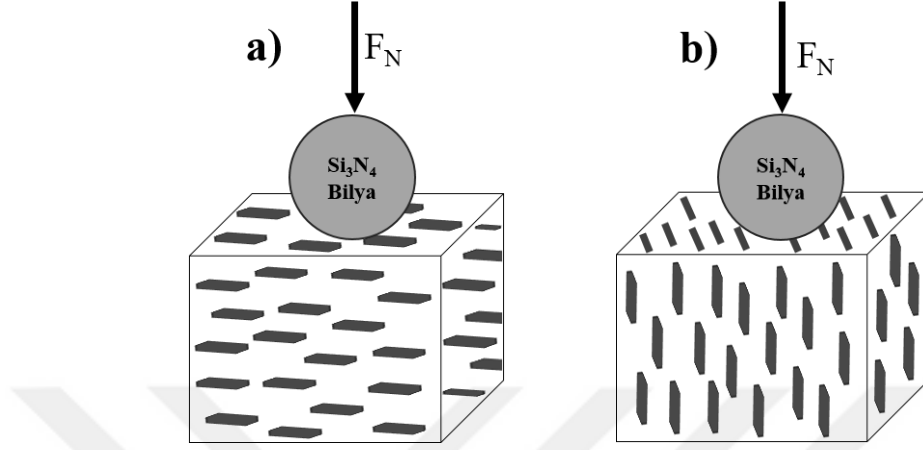
5.4.2. Sertlik ve kırılma tokluğu ölçümleri

Saf SiAlON, GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON kompozitleri ile Ç1-, Ç2-, Ç4- ve Ç8-GNP katkılı SiAlON kompozitlerinin sertlik değerleri Tablo 5.2'de belirtilmiş olan parametreler kullanılarak parlatılmış olan yüzeylerden SPS presleme eksenine paralel (//) ve dikey ($\perp$) yönlerde Vickers indentasyon (Emco-Test) tekniği kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler sırasında 3 kg yük 10 sn boyunca yüzeylerde bekletilmiştir. İstatiksel sonuçlar elde edebilmek için her numuneden en az 10 adet ölçüm yapılmıştır. Numunelerin kırılma tokluk değerleri Vickers indentasyonlar sonucunda elde edilen çatlak uzunlukları ölçülerek hesaplanmıştır. Kırılma tokluğu hesaplamaları için Niihara eşitliği [90] kullanılmıştır.

5.4.3. Sürtünme katsayısı ölçümleri

Saf SiAlON ve dört farklı GNP'den ağırlıkça % 1.5 GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinin sürtünme katsayılarını içeren tribolojik testleri (CSM, Tribometer) 3 mm çapında daire şeklinde ve küreselliği % 99'un üzerinde Si_3N_4 bilyalar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kuru kayma testlerinden önce, numuneler aseton ve etanol kullanılarak bir ultrasonik temizleyicide 30 dakika boyunca temizlenmiştir. Tribolojik testler, standart bir ortamda ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık ve 30 ± 5 bağıl nem) 1 N yük altında 5 cm s^{-1} aşındırma hızında ve toplam 350 m kayma mesafesi şartlarında gerçekleştirilmiştir. Kayma testleri sırasında pürüzlerin etkisini en aza indirmek için numunelerin yüzey pürüzlülüğü yüzey profil ölçer (Mitituyo, SJ-400) kullanılarak ölçülmüştür. Tüm numunelerin Ra değerleri yaklaşık $0.04 \text{ }\mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir. Testler sırasında numunelerin sürtünme kuvveti ve sürtünme katsayısı (COF) değerleri tribometre vasıtasıyla elde edilmiştir. Tribolojik testler Şekil 5.5'de gösterildiği gibi hem SPS presleme eksenine paralel olan yönde (Şekil 5.5 a) (SPS presleme eksenine

dik olan yüzey boyunca) hem de SPS presleme eksenine dik olan yönde (Şekil 5.5 b) (SPS presleme eksenine paralel olan yüzey boyunca) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.5. *Sürtünme katsayısı deneylerinin gerçekleştirme yönleri ve yüzeyleri: (a) SPS presleme eksenine paralel (//) yön (SPS presleme eksenine dik olan yüzey boyunca) ve (b) SPS presleme eksenine dik (⊥) olan yön (SPS presleme eksenine paralel olan yüzey boyunca)*

5.4.4. Isıl iletkenlik ölçümleri

Saf SiAlON ve dört farklı GNP içeren SiAlON kompozitlerinin ısı iletkenlikleri aşağıda verilen eşitlik 5.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\lambda(T) = \alpha(T) \cdot C_p(T) \cdot \rho(T) \quad (5.3)$$

Eşitlikte $\alpha(T)$ ısı difüzyiviteyi (mm^2s^{-1}), $C_p(T)$ sabit basınç altındaki ısı kapasitesini ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$) ve $\rho(T)$ yığınsal yoğunluğu (gcm^{-3}) ifade etmektedir.

5.4.4.1. Isıl difüzyivite ölçümleri

Paralel ve dikey yönlerdeki ısı difüzyivite ölçümleri 25 ve 700 °C sıcaklıklar arasında, 100 °C aralıklarla, 100 ml/dk hızda azot gazı akışı altında lazer flaş metodu (Netzsch, Micro-flash LFA 457) ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler için numune boyutları 6 mm x 6 mm x 2 mm (en x boy x yükseklik) ebatlarında kesilmiştir. Her numuneden 3 ölçüm alınarak ortalama değerleri kullanılmıştır. Isıl difüzyivite sonuçları “Cape-Lehmann-pulse correction” modeli kullanılarak değerlendirilmiştir.

5.4.4.2. Isı kapasitesi ölçümleri

Numunelerin ısı kapasitesi ölçümleri 25 ve 700 °C sıcaklıklar arasında diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC, Netzsch, STA 449 F3) yöntemi kullanılarak ölçülmüştür.

5.4.5. Elektriksel iletkenlik ölçümleri

Saf SiAlON ve GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin elektriksel direnç değerleri iki nokta metodu kullanılarak hassas empedans ölçüm cihazında (Agilent 4291 A) paralel ve dikey yönlerde ölçülmüştür. Numunelerin farklı boyutlarının ölçüm ve hesaplamalara olan olumsuz etkisini gidermek için elektriksel direnci ölçülecek bütün numuneler 6mm x 6mm x 6mm (en x boy x yükseklik) ebatlarında hazırlanmıştır. Ölçüm yapılacak olan yüzeyler iletken Au-Pd film ile püskürtme tekniği (Agar, Sputter Coater 108) kullanılarak kaplanmıştır. Her bir numuneden en az 10 ölçüm alınarak çalışmada ortalama değerleri kullanılmıştır. Numunelerin elektriksel iletkenlikleri aşağıda verilen eşitlik 5.4 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\sigma = \frac{L}{R \times A} \quad (5.4)$$

Eşitlikte L (m) , R (Ω) ve A (m²) sırasıyla numunelerin kalınlık, direnç ve yüzey alanını ifade etmektedir.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

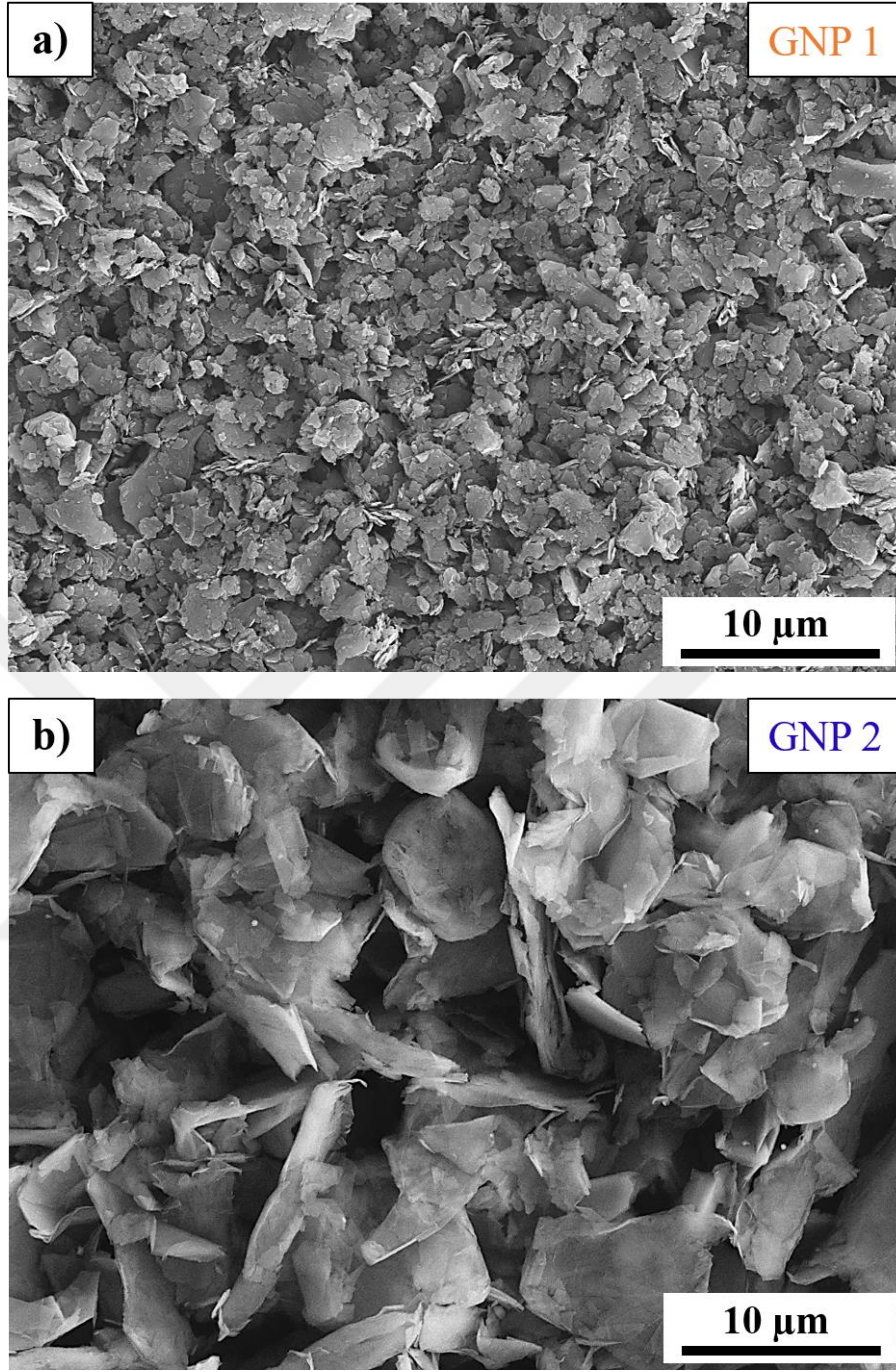
6.1. GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 İçeren SiAlON Matris Kompozitleri

6.1.1. GNP'lerin morfolojik görüntüleri

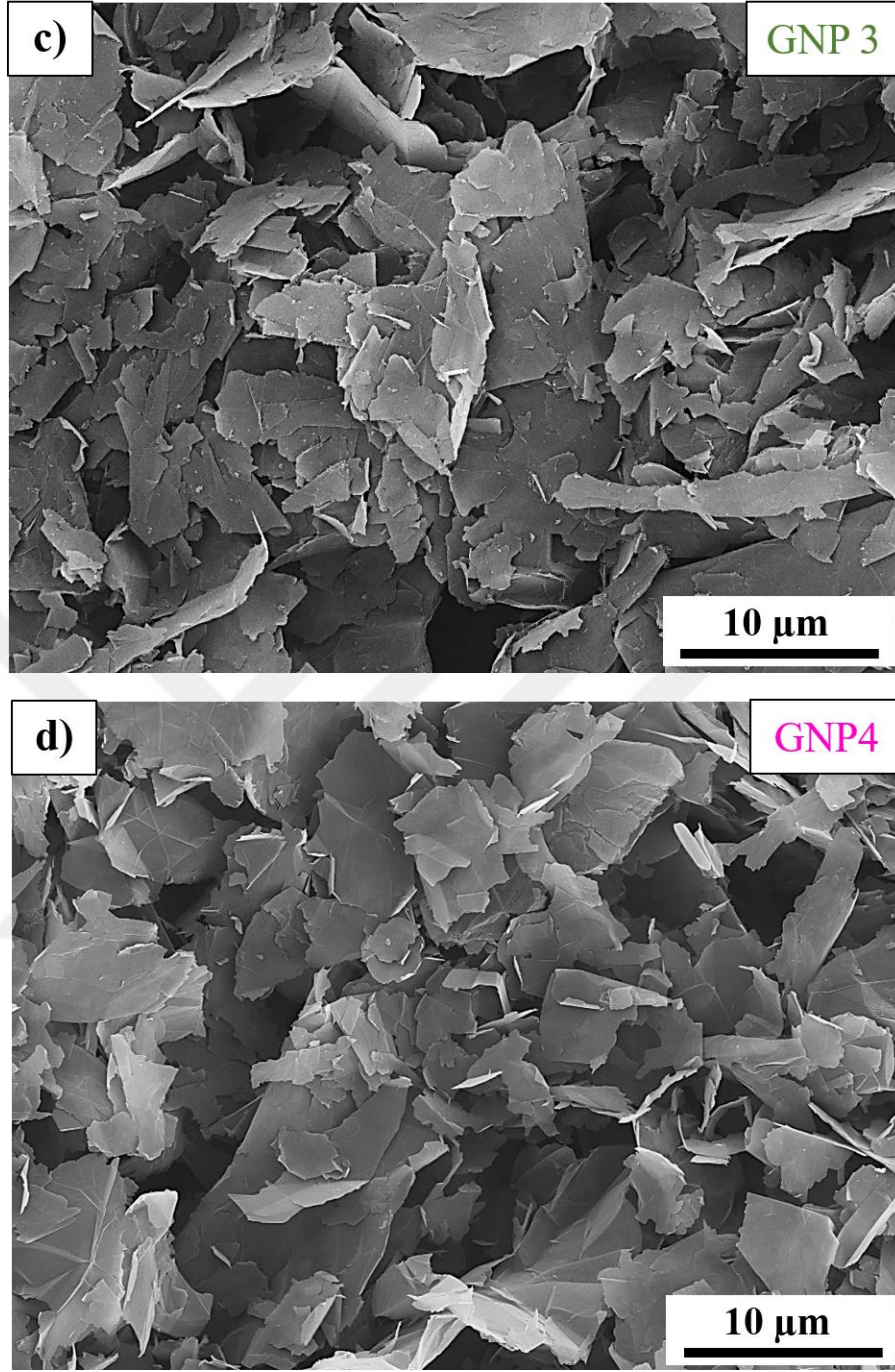
GNP'lerin farklı özellikleri ile kompozitlerde belirlenecek olan mikroyapı/özellik arasında düzgün bir ilişkilendirme yapılabilmesi için GNP'lerin morfolojik SE-SEM görüntüleri karşılaştırmayı kolaylaştırmak için aynı büyütmelerde alınmıştır. Şekil 6.1'de yer alan görüntüler ile Tablo 5.1'de verilmiş olan plaka genişlik değerleri birlikte değerlendirildiğinde birbirleriyle uyumlu oldukları gözlemlenmiştir. GNP1 (Şekil 6.1 a) ortalama $\sim 3.3 \mu\text{m}$ plaka genişliğiyle kullanılan GNP'ler arasında en küçük olanıyken GNP2 (Şekil 6.1 b) ortalama $\sim 8.8 \mu\text{m}$ plaka genişliğiyle GNP1'i takip etmektedir. GNP3 (Şekil 6.1 c) ve GNP4'e (Şekil 6.1 d) ait görüntülere bakıldığında ise plaka genişliklerinin birbirine yakın değerlerde olduğu ($d_{50} \sim 12 \mu\text{m}$) oldukça belirgin bir şekilde görülmüştür.

6.1.2. GNP-SiAlON kompozitlerinin kırık yüzey SE-SEM görüntüleri

Ağırlıkça % 4 GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON kompozitlerinin kırık yüzeylerinden aynı büyütmede (5000X) dikey yönde ($\perp$) alınmış SE-SEM görüntüleri Şekil 6.2'de yer almaktadır. Aynı zamanda görüntülerin üst köşelerinde kırık yüzeylerden daha büyük büyütmelerde alınmış görüntülerde mevcuttur. GNP'lerin matris yüzeyinde çıkıntılı bir görüntü oluşturması genellikle SiAlON mikroyapısında GNP bazal düzlemlerinin SPS presleme yönüne dik olacak şekilde konumlandıklarını göstermiştir. Ayrıca, kırılma sırasında bazı GNP'lerin SiAlON tanelerinin arasından döküldüğü gözlemlenmiştir. GNP'lerin döküldüğü bölgeler görüntüler üzerinde kırmızı kareler ile belirtilmiştir.



Şekil 6.1. (a) GNP1, (b) GNP2, (c) GNP3 ve (d) GNP4'ün morfolojik görüntüleri

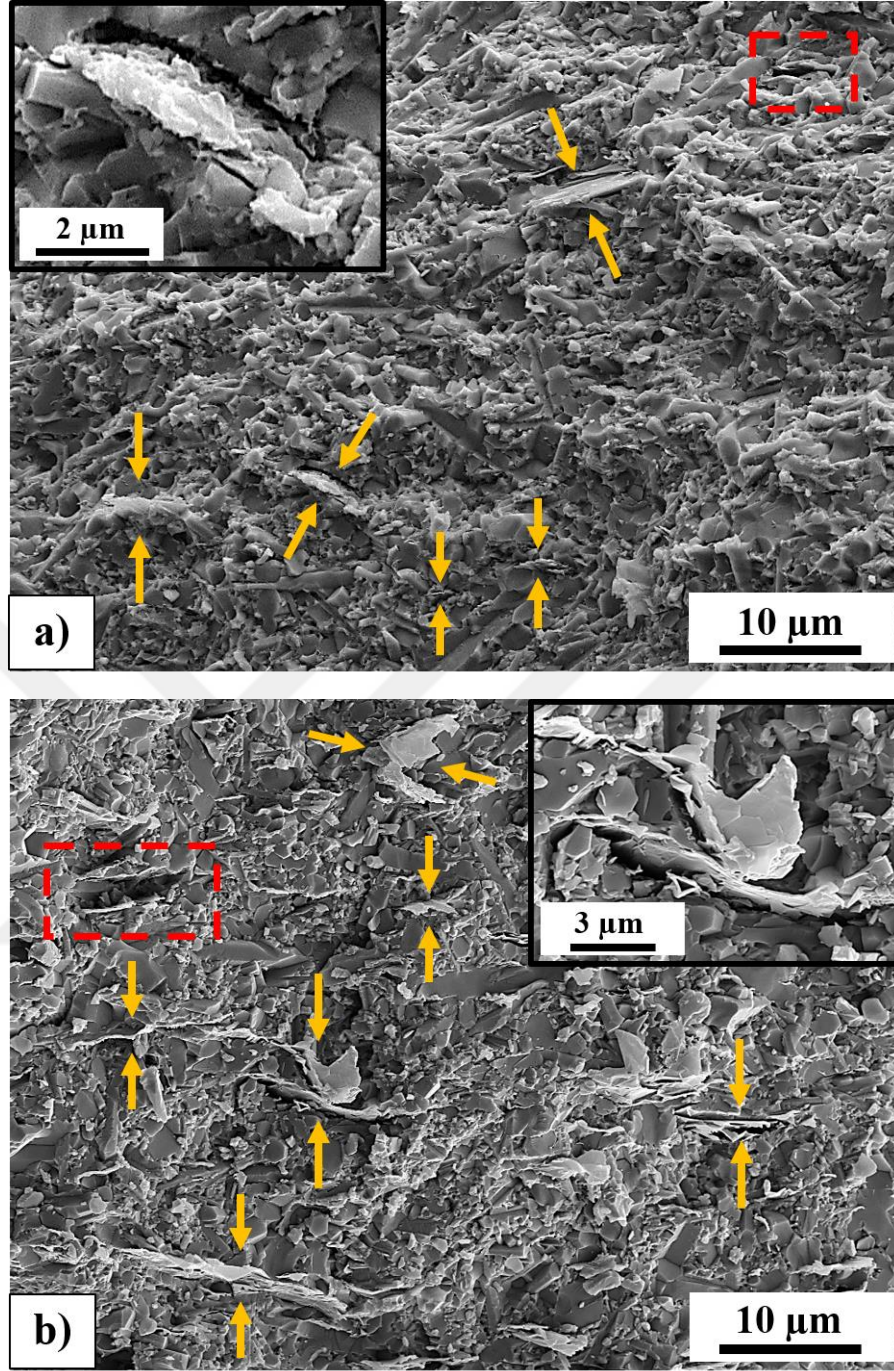


Şekil 6.1. (Devam) (a) GNP1, (b) GNP2, (c) GNP3 ve (d) GNP4'ün morfolojik görüntüleri

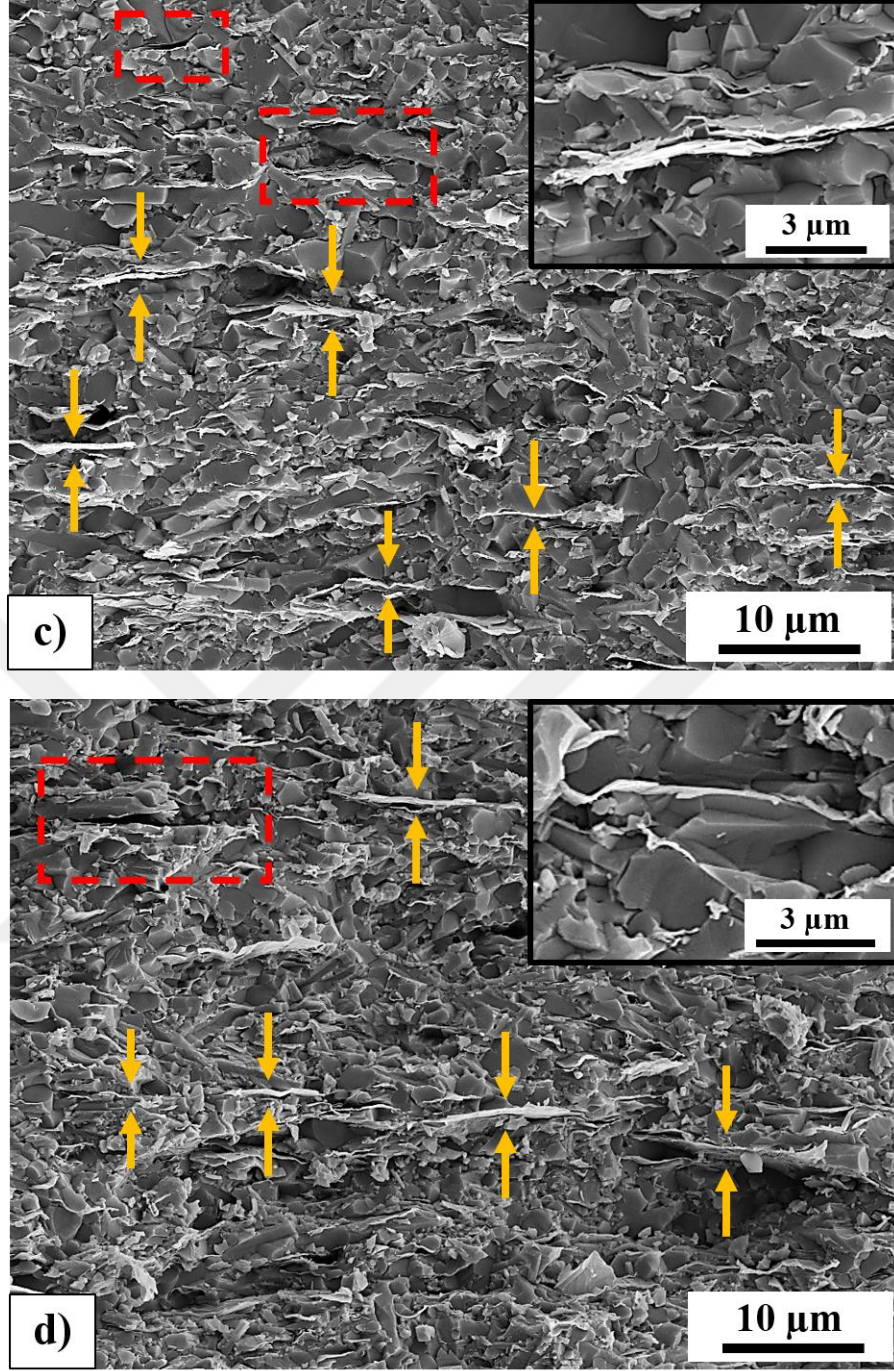
GNP1 içeren SiAlON'un kırık yüzey görüntüsüne (Şekil 6.2 a) bakıldığında GNP1'lerin SiAlON mikroyapısında genellikle çok plakalı (kalın) bir şekilde dağıldıkları görülmüştür. Buna ek olarak, GNP1'lerin plaka genişliklerinin küçük olmasından kaynaklı olarak SiAlON tane yönelmelerinden etkilenecek SPS presleme eksenine dik olan yönden farklı yönlerde yönlendikleri belirlenmiştir. Görüntünün üst köşesinde yer alan büyütülmüş görüntüden de açık bir şekilde görüldüğü üzere kalın GNP1'ler ile SiAlON taneleri arasında geniş boşluklar vardır.

Plaka genişliği GNP1'den daha büyük olan GNP2'ler SiAlON matrisi içerisinde çoğunlukla üst üste gelmiş/istiflenmiş kalın GNP'ler şeklinde dağılırken ince GNP2'lerin varlığı da gözlemlenmiştir (Şekil 6.2 b). İnce GNP2'lerin varlığı bazı GNP2 istiflerinin sonikasyon ile başarılı bir şekilde ayrıştırıldığını işaret etmiştir. Ayrıca, GNP2'nin yüksek büyütmedeki görüntüsünde de görüldüğü üzere kalın GNP2'lerin bazılarının bazal düzlemlerinin SPS presleme eksenine paralel olacak şekilde büküldükleri de belirlenmiştir. Görüntünün üst köşesinde verilmiş olan yüksek büyütmedeki görüntü kalın GNP2'ler ile SiAlON taneleri arasında geniş boşluklar oluştuğunu göstermiştir. Bu durumun grafitin yüksek ısı genleşme katsayısından kaynaklı olarak oluştuğu düşünülmektedir. Soğuma esnasında kalın GNP'lerin matrise göre yüksek miktarda büzülmesi aralarda boşluklar oluşmasını sağlamıştır. Bu durumun benzerinin kalın GNP1 ile SiAlON taneleri arasında da gözlenmiş olması (Şekil 6.2 a) GNP'lerin istiflendiğinde SiAlON taneleri ile boşluklar nedeniyle zayıf bağlar kurduğunu göstermiştir.

GNP3 ve GNP4'ün kırık yüzeylerinden alınan görüntüler (Şekil 6.2 c ve 6.2 d) gözönünde bulundurulduğunda kalınlıklarının Tablo 5.1'de belirtilen kalınlık değerlerinden farklı olduğu belirlenmiştir.



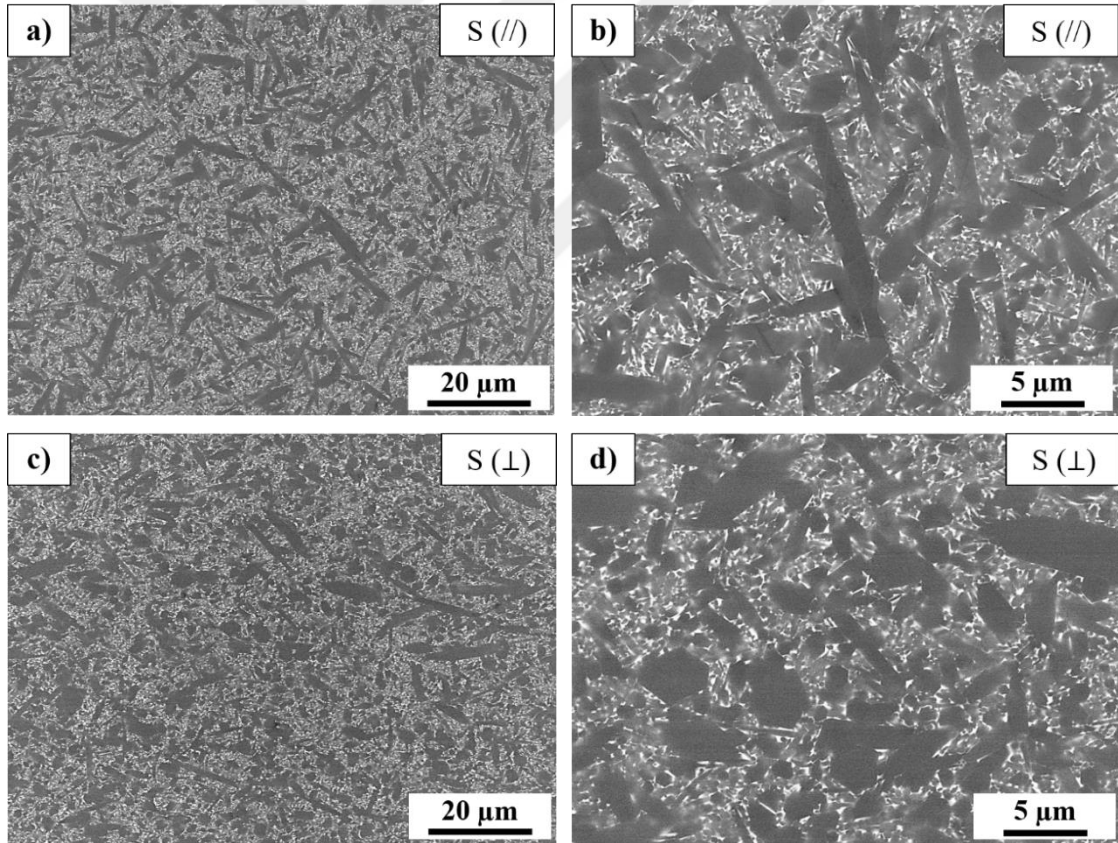
Şekil 6.2. Ağırlıkça % 4 (a) GNP1, (b) GNP2, (c) GNP3 ve (d) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin kırık yüzeylerinden elde edilen SE-SEM görüntüleri



Şekil 6.2. (Devam) Ağırlıkça % 4 (a) GNP1, (b) GNP2, (c) GNP3 ve (d) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin kırık yüzeylerinden elde edilen SE-SEM görüntüleri

6.1.3. Saf SiAlON ve GNP-SiAlON kompozitlerinin BSE-SEM görüntüleri

Saf SiAlON'un paralel (Şekil 6.3 a, b) ve dikey (Şekil 6.3 c, d) yönlerde 3000X ve 10000X büyütmelerde alınmış BSE-SEM görüntüleri Şekil 6.3'de gösterilmektedir. α -SiAlON, β -SiAlON ve amorf sıvı fazın mikroyapıda herhangi bir porozite olmadan homojen bir şekilde dağılmış olmaları SPS ile tam yoğunluğa sahip SiAlON seramiği üretilbildiğini göstermiştir. Paralel (//) yönde alınmış görüntülerde β -SiAlON tanelerinin genellikle ince uzun yüzeyleri gözlemlenirken dikey ($\perp$) yönde alınmış görüntülerde ise β -SiAlON tanelerinin bazal düzlemleri görülmüştür. Bu durum SPS'de uygulanan tek eksenli basıncın mikroyapı içerisinde β -SiAlON tanelerinin bir bölümünün ince uzun yüzeylerinin presleme eksenine dik bir şekilde yönelmelerine yol açtığına işaret etmiştir.



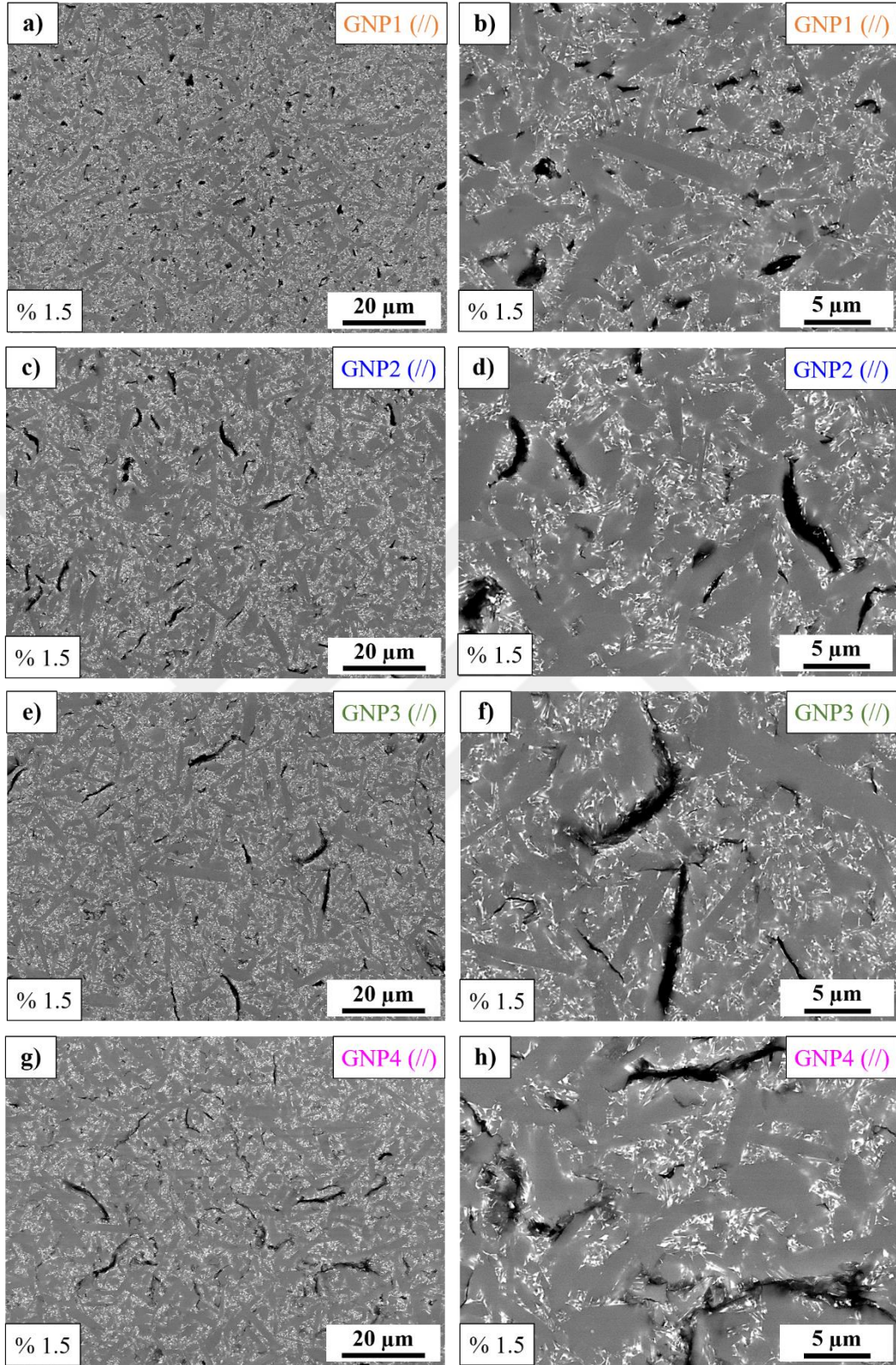
Şekil 6.3. Saf SiAlON'un (a, b) paralel (//) ve (c, d) dikey ($\perp$) yönlerde (a, c) 3000X ve (b, d) 10000X büyütmelerde alınmış BSE-SEM görüntüleri

Ağırlıkça % 1.5 GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin paralel ve dikey yönlerde alınmış BSE-SEM görüntüleri sırasıyla Şekil

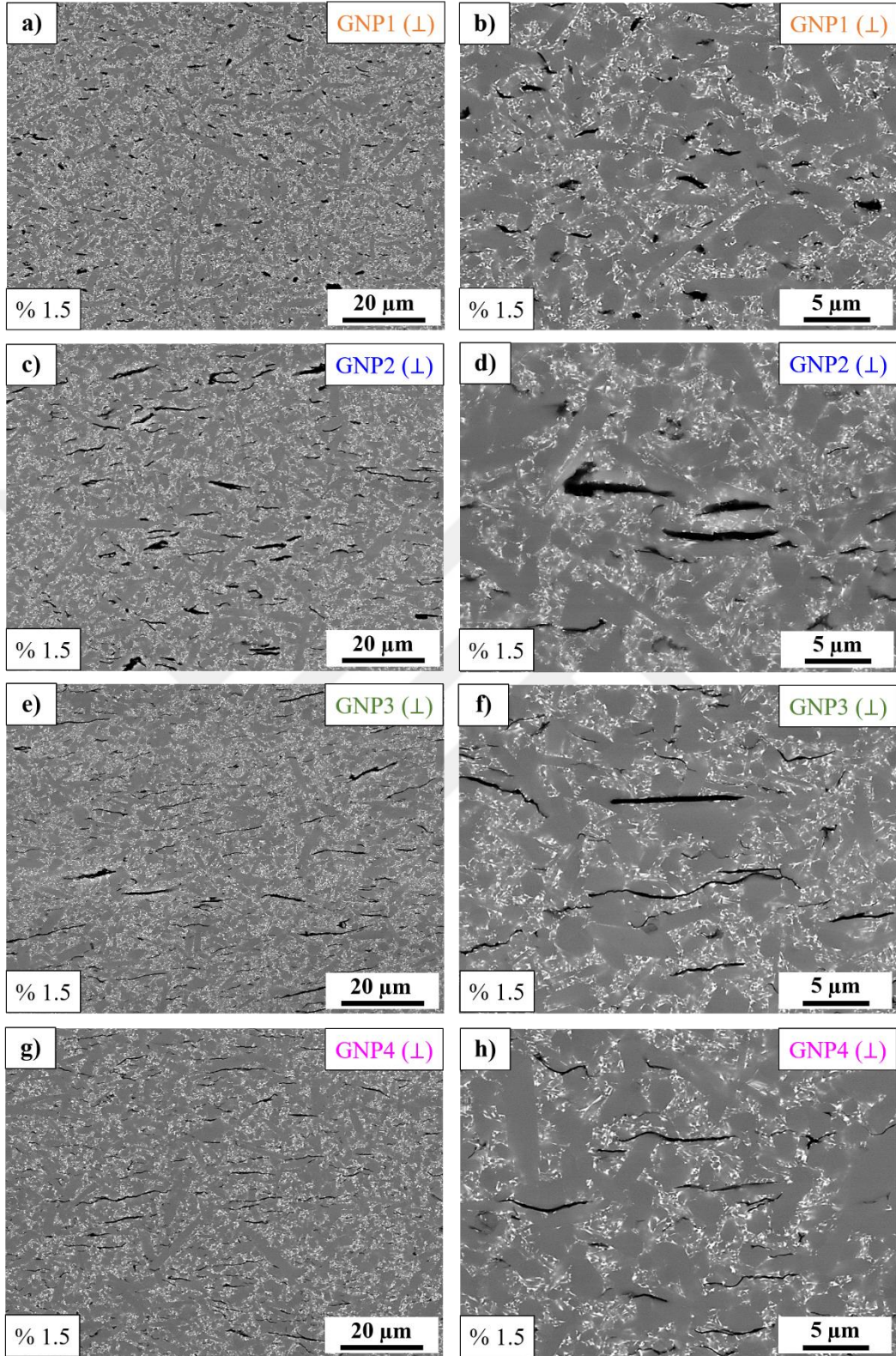
6.4 ve Şekil 6.5’de gösterilmektedir. Ayrıca ağırlıkça % 4 GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin de paralel ve dikey yönlerde alınmış BSE-SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 6.6 ve Şekil 6.7’de yer almaktadır. Kompozit mikroyapılarında siyah renkle temsil edilen GNP’lerin α - ve β -SiAlON taneleri arasında dağıldığı görülmektedir. Aynı zamanda, kompozit mikroyapılarında da saf SiAlON’da olduğu gibi porozite oluşumuna rastlanılmaması GNP-SiAlON kompozitlerinin de yoğun yapılara sahip olduğunu göstermiştir.

Paralel yönde alınmış görüntüler (Şekil 6.4 ve Şekil 6.6) ve dikey yönde alınmış görüntüler (Şekil 6.5 ve 6.7) birlikte değerlendirildiğinde GNP’lerin kompozit mikroyapılarında bazal düzlemleri SPS presleme eksenine dik olacak şekilde yönlendikleri fakat bazal düzlemlerin x ve y yönlerindeki pozisyonlarının kontrol edilemediği gözlemlenmiştir. Bu sonuçların SPS ya da HP teknikleri ile üretilmiş GNP-seramik matris kompozitleri üzerine yürütülen diğer çalışmalarla birbirini destekler nitelikte olduğu belirlenmiştir [52, 60-62, 66, 84-86].

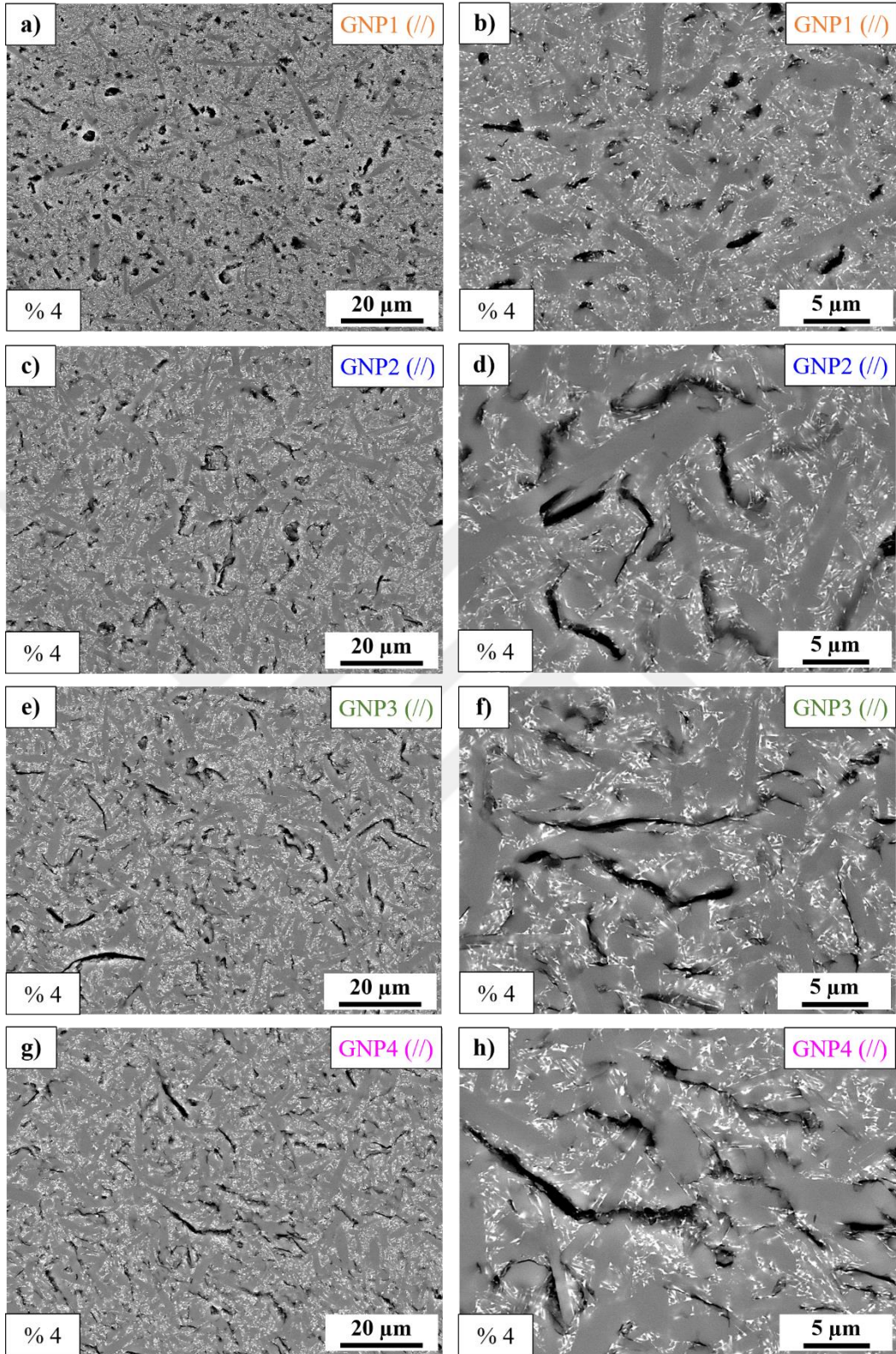
Dikey yönde alınan BSE-SEM görüntüleri dikkate alındığında (Şekil 6.5 a, b ve Şekil 6.7 a, b) çalışma boyunca kullanılan GNP’ler arasında kalın olanlardan birini temsil eden GNP1’in SiAlON matrisi içerisinde genellikle kalın/istiflenmiş plakalar halinde dağıldığı belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan GNP’ler içerisinde kalın olanlardan diğerini temsil eden GNP2’nin (Şekil 6.5 c, d ve Şekil 6.7 c, d) ise SiAlON mikroyapısında hem kalın hem de ince olacak şekilde dağıldıkları gözlemlenmiştir. Kalın olan GNP2’ler mikroyapıda izole bölgeler oluştururken sonikasyon ile başarılı bir şekilde ayrıştırılabilmiş ince GNP2’ler daha homojen bir dağılım göstererek kalın GNP2’lerin matris içerisindeki homojen olmayan dağılımlarının negatif etkisini bir miktar düşürmüştür. GNP3 (Şekil 6.5 e, f ve Şekil 6.7 e, f) ise GNP1 ve GNP2’ye göre daha ince olmasından ve aynı zamanda hem büyük hem de küçük plaka genişliğine sahip GNP’leri kapsamasından dolayı SiAlON matrisi içerisinde daha homojen bir dağılım göstermiştir. Plaka genişlik dağılımı açısından GNP3’e benzer olan GNP4 (Şekil 6.5 g, h ve Şekil 6.7 g, h), SiAlON matrisi içerisinde benzer dağılım karakteristiği göstermiştir. Bununla birlikte, parlatılmış yüzeylerden alınmış olan BSE-SEM görüntüleri GNP3’ün GNP4’den daha kalın GNP’ler içerdiğini göstermiştir.



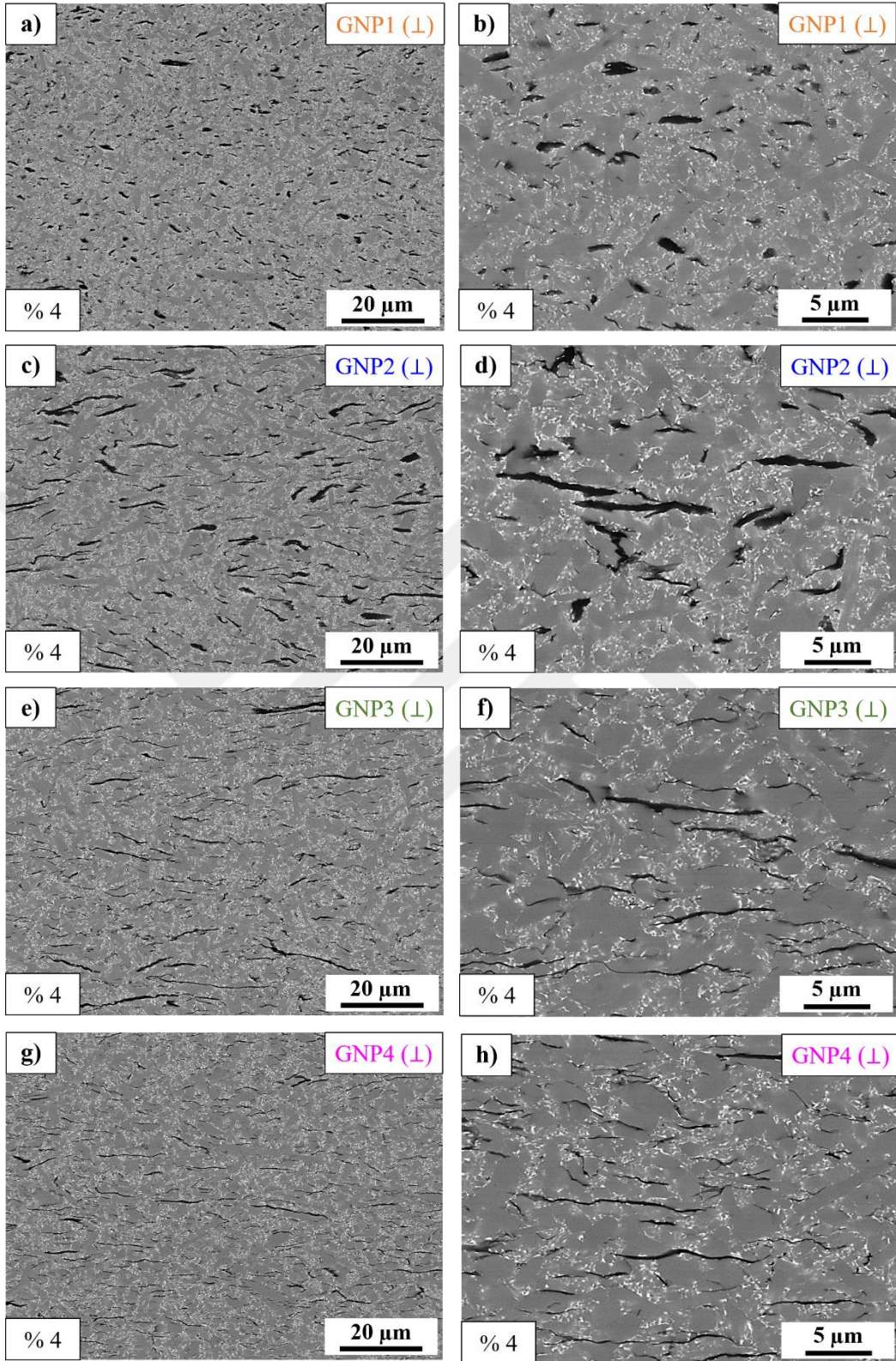
Şekil 6.4. Ağırlıkça % 1.5 (a, b) GNP1, (c, d) GNP2, (e, f) GNP3, (g, h) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin paralel (//) yönde (a, c, e, g) 3000X ve (b, d, f, h) 10000X büyütmelerde alınmış BSE-SEM görüntüleri



Şekil 6.5. Ağırlıkça % 1.5 (a, b) GNP1, (c, d) GNP2, (e, f) GNP3, (g, h) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin dikey ($\perp$) yönde (a, c, e, g) 3000X ve (b, d, f, h) 10000X büyütmelerde alınmış BSE-SEM görüntüleri



Şekil 6.6. Ağırlıkça % 4 (a, b) GNP1, (c, d) GNP2, (e, f) GNP3, (g, h) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin paralel (//) yönde (a, c, e, g) 3000X ve (b, d, f, h) 10000X büyütmelerde alınmış BSE-SEM görüntüleri

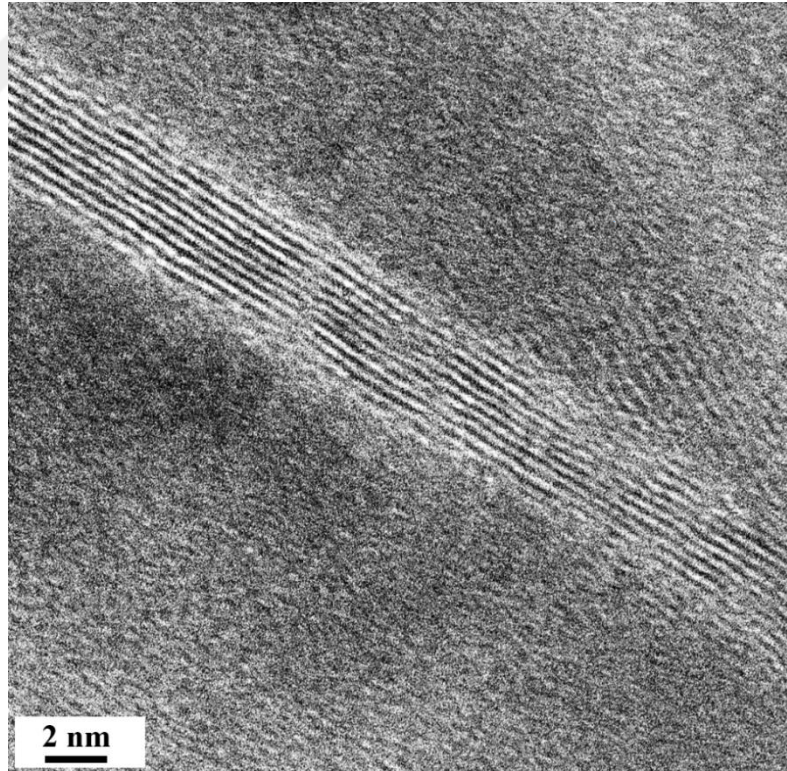


Şekil 6.7. Ağırlıkça % 4 (a, b) GNP1, (c, d) GNP2, (e, f) GNP3, (g, h) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin dikey (⊥) yönde (a, c, e, g) 3000X ve (b, d, f, h) 10000X büyütmelerde alınmış BSE-SEM görüntüleri

GNP katkılı SiAlON matris kompozitlerinin mikroyapılarında (Şekil 6.4 - 6.7) yer alan α - ve β -SiAlON tanelerinin boyutlarının saf SiAlON mikroyapısında (Şekil 6.3) yer alan α - ve β -SiAlON tanelerinin boyutlarından küçük olduğu gözlemlenmiştir. Saf SiAlON mikroyapısında yer alan α -SiAlON tanelerinin ortalama tane boyutu bilgisayar destekli bir program olan ImageJ programı kullanılarak 1 ± 0.85 μm olarak hesaplanmışken bu değer ağırlıkça % 4 GNP katıldığında yaklaşık olarak % 15 düşerek ortalama 0.85 ± 0.6 μm olarak hesaplanmıştır. Bu durumun sebebi GNP'lerin pinning etkisi yani sinterleme sırasında GNP'lerin SiAlON tane sınırlarının hareketine engel olması ile açıklanabilmektedir [91].

6.1.4. TEM analizleri

Şekil 6.8 FIB-SEM sisteminde TEM-lamella hazırlama tekniğiyle hazırlanmış ağırlıkça % 1.5 GNP4 içeren SiAlON kompozitinin dikey yönde alınmış TEM görüntüsünü göstermektedir.

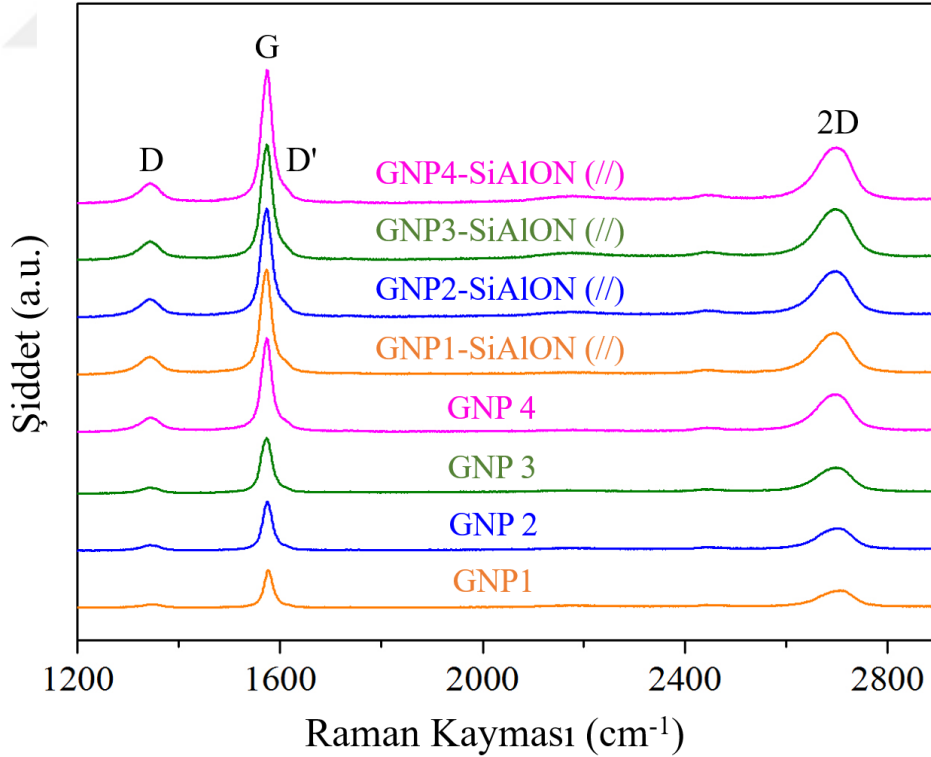


Şekil 6.8. FIB-SEM sisteminde TEM-lamella hazırlama tekniğiyle hazırlanmış ağırlıkça % 1.5 GNP4 içeren SiAlON kompozitinin dikey yönde alınmış TEM görüntüsü

TEM görüntüsü SiAlON taneleri arasında kalınlığı yaklaşık 3.5 nm olan bir GNP'nin varlığına işaret etmiştir. Plaka sayılarının açık bir şekilde sayılabildiği görüntüde kalınlıkla da uyumlu olarak plaka sayısının on bir olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar, tedarikçiler tarafından kalınlığı 0.8-1.2 nm (3-4 plaka) olarak belirtilmiş olan GNP4'lerin sinterleme sürecinde üst üste geldiğini ve/veya başlangıç tozunda da çok plakalı GNP yapılarının var olduğunu göstermiştir.

6.1.5. Raman analizleri

Şekil 6.9 sonikasyon uygulanmış GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 tozlarından ve ağırlıkça % 1.5 GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinin parlatılmış yüzeylerinden paralel (//) yönde elde edilmiş Raman spektralarını göstermektedir. Kompozitlere paralel yönde yapılan Raman analizlerinde GNP'lerin bazal düzlemlerinden sinyal alınırken dikey yönde yönelmenin bir sonucu olarak yeterli derecede sinyal toplanamaması nedeniyle çalışmada paralel yönde alınan Raman spektraları dikkate alınmıştır.



Şekil 6.9. Sonikasyon uygulanmış GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 tozlarından ve ağırlıkça % 1.5 GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinin parlatılmış yüzeylerinden paralel (//) yönde elde edilmiş Raman spektraları

Grafitik yapıların Raman spektrada tanımlanmasında kullanılan üç farklı karakteristik olan, düzenli/aromatik yapıları ifade eden G bandı (sp^2), yapıdaki hata ya da düzensizlikleri ifade eden D bandı (sp^3) ve kenar bölgesi fononlarının 2D bandı [92-95] numunelerden elde edilen tüm spektralarda (Şekil 6.9) gözlemlenmiştir. 2D bant şekli grafitik yapıların ayırt edilmesinde önemli bir rol oynar [93]. Grafitten elde edilen 2D bant yapısı iki boyunlu bir şekle sahip olurken grafenin 2D bant yapısı ise tek ve keskin bir bant şekline sahiptir [94]. Bu durum göz önünde bulundurulduğunda tüm numunelerden elde edilmiş 2D bantlarının tek ve keskin yapıları (Şekil 6.9) grafen fazını teyit etmektedir. G ve 2D bantları grafen ya da grafitin kalınlığı (plaka sayısı) ile doğrudan bağlantılıdır. 2D bant şiddetinin (I_{2D}) G bant şiddetine (I_G) oranı GNP kalınlığı hakkında bilgi vermektedir [95, 96]. I_{2D}/I_G oranının 2 olması tek plakalı GNP elde edildiğini göstermektedir [92, 96]. Çalışma boyunca her bir numuneden en az on adet Raman ölçümü alınarak ortalama I_{2D}/I_G oranları belirlenmiştir. Tablo 6.1 elde edilen ortalama I_{2D}/I_G oranlarını ve değer aralıkları göstermektedir.

GNP1 tozundan elde edilen I_{2D}/I_G oranlarının 0.67 ve 0.86 arasında olması çok plakalı ve az plakalı GNP'lerin karışımından oluştuğunu göstermiştir. Tablo 5.1'de yer alan GNP1 tozunun tedarikçiler tarafından belirtilen kalınlık değeri, (5-10 nm) çok plakalı bir yapıyı işaret etse de Raman analizleri ile saptanan az plakalı GNP1'lerin varlığı sonikasyon ile çok plakalı GNP1'lerin bir bölümünün ayrıştırılabildiğini göstermiştir. GNP2 tozundan elde edilmiş olan I_{2D}/I_G oran aralığının 0.55 ile 0.96 arasında olması da GNP2'nin hem az plakalı hem de çok plakalı GNP'leri içerdiğini göstermiştir. GNP1 ve GNP2'den elde edilmiş en düşük I_{2D}/I_G değerleri kıyaslandığında GNP2'nin GNP1'e göre daha kalın GNP'ler içerdiği görülmüştür. Ancak, tedarikçiler tarafından belirtilen ve Tablo 5.1'de yer almakta olan kalınlık değer aralığı (50-100 nm) GNP2'lerin sadece çok plakalı yapıda olduklarını gösterirken Raman analizlerinde elde edilen en yüksek I_{2D}/I_G oranının 0.96 olması sonikasyon ile bazı kalın GNP2 aglomerelerinin başarılı bir şekilde ayrışarak az plakalı bir yapıya dönüştüklerini göstermiştir.

GNP3'ün de tedarikçiler tarafından belirtilmiş olan kalınlık değeri (5-8 nm) çok plakalı yapıda olduklarını ifade etse de Raman analizleri ile hesaplanan I_{2D}/I_G aralığının 0.77 ve 0.98 arasında olması sonikasyon ile bir bölümünün az plakalı hale geldiğini göstermiştir. GNP3'ün I_{2D}/I_G alt ve üst limit değerleri GNP1 ve GNP2'nin değerleriyle kıyaslandığında GNP3'ün daha ince GNP'lerden oluştuğu ortaya çıkmıştır. GNP4'ün

tedarikçiler tarafından verilmiş olan kalınlık aralığı (0.8-1.2) az plakalı yapıda (2-, 3-, 4 – plaka) olduğunu göstermiş ve Raman analizleri ile elde edilen I_{2D}/I_G değerlerinin 0.84 ile 1 arasında olması ise az plakalı yapıya işaret ederek bu bilgiyi desteklemiştir. Plaka genişlikleri birbirine yakın değerlerde olan GNP3 ve GNP4'ün I_{2D}/I_G üst limit değerleri 0.99 ve 1, alt limit değerleri ise 0.77 ve 0.84 olarak belirlenmiştir. Bu durum GNP4'ün GNP3'e göre daha ince GNP'leri içermekle birlikte her ikisinin de içerdikleri az plakalı GNP'lerin birbirine benzer incelikte olduğunu ancak GNP3'ün GNP4'den daha kalın yapılar içerdiğini göstermiştir. GNP'lerin kalınlıkları ile ilgili sağladıkları bilgiler açısından Raman analizleri ile kırık yüzey (Şekil 6.2) ve parlatılmış yüzeylerden dikey yönde alınmış görüntülerin (Şekil 6.5 ve 6.7) birbirlerini destekler nitelikte oldukları belirlenmiştir.

Tablo 6.1. GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 tozlarından ve ağırlıkça % 1.5 GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinin parlatılmış yüzeylerinden paralel (//) yönde en az on ölçüm uygulanarak elde edilmiş ortalama I_{2D}/I_G ve I_D/I_G oran değerleri. Parantez içindeki değerler I_{2D}/I_G ve I_D/I_G oran aralıklarını ifade etmektedir.

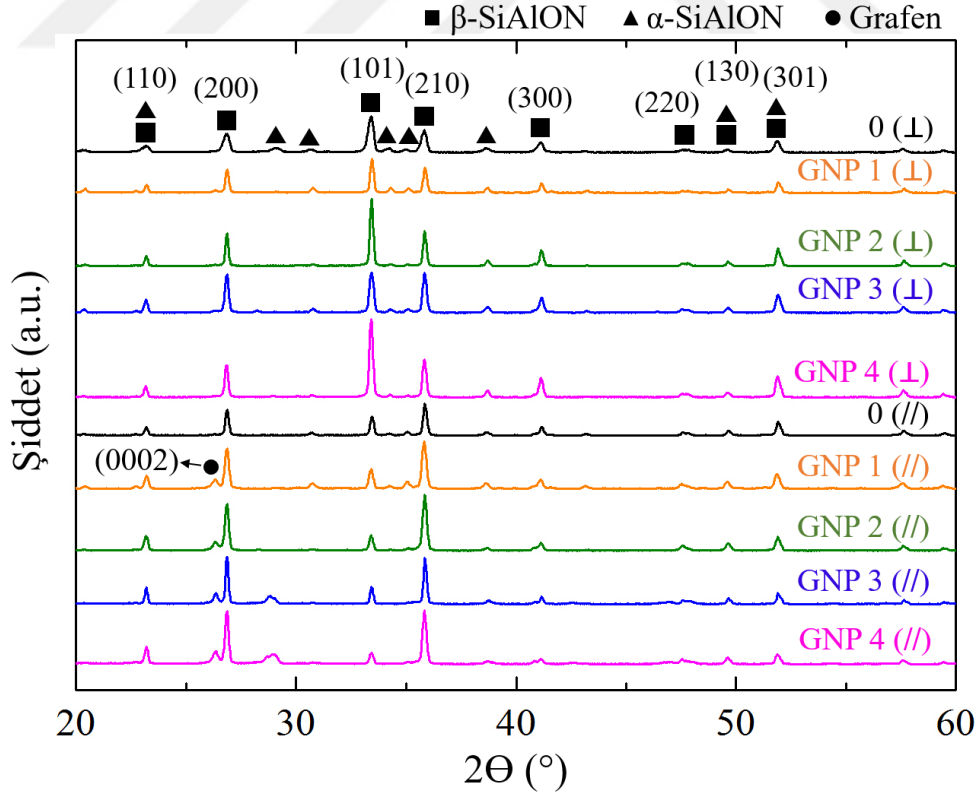
Malzemeler	Ortalama I_{2D}/I_G	Ortalama I_D/I_G
GNP1	0.80 (0.67-0.86)	0.83 (0.81-0.88)
GNP2	0.76 (0.55-0.96)	0.82 (0.70-0.96)
GNP3	0.87 (0.77-0.98)	0.84 (0.73-0.95)
GNP4	0.95 (0.84-1.00)	0.82 (0.59-0.97)
1.5 wt. % GNP1-SiAlON	0.77 (0.62-0.80)	0.85 (0.79-0.89)
1.5 wt. % GNP2-SiAlON	0.72 (0.50-0.90)	0.86 (0.80-0.91)
1.5 wt. % GNP3-SiAlON	0.81 (0.72-0.95)	0.87 (0.79-0.87)
1.5 wt. % GNP4-SiAlON	0.86 (0.76-0.90)	0.88 (0.81-0.93)

Tablo 6.1'de görüldüğü üzere sinterlenmiş kompozitlerdeki GNP'lerden elde edilmiş olan I_{2D}/I_G değerleri toz formlarından elde edilmiş değerlerden düşük çıkmıştır. Bu durum, toz hazırlama ya da sinterleme aşamalarında GNP'lerin van der Waals ve Coulomb etkileşimleri altında yeniden üst üste gelmeleri ile açıklanmaktadır.

Genellikle D bant şiddetinin G bant şiddetine oranı (I_D/I_G) grafitik yapılardaki hata ya da düzensizliklerin seviyesini karakterize etmek için kullanılmaktadır [92, 96]. Tablo 6.1’de GNP’lerin sonikasyon uygulanmış toz formlarından ve ağırlıkça % 1.5 GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinden alınmış 10 farklı Raman analiz sonuçları kullanılarak elde edilmiş I_D/I_G değerlerinin ortalamaları ve değer aralıkları yer almaktadır. Dört farklı GNP tozundan elde edilen I_D/I_G değerlerinin birbirine yakın olduğu belirlense de bu değerlerin sinterlenmiş numunelerde arttığı görülmüştür. Bu, sonikasyon ve karıştırma gibi toz hazırlama aşamaları ya da sinterleme sürecinin GNP yapısında ek hata ya da düzensizliklere yol açtığına işaret etmiştir.

6.1.6. XRD analizleri

Saf SiAlON ile ağırlıkça % 4 GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinden paralel ve dikey yönlerde alınan XRD paternleri Şekil 6.10’da yer almaktadır. Sonuçlara göre numunelerde α - ve β -SiAlON fazları ana matris fazları olarak bulunmaktadır.



Şekil 6.10. Saf SiAlON ve ağırlıkça % 4 GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinin parlatılmış yüzeylerinden paralel (//) ve dikey (⊥) yönlerde elde edilmiş XRD paternleri

GNP katkısının yapıdaki α - ve β -SiAlON miktarlarına olan etkisinin araştırılabilmesi için saf SiAlON ve GNP katkılı SiAlON matris kompozitlerinin XRD pik şiddetleri kullanılarak hesaplanmış % α - ve β -SiAlON miktarları Tablo 6.2’de yer almaktadır. Her bir numunenin % α - ve β -SiAlON miktarları hem paralel hem de dikey yönlerde ayrı ayrı hesaplanmış ve ortalama değerleri kullanılmıştır [88]. Saf SiAlON’un α - ve β - faz miktarları sırasıyla % 21.82 ve 77.45 olarak bulunmuştur.

Tablo 6.2. Saf SiAlON ve GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinde bulunan α - ve β -SiAlON fazlarının % miktarları

GNP Miktarı (% Ağırl.)	α - ve β -SiAlON Miktarları (%)	
	α -SiAlON	β -SiAlON
0	21.82	77.45
GNP1-SiAlON		
1.5	20.12	79.88
2	19.60	80.40
3	17.45	80.89
4	13.79	81.15
GNP2-SiAlON		
1.5	20.77	78.63
2	21.20	79.80
3	17.80	81.20
4	12.30	82.70
GNP3-SiAlON		
1.5	14.53	85.47
2	13.23	86.77
3	12.59	87.41
4	10.87	88.30
GNP4-SiAlON		
1.5	06.88	93.12
2	09.54	90.46
3	09.47	90.53
4	09.10	90.90

SiAlON’a GNP eklenmesi ve eklenen GNP miktarının artması ile genel olarak α -SiAlON fazının miktarının azalırken β -SiAlON fazının miktarının arttığı görülmüştür.

Bu durum, GNP eklenmesiyle karbonun yapıdaki oksijen ile reaksiyona girerek α -SiAlON faz miktarının azalmasına yol açmasının bir sonucudur.

Tüm bunlara ek olarak, GNP katkısıyla β -SiAlON fazının miktarındaki en düşük artış GNP1’de gözlemlenirken en yüksek artış ise GNP4’de olmuştur. GNP2 katkılı SiAlON numunelerinden elde edilen % β -SiAlON faz miktarları GNP1 içeren SiAlON numuneleriyle birbirine yakın değerlerde bulunmuştur. GNP3 içeren kompozitlerin % β -SiAlON miktarları ise GNP1-SiAlON ve GNP2-SiAlON’dan elde edilen değerlerden yüksek ancak GNP4-SiAlON kompozitlerinin değerlerinden düşük bulunmuştur (Tablo 6.2). Dört farklı GNP arasında matris mikroyapısında en iyi homojen dağılıma GNP4’ün sahip olması sonucu oluşan GNP-SiAlON temas yüzeylerinin yüksekliği α -SiAlON fazının azalmasına bağlı olarak β -SiAlON faz miktarının artmasına yol açmıştır.

Saf SiAlON ve GNP-SiAlON kompozitlerinin BSE-SEM görüntüleri (Şekil 6.3-6.7) mikroyapılar içerisinde β -SiAlON tanelerinin bir bölümünün ince uzun yüzeylerinin SPS presleme eksenine dik olarak yönlendiklerini göstermişti. Bu doğrultuda, saf SiAlON ve GNP-SiAlON kompozitlerinin mikroyapılarında yer alan β -SiAlON tanelerinin yönlenmeleri hakkında bilgi sahibi olabilmek için Lotgering Faktör (LF) değerleri hesaplanmıştır. Tablo 6.3, hesaplanan LF değerlerini göstermektedir. LF, numunelerdeki yönlenme derecesini belirlemek için XRD pik şiddetlerinin kullanıldığı bir yöntemdir [97]. LF değeri 0’a yaklaştıkça rastgele yönlenmeye, 1’e yaklaştıkça ise mükemmel yönlenmeye yaklaşılmaktadır.

Saf SiAlON ile dört farklı GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinde β -SiAlON’un LF değerleri dikey ($\perp$) yönde paralel ($\parallel$) yöne göre daha yüksek hesaplanmıştır. Bu sonuç, sinterleme sırasında uygulanan tek eksenli basınç ile saf numunede β -SiAlON tanelerinin bazal düzlemlerinin bir bölümünün kontrollü yönlenmesi sağlansa da ince uzun yüzeylerinin bazal düzlemlere göre daha gelişigüzel yönlendiğini göstermiştir. Dört farklı GNP’nin eklenmesi ve eklenme miktarının artması ile β -SiAlON’un hem paralel hemde dikey yönlerdeki LF değerleri yükselmiştir. Bu durum GNP katkı miktarının artırılmasının β -SiAlON tanelerinin hem bazal düzlemlerinin hemde ince uzun yüzeylerinin belirli yönde yönlenmelerini artırdığını göstermiştir. Dört farklı GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinde yer alan β -SiAlON’un Tablo 6.3’de yer alan LF değerleri birlikte değerlendirildiğinde, genel

Tablo 6.3. Saf SiAlON ve GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinde bulunan β -SiAlON tanelerinin ve GNP'lerin Lotgering faktör (LF) değerleri

GNP Miktarı (% Ağırl.)	β -SiAlON Lotgering Faktör		GNP Lotgering Faktör
	//	$\perp$	//
0	0.076	0.120	-
GNP1-SiAlON			
1.5	0.092	0.122	0.712
2	0.100	0.134	0.805
3	0.128	0.137	0.823
4	0.130	0.143	0.835
GNP2-SiAlON			
1.5	0.088	0.123	0.800
2	0.098	0.126	0.884
3	0.118	0.130	0.946
4	0.132	0.175	0.948
GNP3-SiAlON			
1.5	0.113	0.124	0.844
2	0.121	0.137	0.899
3	0.128	0.143	0.936
4	0.165	0.214	0.950
GNP4-SiAlON			
1.5	0.098	0.125	0.787
2	0.110	0.127	0.888
3	0.133	0.145	0.925
4	0.171	0.190	0.930

olarak plaka genişliği büyük olan (GNP3, GNP4) kompozitlerdeki β -SiAlON'ların LF değerlerinin plaka genişliği nispeten daha küçük olan GNP'leri içeren kompozitlerdeki β -SiAlON'ların LF değerlerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar gözönünde tutulduğunda GNP'lerin SiAlON mikroyapısında β -SiAlON'ların hem bazal düzlemlerinin hem de ince uzun yüzeylerinin farklı yönlere yönelmelerini engelleyici etkilerinin plaka genişliği yükseldikçe arttığı sonucunu ortaya çıkarmıştır. Ancak β -

SiAlON tanelerinin LF değerlerinin 0 değerine yakın olması zayıf yönlenmeyi işaret etmiştir.

Grafen piki paralel yönde alınmış XRD paternlerinde (Şekil 6.10) yaklaşık 26.38° 'de (2θ) belirgin bir şekilde görülürken dikey yönde alınan paternlerde gözle görülür biçimde oluşmadığı gözlemlenmiştir. Paralel yönde GNP'lerin (0002) bazal düzlemlerinden pik elde edilebilirken dikey yönde kenarlarından yeterli sinyal alınamamıştır. Bu sonuçlar SE-SEM ve BSE-SEM görüntülerinin GNP'lerin matris malzeme içerisinde bazal düzlemleri SPS presleme eksenine dik olarak yönlenmelerine yönelik elde edilen sonucu destekler niteliktedir.

SPS'de uygulanan tek eksenli basıncın GNP'lerin SiAlON matrisi içerisindeki yönlenme derecelerine olan etkilerini inceleyebilmek için dört farklı GNP'nin hesaplanan LF değerleri Tablo 6.3'de yer almaktadır. GNP'lerden paralel yönde belirgin pikler elde edilirken dikey yönde pik elde edilememesinden dolayı hesaplamalar paralel yönde elde edilen XRD paternleri kullanılarak yapılmıştır. Çalışma boyunca kullanılan dört farklı GNP içerisinde LF değerleri (0.712-0.835) en düşük olan GNP1'dir. Bu, küçük plaka genişliğinin GNP'lerin bazal düzlemlerinin matris mikroyapısı içerisinde belirli bir yönde yönlenmelerini zorlaştırdığı sonucunu ortaya çıkarmaktadır. GNP1'lerin bazal düzlemlerinin bir bölümünün, SPS presleme eksenine dik olan yönden başka yönler de yönlenmiş bir şekilde SiAlON mikroyapıları içerisinde konumlandıkları açıktır. GNP2, GNP3 ve GNP4'ün LF değerleri birbirlerine yakınsa GNP1'in LF değerlerinden yüksektir. Bu durum, büyük plaka genişliğinin GNP'lerin belirli yönde yönlenmelerine (güçlü yönlenme) olan pozitif etkisini göstermektedir. Bununla birlikte, GNP4'ün LF değerleri GNP2 ve GNP3'ün değerlerinden hafifçe düşüktür. GNP'lerin yapılarının incelenmesiyle (plaka sayısının azalması) SiAlON tanelerinin büyüme yönlerini takip etme eğilimlerinin artması bu durumun nedeni olarak gösterilebilmektedir.

6.1.7. Yoğunluk değerleri

Saf SiAlON ve GNP-SiAlON kompozitlerinin yığınsal ve göreceli yoğunluk değerleri Tablo 6.4'de verilmiştir. Saf SiAlON'un yığınsal yoğunluk değeri 3.23 g cm^{-3} olarak hesaplanmıştır. Saf SiAlON, mikroyapısında (Şekil 6.3) herhangi bir poroziteye rastlanılmaması nedeniyle % 100 yoğun olarak kabul edilmiştir. Ancak, dört farklı GNP katkısının SiAlON'un yoğunluk değerinde belli belirsiz bir düşüşe yol açtığı

Tablo 6.4. *Saf SiAlON ve GNP-SiAlON kompozitlerinin yığınsal ve göreceli yoğunluk değerleri*

GNP Miktarı (% Ağırl.)	Yoğunluk Değerleri	
	Yığınsal Yoğunluk (g cm ⁻³)	Göreceli Yoğunluk (%)
0	3.230±0.001	100
GNP1-SiAlON		
1.5	3.205±0.004	99.7
2	3.181±0.008	99.1
3	3.172±0.009	99.1
4	3.155±0.008	98.9
GNP2-SiAlON		
1.5	3.206±0.002	99.7
2	3.205±0.001	99.8
3	3.180±0.006	99.3
4	3.148±0.009	98.6
GNP3-SiAlON		
0.5	3.223±0.002	99.9
1	3.218±0.002	99.9
1.5	3.200±0.003	99.5
2	3.199±0.003	99.6
3	3.166±0.004	98.9
4	3.142±0.007	98.5
GNP4-SiAlON		
0.5	3.224±0.003	99.9
1	3.217±0.003	99.8
1.5	3.200±0.007	99.5
2	3.197±0.006	99.6
3	3.177±0.005	99.3
4	3.163±0.003	99.1

gözlemlenmiştir. Yoğunlukta düşüşün nedenlerinden bir tanesi SiAlON ve GNP fazları arasındaki ısı genleşme katsayısı ve Elastisite modülü uyumsuzluğundan kaynaklı olarak oluşan kalıntı stresin kesme sırasında kompozit malzeme yüzeyinden GNP'lerin dökülmelerine yol açmasıdır [98]. Ayrıca, hekzagonal bor nitrür (h-BN) ve grafit gibi

plakalı yapıya sahip katılar ile seramik matris arasındaki ısı genleşme katsayısı uyumsuzluğu plakalı yapılarda kırılmalara neden olarak kompozit mikroyapısında porozite oluşumuna yol açmaktadır [99]. Tüm bu nedenlerin, GNP katkısıyla SiAlON'un yığinsal yoğunluğunda düşüşe yol açtığı düşünülmektedir. Bunlara ek olarak, GNP'lerin yoğunluğunun SiAlON'unkinden düşük olması GNP katkısıyla SiAlON matrisinin yoğunluğunun düşmesindeki bir diğer nedendir.

Kompozitlerdeki GNP içeriği arttıkça yoğunluk değerlerindeki düşüş de artmıştır. Bu durum, matris malzemeye eklenen GNP miktarı arttıkça GNP'lerin aralarındaki van-der Waals bağlarından kaynaklı olarak aglomere olma eğilimlerinin artmasıyla bağlantılıdır. Aglomere olmuş GNP'ler akışkanlıklarını kaybederler ve bunun sonucunda GNP'ler ve SiAlON matris taneleri arasında poroziteler oluşur [53]. Dolayısıyla, malzemelerin yoğunluğu porozitelerden negatif bir şekilde etkilenir. GNP katkısıyla SiAlON matrisinin yoğunluğundaki düşüşün diğer GNP katkılı seramik matris kompozitlerinin [48, 52, 65, 66, 84] yoğunluk davranışlarıyla uyumlu olduğu belirlenmiştir.

GNP-SiAlON kompozitlerinin göreceli yoğunluk değerlerine bakıldığında ise en düşük değerin % 98.5 olması ve ayrıca mikroyapılarında da herhangi bir porozite görülmemesi kompozitlerin kendi içlerinde tam yoğunluğa yakın olduklarına işaret etmiştir. Bununla birlikte, aynı miktarlarda farklı GNP'ler içeren kompozitlerin yoğunlukları kıyaslandığında aralarında belirgin farklar olmadığı görülmüştür.

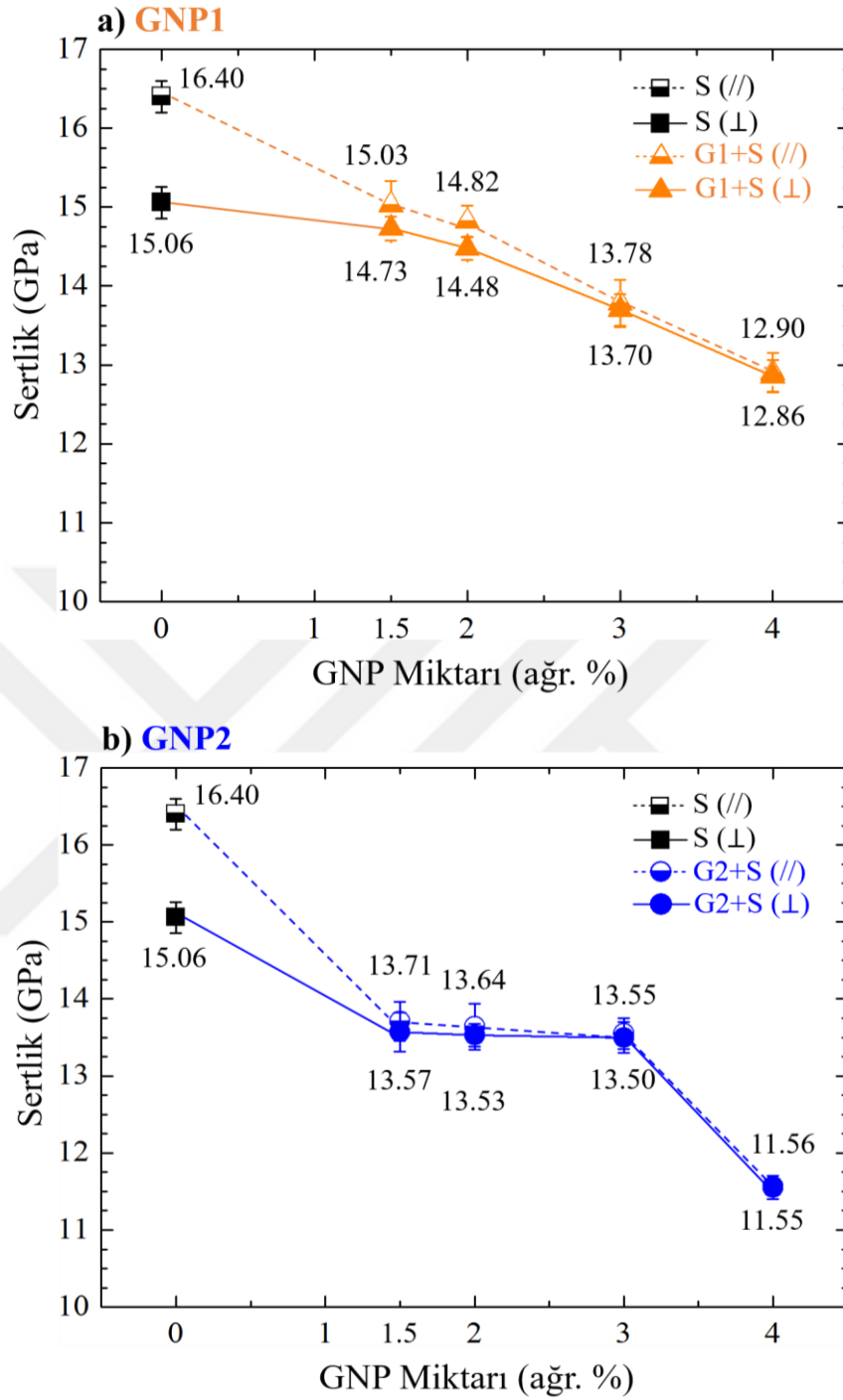
6.1.8. Sertlik ve kırılma tokluğu değerleri

6.1.8.1. Sertlik

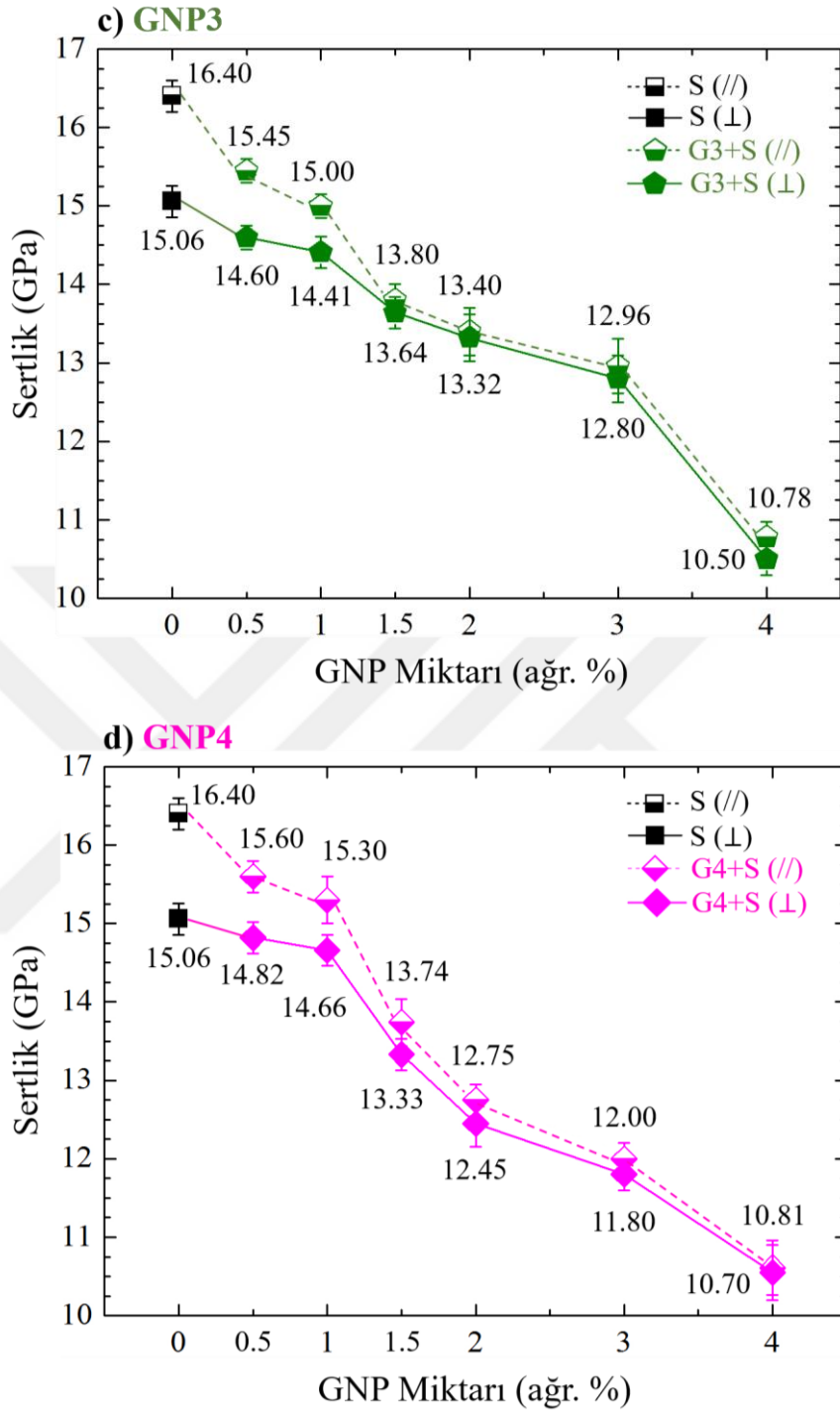
Saf SiAlON ve GNP-SiAlON kompozitlerinin paralel (//) ve dikey ($\perp$) yönlerde elde edilen sertlik değerleri GNP miktarına bağlı olarak Tablo 6.5'de ve Şekil 6.11'de yer almaktadır. Saf SiAlON'un SPS presleme eksenine paralel yönde (SPS presleme eksenine dik olan yüzeylerinde) ölçülmüş sertlik değerleri SPS presleme eksenine dik yönde (SPS presleme eksenine paralel olan yüzeylerinde) ölçülmüş sertlik değerlerinden ~ % 8 kadar yüksek olarak anizotropik davranış sergilemiştir. Bu sonuç, HP ile sinterlenmiş Si_3N_4 seramiklerinin sertlik değerlerini ölçen Santos ve ark.'nın [100] elde ettiği sonuçlar ile tutarlıdır. Çalışmalarında zayıf yönlenme elde eden yazarlar β -SiAlON tanelerinin ince uzun yüzeylerine paralel olan yüzeyde (c eksen) sertlik değerini 16.30 GPa bulurken dik olan yüzeyde (a, b ekseninde) 15.90 GPa olarak

Tablo 6.5. Saf SiAlON ile GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin SPS presleme eksenine paralel (//) yönde (SPS presleme eksenine dik olan yüzeyde) ve SPS presleme eksenine dik (⊥) olan yönde (SPS presleme eksenine paralel olan yüzeyde) alınmış sertlik değerleri

GNP Miktarı (% Ağırlıkça)	Sertlik Değerleri (GPa)	
	Paralel Yön (//)	Dikey Yön (⊥)
0	16.40±0.20	15.06±0.20
GNP1-SiAlON		
1.5	15.03±0.30	14.73±0.15
2	14.82±0.20	14.48±0.15
3	13.78±0.30	13.70±0.20
4	12.90±0.25	12.86±0.20
GNP2-SiAlON		
1.5	13.71±0.25	13.57±0.25
2	13.64±0.30	13.53±0.15
3	13.55±0.20	13.50± 0.20
4	11.56±0.10	11.55± 0.15
GNP3-SiAlON		
0.5	15.45±0.15	14.60±0.15
1	15.00±0.15	14.41±0.20
1.5	13.48±0.20	13.64±0.20
2	13.40± 0.30	13.32±0.30
3	12.96±0.35	12.80±0.30
4	10.78±0.20	10.50±0.20
GNP4-SiAlON		
0.5	15.60±0.20	14.82±0.20
1	15.30±0.30	14.66±0.20
1.5	13.74±0.30	13.33±0.20
2	12.75±0.20	12.45±0.30
3	12.00±0.20	11.80±0.20
4	10.61±0.35	10.55±0.35



Şekil 6.11. (a) GNP1, (b) GNP2, (c) GNP3 ve (d) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin SPS presleme eksenine paralel (//) yönde (SPS presleme eksenine dik olan yüzeyde) ve SPS presleme eksenine dik (⊥) olan yönde (SPS presleme eksenine paralel olan yüzeyde) alınmış sertlik değerleri



Şekil 6.11. (Devam) (a) GNP1, (b) GNP2, (c) GNP3 ve (d) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin SPS presleme eksenine paralel (//) yönde (SPS presleme eksenine dik olan yüzeyde) ve SPS presleme eksenine dik (⊥) olan yönde (SPS presleme eksenine paralel olan yüzeyde) alınmış sertlik değerleri

bulmuştur. Ekstrüzyon ve laminasyon teknikleriyle güçlü bir β -Si₃N₄ yönlenmesi elde edilmiş olan Si₃N₄ seramikleri ile ilgili başka bir çalışmada [101] ise numunenin sertlik

değeri β -SiAlON tanelerinin ince uzun yüzeylerine paralel olan yüzeyde 15.20 GPa olarak ölçülürken dik olan yüzeyde 14.30 GPa olarak bulunmuştur. Bu çalışmada, GNP-SiAlON kompozitlerinde paralel yönde ölçülmüş sertlik değerleri dikey yönde ölçülmüş değerlerden yüksek bulunsada bu farkın belli belirsiz olması izotropik sertlik davranışına işaret etmiştir.

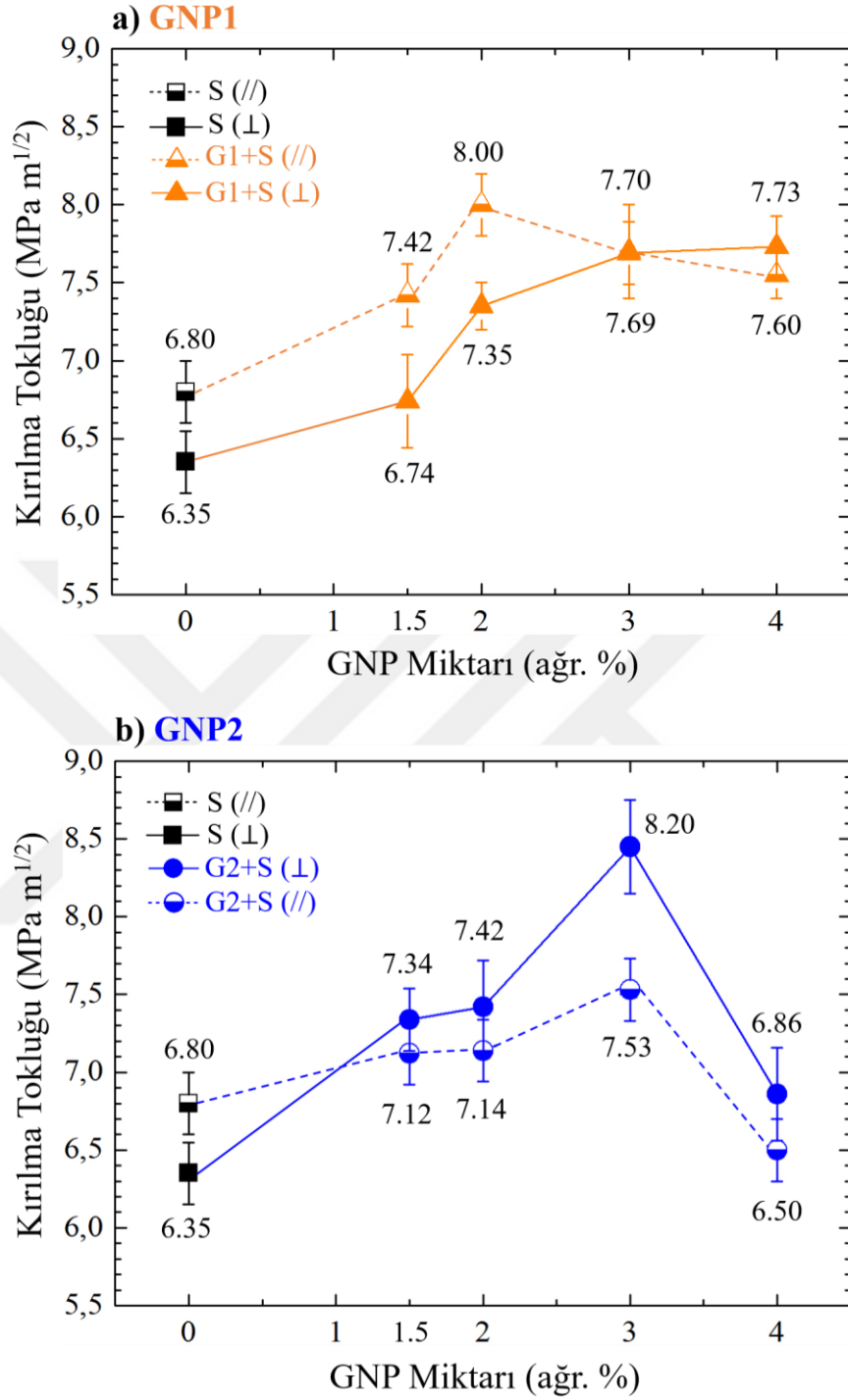
Saf SiAlON'un paralel ve dikey yönlerdeki ortalama sertlik değerleri sırasıyla 16.40 ± 0.20 ve 15.06 ± 0.20 GPa olarak belirlenmiştir. Şekil 6.11'de açıkça görüldüğü üzere dört farklı GNP'nin eklenmesi ile SiAlON'un her iki yönde de elde edilmiş sertlik değerlerinde düşüş yaşanmıştır ve eklenen GNP miktarı arttıkça sertlik değerlerindeki düşüş davranışı devam etmiştir. Dört farklı GNP'den ağırlıkça % 1.5 eklenmesiyle saf SiAlON'un sertlik değerlerinde $\sim$ % 2-16 kadar düşüş yaşanırken eklenen GNP miktarı ağırlıkça % 4'e çıkarıldığında bu düşüş oranları $\sim$ % 14-35'e kadar artmıştır. GNP eklenmesiyle sertlik değerinde gerçekleşen bu düşüşün temel sebeplerinden bir tanesi GNP'nin düşük sertlik değerine sahip olmasıdır. Ayrıca, eklenen GNP miktarının artmasıyla GNP'lerin aglomere olma eğilimlerinin artması ve bu durumda da SiAlON taneleriyle aralarındaki boşluklardan kaynaklı (Şekil 6.2) zayıf ara yüzey bağ kuvvetinin kurulması sertlik değerlerini negatif yönde etkileyen parametrelerdendir.

6.1.8.2. Kırılma tokluğu

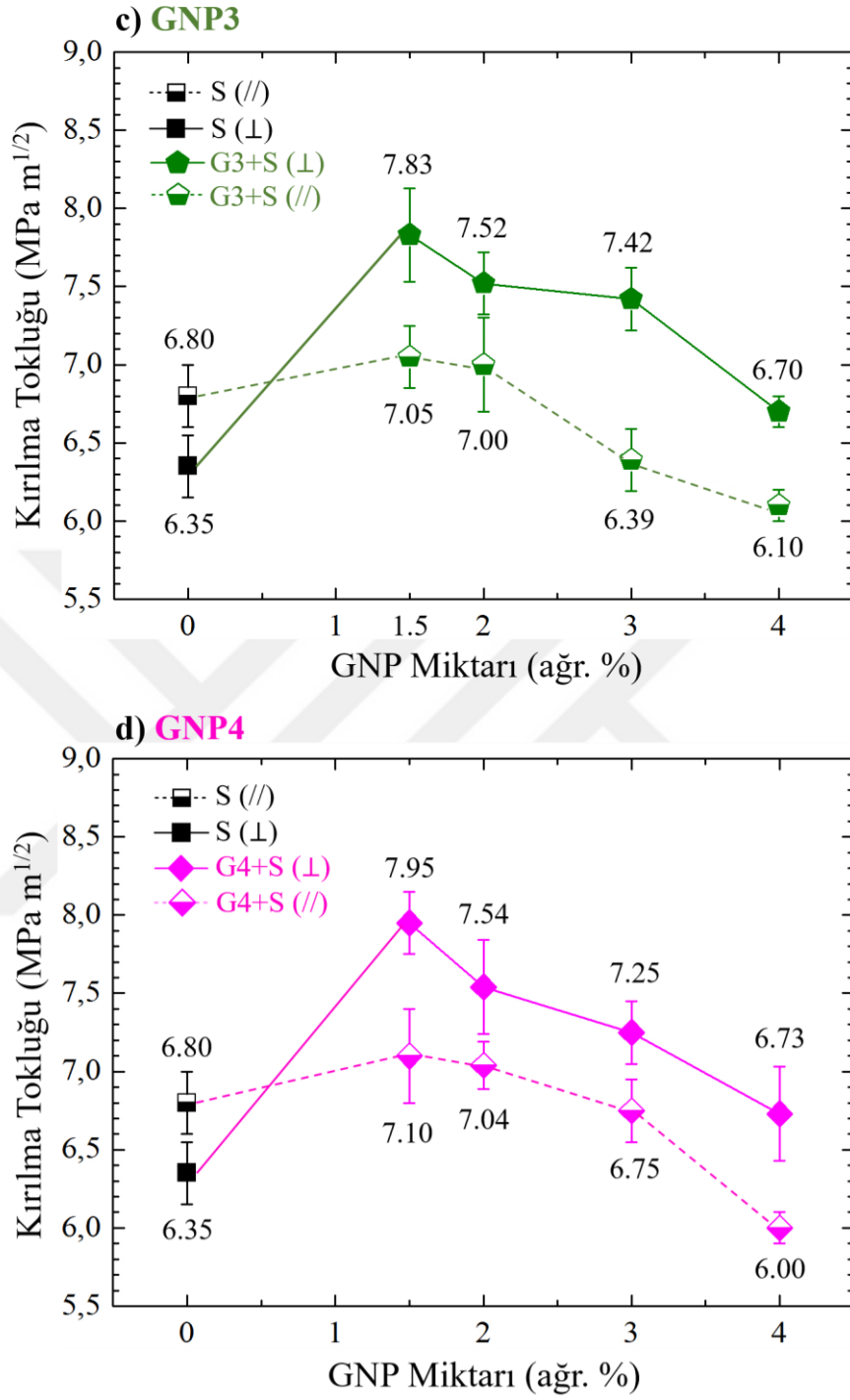
Saf SiAlON ve dört farklı GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinin SPS presleme eksenine paralel ve dik yönlerde belirlenmiş kırılma tokluğu değerleri ağırlıkça % GNP miktarlarına bağlı olarak Tablo 6.6 ve Şekil 6.12'de yer almaktadır. Saf SiAlON'un SPS presleme eksenine paralel olan yönde (SPS presleme eksenine dik olan yüzey) elde edilen kırılma tokluk değeri dik olan yönde (SPS presleme eksenine paralel olan yüzey) elde edilen değerden $\sim$ % 7 kadar yüksektir. Bu sonuç, şerit dökümü takiben gaz basınçlı sinterleme (GPS) tekniği ile üretilmiş Si_3N_4 seramiğinin anizotropik kırılma tokluğu sergilediği farklı bir çalışmada [102] elde edilen sonuçlar ile uyumludur. Bahsedilen çalışmada, β - Si_3N_4 tanelerinin uzun yüzeyleri c-ekseni boyunca yönlenirken bazal düzlemleri c-eksenine dik yönde yönlenmiştir. Bunun sonucu olarak da c-eksenine paralel olan yüzeyde kırılma tokluk değeri c-eksenine dik olan yüzeyden $\sim$ % 12 kadar yüksek bulunmuştur. Her iki sonuç da birlikte değerlendirildiğinde, β -SiAlON ve/veya β - Si_3N_4 tanelerinin uzun yüzeylerinin çatlak saptırma ve çatlak köprüleme gibi

Tablo 6.6. *Saf SiAlON ile GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin SPS presleme eksenine paralel (//) yönde (SPS presleme eksenine dik olan yüzeyde) ve SPS presleme eksenine dik (⊥) olan yönde (SPS presleme eksenine paralel olan yüzeyde) alınmış kırılma tokluk değerleri*

GNP Miktarı (% Ağırlıkça)	Kırılma Tokluğu Değerleri (MPa m ^{1/2})	
	Paralel Yön (//)	Dikey Yön (⊥)
0	06.80±0.20	06.35±0.20
GNP1-SiAlON		
1.5	07.42±0.20	06.74±0.30
2	08.00±0.20	07.35±0.15
3	07.70±0.30	07.69±0.20
4	07.55±0.15	07.73±0.20
GNP2-SiAlON		
1.5	07.12±0.20	07.34±0.20
2	07.14±0.20	07.42±0.30
3	07.53±0.20	08.45± 0.30
4	06.50±0.20	06.86± 0.30
GNP3-SiAlON		
0.5	06.83±0.26	06.90±0.15
1	07.66±0.20	08.24±0.20
1.5	07.05±0.20	07.83±0.20
2	07.00± 0.30	07.52±0.30
3	06.39±0.20	07.42±0.30
4	06.10±0.10	06.70±0.20
GNP4-SiAlON		
0.5	06.88±0.20	06.95±0.25
1	08.23±0.20	08.45±0.20
1.5	07.10±0.30	07.95±0.20
2	07.04±0.15	07.54±0.30
3	06.75±0.20	07.25±0.20
4	06.00±0.10	06.73±0.30



Şekil 6.12. Ağırlıkça % 1.5 (a) GNP1, (b) GNP2, (c) GNP3 ve (d) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin SPS presleme eksenine paralel (//) yönde (SPS presleme eksenine dik olan yüzeyde) ve SPS presleme eksenine dik (⊥) olan yönde (SPS presleme eksenine paralel olan yüzeyde) alınmış kırılma tokluk değerleri



Şekil 6.12. (Devam) Ağırlıkça % 1.5 (a) GNP1, (b) GNP2, (c) GNP3 ve (d) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin SPS presleme eksenine paralel (//) yönde (SPS presleme eksenine dik olan yüzeyde) ve SPS presleme eksenine dik (⊥) olan yönde (SPS presleme eksenine paralel olan yüzeyde) alınmış kırılma tokluk değerleri

mekanizmaları oluşturmada bazal düzlemlerine göre daha başarılı olduğu açık bir şekilde ortaya çıkmıştır [22].

GNP1 eklenmiş SiAlON matris kompozitlerinde, SiAlON'un kırılma tokluk değeri maksimum değere paralel (//) yönde ağırlıkça % 2 GNP1 eklendiğinde; dikey yönde (⊥) ise ağırlıkça % 4 GNP1 eklendiğinde ulaşmıştır. SiAlON'un paralel yönde $6.80 \text{ MPa m}^{1/2}$ olan kırılma tokluğu değeri ağırlıkça % 2 GNP1 eklenmesiyle ~ % 18 kadar artarak $8.00 \text{ MPa m}^{1/2}$ 'a; dikey yöndeki $6.35 \text{ MPa m}^{1/2}$ olan kırılma tokluk değeri ise ağırlıkça % 4 GNP1 eklenmesiyle ~ % 22 kadar artarak $7.73 \text{ MPa m}^{1/2}$ değerine ulaşmıştır. Eklenen GNP miktarı arttıkça aynı zamanda kompozitin sertlik değerinde de azalma olduğu Tablo 6.5 ve Şekil 6.11'de belirlenmişti. SiAlON'ların özellikle kesici uç ve aşındırıcı malzeme olarak kullanımlarında sertlik en önemli parametrelerden bir tanesidir. Bu çalışmada SiAlON'un kırılma tokluğunu iyileştirerek kullanım ömrünün artırılması hedeflenirken aynı zamanda da malzemenin sertliğinin bozulmamasına dikkat edilmesi en temel unsurlardan bir tanesidir. Ağırlıkça % 4 GNP1 eklenmesiyle sertlik değerindeki ~ % 15-21'e kadar varan düşüş, kırılma tokluğu artsa da tercih edilen bir performans değildir.

GNP2-SiAlON kompozitlerinin kırılma tokluk değerlerine bakıldığında ise SPS presleme eksenine hem paralel hem de dik olan yönlerde en yüksek değer ağırlıkça % 3 GNP2 eklendiğinde elde edilmiştir. Ağırlıkça % 3 GNP2 eklenmesiyle saf SiAlON'un kırılma tokluğu paralel yönde $6.80 \text{ MPa m}^{1/2}$ 'den % 11 kadar artarak $7.53 \text{ MPa m}^{1/2}$ 'e yükselirken, dikey yönde ise $6.35 \text{ MPa m}^{1/2}$ 'den % 29 kadar artarak $8.20 \text{ MPa m}^{1/2}$ 'ye yükselmiştir. Ağırlıkça % 3 GNP2 eklenmesiyle SiAlON'un sertliği paralel ve dikey yönlerde sırasıyla ~ % 17 ve 10 kadar azalmıştır. GNP1 eklenmesiyle dikey ve paralel yüzeylerde elde edilen maksimum tokluk değerleri farklı GNP miktarlarında elde edilmişken GNP2-SiAlON kompozitlerinde en yüksek kırılma tokluk değerlerine aynı GNP miktarında ulaşılmıştır. Sonuçlar, GNP2'nin kırılma tokluk performansının GNP1'den daha iyi olduğunu göstermiştir.

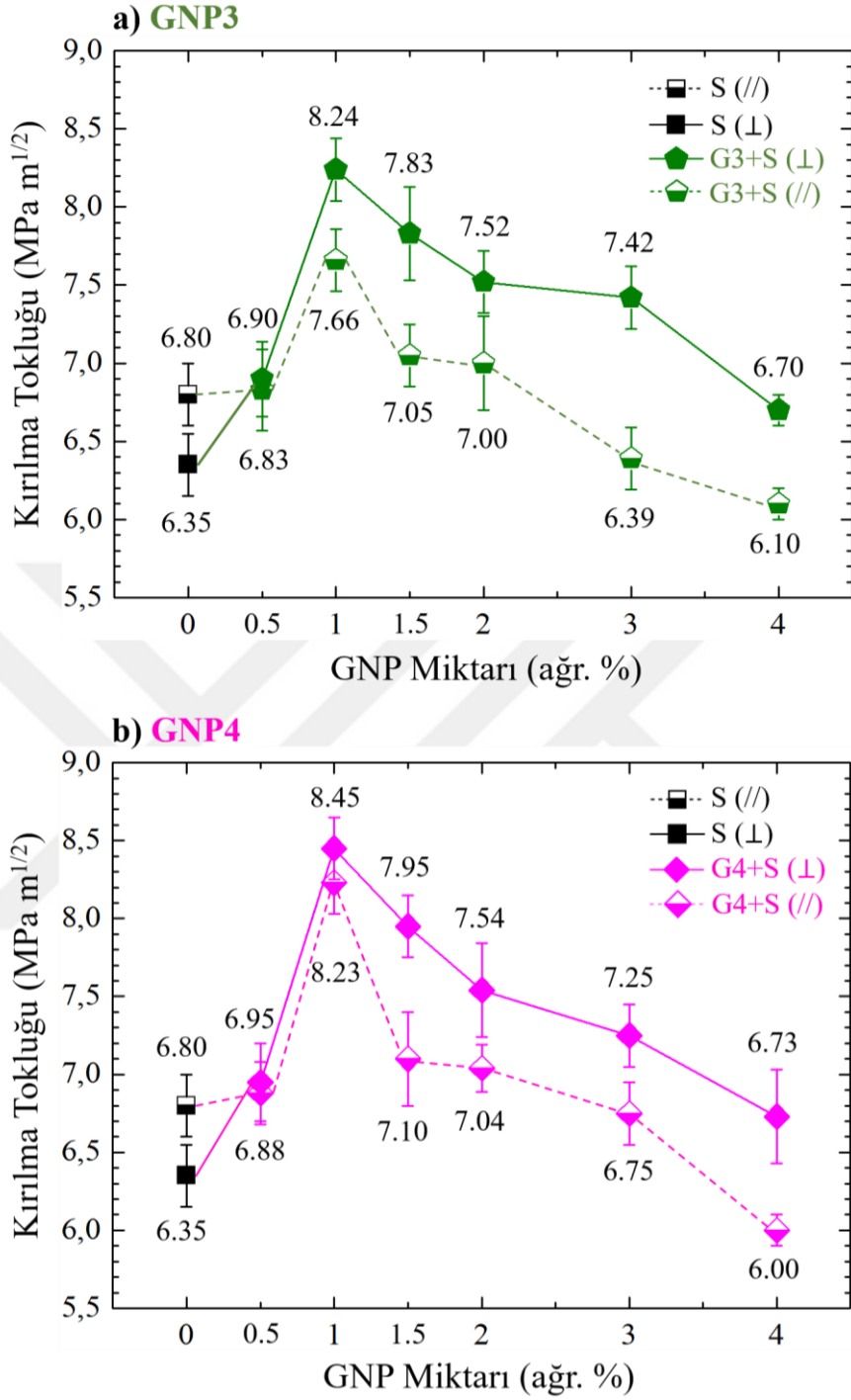
Hem GNP3 hem de GNP4 eklenmiş SiAlON matris kompozitlerinde en yüksek kırılma tokluğu değerlerine ağırlıkça % 1.5 GNP içeren kompozitlerde ulaşılmıştır. SiAlON'a ağırlıkça % 1.5 GNP3 eklenmesiyle paralel ve dikey yönlerdeki tokluk değerleri sırasıyla $6.80 \text{ MPa m}^{1/2}$ 'den $7.05 \text{ MPa m}^{1/2}$ 'e ~ % 4, $6.35 \text{ MPa m}^{1/2}$ 'den $7.83 \text{ MPa m}^{1/2}$ 'e ~ % 23 kadar artmıştır. Ağırlıkça % 1.5 GNP4 eklenmesiyle ise SiAlON'un kırılma tokluğu paralel ve dikey yönlerde sırasıyla ~ % 4 ve ~ % 25 kadar artmıştır.

Ağırlıkça % 1.5 GNP3 ve GNP4 eklenmesiyle sertlik değerindeki düşüş ise paralel ve dikey yönlerde sırasıyla ~ % 16 ve % 9 kadar olmuştur.

GNP1 ve GNP2 içeren kompozitlerin kırılma tokluk grafiklerinde artan ve azalan değer eğrilerinin her ikisinde görülmesi maksimum tokluk değerlerinin elde edildiği GNP miktarlarından emin olunmasını sağlamıştır. Ancak GNP3 ve GNP4 eklenmiş kompozitlerde en yüksek kırılma tokluk değerleri eklenen en az GNP miktarı olan ağırlıkça % 1.5’de elde edilmiş ve sonrasında düşme eğilimi sergilemişlerdir. SiAlON’a ağırlıkça % 1.5 GNP’den daha az miktarlarda GNP3 ve GNP4 katıldığında daha yüksek ya da düşük kırılma tokluk değerlerinin elde edilip edilemeyeceğini araştırmak için her iki GNP’den de ağırlıkça % 0.5 ve 1 içeren SiAlON kompozitleri üretilerek kırılma tokluk değerleri ölçülmüştür. Elde edilen tokluk değerleri (Tablo 6.6 ve Şekil 6.13) incelendiğinde eklenen GNP miktarları arasında en yüksek değere ağırlıkça % 1 GNP3 ve GNP4 eklendiğinde ulaşıldığı gözlemlenmiştir. GNP3 ve GNP4 katkılı SiAlON kompozitlerinde tokluk değerlerinde % 1’deki değere kadar artış ve bu değerden sonra azalma eğrisi elde edilmiştir.

Ağırlıkça % 1 GNP3 eklendiğinde Saf SiAlON’un SPS presleme eksenine paralel olan yöndeki tokluk değeri $6.80 \text{ MPa m}^{1/2}$ ’den $7.66 \text{ MPa m}^{1/2}$ ’ya % 12’lik bir artış gösterirken dikey yöndeki tokluk değeri $6.35 \text{ MPa m}^{1/2}$ ’den $8.24 \text{ MPa m}^{1/2}$ ’e % 30’luk bir artış sergilemiştir. Aynı zamanda, ağırlıkça % 1 GNP4 eklendiğinde ise saf SiAlON’un paralel yöndeki tokluk değerinin $6.80 \text{ MPa m}^{1/2}$ ’den ~ % 21’lik bir artışla $8.23 \text{ MPa m}^{1/2}$ ’ya yükseldiği, dikey yönde ise $6.35 \text{ MPa m}^{1/2}$ ’den % 33’lük artışla $8.45 \text{ MPa m}^{1/2}$ ’e yükseldiği gözlemlenmiştir.

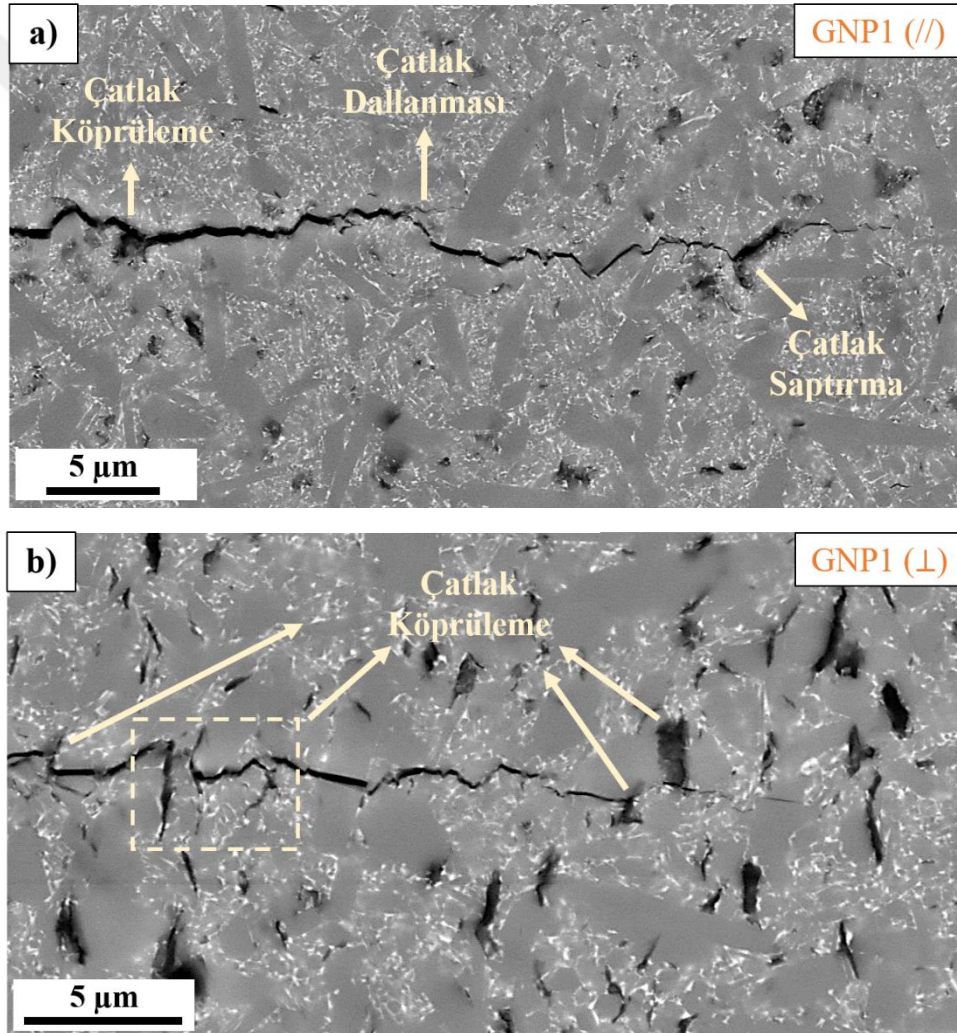
Eklenen GNP miktarı arttıkça SiAlON’un sertliğindeki düşüş gözönünde bulundurulduğunda, kırılma tokluğunun eklenebilecek minimum miktardaki GNP ile iyileştirilmesi gerekliliği önem kazanmıştır. GNP3’den ağırlıkça % 1 eklendiğinde SiAlON’un sertliği paralel ve dikey yönlerde sırasıyla ~ % 6 ve ~ % 2 kadar düşerken GNP4’den ağırlıkça % 1 eklendiğinde sertlik ~ % 5 ve ~ % 2 kadar düşmüştür. Kompozitlerde en yüksek tokluk değerlerine ulaşabilmek GNP3 ve GNP4’e göre daha fazla miktarda GNP1 ve GNP2 eklenmesi gerekliliği gözönünde bulundurulduğunda çalışma boyunca kullanılan dört farklı GNP’nin SiAlON’a sağladığı kırılma tokluk performansları $\text{GNP4} > \text{GNP3} > \text{GNP2} > \text{GNP1}$ olarak sıralanabilmektedir.



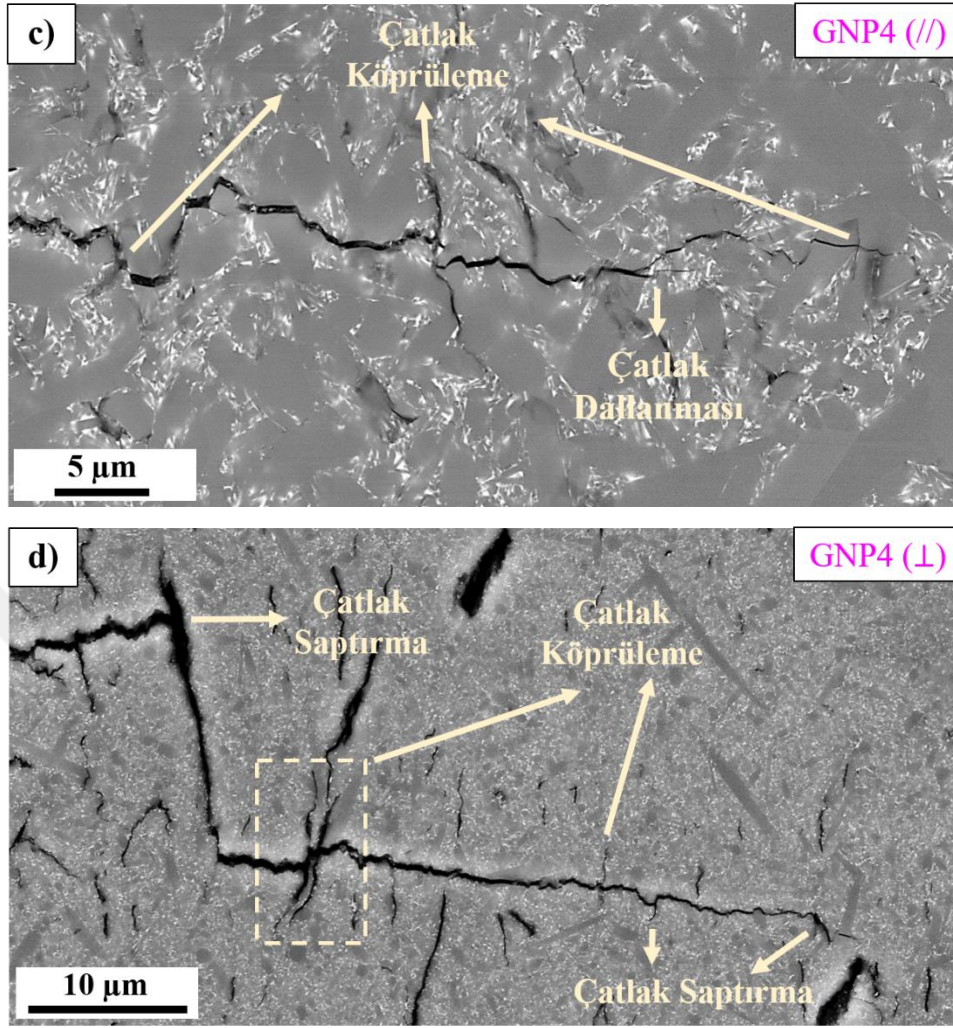
Şekil 6.13. Ağırlıkça % 0.5, 1, 1.5, 2, 3 ve 4 (a) GNP3, (b) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin SPS presleme eksenine paralel (//) yönde (SPS presleme eksenine dik olan yüzeyde) ve SPS presleme eksenine dik (⊥) olan yönde (SPS presleme eksenine paralel olan yüzeyde) alınmış kırılma tokluk değerleri

Şekil 6.14’de verilmiş olan BSE-SEM görüntüleri, kullanılan dört farklı GNP arasında en kötü kırılma tokluk performansına sahip olan GNP1 ile en iyi kırılma tokluk

performansına sahip GNP4'ün SiAlON'un kırılma tokluğunun artmasını sağlayan etkin toklaştırma mekanizmalarını göstermektedir. GNP1-SiAlON kompozitlerinde SPS presleme eksenine paralel ve dik olan yönlerde en yüksek tokluk değerine sırasıyla ağırlıkça % 2 ve % 4 GNP1 eklendiğinde ulaşılması nedeniyle bu numunelerin temsili olarak bir çatlak boyunca etkili olan tokluk mekanizmaları (Şekil 6.14 a, b) incelenmiştir. Aynı şekilde GNP4-SiAlON kompozitlerinde ise en yüksek kırılma tokluk değerine hem paralel hem de dikey yönlerde % 1 GNP4 eklendiğinde ulaşıldığı için bu numunenin de temsili olarak bir çatlak boyunca etkili tokluk mekanizmaları (Şekil 6. 14 c, d) görüntülenmiştir.



Şekil 6.14. Ağırlıkça (a) % 2 ve (b) % 4 GNP1 içeren SiAlON kompozitleri ile ağırlıkça (c, d) % 1 GNP4 içeren SiAlON kompozitlerinde SPS presleme eksenine (a, c) paralel (//) yön (SPS presleme eksenine dik olan yüzey) ve (b, d) dik (⊥) olan yönlerde (SPS presleme eksenine paralel olan yüzey) Vickers indentasyon ile oluşmuş çatlak ilerlemeleri



Şekil 6.14. (Devam) Ağırlıkça (a) % 2 ve (b) % 4 GNP1 içeren SiAlON kompozitleri ile ağırlıkça (c, d) % 1 GNP4 içeren SiAlON kompozitlerinde SPS presleme eksenine (a, c) paralel (//) yön (SPS presleme eksenine dik olan yüzey) ve (b, d) dik ($\perp$) olan yönde (SPS presleme eksenine paralel olan yüzey) Vickers indentasyon ile oluşmuş çatlak ilerlemeleri

Ağırlıkça % 2 GNP1 içeren SiAlON'da SPS presleme eksenine dik olan yüzey boyunca Vickers indentasyon ile oluşmuş çatlak ilerlemesine (Şekil 6.14 a) bakıldığında GNP1'lerin sağladığı çatlak köprüleme, çatlak dallanması ve çatlak saptırma mekanizmalarının çatlak ucunda biriken stresi azaltarak ilerlemesini yavaşlattığı görülmektedir. Ağırlıkça % 4 GNP1 katkılı SiAlON kompozitinde SPS presleme eksenine paralel olan yüzey boyunca oluşmuş çatlak ise (Şekil 6.14 b) GNP1'ler tarafından çatlak köprülemesi mekanizması ile açılması engellenmiş ve bu sayede ucundaki stresin miktarının azaltılarak kırılma tokluğunun artması sağlanmıştır.

Ağırlıkça % 1 GNP4 içeren SiAlON kompozitinin SPS presleme eksenine dik olan yüzeyde kırılma tokluğunun iyileşmesinde etkin olan mekanizmalar ise çatlak dallanması ve genellikle GNP'ler tarafından sağlanan köprüleme mekanizmalarıdır (Şekil 6. 14 c). Ağırlıkça % 1 GNP4 içeren SiAlON'da SPS presleme eksenine paralel yüzeyde indentasyon ile oluşmuş çatlak ilerlemesinin (Şekil 6.14 d) yavaşlamasında ise GNP'lerin sağladığı birden fazla çatlak saptırma ve köprüleme mekanizmaları etkili olmuştur. Tüm numuneler içerisinde en yüksek kırılma tokluk değerine dikey yönde ağırlıkça % 1 GNP4 içeren SiAlON kompozitte ulaşılması bu numunede GNP'lerin sağladığı tokluk mekanizmalarının diğer GNP'lere göre daha etkin olduğunu göstermiştir.

GNP3 ve GNP4'ün SiAlON'a sağladığı kırılma tokluk performansları birbirine yakın özellikte olmakla birlikte GNP1 ve GNP2'nin sağladığı tokluk performanslarından daha yüksektir. Bunun temel nedenlerinden bir tanesi GNP3 ve GNP4'ün GNP1 ve GNP2'ye göre daha ince GNP'lerden oluşmaları sonucu SiAlON mikroyapısında ekstra aglomereler oluşmadan daha homojen dağılmış olmalarıdır. GNP'lerin eklendiği matris içerisinde homojen dağılımları malzemenin mekanik özelliklerini etkileyen en önemli faktördür. Ayrıca, daha ince olmaları SiAlON matrisi ile daha kuvvetli ara yüzey bağları oluşturmalarını sağlamıştır. GNP3 ve GNP4'ün ince yapıları ve homojen dağılımlarının sonucu olarak çatlak, ilerlemesi boyunca daha fazla sayıda GNP ile karşılaşmıştır. Bu sayede yük matristen GNP3 ve GNP4'e daha başarılı bir şekilde transfer edilebilmiştir. Aynı sebeplerden dolayı GNP3'e göre daha ince yapıdaki GNP4'leri içeren kompozitlerin kırılma tokluk değerleri GNP3 içeren kompozitlerden daha yüksektir (Tablo 6.6, Şekil 6.13 c, d ve Şekil 6.14).

Kullanılan dört farklı GNP arasında plaka genişlikleri en büyük olan GNP3 ve GNP4'ün ($\sim 12 \mu\text{m}$) kırılma tokluk performanslarının daha küçük plaka genişliklerine sahip olan GNP1 ($\sim 3 \mu\text{m}$) ve GNP2'den ($\sim 8 \mu\text{m}$) yüksek olması plaka genişliğinin büyük olmasının pozitif etkisine işaret etmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçların, aynı kalınlığa sahip olmalarına rağmen < 1 ve $\sim 5 \mu\text{m}$ plaka genişliklerinde iki farklı GNP'nin polimer bir matrise eklenerek mekanik özelliklerinin karşılaştırıldığı başka bir çalışmanın [71] sonuçları ile tutarlı olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar ayrıca, GNP'lerin genişlik/kalınlık oranlarındaki yükselmenin GNP ile matris arasında güçlü etkileşimlerin oluşmasına yol açtığını göstermiştir.

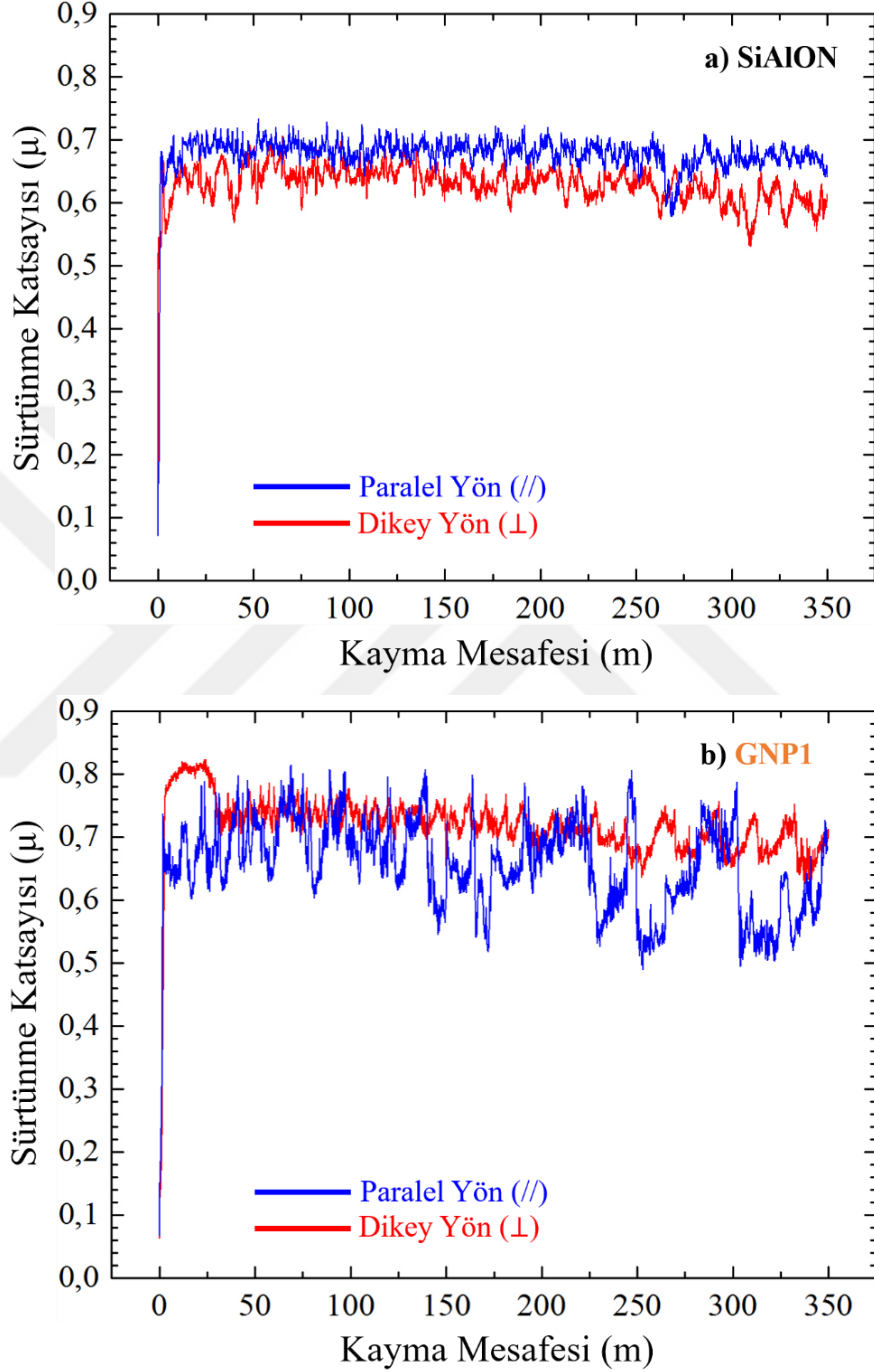
Paralel ve dikey yönlerde elde edilmiş kırılma tokluk değerleri birlikte değerlendirildiğinde GNP'lerin SiAlON matrisi içerisinde yönlenmelerinin sonucu olarak kompozitlerin az miktarda anizotropik kırılma tokluk davranışı sergiledikleri gözlemlenmiştir. GNP1-SiAlON kompozitlerinde paralel yön değerleri dikey yön değerlerinden yüksek olarak belirlenirken GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON kompozitlerinde dikey yön değerleri paralel yön değerlerinden yüksek çıkmıştır. Dikey yön kırılma tokluklarının paralel yön kırılma tokluk değerlerinden yüksek olması SPS ile üretilmiş GNP-seramik matris kompozitlerinin tokluk değerleri ile uyum içindedir [52, 69, 72, 84]. GNP'lerin yönlenmelerine dik olarak ilerleyen çatlağın GNP'ler ile karşılaşma olasılığı GNP'lerin yönlenmelerine paralel olarak ilerleyen çatlaktan daha yüksektir. Bu da kırılma tokluklarının SPS presleme eksenine dik olan yönde paralel olan yöne göre yüksek çıkmasını sağlamaktadır [72]. GNP1'in plaka genişliğinin küçük olmasından dolayı SiAlON matrisinde belirli yönde yönlenmelerinin zorlaştığı ve buna bağlı olarak da LF değerlerinin GNP2, GNP3 ve GNP4'den düşük olduğu mikroyapı analizleriyle belirlenmişti (Tablo 6.3). GNP1'in diğer GNP'lere göre daha rastgele yönlenmesi paralel yönde dikey yöne göre daha yüksek kırılma tokluk değerlerinin elde edilmesine neden olmuştur. Ağırlıkça % 4 GNP1 içeren SiAlON'un tokluğu % 1.5, 2 ve 3 içeren kompozitlerden farklı olarak dikey yönde paralel yönden yüksek bulunmuştur. Bu da eklenen GNP miktarının artmasıyla LF değerinin artmasına bağlı olarak gelişmiştir. GNP miktarının artmasıyla GNP1'in belirli yönde yönlenmesi artmış ve bu sayede dikey yön tokluk değeri paralel yönden yüksek ölçülmüştür.

6.1.9. Tribolojik özellikler

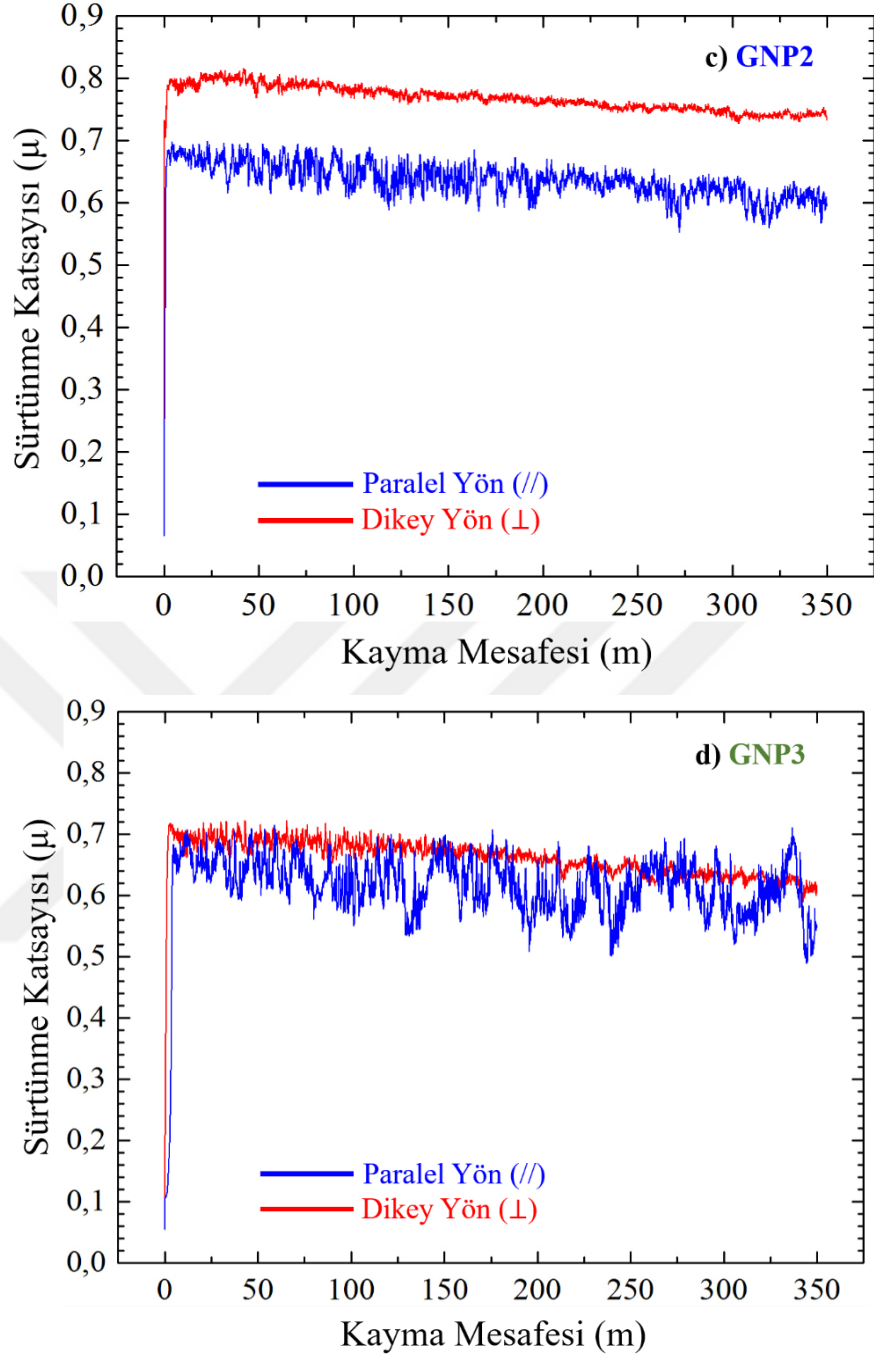
6.1.9.1. Sürtünme katsayısı

Saf SiAlON ve ağırlıkça % 1.5 GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin Şekil 5.5'de ifade edildiği üzere SPS presleme eksenine paralel ve dik olan yönlerde elde edilmiş sürtünme katsayısı-kayma mesafesi grafikleri Şekil 6.15'de ayrı ayrı verilmiştir. Ayrıca, SiAlON ve ağırlıkça % 1.5 GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin paralel ve dikey yönlerde elde edilen ortalama sürtünme katsayısı değerleri Tablo 6.7 ve Şekil 6.16'da detaylı bir şekilde yer almaktadır. Saf SiAlON'un SPS presleme eksenine dik olan yönde (β -SiAlON tanelerinin uzun yüzeylerine dik olan yüzey) yapılan test sonucu elde edilen ortalama sürtünme katsayısı değerinin SPS presleme eksenine paralel olan yönde (β -SiAlON

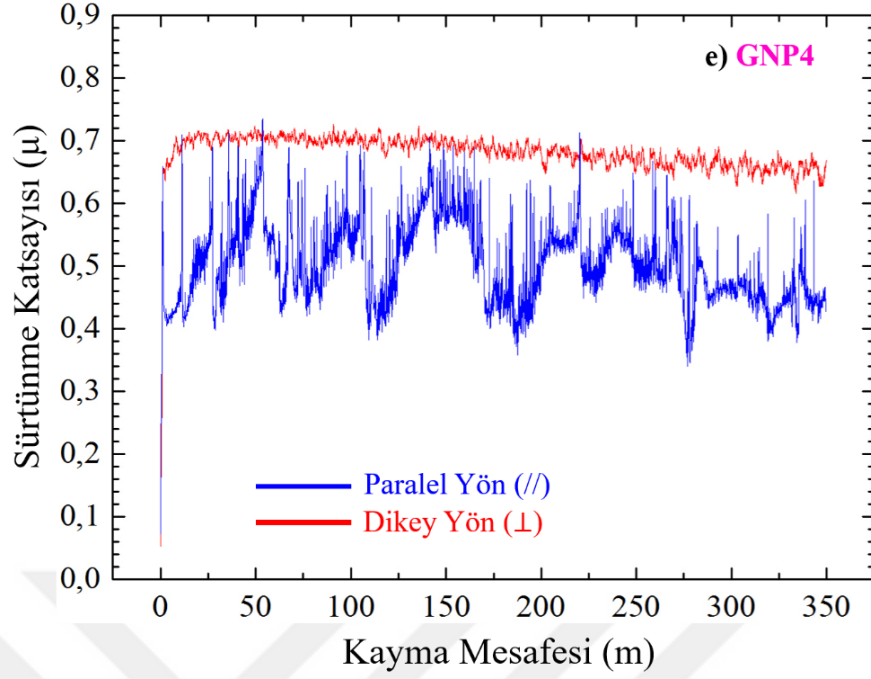
tanelerinin uzun yüzeylerine paralel olan düzlem) elde edilen ortalama sürtünme katsayısı değerinden $\sim 8\%$ kadar düşük olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6.15. (a) Saf SiAlON ve ağırlıkça % 1.5 (b) GNP1, (c) GNP2, (d) GNP3 ve (e) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin SPS presleme eksenine paralel (//) ve dik ($\perp$) olan yönlerde ölçülmüş sürtünme katsayısı-kayma mesafesi grafikleri



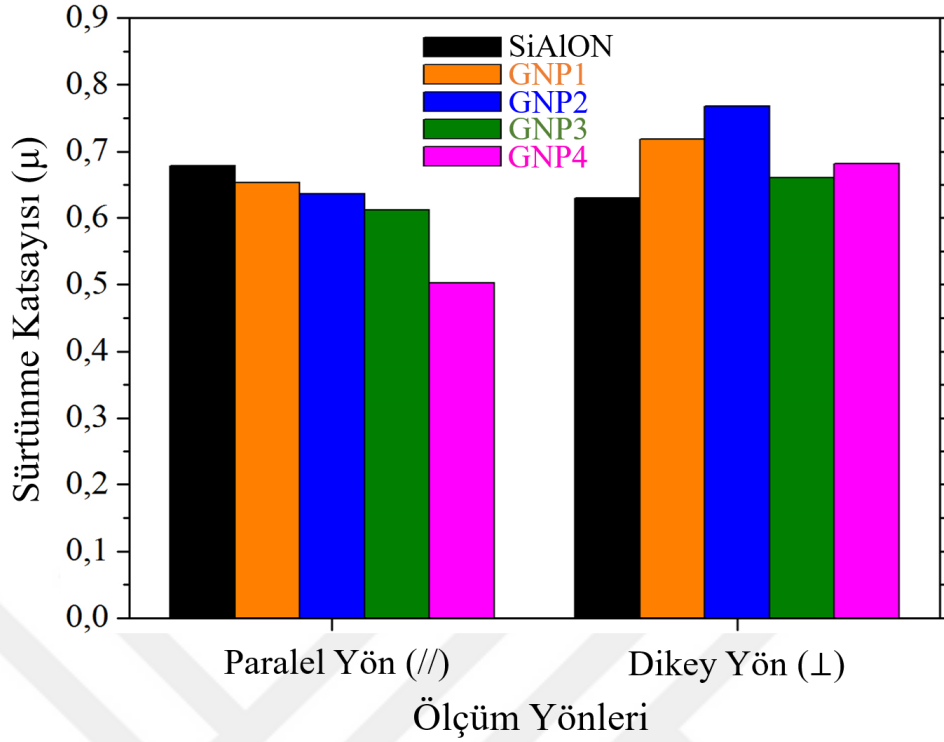
Şekil 6.15. (Devam) (a) Saf SiAlON ve ağırlıkça % 1.5 (b) GNP1, (c) GNP2, (d) GNP3 ve (e) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin SPS presleme eksenine paralel (//) ve dik ($\perp$) olan yönlerde ölçülmüş sürtünme katsayısı-kayma mesafesi grafikleri



Şekil 6.15. (Devam) (a) Saf SiAlON ve ağırlıkça % 1.5 (b) GNP1, (c) GNP2, (d) GNP3 ve (e) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin SPS presleme eksenine paralel (//) ve dik (⊥) olan yönlerde ölçülmüş sürtünme katsayısı-kayma mesafesi grafikleri

Tablo 6.7. Saf SiAlON ve ağırlıkça % 1.5 GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin SPS presleme eksenine paralel (//) ve dik (⊥) olan yönlerde ölçülmüş ortalama sürtünme katsayısı değerleri

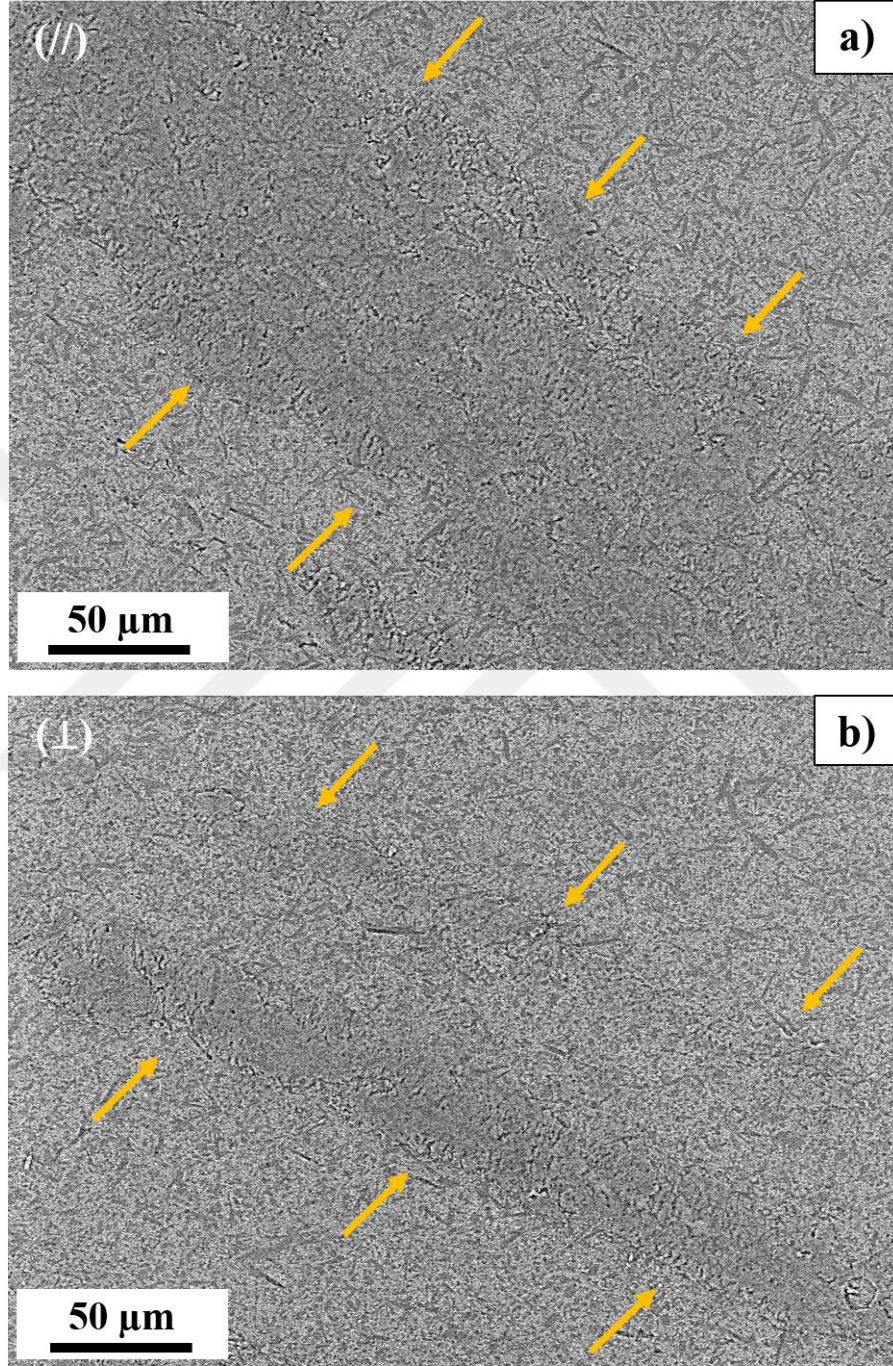
Malzemeler	Ortalama Sürtünme Katsayısı Değerleri (μ)	
	Paralel Yön (//)	Dikey Yön (⊥)
SiAlON	0.678	0.630
GNP1-SiAlON	0.653	0.718
GNP2-SiAlON	0.636	0.768
GNP3-SiAlON	0.612	0.661
GNP4-SiAlON	0.503	0.682



Şekil 6.16. Saf SiAlON ve ağırlıkça % 1.5 GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin SPS presleme eksenine paralel (//) ve dik (⊥) olan yönlerde ölçülmüş ortalama sürtünme katsayısı değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 6.17 a ve b saf SiAlON'un β -SiAlON tanelerinin uzun yüzeylerine paralel olan yüzey ve dik olan yüzeyde gerçekleştirilen tribolojik testler sonucu oluşan aşınma izlerini sergileyen BSE-SEM görüntülerini içermektedir. β -SiAlON tanelerinin uzun yüzeylerine paralel olan yüzeyde (Şekil 6.17 a) oluşan izde aşınma kanalları süreklilik gösterirken β -SiAlON tanelerinin uzun yüzeylerine dik olan yüzeyde (Şekil 6.17 b) elde edilen izde aşınma kanalları süreklilik göstermemiştir. Aşınma izi oluşan bölgenin bazı bölümlerinde α - ve β -SiAlON tanelerinin net bir şekilde seçilebilmesi Si_3N_4 bilyanın bu bölgelerden yüzeye zarar vermeden kaydığını göstermiştir (Şekil 6. 17 b). Bunun sonucu olarak da β -SiAlON tanelerinin uzun yüzeylerine dik olan yüzeyde ölçülen sürtünme katsayısı, paralel olan yüzeyde elde edilen değerden düşük çıkmıştır. β -SiAlON tanelerinin uzun yüzeylerine dik olan yüzeyde paralel olan yüzeye göre daha az hasar oluşmasının, Miller ve ark. [104] tarafından yönlenmiş Si_3N_4 seramiklerinin mekanik özellikleri üzerine yürütülen çalışmanın sonuçları ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda Si_3N_4 'de güçlü yönlenmenin gözlemlendiği başka bir çalışmada [105] da yöne bağlı olarak ölçülen sürtünme katsayısı ve aşınma oran değerleri β - Si_3N_4

tanelerinin uzun yüzeylerine dik olan yüzeyde paralel olan yüzeye göre düşük ölçülmüştür.

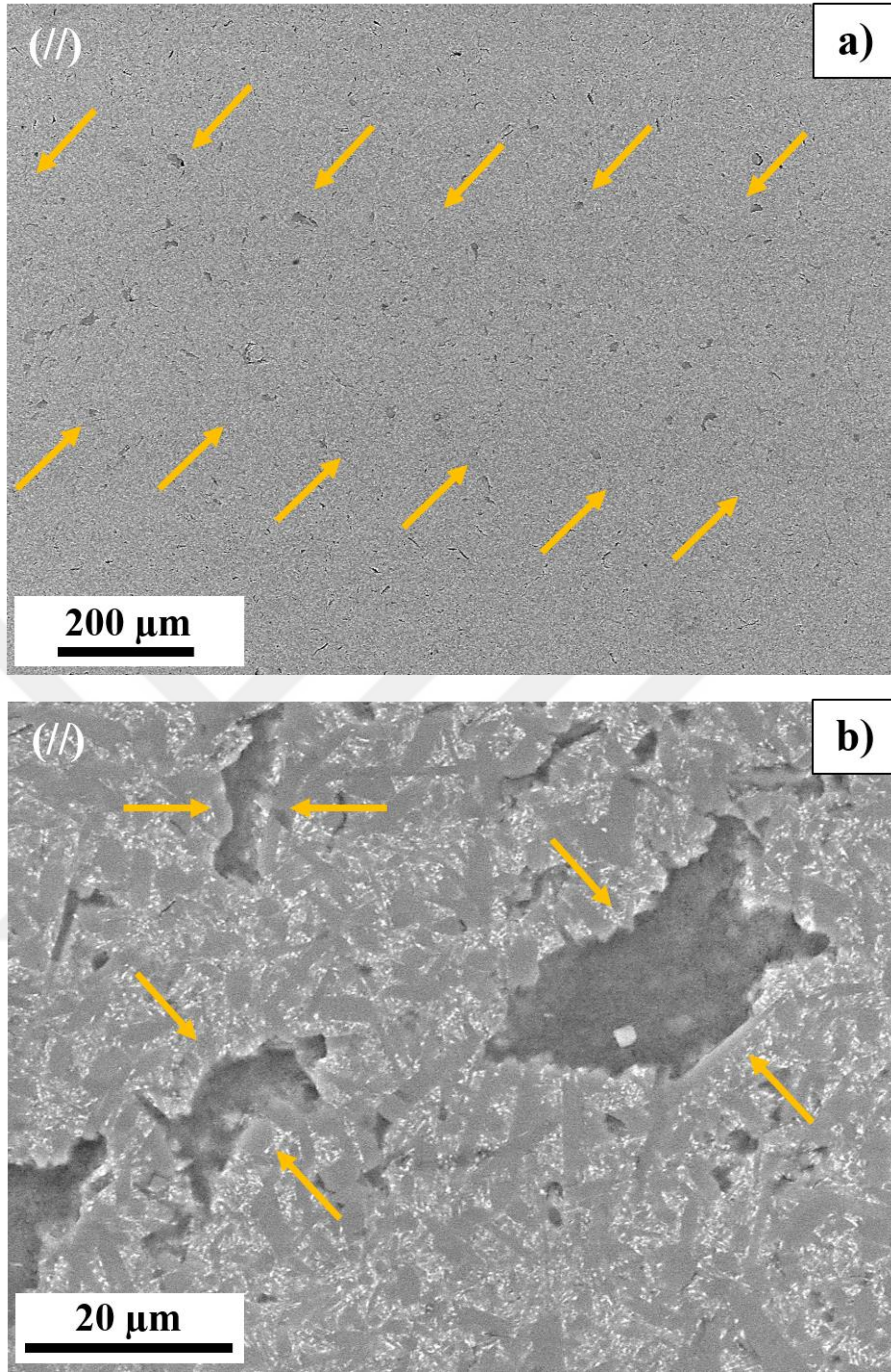


Şekil 6.17. Saf SiAlON'dan SPS presleme eksenine (a) paralel (/ /) ve (b) dik (⊥) olan yönlerde tribolojik testler sonucunda elde edilmiş aşınma yüzeylerinin BSE-SEM görüntüleri

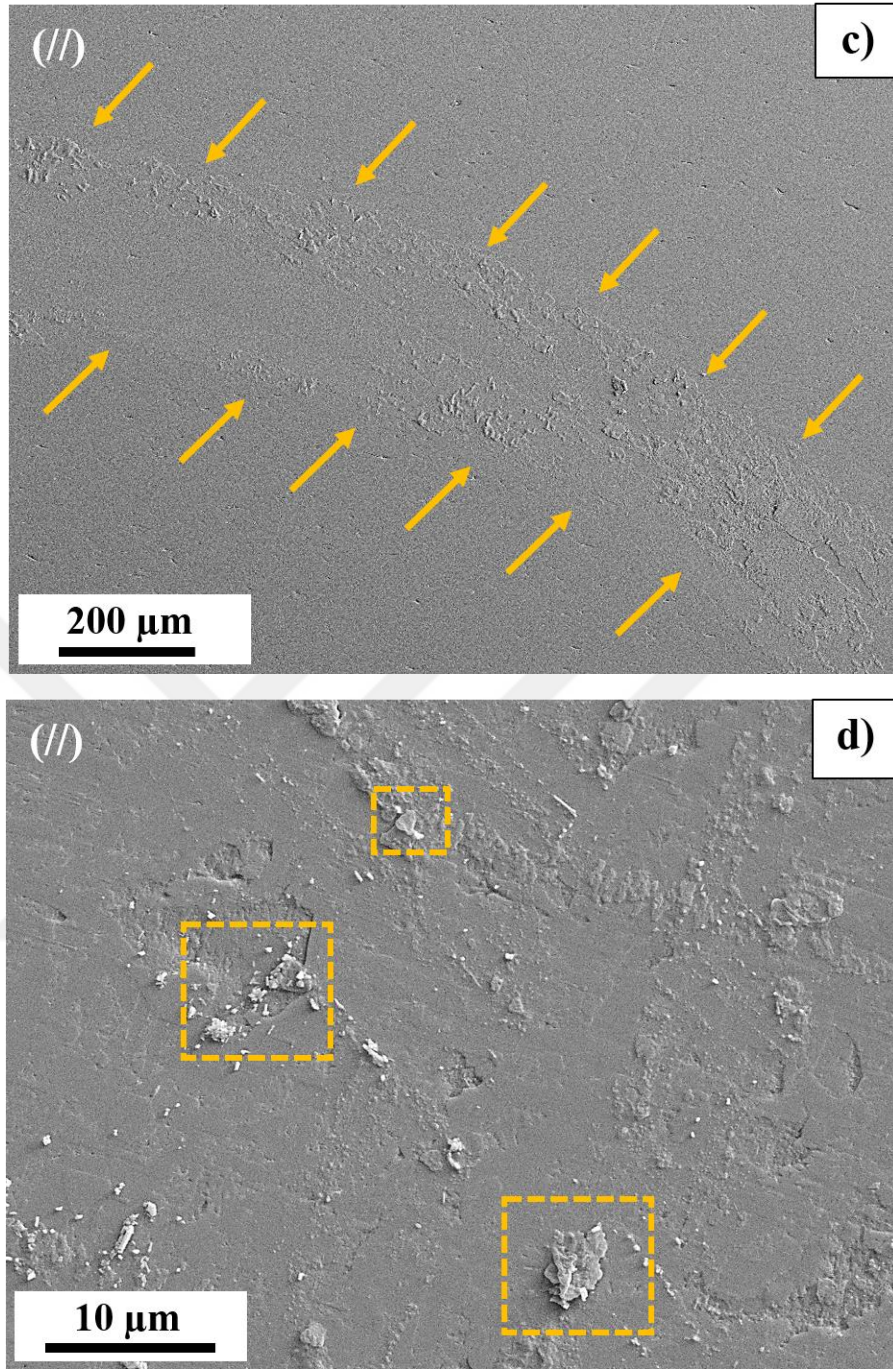
SiAlON'un SPS presleme eksenine paralel olan yönde elde edilmiş ortalama sürtünme katsayısı değeri dört farklı GNP'den ağırlıkça % 1.5 eklenmesiyle azalma

eğilimi göstermiştir (Şekil 6.15, 6.16 ve Tablo 6.7). Ağırlıkça % 1.5 GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 eklenmesiyle saf SiAlON'un paralel yöndeki sürtünme katsayısı 0.678'den sırasıyla 0.653, 0.636, 0.612 ve 0.503'e ~ % 4, 6, 10 ve 26 kadar azalmıştır (Tablo 6.7). Diğer GNP'lere kıyasla GNP4 eklenmesiyle sürtünme katsayısında daha fazla miktarda düşme gerçekleşmesi, kullanılan GNP4'lerin az plakalı yapıda olmalarından kaynaklı olarak SiAlON matris mikroyapısında daha homojen dağılım sergilemelerinin pozitif bir sonucudur.

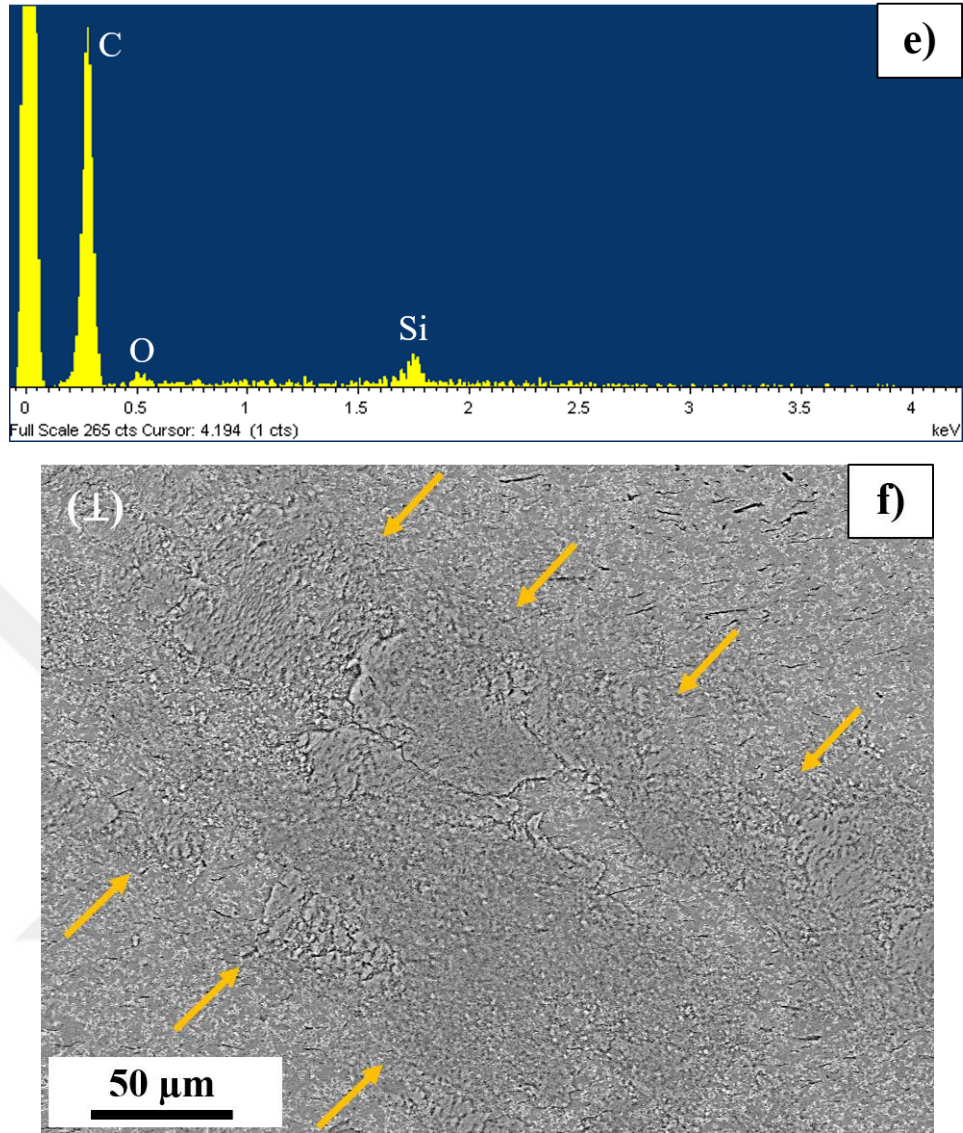
Şekil 6.18 ağırlıkça % 1.5 GNP4 içeren SiAlON'un SPS presleme eksenine paralel yönde elde edilen aşınma izlerinin BSE-SEM (a, b) ve SE-SEM (c, d) görüntüleri ile EDX-SEM (e) analiz sonuçlarını göstermektedir. Şekil 6.18 a ve b'de görüldüğü üzere aşınma izinin olduğu bölgede saf SiAlON'un yüzeylerinde oluşmuş olan aşınma kanallarının varlığı gözlemlenmemiştir. Aşınma testinin uygulanmadığı bölgelerde varlığı net olan GNP'lerin, sarı oklarla belirtilmiş aşınma izinin olduğu bölgelerde bilya kayması sırasında döküldükleri görülmüştür. Aşınma izinin büyütülmüş BSE-SEM görüntüsü (Şekil 6.18 b) aşınma izinde yer alan dökülmüş ve sarı oklarla belirtilmiş GNP bölgelerini net bir şekilde göstermektedir. Si₃N₄ bilyanın GNP4-SiAlON kompozitinin SPS presleme eksenine dik olan yüzeyi boyunca kayması sırasında uygulanan yük, GNP'ler arasındaki zayıf van der Waals bağlarını koparmış ve GNP'lerin bulundukları bölgelerden dökülmelerine yol açmıştır. SPS presleme eksenine dik olan yüzey boyunca oluşmuş aşınma izinden alınmış SE-SEM görüntüleri (Şekil 6.18 c, d) bulundukları bölgelerden çıkan GNP'lerin kayma yüzeyine yerleşip bir tribo-film oluşturdıklarını göstermiştir. Bundan emin olabilmek için Şekil 6.18 d'de yer alan aşınma izinden alınan yüksek büyütmedeki SE-SEM görüntüsünde kareler içine alınmış tanelere EDS-SEM analizleri yapılmıştır (Şekil 6.18 e). EDS-SEM spektrumunda en yüksek pik şiddetine karbonun (C) sahip olmasının yanı sıra düşük pik şiddetlerine sahip silisyum (Si) ve oksijen (O) piklerinin varlığı, Si₃N₄ bilyanın kayma yüzeyine az miktarda matris malzemeden kopan taneler ile yüksek oranda dökülmüş GNP'lerin yerleştiğini göstermiştir.



Şekil 6.18. Ağırlıkça % 1.5 GNP4 içeren SiAlON matris kompozitin SPS presleme eksenine paralel (//) yönde uygulanan tribolojik testler sonucu oluşmuş aşınma izinin (a, b) BSE-SEM, (c, d) SE-SEM görüntüleri ve (e) EDS-SEM analizi ile (f) SPS presleme eksenine dik ($\perp$) olan yönde uygulanan tribolojik testler sonucu oluşmuş aşınma izinin BSE-SEM görüntüsü



Şekil 6.18. (Devam) Ağırlıkça % 1.5 GNP4 içeren SiAlON matris kompozitin SPS presleme eksenine paralel ($//$) yönde uygulanan tribolojik testler sonucu oluşmuş aşınma izinin (a, b) BSE-SEM, (c, d) SE-SEM görüntüleri ve (e) EDS-SEM analizi ile (f) SPS presleme eksenine dik ($\perp$) olan yönde uygulanan tribolojik testler sonucu oluşmuş aşınma izinin BSE-SEM görüntüsü



Şekil 6.18. (Devam) Ağırlıkça % 1.5 GNP4 içeren SiAlON matris kompozitin SPS presleme eksenine paralel (//) yönde uygulanan tribolojik testler sonucu oluşmuş aşınma izinin (a, b) BSE-SEM, (c, d) SE-SEM görüntüleri ve (e) EDS-SEM analizi ile (f) SPS presleme eksenine dik ($\perp$) olan yönde uygulanan tribolojik testler sonucu oluşmuş aşınma izinin BSE-SEM görüntüsü

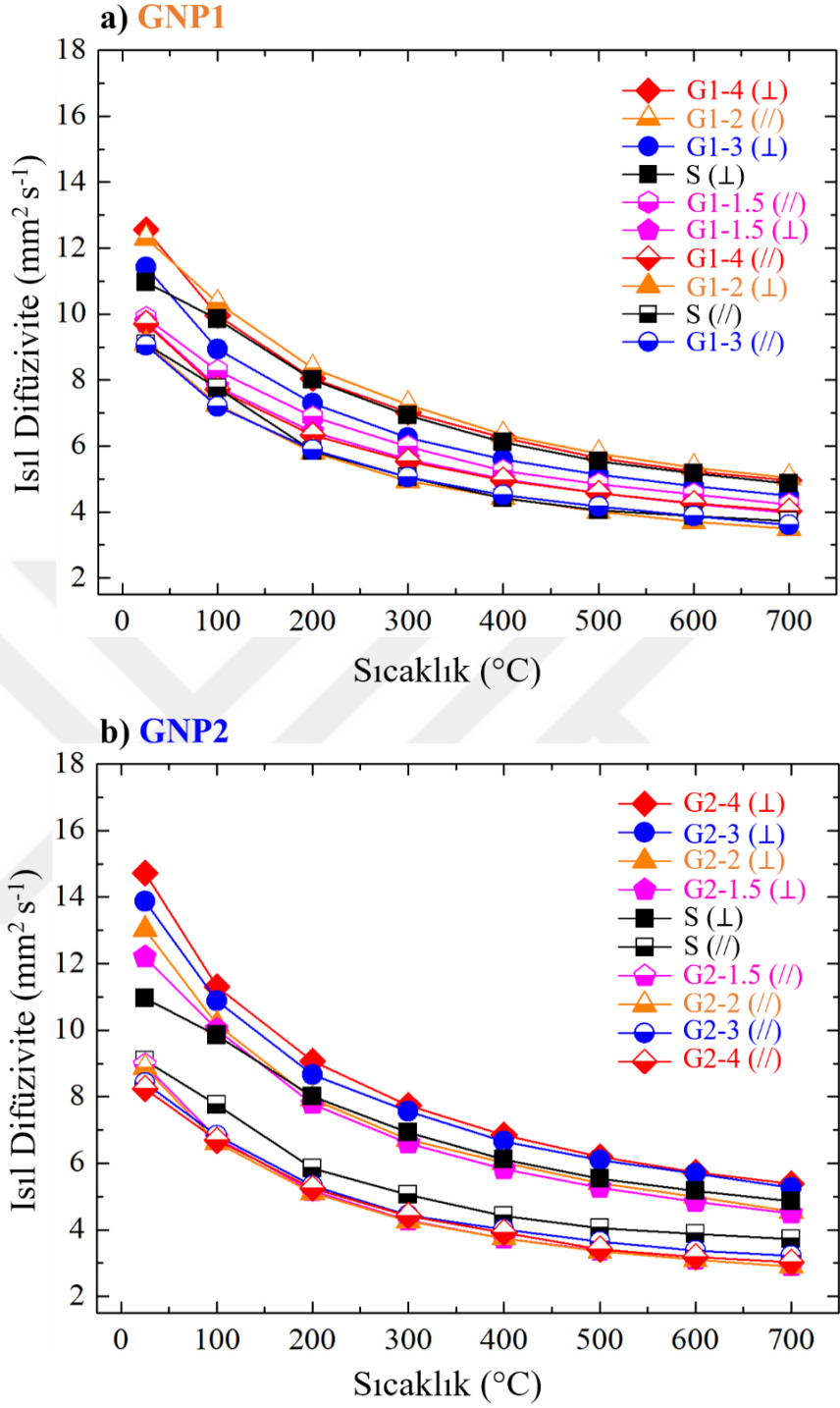
Şekil 6.15 e’de gösterilmekte olan paralel yönde elde edilmiş sürtünme katsayısı-kayma mesafesi grafiğine bakıldığında sürtünme katsayısının 0.7 ve 0.4 değerleri arasında ani artış ve inişler sergilediği görülmüştür. Bu davranış, aşınma bölgesinden alınan görüntüler ve EDS analizi birlikte değerlendirildiğinde sürtünme katsayısının yüksek olduğu bölgelerin (~ 0.7) yük uygulanan bilyanın GNP’lerin aralarındaki van der Waals bağlarını kırarak bulundukları bölgeden çıkmasına neden olduğu etkileşimlerin gerçekleştiği GNP bölgeleri olduğu düşünülmektedir. Yükselmenin

ardından sürtünme katsayısının ~ 0.4 değerlerine ani düştüğü bölgeler ise bilyayla etkileşim sonucunda dökülen GNP'lerin kayma yüzeyine yerleşip bir GNP tribo-film oluşturarak kaymayı kolaylaştırdığı bölgeler olarak tanımlanabilir. Dökülen GNP'ler numune yüzeyine yerleşerek malzemeye yağlayıcı özellik kazandırmıştır. Bu sayede GNP katkısıyla SiAlON'un paralel yöndeki sürtünme katsayısı neredeyse yarısı kadar olan değerlere düşmüştür. GNP1, GNP2 ve GNP3 içeren SiAlON kompozitlerinin paralel yönde elde edilen sürtünme katsayısı-kayma mesafesi grafiklerinde de aynı davranışın gözlemlenmesi GNP4 ile benzer süreçlerin oluştuğunu göstermiştir.

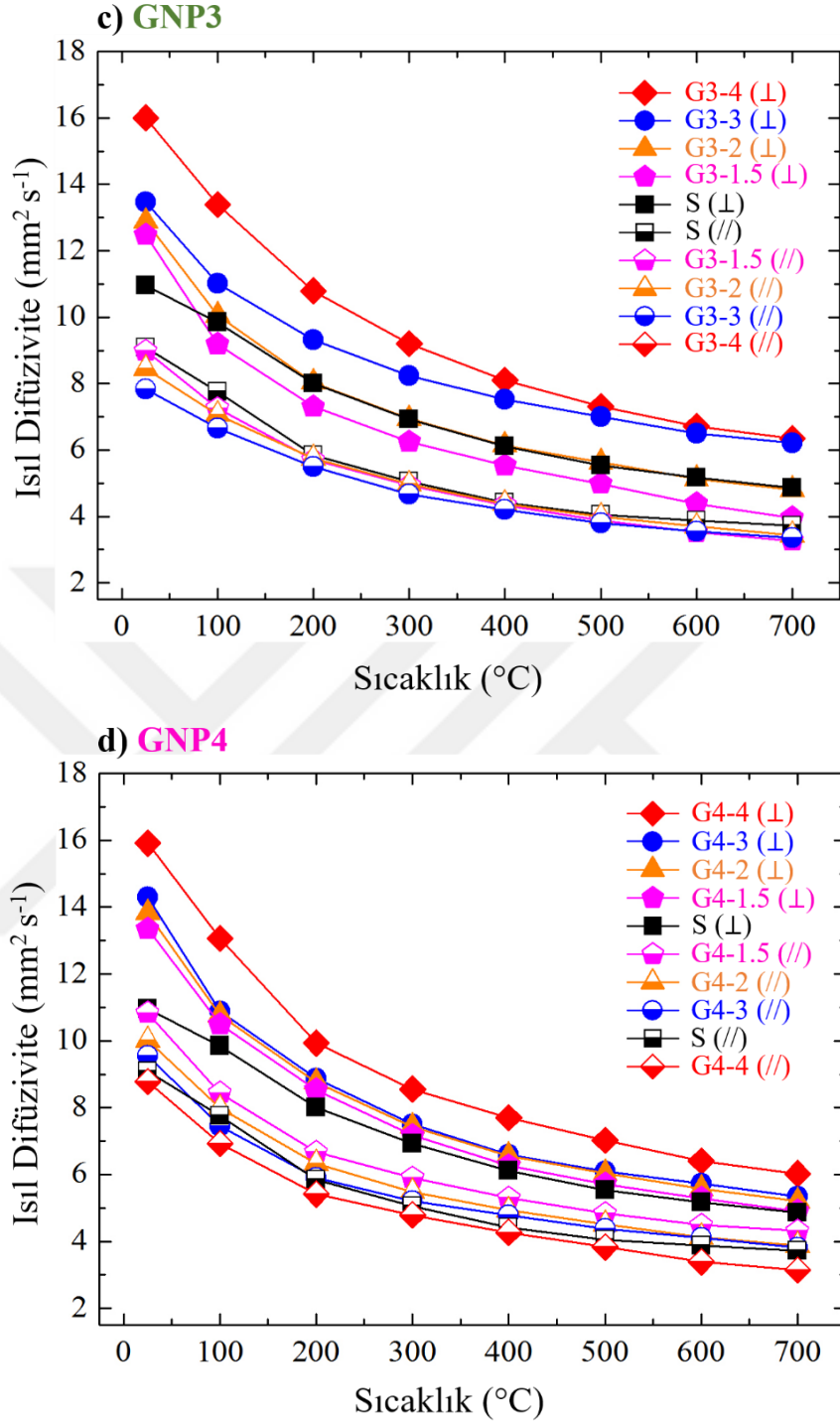
Paralel yönde elde edilmiş sürtünme katsayısı davranışının aksine saf SiAlON'un SPS presleme eksenine dik olan yönde ölçülmüş olan ortalama sürtünme katsayısı değeri, dört farklı GNP'den ağırlıkça % 1.5 eklenmesiyle artma eğilimi göstermiştir (Şekil 6.15, 6.16 ve Tablo 6.7). SPS presleme eksenine dik olan düzlemde ilerleyen bilya GNP'lerin bazal düzlemleriyle etkileşime girerken; paralel olan düzlemde SiAlON matris içerisinde gömülmüş olan GNP'lerin kenarlarıyla etkileşime girmiştir. Ancak, dikey düzlemde GNP'lerin arasındaki zayıf van der Waals bağları sayesinde SiAlON yüzeyinde GNP tribo-film oluşurken paralel düzlemde GNP'lerin bazal düzlemleri boyunca sahip oldukları güçlü kovalent bağ nedeniyle yük uygulanmış Si_3N_4 bilya GNP'lerin yerlerinden çıkmalarını sağlayamamıştır [106]. SiAlON ve GNP arasındaki devamlı yüzey değişkenliği sonucunda Şekil 6.18 (c)'de gösterildiği gibi aşınma izinde yoğun aşınma kanalları oluşmuştur.

6.1.10. Isıl iletkenlik ölçümleri

Saf SiAlON ile GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin 25 ve 700 °C sıcaklıkları arasındaki ısı difüzivite davranışları Şekil 6.19'da yer almaktadır. Çalışmada, her numuneden 3 ölçüm alınarak ortalama değerleri kullanılmıştır. Katı malzemelerde ısı iletimi fonon ve serbest elektronlar yoluyla gerçekleşmektedir. Ancak grafit gibi karbon esaslı malzemelerde ısı iletimi yüksek oranda fononlar tarafından sağlanır. Bu, kafes titreşimleriyle verimli ısı transferini sağlayan güçlü kovalent sp^2 bağı ile açıklanmaktadır [5].



Şekil 6.19 (a) GNP1, (b) GNP2, (c) GNP3, (d) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin ve (a, b, c, d) saf SiAlON'un SPS presleme eksenine paralel (//) ve dik (⊥) olan yönlerde 25 ve 700 °C sıcaklıkları arasındaki ısı difüzyivite dağılımları



Şekil 6.19. (Devam) (a) GNP1, (b) GNP2, (c) GNP3, (d) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin ve (a, b, c, d) saf SiAlON'un SPS presleme eksenine paralel (//) ve dik (⊥) yönlerde 25 ve 700 °C sıcaklıkları arasındaki ısı difüzyon dağılımları.

Tüm malzemelerin hem paralel yön hem de dikey yöndeki ısı difüzyon değerlerinin artan sıcaklık ile azaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 6.19). Bu davranış, yüksek

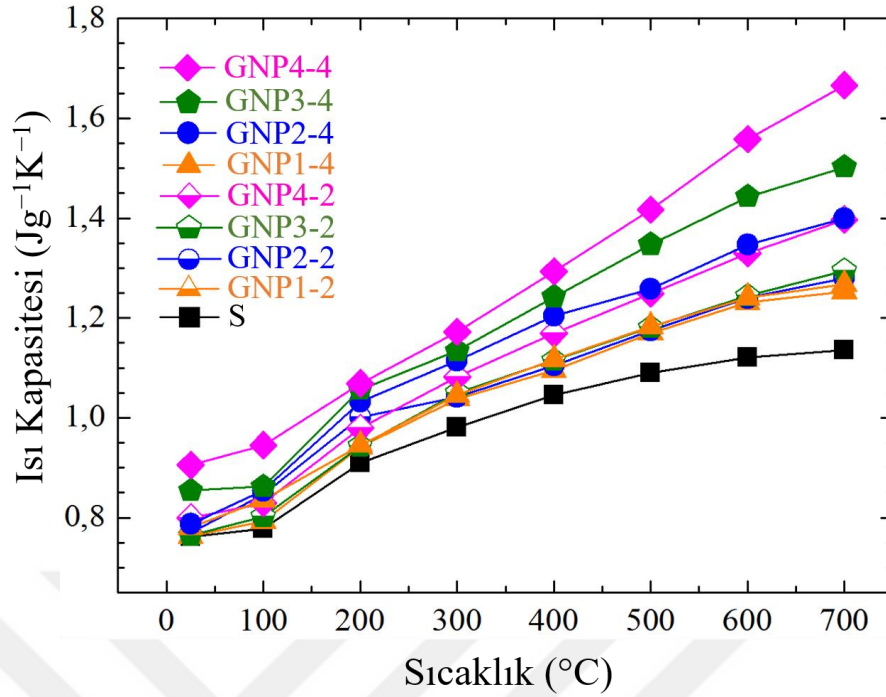
sıcaklıklarda kristalin malzemelerde ortalama serbest yolu azaltarak ısı difüzivitenin düşmesine neden olan fonon-fonon Umklapp saçılım ile açıklanabilmektedir [5, 107].

Saf SiAlON ile GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin (Şekil 6.19 b, c, d) genel olarak SPS presleme eksenine dik olan yöndeki ısı difüzivite değerlerinin paralel yöndeki değerlerden yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, dikey yönde ısı iletiminin β -SiAlON tanelerinin çoğunlukla uzun yüzeyleri ve GNP'lerin bazal düzlemleri boyunca gerçekleşmesinin bir sonucudur. GNP1 içeren SiAlON kompozitleri (Şekil 6.19 a) ise diğer GNP-SiAlON'lar gibi inceleme yönüne bağlı olarak karakteristik bir difüzivite dağılımı sergilememiştir. Bunun en önemli nedeni GNP2, GNP3 ve GNP4 ile kıyaslandığında GNP1'in küçük plaka genişliğinden kaynaklı olarak SiAlON matris içerisinde bazal düzlemlerinin belirli bir yönde yönelmek yerine daha rastgele yönelmiş olmasıdır.

Tablo 6.8 saf SiAlON ve ağırlıkça % 1.5, 2, 3 ile 4 GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin 25 ve 700 °C sıcaklıkları arasında DSC ile ölçülmüş ısı kapasitesi değerlerini göstermektedir. Farklı özellikte GNP kullanımının ve değişen sıcaklığın ısı kapasitesine olan etkilerinin daha açık bir şekilde gözlemlenebilmesi için çizilmiş olan saf SiAlON ve ağırlıkça % 2 ve 4 GNP içeren kompozitlerin ısı kapasitesi-sıcaklık değişim grafiği Şekil 6.20'de yer almaktadır. Tablo 6.8 ve Şekil 6.20 birlikte değerlendirildiğinde tüm ölçüm sıcaklıklarında GNP katkısının saf SiAlON'un ısı kapasite değerlerinde artışa yol açtığı belirlenmiştir. Isı kapasite değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak gelişen davranışları ısı difüzivitenin sıcaklıkla olan değişiminin tam tersi yönünde gerçekleşmiştir. Sıcaklığın artmasıyla ısı difüzivite değerleri düşerken ısı kapasitesi değerleri artış göstermiştir.

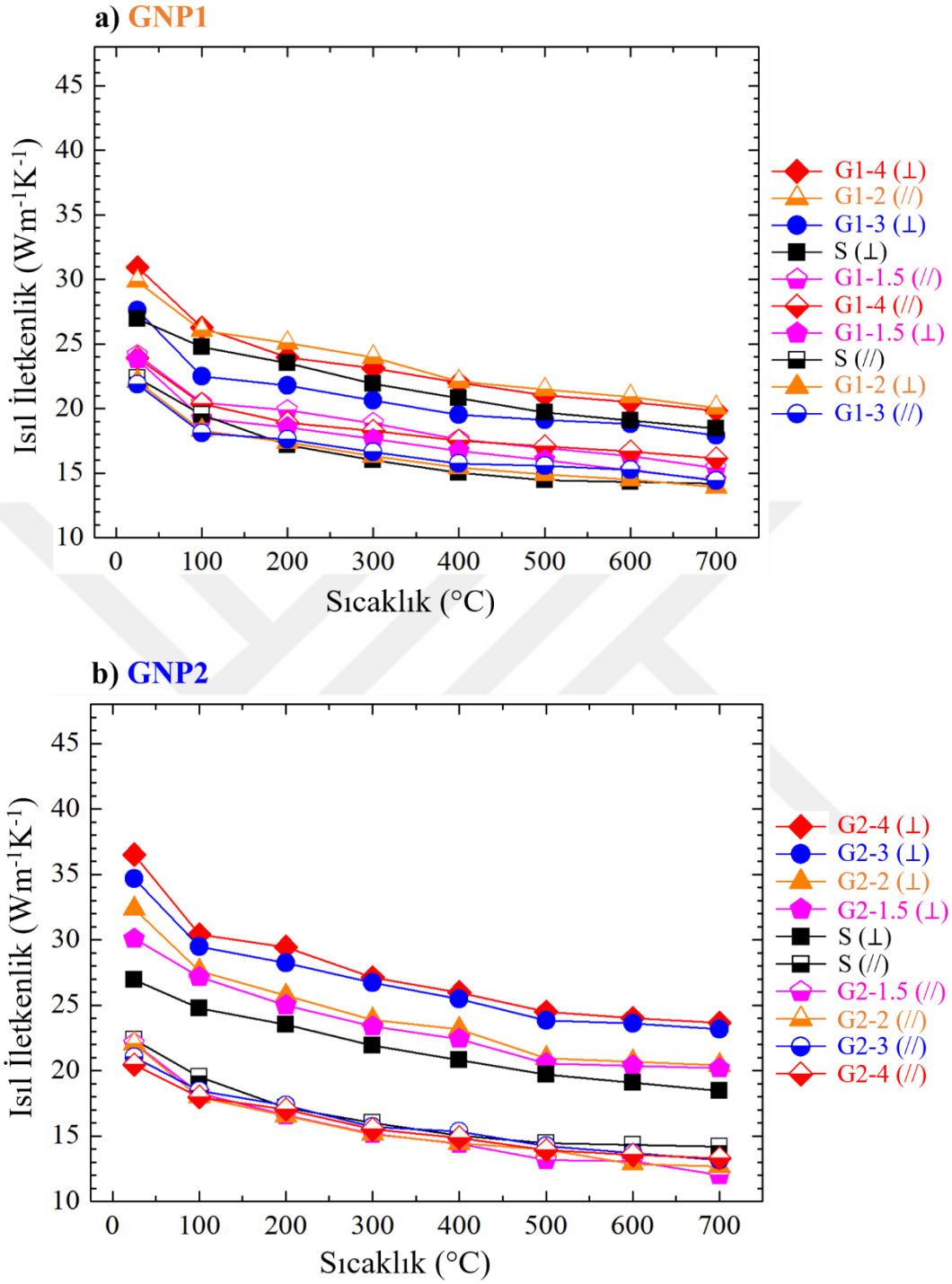
Tablo 6.8. Saf SiAlON ve ağırlıkça % 1.5, 2, 3 ile 4 GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinden 25 ile 700 °C sıcaklık aralığında ölçülmüş ısı kapasitesi değerleri

GNP Miktarı (% Ağırlık)	Isı Kapasitesi (J g ⁻¹ K ⁻¹)							
	25 °C	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
0	0.762	0.778	0.909	0.981	1.054	1.102	1.143	1.178
GNP1-SiAlON								
1.5	0.762	0.770	0.901	0.984	1.046	1.090	1.121	1.136
2	0.763	0.793	0.942	1.038	1.095	1.170	1.231	1.252
3	0.763	0.793	0.943	1.039	1.101	1.176	1.239	1.259
4	0.781	0.836	0.945	1.045	1.117	1.183	1.241	1.267
GNP2-SiAlON								
1.5	0.769	0.845	1.002	1.105	1.200	1.217	1.315	1.506
2	0.770	0.847	1.001	1.042	1.105	1.175	1.240	1.280
3	0.786	0.851	1.026	1.112	1.204	1.228	1.369	1.385
4	0.788	0.854	1.032	1.114	1.205	1.258	1.387	1.399
GNP3-SiAlON								
1.5	0.780	0.849	1.011	1.128	1.235	1.338	1.441	1.544
2	0.764	0.802	0.943	1.050	1.115	1.181	1.244	1.295
3	0.785	0.823	0.947	1.040	1.117	1.188	1.256	1.384
4	0.854	0.862	1.057	1.134	1.242	1.347	1.443	1.502
GNP4-SiAlON								
1.5	0.778	0.823	0.971	1.063	1.146	1.225	1.297	1.355
2	0.800	0.829	0.979	1.082	1.169	1.249	1.330	1.397
3	0.810	0.829	0.980	1.083	1.169	1.255	1.333	1.401
4	0.905	0.945	1.069	1.172	1.293	1.417	1.558	1.666

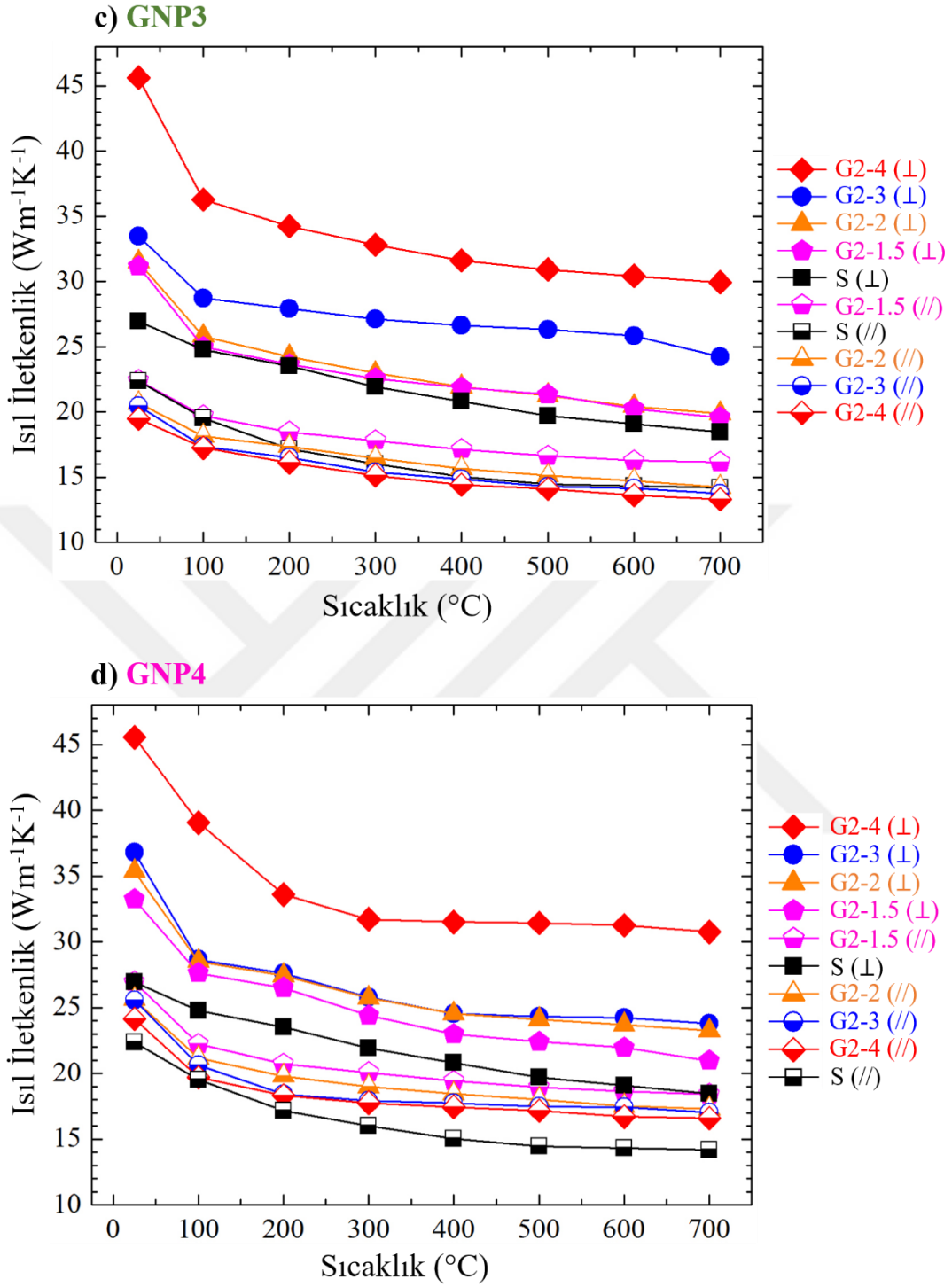


Şekil 6.20. Saf SiAlON ile ağırlıkça % 2 ve 4 GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin sıcaklığa bağlı olarak ısı kapasitesi değerlerinin dağılımı

Saf SiAlON, GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin ısı difüzivite (Şekil 6.19), ısı kapasitesi (Tablo 6.8) ve yığınsal yoğunluk (Tablo 6.3) değerlerinin çarpımıyla hesaplanmış olan paralel (//) yön ve dikey (⊥) yön ısı iletkenlik değerleri Şekil 6.21’de sıcaklığa bağlı olarak verilmiştir. Tüm inceleme sıcaklıklarında saf SiAlON’un dikey yöndeki ısı iletkenlik değerleri paralel yöndeki iletkenlik değerlerinden yüksek olarak anizotropik davranış sergilemiştir. Oda sıcaklığında dikey yönde elde edilen ısı iletkenlik ($26.95 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) paralel yönde elde edilen değerden ($22.37 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) yaklaşık olarak % 20 kadar yüksektir. Bu sonuçların, şerit döküm yöntemi kullanarak $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerini yönlendiren Hirao ve ark. [108] tarafından yürütülen çalışmanın sonuçları ile tutarlı olduğu görülmüştür. Bahsedilen çalışmada, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerinin uzun yüzeylerine paralel olan düzlem boyunca elde edilen ısı iletkenlik değerleri dik olan düzlem boyunca elde edilen değerlerin yaklaşık 2 katı kadar yüksek bulunmuştur.



Şekil 6.21. (a) GNP1, (b) GNP2, (c) GNP3, (d) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin ve (a, b, c, d) saf SiAlON'un SPS presleme eksenine paralel (//) ve dik (⊥) olan yönlerde 25 ve 700 °C sıcaklıkları arasındaki ısı iletkenlik dağılımları



Şekil 6.21. (Devam) (a) GNP1, (b) GNP2, (c) GNP3, (d) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin ve (a, b, c, d) saf SiAlON'un SPS presleme eksenine paralel (//) ve dik (⊥) olan yönlerde 25 ve 700 °C sıcaklıkları arasındaki ısı iletkenlik dağılımları

Dört farklı GNP'yi de içeren kompozitlerin ısı iletkenlik davranışları ısı iletkenlikte davranışlarıyla paralel olarak gelişmiştir. GNP1 içeren SiAlON

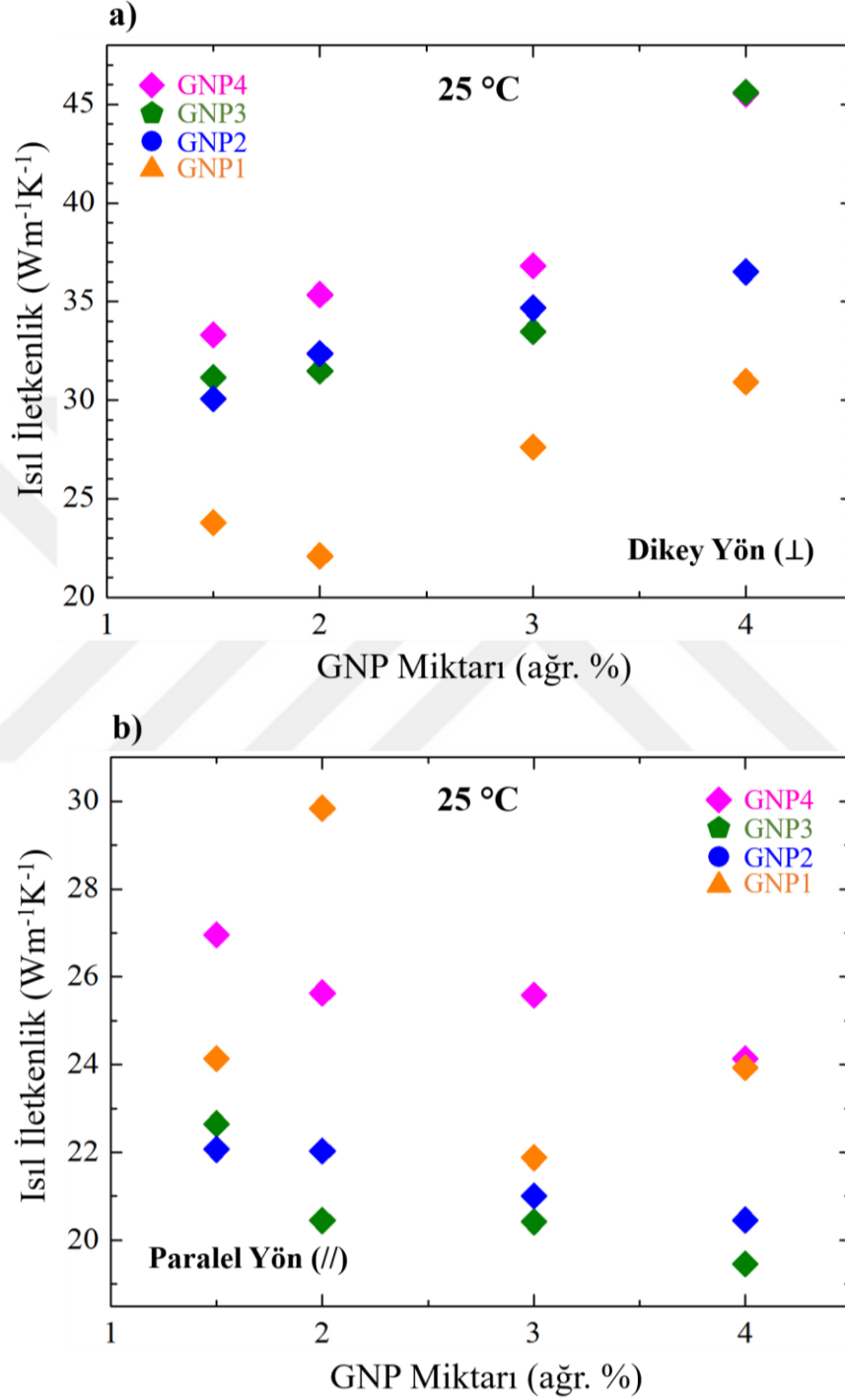
kompozitlerinin ısı iletkenlik değerleri (Şekil 6.21 a) incelenme yönleri açısından değerlendirildiğinde eklenen GNP1 miktarına bağlı olarak düzenli bir dağılım sergilememiştir. Saf SiAlON'un dikey yönde elde edilmiş oda sıcaklığı ısı iletkenlik değeri ağırlıkça % 3 ve 4 GNP1 katkısıyla $26.95 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 'den sırasıyla 27.62 ve $30.94 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ değerlerine $\sim$ % 2 ve % 15 kadar yükselmiştir. Ağırlıkça % 3 GNP1 içeren kompozitin dikey yön ısı iletkenliği saf SiAlON'unkinden sadece oda sıcaklığında yüksek bulunurken diğer sıcaklıklarda saf SiAlON'un iletkenliğinden düşük değerlere sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ağırlıkça % 1.5 ve 2 GNP1 içeren kompozitlerin oda sıcaklığındaki dikey yön ısı iletkenlikleri ise beklenenin aksine saf SiAlON'unkinden sırasıyla $\sim$ % 12 ve 18 kadar düşük bulunmuştur. Ağırlıkça % 1.5, 2 ve 4 GNP1 katkısıyla saf SiAlON'un oda sıcaklığındaki paralel yön ısı iletkenlik değeri sırasıyla % 8, 33 ve 7 kadar artarak 24.13 , 29.84 ve $23.92 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ değerlerine ulaşırken ağırlıkça % 3 GNP1 katkılı SiAlON'un iletkenlik değeri ($21.88 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) saf SiAlON'unkine çok yakın olarak belirlenmiştir.

GNP2 ve GNP3 içeren SiAlON kompozitlerinin ısı iletkenlik davranışları incelendiğinde; eklenen GNP2 (Şekil 6.21 b) ve GNP3 (Şekil 6.21 c) miktarının artmasıyla SiAlON'un ısı iletkenliğinin paralel yönde azalma, dikey yönde ise artma eğilimi gösterdiği gözlemlenmiştir. Ağırlıkça % 1.5, 2, 3 ve 4 GNP2 katkısıyla saf SiAlON'un dikey yön ısı iletkenliği sırasıyla $\sim$ % 16, 20, 29 ve 36 kadar yükselerek 30.07 , 32.35 , 34.68 ve $36.51 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ değerlerine yükselmiştir. Saf SiAlON'un paralel yön ısı iletkenlik değeri ise ağırlıkça % 1.5, 2, 3 GNP2 katkısıyla $\sim$ % 1 kadar 22.07 , 22.03 ve $21.01 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ değerlerine belli belirsiz düşüş göstermiştir. Eklenen GNP2 miktarı ağırlıkça % 4'e çıkarıldığında ise SiAlON'un paralel yön iletkenliğindeki ($20.45 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) düşüş $\sim$ % 9'a yükselmiştir. Özetle, eklenen GNP2 miktarı arttıkça saf SiAlON'un paralel yön ısı iletkenlik değeri düşme eğilimi sergilemiştir. Saf SiAlON'un dikey yön ısı iletkenliği ağırlıkça % 1.5, 2, 3 ve 4 GNP3 katkısıyla sırasıyla $\sim$ % 16, 17, 24 ve 70 kadar artarak 31.15 , 31.49 , 33.49 ve $45.61 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ değerlerine yükselmiştir. Ağırlıkça % 1.5 GNP3 eklenmiş SiAlON'un paralel yön ısı iletkenliği ($22.43 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) saf SiAlON'un iletkenliği ile birbirine yakın değerde çıkmıştır. Ağırlıkça % 2, 3 ve % 4 GNP3 katkısıyla ise saf SiAlON'un paralel yön ısı iletkenlik değeri sırasıyla $\sim$ % 8, 9 ve 13 kadar 20.65 , 20.44 ve $19.45 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ değerlerine düşmüştür. GNP2'de olduğu gibi eklenen GNP3 miktarı arttıkça SiAlON'un paralel yön ısı iletkenlik değeri azalmıştır.

GNP4-SiAlON kompozitlerinde ise (Şekil 6.21 d) eklenen GNP4 miktarının artmasıyla SiAlON'un ısı iletkenliği dikey yönde artma eğilimi sergilemiştir. Bununla birlikte, kullanılan diğ er GNP'lerden farklı olarak GNP4 eklenmesiyle SiAlON'un paralel yönde elde edilmiş ısı iletkenlik değ erinde artış gözlemlenmiştir. Eklenen GNP4 miktarının artırılması ile ise paralel yöndeki ısı iletkenlik değ erleri azalsa da hala saf SiAlON'un iletkenlik değ erinden yüksek olduğu görölmüş tür. Ayrıca, ağırlıkça % 1.5 GNP3 ve GNP4 içeren kompozitlerin GNP1 ve GNP2 içeren SiAlON'lardan farklı olarak ısı iletkenlik değ erleri SiAlON'un dikey yüzeyindeki iletkenlik değ erlerinden yüksek bulunmuştur. Ağırlıkça % 1.5, 2, 3 ve 4 GNP4 eklenmesiyle ise saf SiAlON'un dikey yön ısı iletkenlik değ eri sırasıyla ~ % 23, 31, 36.6 ve 69 kadar artarak 33.22, 35.35, 36.81 ve 45.54 $Wm^{-1}K^{-1}$ değ erlerine yükselmiştir. Ağırlıkça % 1.5 GNP4 içeren kompozitin paralel yön ısı iletkenlik değ eri ($26.96 Wm^{-1}K^{-1}$) ile saf SiAlON'un dikey yön ısı iletkenliği neredeyse aynı değ erde bulunmuştur. Ağırlıkça % 1.5, 2, 3 ve 4 GNP4 eklenmesiyle SiAlON'un paralel yön ısı iletkenliği sırasıyla ~ % 21, 15, 14 ve 8 kadar yükselerek 26.96, 25.63, 25.58 ve 24.14 $Wm^{-1}K^{-1}$ değ erlerine ulaşmıştır. GNP4 eklenmesi her ne kadar SiAlON'un paralel yön ısı iletkenliğini artırsa da eklenen GNP4 miktarı arttıkça iletkenlik değ erinin düş me eğilimi gösterdiği gözlemlenmiştir.

Ş ekil 6.22'de aynı miktarda dört farklı GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinin oda sıcaklığ ındaki dikey (Ş ekil 6.22 a) ve paralel (Ş ekil 6.22 b) yön ısı iletkenliklerin karşılaştırıldığı grafikler yer almaktadır. Tüm miktarlarda en yüksek dikey yön ısı iletkenlik değ erlerine GNP4 içeren kompozitlerde ulaşılırken en düşük dikey yön ısı iletkenlik değ erleri GNP1-SiAlON kompozitlerinde gözlemlenmiştir. Ağırlıkça % 1.5, 2, 3 ve 4 GNP4 içeren kompozitlerin oda sıcaklığ ındaki dikey yön ısı iletkenlik değ erleri GNP1 içeren kompozitlerinkilerden sırasıyla ~ % 40, 60, 33 ve 47 kadar yüksektir. Ağırlıkça % 1.5, 2, 3 ve 4 GNP4 katkılı SiAlON'ların paralel yön ısı iletkenlikleri ise aynı miktarlarda GNP1 içeren kompozitlerin paralel yöndeki ısı iletkenliklerinden sırasıyla ~ % 26, 46, 25 ve 18 kadar yüksektir. Ağırlıkça % 1.5, 2 ve 3 GNP2 ve GNP3 içeren kompozitlerin dikey yön ısı iletkenlik değ erleri birbirine yakın değ erlerde gözlemlenirken ağırlıkça % 4 GNP3 içeren SiAlON'un iletkenliği % 4 GNP2 içeren SiAlON'dan ~ % 36 kadar daha yüksek bulunmuştur. Ağırlıkça % 1.5, 2 ve 3 GNP4 içeren kompozitlerin ise GNP3 içeren kompozitlerin iletkenliklerinden sırasıyla ~ % 6, 12 ve 10 kadar yüksek olduğu belirlenmiştir. Ağırlıkça % 4 GNP3 ve GNP4

içeren kompozitlerin dikey yön ısı iletkenlikleri ise neredeyse birbirleriyle aynı değerde bulunmuştur.



Şekil 6.22. Aynı miktarda GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin oda sıcaklığındaki (a) dikey ($\perp$) ve (b) paralel ($\parallel$) yön ısı iletkenlik değerlerinin karşılaştırılması

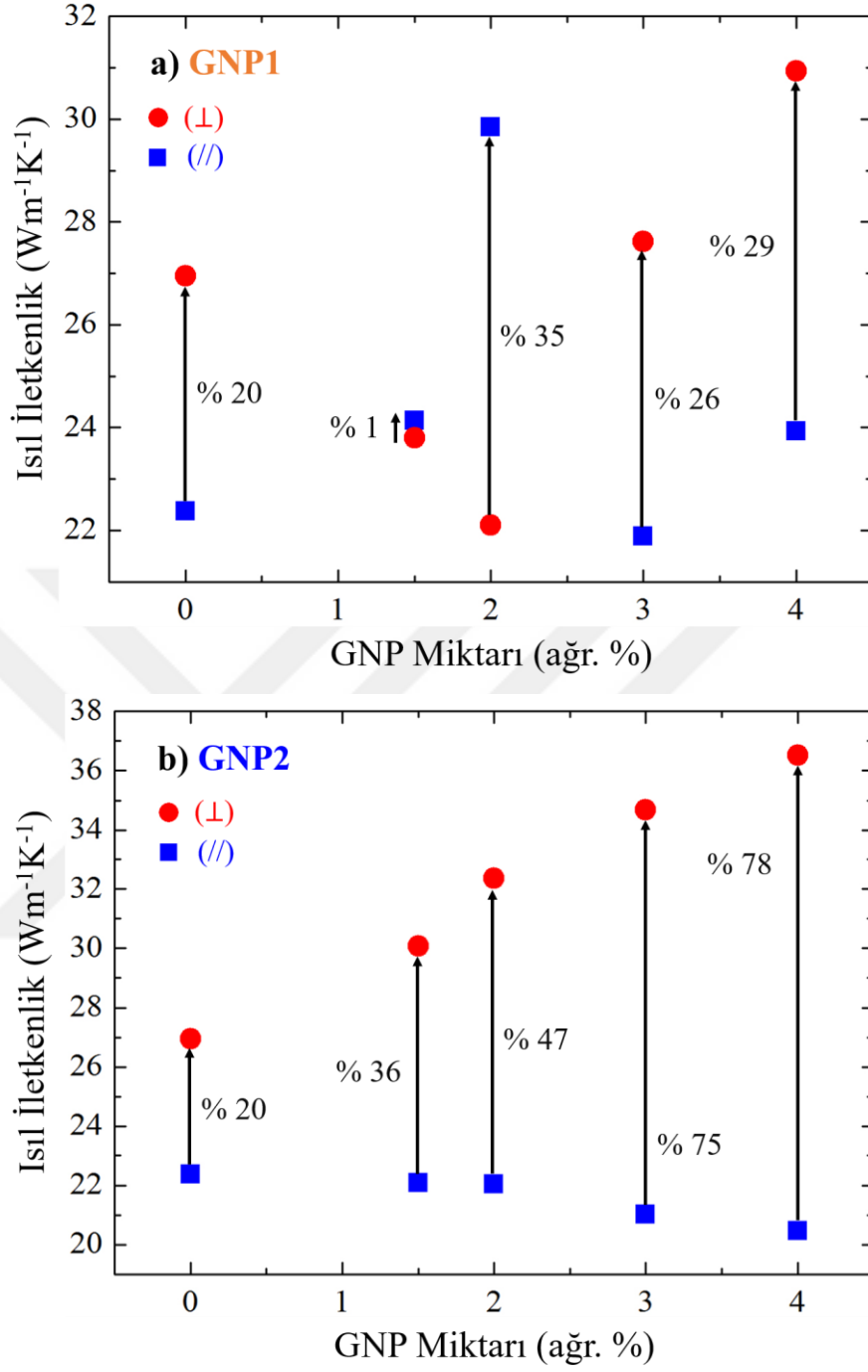
Karbon atomlarının kuvvetli kovalent sp^2 bağlara sahip olmasının GNP'lerin bazal düzlemleri boyunca olağanüstü ısı iletkenlik ($\sim 5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) sergilemelerini sağlaması, GNP eklenmesiyle SiAlON'un SPS presleme eksenine dikey yöndeki ısı iletkenliğinin artışının en önemli nedenidir [5]. Eklenen GNP miktarının artırılmasıyla SiAlON'un dikey yön ısı iletkenliğindeki artış ise (Şekil 6.21 ve 6.22) seramik matris boyunca fonon iletimi için GNP'lerin bazal düzlemleri arasında sürekli bir ağ ve iletken yolun oluşması ile açıklanabilmektedir.

GNP-seramik kompozitlerinde ısı transferini etkileyen en önemli faktörlerden bir tanesi GNP'ler ile seramik matris taneleri arasındaki arayüzeylerdir. Isıl sınır direnci ya da Kapitza direnci olarak da adlandırılan yüzeylerarası ısı direnci, farklı fonon yoğunluklarına sahip malzemeleri ayıran arayüzeylerde ısı transferine karşı direnç oluşturur [109]. Fononlar, arayüzeyler aracılığıyla transfer olurken arayüzeylerin atomik olarak mükemmel olup olmamasına bağlı olmadan saçılma uğrar. Bununla birlikte, arayüzeylerde zayıf mekanik koşullar, düşük kimyasal uyumluluk ve ısı iletkenlik katsayısı farklarından kaynaklı olarak oluşan kusurlar, gerçek yüzeylerarası ısı direncini (ısı iletkenlik sınır direncini) genellikle yükselten parametrelerdir [5, 109]. Şekil 6.21'de de açık bir şekilde görüldüğü üzere oda sıcaklığında kompozitlerin ısı iletkenlikleri arasındaki farklar belirgin şekilde yüksek sıcaklıklara çıkıldığında değerler arasındaki fark azalarak birbirine yaklaşmıştır. Bu durum, Kapitza direncinin artan sıcaklıkla azalarak fononların saçılımında daha az etkili olması ile ilişkilendirilebilmektedir [110].

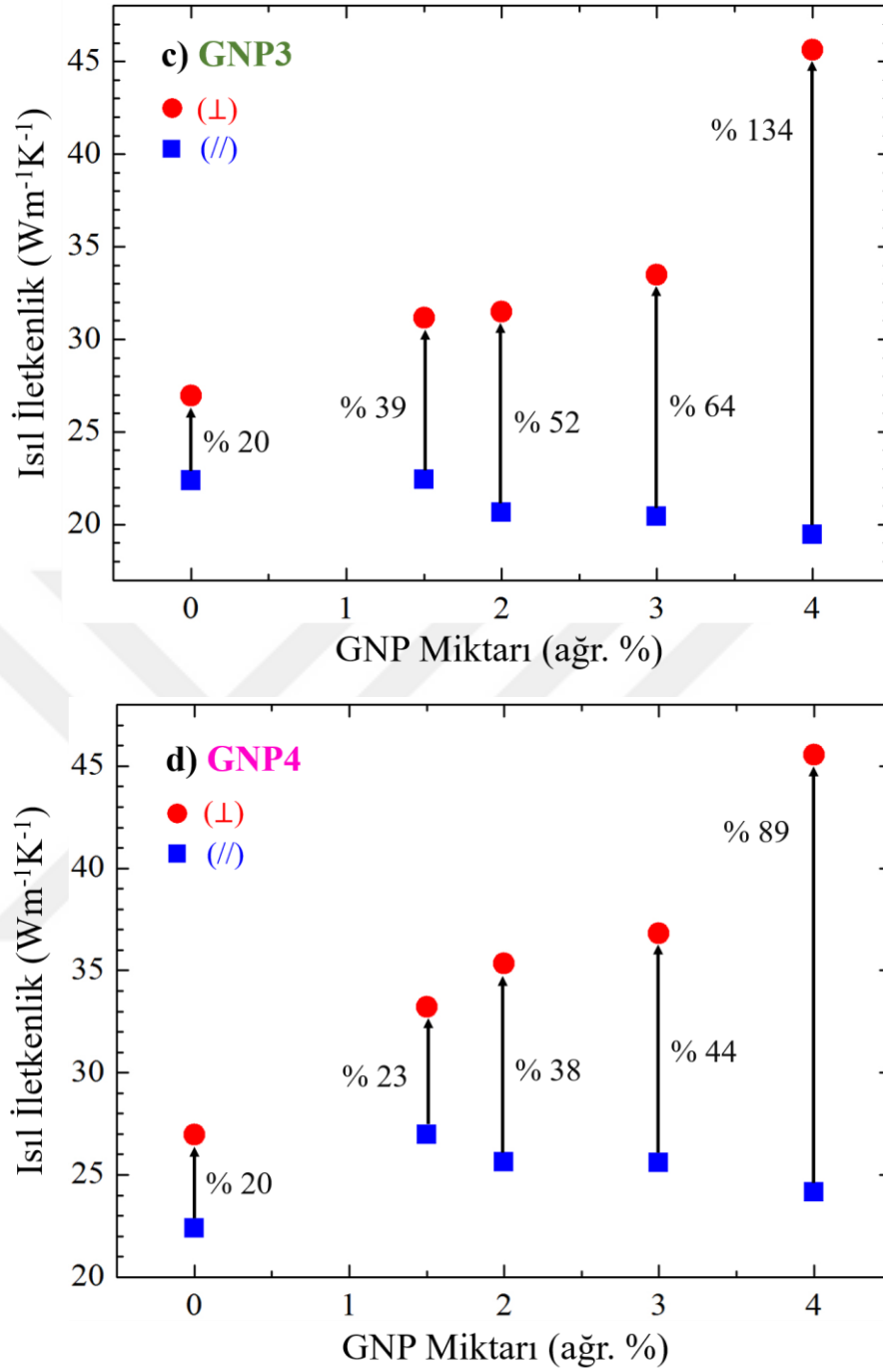
GNP-seramik matris kompozitlerinde ısı transferini etkileyen bir diğer parametre ise GNP-GNP temas etkisidir. GNP temas miktarı arttıkça ısı transferine karşı GNP-GNP temas direnci de artarak ısı iletkenliği negatif yönde etkiler. GNP eklenmesiyle SiAlON'un paralel yön ısı iletkenliğinde genel olarak gerçekleşen düşüşün önemli nedenlerinden birisi budur. GNP'lerin bazal düzlemlerine dik olan yönde (SPS presleme yönüne paralel yön) üst üste gelmiş GNP'ler arasındaki zayıf van der Waals bağları GNP-GNP arasında ekstra bir temas direnci oluşturarak ısı transferini sınırlandırır ve ısı iletkenliğinin düşmesine yol açar [109]. Ağırlıkça % 1.5, 2 ve 4 GNP1 içeren kompozitlerin paralel yön ısı iletkenliklerinin saf SiAlON'un iletkenlik değerlerinden yüksek olmasının nedeni bazal düzlemlerinin belirli yönde yönelmelerinin güç olmasına bağlı olarak elde edilen düşük LF değerleriyken GNP4 içeren kompozitlerin paralel yön ısı iletkenlik değerlerinin saf SiAlON'un iletkenliğinden yüksek olmasının

nedeni tek ya da az plakalı yapıya sahip olmalarıdır. Tek/az plakalı GNP4'lerin SiAlON matrisinde dağılımları ile önemli ölçüde GNP-GNP temas direnci elimine edilirken GNP4'den biraz daha kalın olan GNP3 ve görünür biçimde daha kalın yapıda olan GNP2 içeren kompozitlerde GNP ile SiAlON arayüzeyinde fonon iletimini negatif etkileyen Kapitza direncine ek olarak GNP-GNP temas direnci de aktif rol oynamıştır.

Şekil 6.23'de yer alan oda sıcaklığında elde edilmiş dikey (a) ve paralel (b) yön ısı iletkenlik değerlerinin GNP miktarına bağlı olarak çizilmiş grafikler gözönünde bulundurulduğunda, kullanılan dört farklı GNP her iki yönde de SiAlON'a sağladıkları ısı iletkenlik performansları açısından $GNP4 > GNP3 \geq GNP2 > GNP1$ olarak sıralanabilmektedir. Ağırlıkça % 4 GNP3 ve GNP4 içeren kompozitlerin dikey yön ısı iletkenlikleri yakın değerlerdeyken ağırlıkça % 1.5, 2 ile 3 GNP4 içeren kompozitlerin iletkenliklerinin aynı miktarlarda GNP3 içeren kompozitlerin iletkenliklerinden sırasıyla ~ 7, 12 ve 10 kadar yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Ağırlıkça % 1.5, 2 ve 3 GNP2 ve GNP3 içeren kompozitlerin ise dikey yön ısı iletkenlikleri birbirine yakın değerlerdeyken ağırlıkça % 4 GNP3 içeren SiAlON'un dikey yön iletkenliği aynı miktarda GNP2 içeren SiAlON'un dikey yön ısı iletkenliğinden ~ % 25 kadar yüksektir. Tüm miktarlarda dikey yönde alınmış en düşük ısı iletkenlik değerleri ise GNP1-SiAlON kompozitlerinde elde edilmiştir. En iyi ısı iletkenlik performansına GNP4, en kötü performansa ise GNP1 ile ulaşılmasına yol açan etmenlerden en önemlisi kullanılan GNP'lerin farklı plaka genişliklerine sahip olmalarıdır. Şekil 5.1'de belirtildiği üzere kullanılan GNP'lerin genişlikleri $GNP4 \geq GNP3 > GNP2 > GNP1$ şeklinde sıralanmaktadır. Büyük plaka genişliğine sahip olan GNP'lerin matris boyunca birbirleriyle temas etme ihtimallerinin küçük plaka genişliğine sahip olan GNP'lerin temas ihtimalinden düşük olması fonon saçılımına neden olan GNP-GNP temas direncinin negatif etkilerini azaltarak GNP4 içeren kompozitlerde yüksek ısı iletkenlik değerlerine ulaşılmasını sağlamıştır [111]. İnce olan GNP'lerin kalın olanlara göre hem dikey hem de paralel yönde SiAlON taneleri ile daha güçlü ve daha az kusurlu bağ oluşturmalarının ısı iletimine karşı olan GNP-SiAlON arayüzeylerindeki Kapitza direncinin etkilerini azalmasına yol açması da GNP4'ün hem dikey hem de paralel yönlerde yüksek ısı iletkenlik sergilemesinin nedenleri arasındadır. Ayrıca SPS presleme eksenine paralel yönde (GNP bazal düzlemlere dik olan yön) daha az plakalı



Şekil 6.23. Aynı miktarda (a) GNP1, (b) GNP2, (c) GNP3 ve (d) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin paralel (//) ve dikey (⊥) yönlerdeki ısı iletkenlik farkları



Şekil 6.23. (Devam) Aynı miktarda (a) GNP1, (b) GNP2, (c) GNP3 ve (d) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin paralel (//) ve dikey (⊥) yönlerdeki ısı iletkenlik farkları

yapıdaki GNP'lerin çok plakalı yapıdaki GNP'lere göre daha az GNP-GNP temasına sahip olmalarından dolayı kalın GNP'lere göre ısı iletimine karşı daha az direnç oluşturmaları da paralel yönde GNP4 içeren kompozitlerin diğer GNP-SiAlON kompozitlerinden yüksek ısı iletkenliğe sahip olmasının nedenleri arasında sayılabilir.

Şekil 6.23 aynı miktarda GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin paralel ve dikey yönlerdeki ısı iletkenlik farklarını göstermektedir. Dört farklı GNP içeren kompozitler, genellikle dikey yön ısı iletkenlik değeri paralel yön ısı iletkenliklerinden yüksek çıkarak anizotropik ısı iletkenlik davranışı sergilemişlerdir. Farklı olarak, ağırlıkça 1.5 ve 2 GNP1 içeren kompozitlerin paralel yön ısı iletkenlikleri dikey yön değeriyle yüksek çıkmıştır (Şekil 6.23 a). GNP1’ler az miktarda eklendiğinde matris mikroyapısında daha rastgele bir dağılım sergilerken eklenme miktarları arttıkça van der Waals etkileşimlerinin etkisiyle kalınlaşarak matris mikroyapısında daha belirgin bir yönelme sergilemişlerdir. LF değerlerinin eklenme miktarlarının artmasıyla yükselmesi de bu durumu destekler niteliktedir. Buna bağlı olarak da ağırlıkça % 3 ve 4 GNP1 içeren kompozitlerin iletkenlik davranışları diğer GNP’leri içeren kompozitlerin iletkenlik davranışlarıyla benzer nitelikte olmuştur. GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren kompozitlerde eklenen GNP miktarı arttıkça dikey yön ve paralel yön ısı iletkenlik değeri arasındaki farkın da arttığı gözlemlenmiştir. GNP1’lerde olduğu gibi GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren kompozitlerde de eklenen GNP miktarı arttıkça GNP’lerdeki üst üste yığılmaların etkisiyle belirli yönde yönelme artmış ve buna bağlı olarak da LF değeri de yükselmiştir. Anizotropik ısı iletkenliğe sahip GNP’lerin eklenme miktarlarının artmasıyla dikey yönde iletken yolların artışı ısı transferini kolaylaştırırken artan kalınlık paralel yönde ekstra GNP-SiAlON arayüzey direnci ve GNP-GNP temas direnci oluşturarak ısı iletimini negatif yönde etkilemiştir. Bu duruma bağlı olarak da GNP’lerin eklenme miktarları arttıkça paralel ve dikey yönlerdeki ısı iletkenlik farkları yükselmiştir. Elde edilen bu sonuçların, HP yöntemiyle üretilmiş farklı miktarlarda GNP içeren Si₃N₄ kompozitlerinin ısı iletkenliklerinin ölçüldüğü başka bir çalışmanın [112] sonuçları ile tutarlı olduğu görülmüştür. Bahsedilen çalışmada ağırlıkça % 0.5 GNP içeren Si₃N₄’ün dikey yön ısı iletkenliği paralel yön iletkenliğinden ~14.6 Wm⁻¹K⁻¹ kadar yüksekken GNP’lerin eklenme miktarı ağırlıkça % 4 ve % 10’a yükseldiğinde bu fark sırasıyla 25.8 Wm⁻¹K⁻¹ ve 39.2 Wm⁻¹K⁻¹’ye yükselmiştir.

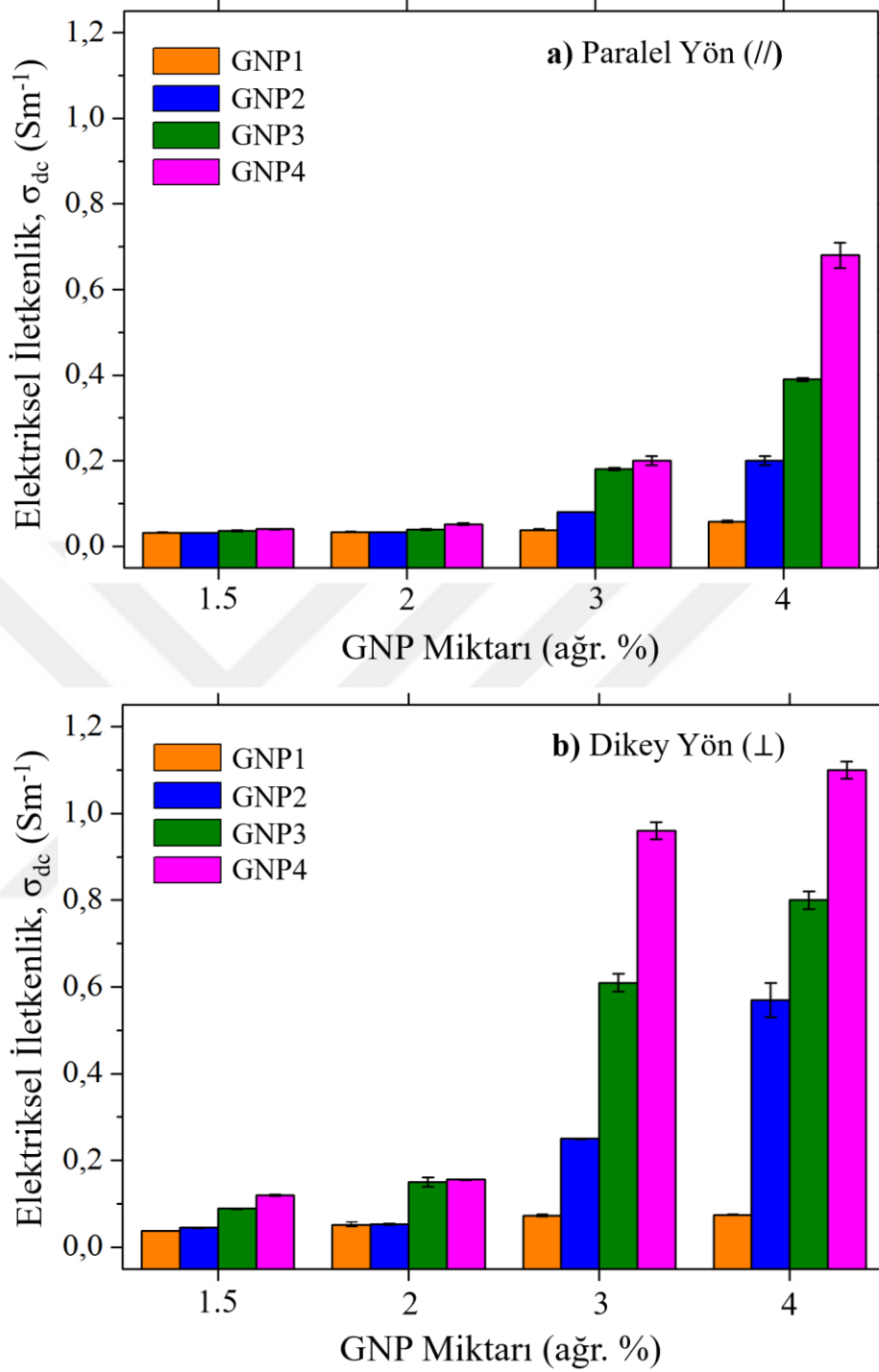
6.1.11. Elektriksel iletkenlik ölçümleri

Tablo 6.9 GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin paralel ve dikey yönlerde oda sıcaklığında ölçülmüş direnç değeri kullanılarak hesaplanmış DC elektriksel iletkenlik değerlerini göstermektedir. Ayrıca Şekil 6.24,

hem paralel hem de dikey yönlerde aynı miktarda farklı GNP'leri içeren kompozitler arasındaki iletkenlik farklarını açıkça göstermektedir.

Tablo 6.9. Saf SiAlON ve dört farklı GNP'den ağırlıkça % 1.5, 2, 3 ve 4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin DC elektriksel iletkenlik değerleri [85]

GNP Miktarı (% Ağırlıkça)	Elektriksel İletkenlik Değerleri (σ) (Sm^{-1})		$\sigma_{\perp} / \sigma_{\parallel}$
	Paralel Yön ($\parallel$)	Dikey Yön ($\perp$)	
0	12.8×10^{-9}	13.0×10^{-9}	
GNP1-SiAlON			
% 1.5	0.032 ± 0.0010	0.037 ± 0.0010	1.2
% 2	0.033 ± 0.0020	0.052 ± 0.0050	1.6
% 3	0.038 ± 0.0020	0.072 ± 0.0030	1.9
% 4	0.058 ± 0.0030	0.074 ± 0.0020	1.4
GNP2-SiAlON			
% 1.5	0.032 ± 0.0001	0.045 ± 0.0005	1.4
% 2	0.033 ± 0.0001	0.053 ± 0.0010	1.6
% 3	0.080 ± 0.0001	0.250 ± 0.0010	3.1
% 4	0.200 ± 0.0100	0.570 ± 0.0400	2.9
GNP3-SiAlON			
% 1.5	0.036 ± 0.0020	0.089 ± 0.0010	2.5
% 2	0.039 ± 0.0020	0.150 ± 0.0100	3.8
% 3	0.180 ± 0.0030	0.610 ± 0.0200	3.4
% 4	0.390 ± 0.0040	0.800 ± 0.0200	2.1
GNP4-SiAlON			
% 1.5	0.040 ± 0.0010	0.120 ± 0.0010	3.0
% 2	0.052 ± 0.0020	0.156 ± 0.0010	3.0
% 3	0.200 ± 0.0100	0.960 ± 0.0200	3.0
% 4	0.680 ± 0.0300	1.100 ± 0.0200	1.6



Şekil 6.24. (a) Paralel (//) ve (b) dikey (⊥) yönlerde aynı miktarda farklı GNP'leri içeren kompozitler arasındaki elektriksel iletkenlik farkları

Saf SiAlON $\sim 10^{-9} \text{ S m}^{-1}$ gibi oldukça düşük elektriksel iletkenlik değeriyle tamamen elektriksel yalıtkan özellik sergilemektedir [85]. Saf SiAlON'un elektriksel iletkenliği dört farklı GNP'ninde eklenmesiyle $\sim 10^7$ kat kadar önemli bir ölçüde artış sergileyerek $10^{-2}/10^{-1} \text{ Sm}^{-1}$ değerlerine ulaşmıştır. Bununla birlikte, aynı miktarlarda

GNP içeren kompozitler arasındaki en düşük elektriksel iletkenlikler GNP1 içeren SiAlON'larda elde edilirken, en yüksek elektriksel iletkenlik değerleri GNP4-SiAlON kompozitlerinde ölçülmüştür.

GNP4-SiAlON kompozitlerinin elektriksel iletkenliklerinin GNP1 içeren SiAlON kompozitlerin iletkenlik değerlerinden paralel yönde ~ 1.3 ile 12 kat aralığı, dikey yönde ise ~ 3 ile 15 kat aralığı kadar yüksek olduğu belirlenmiştir. GNP1 ve GNP2 içeren SiAlON matris kompozitler, düşük GNP içeriğinde (ağırlıkça % 1.5 ve 2) her iki yönde aynı ve/veya yakın elektriksel iletkenlik değerlerine sahip olmalarına rağmen, eklenen GNP miktarı ağırlıkça % 3 ve 4'e yükseldiğinde aralarındaki fark belirginleşmiş ve GNP2-SiAlON kompozitlerinin iletkenlikleri GNP1 içeren kompozitlerden daha yüksek (~ 2-8 kat) bulunmuştur. Ek olarak, GNP3 içeren kompozitlerin elektriksel iletkenliklerinin, GNP2 içeren kompozitlerin iletkenlik değerlerinin yaklaşık 2-3 katı olduğu gözlemlenmiştir. GNP3-SiAlON kompozitlerinin iletkenlikleri, GNP4 içeren kompozitlerin iletkenliklerine kıyasla daha düşük bulunmuştur (Tablo 6.9 ve Şekil 6.24). Özetle, dört farklı GNP'nin SiAlON'a sağladıkları elektriksel iletkenlik miktarları bakımından performansları şöyle sıralanabilir: GNP4>GNP3>GNP2>GNP1.

Dört farklı GNP'den ağırlıkça % 1.5 eklenmesiyle saf SiAlON'un elektriksel iletkenlik değerindeki keskin yükseliş ve bu noktadan sonra eklenen GNP miktarı arttıkça iletkenlikteki yükselişin yavaş ilerlemesi iletken ve iletken olmayan bileşenlerin karışımının iletkenlik davranışlarını inceleyen perkolasyon teorisi ile açıklanabilir [113, 114]. İletken ve yalıtkan bileşenlerden oluşan kompozit bir sistemin yalıtkan durumdan iletken hale geçtiği noktadaki iletken bileşen miktarı kritik hacim/ağırlık miktarı ya da perkolasyon eşiği olarak adlandırılır [115]. Perkolasyon teorisi konsantrasyonlar perkolasyon değerinden fazla olduğunda geçerlidir ve aşağıda verilen eşitlik ile ifade edilir:

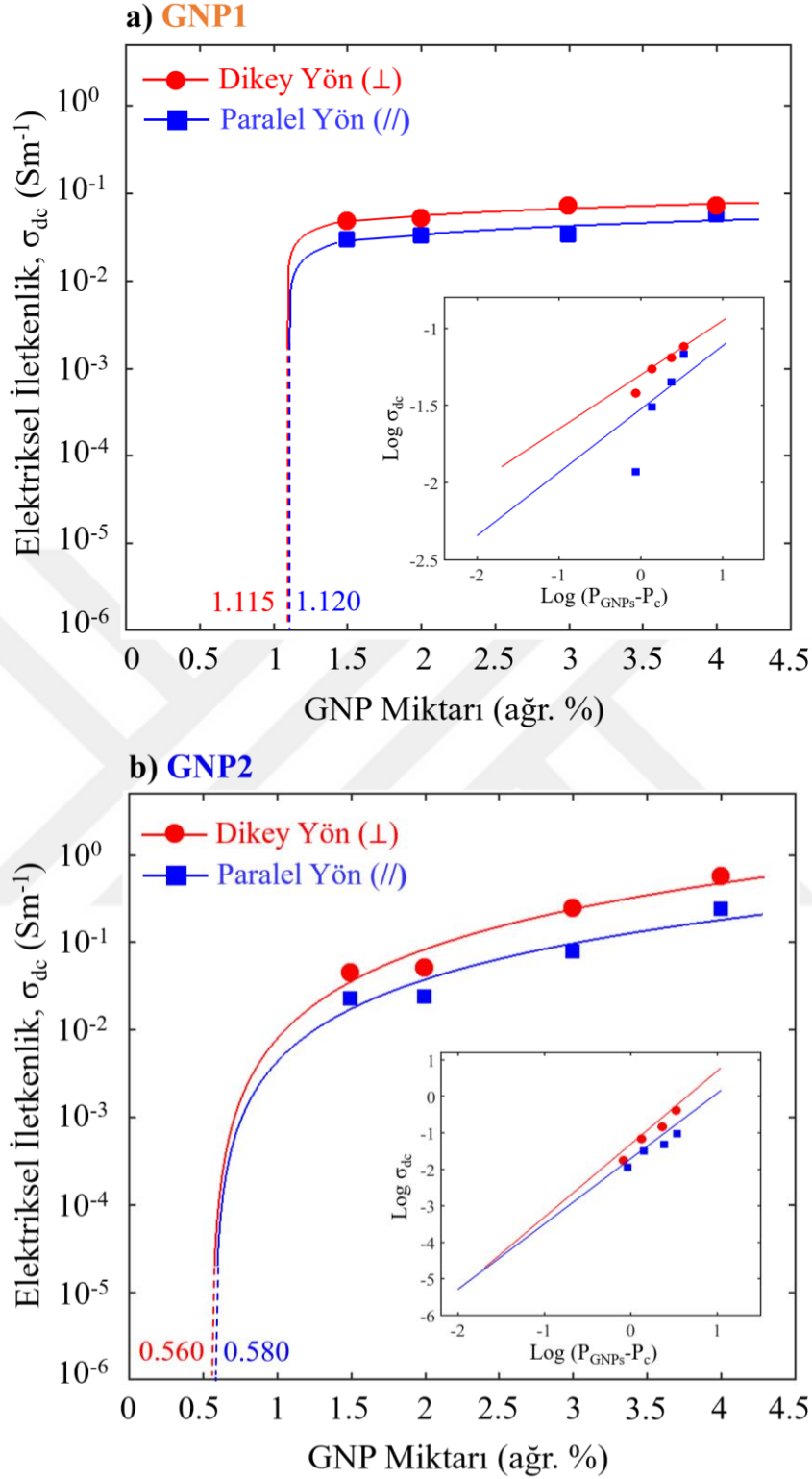
$$\sigma_{dc} = \sigma_c (P_{GNPs} - P_c)^t \quad \text{for } P_{GNPs} > P_c \quad (6.1)$$

Eşitlikte σ_{dc} ve σ_c kompozit ve iletken bileşenin elektriksel iletkenliği, P_{GNP} GNP'nin ağırlıkça/hacimce % miktarı, P_c perkolasyon eşiği ya da kritik hacim/ağırlık fraksiyonu ve t kritik exponenettir.

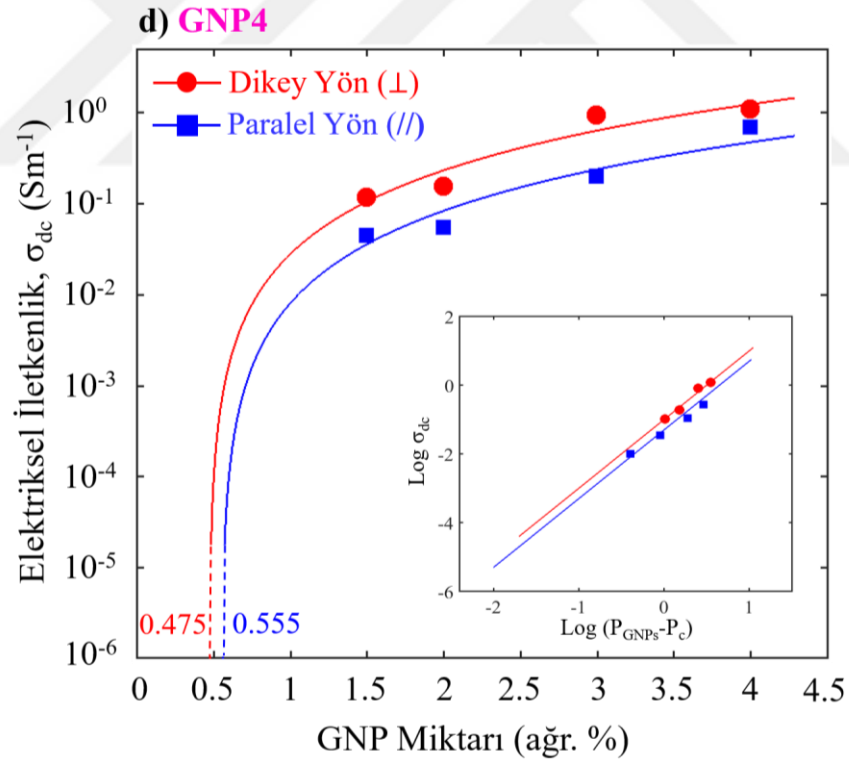
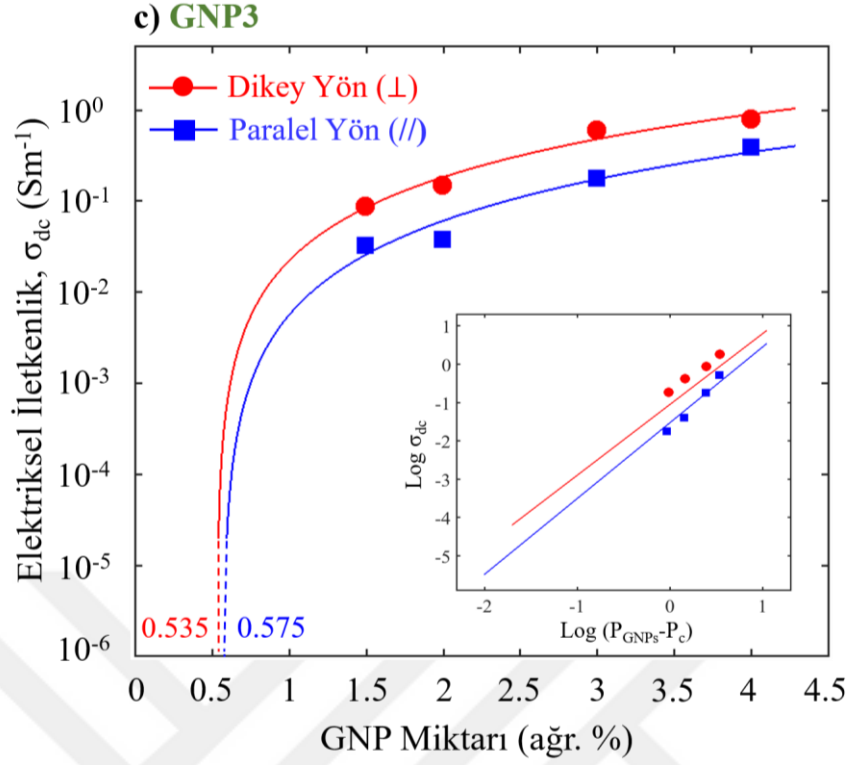
4 farklı GNP'yi içeren kompozitlerin ölçülen (σ_{dc}) ve bilinen (P_{GNP}) verilerinin eşitlik 6.1'de yerlerine koyulmasıyla paralel ve dikey yönlerde elde edilen eğriler Şekil 6.25'de yer almaktadır. Ayrıca hem paralel hem de dikey yönlerde hesaplanmış olan parametreler (σ_c , P_c ve t) Tablo 6.10'da verilmiştir.

GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin perkolasyon eşik değerleri sırasıyla paralel yönde ağırlıkça % 1.120, 0.580, 0.575 ve 0.555; dikey yönde ise ağırlıkça % 1.115, 0.560, 0.535 ve 0.475 olarak hesaplanmıştır (Tablo 6.10). Her iki yönde elde edilen perkolasyon eşik değerleri şöyle özetlenebilir: $GNP4 < GNP3 < GNP2 < GNP1$.

GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON'ların dikey yöndeki elektriksel iletkenlik değerleri paralel yöndeki iletkenlik değerlerinden sırasıyla ~ 1.2-1.6, 1.4-3.1, 1.6-3.0, 2.1-3.8 kat daha yüksektir (Tablo 6.9 ve Şekil 6.24). Bu sonuçlar, SPS kullanılarak üretilen GNPs-itriya tetragonal zirkonya kompozitlerinin $\sigma_{\perp}$ değerlerinin $\sigma_{\parallel}$ değerlerine göre 3-6 kat daha yüksek olduğu çalışma [64] ile uyumludur. Bunlara ek olarak, Şekil 6.25 ve Tablo 6.10'da gösterildiği üzere aynı tip GNP'leri içeren kompozitlerin perkolasyon eşik değerleri, paralel ve dikey yönlerde farklı değerlere sahip olarak anizotropik davranış sergilemişlerdir. Dikey yön değerlerinin paralel yöndeki değerlerden daha düşük olduğu belirlenmiştir. GNP'lerin seramik/polimer matris mikroyapılarında yönlendikleri kompozitlerle ilgili yürütülen çalışmalarda [69, 85, 116] perkolasyon eşik değerleri bu çalışmada olduğu gibi dikey yönde paralel yöne göre daha düşük değerlerde bulunmuştur. Dikey yönde paralel yöne göre yüksek elektriksel iletkenlik ve düşük perkolasyon eşik değerleri GNP'lerin bazal düzlemleri boyunca (dikey yönde) sahip oldukları yüksek elektriksel iletkenlik ile bazal düzlemlere dik olan yönde (paralel yön) plakalar arasındaki zayıf van der Waals etkileşimlerinden kaynaklı düşük elektriksel iletkenliğe sahip olmalarıyla ilişkilendirilebilir [117]. Ayrıca, bu çalışmada LF değerleri düşük olan GNP1'lerin SiAlON mikroyapısında diğer GNP'lere kıyasla daha rastgele yönlendirmelerinden dolayı GNP1-SiAlON kompozitlerinin $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$ oranlarının diğerlerinden çok daha düşük olduğu görülmüştür. GNP1-SiAlON kompozitlerinin dikey ve paralel yönlerdeki elektriksel iletkenlikleri arasındaki düşük farklar, GNP1'lerin bazılarının bazal düzlemlerinin dikey yönden farklı yönlere yönlenebilmesi ve bükülmeleri ile bağlantılandırılabilir.



Şekil 6.25. (a) GNP1, (b) GNP2, (c) GNP3 ve (d) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin perkolasyon eşik (P_c) değerleri ve bilinen değerlerin (σ_{dc} ve P_{GNP}) eşitlik 6.1'de yerine konulması ile elde edilen eğriler. Ekli küçük şekiller, elektriksel iletkenliklerin (σ_{dc}) ($P_{GNP} - P_c$)'e karşı logaritmik grafikleridir



Şekil 6.25. (Devam) (a) GNP1, (b) GNP2, (c) GNP3 ve (d) GNP4 içeren SiAlON matris kompozitlerinin perkolasyon eşik (P_c) değerleri ve bilinen değerlerin (σ_{dc} ve P_{GNP}) eşitlik 5.1'de yerine konulması ile elde edilen eğriler (Ekli küçük şekiller, elektriksel iletkenliklerin (σ_{dc}) ($P_{GNP} - P_c$)'e karşı logaritmik grafikleridir)

Tablo 6.10. Kompozitlerin GNP miktarı (P_{GNPs}) ve elektriksel iletkenlik değerlerinin (σ_{dc}) eşitlik 6.1’de yerlerine konulması ile elde edilen parametreler

Malzemeler	σ_c		Pc (ağr. %)		t		Adj R ²	
	(//)	($\perp$)	(//)	($\perp$)	(//)	($\perp$)	(//)	($\perp$)
GNP1-SiAlON	0.030	0.050	1.115	1.120	0.410	0.350	0.887	0.934
GNP2-SiAlON	0.020	0.040	0.580	0.560	1.980	1.850	0.893	0.932
GNP3-SiAlON	0.030	0.090	0.575	0.535	2.000	1.740	0.932	0.967
GNP4-SiAlON	0.040	0.100	0.555	0.475	2.000	2.000	0.916	0.913

Dört farklı GNP içeren kompozitlerin elektriksel iletkenlik ve perkolasyon eşiği değerlerinde farklılıkların temel nedeni, kullanılan GNP’lerin plaka genişliği, kalınlık ve genişlik/kalınlık oranı gibi farklı özelliklere sahip olmalarıdır. Elektriksel iletkenlik, iletken olmayan matris içerisinde elektronların bir GNP’den diğer GNP’ye aktarılmasıyla oluşur. Elektronların herhangi bir fiziksel teması olmayan komşu GNP’ler arasında oluşan ağ boyunca aktarımları mekanizmasına tünelleme etkisi denilmektedir [118, 119]. Bununla birlikte, GNP’leri çevreleyen yalıtkan seramik matris, serbest elektronların iletilmesine karşı bir direnç oluşturur. Tünelleme direnci, GNP’lerin fiziksel özelliklerinden ve GNP’ler arasındaki boşluklardan etkilenmektedir [120]. Tablo 6.9 ve Şekil 6.24’te gösterildiği gibi, iletkenlik değerleri, GNP’lerin plaka genişlik değerleriyle doğru orantılı olarak değişmiştir. Kullanılan GNP’ler arasında aynı miktarda (ağırlıkça % 4) GNP içermelerine rağmen en büyük plaka genişliğine sahip olan GNP4 içeren kompozitlerin elektriksel iletkenliği en yüksek değerlere sahipken ($\sigma_{//}$: 0.680, $\sigma_{\perp}$: 1.100), küçük plaka genişliğine sahip GNP1 eklenmiş kompozitler ise en düşük iletkenlik ($\sigma_{//}$: 0.058, $\sigma_{\perp}$: 0.074) değerlerini sergilemişlerdir. Ek olarak, çalışma sırasında kalın GNP’leri temsil eden GNP1 ve GNP2 içeren SiAlON’ların iletkenlikleri karşılaştırıldığında, ~ 8.8 um plaka genişliğine sahip GNP2’nin iletkenlik performansının ~ 3.3 um plaka genişliğine sahip GNP1’den yaklaşık ~ 3 -7 kat kadar yüksek olduğu görülmüştür. Tünelleme direnci, literatürle uyumlu olarak GNP’erin plaka genişliği arttıkça azalma eğilimi göstermiştir [103, 119, 120]. Ayrıca, GNP’lerin plaka genişliklerinin kompozitlerin elektrik iletkenliği üzerindeki etkilerinin dikey yönde paralel yönden daha belirgin olduğu da açık bir şekilde gözlemlenmektedir.

Jun ve ark. [103] farklı plaka genişliklerine sahip GNP'ler içeren polimer kompozitlerin elektriksel iletkenlik değerlerini ölçmüşlerdir. Büyük plaka genişlikli ($\sim 100 \mu\text{m}$) ağırlıkça % 0.4 GNP ilavesiyle elde edilen dikey yöndeki elektriksel iletkenlik değerinin (3.2 Sm^{-1}), plaka genişliği küçük GNP'lerden ($\sim 2\text{-}15 \mu\text{m}$) ağırlıkça % 1.9 eklendiğinde elde edilen iletkenlik değerinden ($1.4 \times 10^{-2} \text{ Sm}^{-1}$) $\sim 10^2$ kat kadar büyük olduğunu belirlemişlerdir. Ek olarak, başka bir çalışmada, 1 nm kalınlığında polimerle kaplanmış karbon nanotüplerden (CNT) 2 nm uzunluğundaki ($10^{12} \Omega$) CNT'lerin tünelleme direnci, 10 nm uzunluğundaki ($10^{10} \Omega$) CNT'lerin direncinden 10^2 kat daha büyük ölçülmüştür [120].

Perkolasyon, serbest elektronların iletimi için GNP'ler arasında tam iletken bir ağ oluştuğunda gerçekleşir. GNP-SiAlON kompozitlerinin perkolasyon eşik değerleri, kullanılan GNP'lerin plaka genişlikleri yükseldikçe azalmıştır (Şekil 6.25 ve Tablo 6.10) ve bu sonuçlar farklı boyutlara sahip GNP'leri veya CNT'leri içeren polimer veya seramik matris kompozitlerin elektriksel iletkenlik ve perkolasyon eşik değerleri ile uyum içerisinde [116, 119, 121]. Bu çalışmaların bir tanesinde [116], $5 \mu\text{m}$ plaka genişliğine sahip GNP içeren polipropilen matrisin perkolasyon eşik değeri % 5.05 olarak hesaplanırken, aynı matrise aynı kalınlıkta fakat $25 \mu\text{m}$ plaka genişliğine sahip GNP'ler eklendiğinde perkolasyon eşik değerinin % 3.66'ya düştüğü belirlenmiştir. Bu çıkarımlar, elektron iletimi için etkili bir iletim yolunun, küçük GNP'lerle karşılaştırıldığında daha az miktarlarda büyük GNP'lerle daha kolay elde edilebildiğini göstermiştir. Büyük GNP'ler veya CNT'ler, küçük GNP'lerden daha fazla bağlantı noktasına sahiptir ve bu da artan sayıda iletken yol sağlayarak perkolasyon direncini azaltmaktadır [122].

Tünelleme direncine etkisi olan bir diğer önemli parametre, GNP'lerin arasındaki matrisin oluşturduğu boşlukların boyutudur [85, 120]. Matris mikroyapısı boyunca GNP'ler arasındaki boşluğun boyutu arttıkça, tünelleme direnci de artmaktadır. Bu, matris mikroyapısındaki GNP dağılımının önemini göstermektedir. GNP'lerin matris boyunca homojen olarak dağılması, aralarında büyük boşlukların oluşmasını önlediğinden iletkenliği pozitif olarak etkilerken, matris içinde GNP bakımından zengin ve fakir bölgelerin oluşmasına neden olan homojen olmayan dağılım, GNP'ler arasında büyük boşlukların oluşmasına yol açarak iletkenliği negatif yönde etkiler. GNP2'nin plaka genişliği GNP1'den oldukça büyük olsa bile düşük GNP içeriğinde (ağırlıkça % 1.5 ve 2) GNP2-SiAlON kompozitlerinin elektriksel iletkenliklerinin GNP1-SiAlON

kompozitlerininkilerle yakın değerlerde olduğu belirlenmiştir. GNP'lerin küçük, kalın ve dar boyut dağılımına sahip olması ve kalın GNP2'lerin matriste GNP bakımından zengin ve fakir bölgeleri oluşturması, özellikle düşük GNP içeriğinde iletken ağlar kurulmasını zorlaştırmıştır. Ayrıca, GNP'lerin yüksek kalınlığa sahip olması birim hacim başına dağılmış GNP'lerin sayısında düşüşe neden olabilir. CNT içeren polimer matris kompozitte CNT'ler arasındaki boşlukların boyutuna bağlı olarak tünelleme direnç değişimini inceleyen Yu ve ark. [120] tünelleme direncini 1 nm'lik mesafede $\sim 10^{10} \Omega$ olarak hesaplarken bu çalışmanın sonuçlarıyla tutarlı olarak boşluk boyutu 1.8 nm'ye yükseldiğinde direnç değerinin $\sim 10^{19} \Omega$ 'ye yükseldiğini belirtmişlerdir.

GNP3 ve GNP4'lerin geniş plaka genişlik dağılımına sahip olmaları ve ince GNP'lerden oluşmaları nedeniyle, SiAlON mikroyapısında GNP1 ve GNP2'lerden daha homojen ve sık dağılım göstererek elektron transferini kolaylaştırmışlardır. Ayrıca, hemen hemen aynı plaka genişliğine ($\sim 12 \mu\text{m}$) sahip olmalarına rağmen, GNP4, GNP3'e kıyasla daha ince GNP'leri de içermektedir ve bu durum GNP4'ün daha homojen dağılımına ve SiAlON mikroyapısında aralarında GNP3'lerden daha kısa boşlukların oluşmasına neden olmuştur. Bu nedenlerden dolayı, GNP4-SiAlON kompozitleri GNP3-SiAlON kompozitlerine göre daha yüksek elektriksel iletkenlik değerlerine sahip olmuştur (Tablo 6.9 ve Şekil 6.24). Bu sonuçların, farklı kalınlıkta fakat aynı plaka genişliğine sahip GNP'lerin polimer matris kompozitin elektriksel iletkenliği üzerindeki etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada [123] elde edilen sonuçlar ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bahsedilen çalışmada, aynı GNP miktarında, 1-, 2- plakalı yapıya sahip GNP içeren polimerin elektriksel iletkenliği 10^{-9} Scm^{-1} olarak ölçülürken, daha fazla plakalı GNP içeren polimerin iletkenliği $10^{-12} \text{ Scm}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

Kompozit direncini etkileyen diğer bir parametre, GNP'lerin genişliğine ve kalınlığına bağlı olarak değişen genişlik/kalınlık oranıdır. Aynı hacim fraksiyonlarında, yüksek genişlik/kalınlık oranına sahip GNP'ler, düşük orana sahip GNP'lere göre daha yüksek elektriksel iletkenlik ve daha düşük perkolasyon eşik değerlerini sağlayan perkolasyon ağının oluşumunu daha hızlı hale getirmektedir [116, 119, 121, 122, 124]. Bu çalışmada, ağırlıkça % 1.5 GNP4 ve GNP1 içeren kompozitlerin elektriksel iletkenlikleri karşılaştırıldığında, en yüksek genişlik/kalınlık oranına (6,550-25,000) sahip olan GNP4 içeren kompozitlerin iletkenliğinin, en düşük genişlik/kalınlık oranına sahip olanlardan biri olan GNP1 (172-1,234) içeren SiAlON'lara göre ~ 10 kat daha

yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ek olarak, kullanılan GNP'lerin genişlik/kalınlık oran değerleri azaldıkça perkolasyon eşik değerleri artmıştır. Tablo 5.1'de belirtildiği üzere, sonikasyon uygulanmamış GNP2'ler en düşük genişlik/kalınlık oranı değerlerine sahipken, sonikasyonun bir sonucu olarak ayrıştırılmış GNP2'lerin varlığı, sinterlenmiş kompozitlerde genişlik/kalınlık oranının artmasına yol açarak elektrik iletkenliğini pozitif olarak etkilemiştir. Bi ve ark. [125] 5-20 µm uzunluğunda ve yüksek uzunluk/çap oranına sahip MWCNT içeren sıcak preslenmiş Al₂O₃ matris kompozitinde perkolasyon eşiğini ağırlıkça % 0.094-2.5 aralığında bulmuştur. Bununla birlikte, aynı matrise düşük uzunluk ve düşük uzunluk/çap oranına sahip MWCT'ler eklendiğinde perkolasyon eşik değerinin ağırlıkça % 3.89'a yükseldiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, hacimce % 0.67 GNP içeren ince filmde GNP'lerin genişlik/kalınlık oran değerlerinde meydana gelen değişikliklerin tünelleme direncine olan etkilerini tünelleme-perkolasyon modelleme ve Monte Carlo simülasyonu kullanarak inceleyen Hicks ve ark. [124], genişlik/kalınlık oran değeri 1'den 30'a yükselince tünelleme direncinin yaklaşık 10⁶ kadar düştüğünü belirlemişlerdir.

Tünelleme etkisine ek olarak, elektron iletimi, iletken bileşenler arasındaki doğrudan temas yolu ile de gerçekleşmektedir [118]. GNP'lerin kalınlığı ayrıca, birbirleriyle temas halinde olduklarında temas direncinin ölçüsünü etkileyerek GNP-seramik kompozitlerinin iletkenliğini de önemli ölçüde etkiler. Tablo 6.9 ve Şekil 6.24'de görüldüğü üzere, kalın GNP'lerin (GNP1 ve GNP2) kullanılması, SiAlON'un elektrik iletkenliğini daha ince GNP'lerden (GNP3 ve GNP4) daha az arttırmıştır. Nirmalraj ve ark. [126], iletken görüntüleyici atomik kuvvet mikroskobu (CI-AFM) kullanarak, grafen filmde, farklı kalınlıklarda (1-, 2-, 3- ve çok plakalı) ~ 100 adet GNP'nin elektriksel direncini ölçmüşlerdir. Bahsedilen çalışmada, 1 plakalı ve 2 plakalı GNP'ler arasındaki kesişme noktalarında 550 Ω değerinde bir plakalar arası direnç sıçraması ölçülürken, çok plakalı ve üç plakalı GNP'lerin birleşim noktalarında direnç atlaması 6500 Ω olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, temas direncinin GNP kalınlığına yüksek ölçüde bağlı olduğunu ve kalın GNP'lerin birleşim noktalarında yüksek plakalar arası direnç değerleri elde edilirken, ince GNP'ler arasında düşük dirençlerin ortaya çıktığını göstermiştir.

Kalın GNP'ler (GNP1 ve GNP2) içeren kompozitlerin elektriksel iletkenliklerinin ince GNP (GNP4) içerenlere göre daha düşük olmasının nedenlerinden biri, GNP'lerin içsel iletkenlikleridir. Yalıtkan matriste elektriksel iletimi sağlayan mekanizmalardan

biri olan GNP'lerin içsel iletkenliği, plaka sayısından önemli ölçüde etkilenir. Serbest elektronlar, tek plakalı GNP'deki yüzey kanalları boyunca yüksek hareket kabiliyetiyle bir yönde iletilirken, plaka sayısı arttıkça plakalar arası kanallarda üç boyutlu saçılma uğrayarak yavaşlarlar [31, 74]. Bu durumda, GNP'nin kalınlığı arttıkça, ara plaka kanallarının artmasından dolayı elektrik direnci de artma eğilimi gösterir. GNP kalınlıkları ile elektriksel iletkenlik davranışları arasında bağlantı kurabilmek için numerik simülasyon geliştiren Fang ve ark. [74], az/çok plakalı GNP'lerin elektriksel iletkenliklerindeki azalmanın, yük taşıyıcı miktarının azalmasından değil de yük taşıyıcıların hareketinin engellenmesinden kaynaklandığını belirtmiştir.

Perkolasyon elde edildikten sonra, GNP ilavesi arttıkça kompozitlerin elektriksel iletkenliği de iletken yolların ve yük taşıyıcıların sayısının artmasıyla artmıştır. Ayrıca, GNP içeriği arttıkça, GNP'ler arasında SiAlON'un oluşturduğu boşluk boyutundaki azalma, tünelleme direncinde azalmaya yol açarak kompozitlerin elektriksel iletkenliğinin artmasını sağlamıştır.

6.2. GNP3'e Uygulanan Mikroakışkanlaştırma Tekniğinde Farklı Çevrim Sayılarının GNP Özellikleri ve GNP-SiAlON Kompozitlerinin Mekanik Özelliklerine Olan Etkileri

Çalışma boyunca kullanılan dört farklı GNP arasından SiAlON'un mekanik (kırılma tokluğu) ve tribolojik özellikleri (sürtünme katsayısı) ile ısı ve elektriksel iletkenliğini en fazla yükselten, en büyük plaka genişliğine, en ince yapıya ve en yüksek genişlik/kalınlık oran değerine sahip olan GNP4 olmuştur. Bununla birlikte, GNP3 içeren SiAlON matris kompozitlerinin mekanik, ısı ve elektriksel özellikleri GNP4-SiAlON kompozitlerinden daha düşük olmakla birlikte aradaki farkın çok belirgin olmadığı belirlenmiştir. GNP4 ile hemen hemen aynı plaka genişliğine sahip olmanın yanı sıra GNP4'den farkları daha az maliyete sahip olması ve daha kalın GNP'leri içermesi olan GNP3'ün SiAlON'un özelliklerini iyileştirme karakteristiği de GNP4'e benzer nitelikte olmuştur. Bu doğrultuda, GNP3'e sonikasyon ve bilyalı değirmende karıştırma/öğütme gibi geleneksel eksfoliasyon tekniklerinden farklı olarak daha etkili bir ayrıştırma tekniğinin uygulanmasıyla GNP4 ile aynı ya da daha iyi performansa sahip GNP'lerin elde edilip edilemeyeceğinin araştırılması çalışmanın sonraki konusunu oluşturmuştur. Bu amaç için GNP3'e 1, 2, 4 ve 8 çevrim sayılarında mikroakışkanlaştırma tekniği uygulanmıştır.

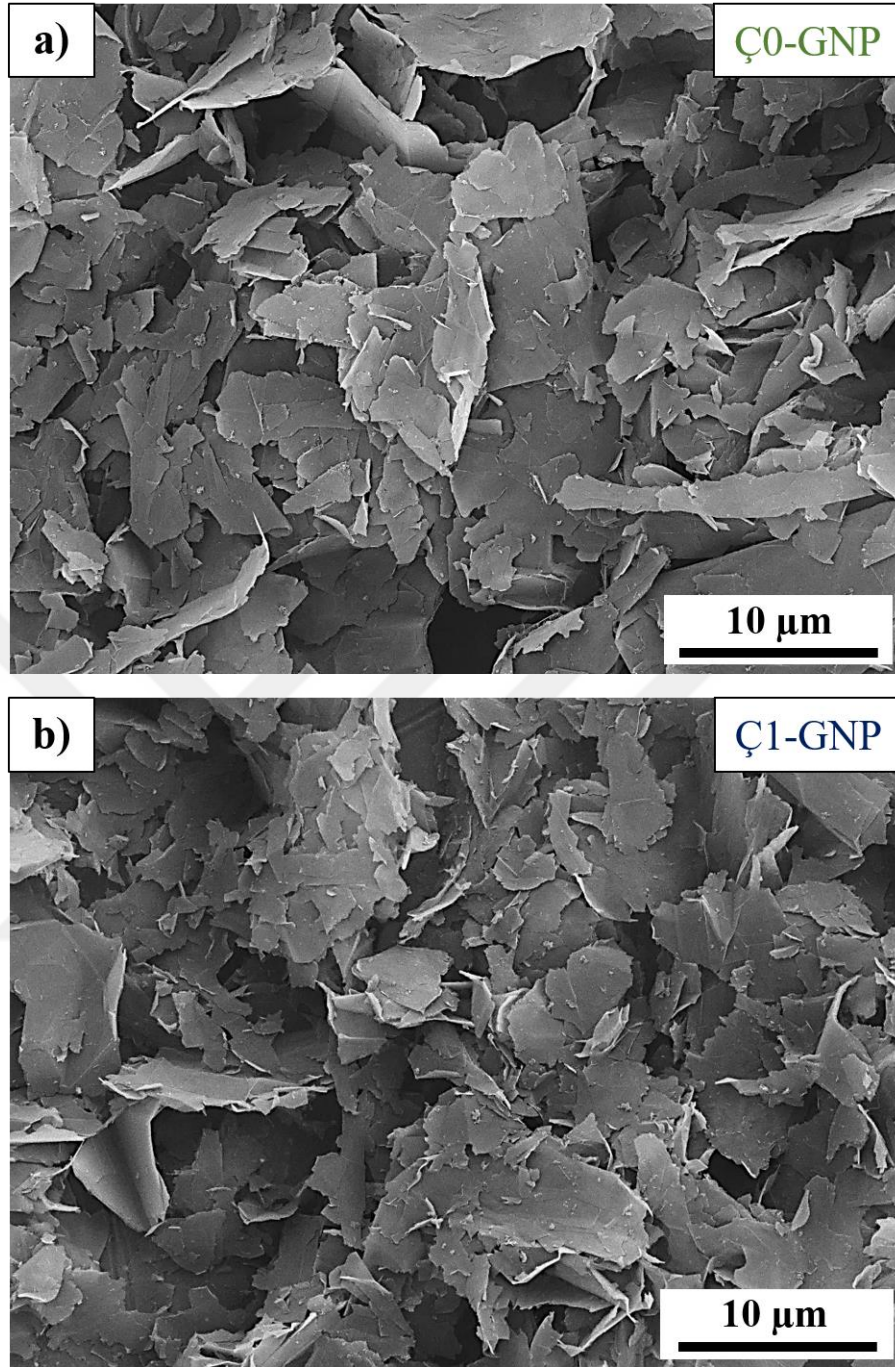
6.2.1. Mikroakışkanlaştırma uygulanmış GNP'lerin özellikleri ve morfolojik görüntüleri

Mikroakışkanlaştırma cihazında 1, 2, 4 ve 8 çevrim sayılarında hazırlanarak ayrıştırılmış GNP3'ler sırasıyla Ç1-GNP, Ç2-GNP, Ç4-GNP ve Ç8-GNP olarak adlandırılmıştır. Ayrıca, çalışmanın bu kısmında mikroakışkanlaştırma tekniği uygulanmamış GNP3 ise Ç0-GNP olarak adlandırılmıştır. Tablo 6.11'de 5 farklı GNP'nin ölçülen ortalama plaka genişliği (Malvern Instruments, Hydro 2000) ve yüzey alanı (Quantachrome, NOVA 4200e) değerleri yer almaktadır. Mikroakışkanlaştırma cihazında uygulanan basıncın GNP'lerde beklenen incelmeyi yanı sıra Ç0-GNP'nin plaka genişliğinde küçülmeye yol açtığı gözlemlenmiştir. Ç0-GNP'nin ortalama plaka genişliği 12.22 μm olarak belirlenmişken 1 çevrim mikroakışkanlaştırma uygulanmasıyla ortalama plaka genişliği 10.55 μm 'ye düşmüştür. Çevrim sayısının 8'e çıkarılmasıyla ise Ç0-GNP'nin ortalama plaka genişliğinin 4.20 μm değerine ~% 65 kadar düştüğü belirlenmiştir. Ayrıca, mikroakışkanlaştırıcıda uygulanan çevrim sayısının artırılması ile ise Ç0-GNP'nin yüzey alanının arttığı gözlemlenmiştir.

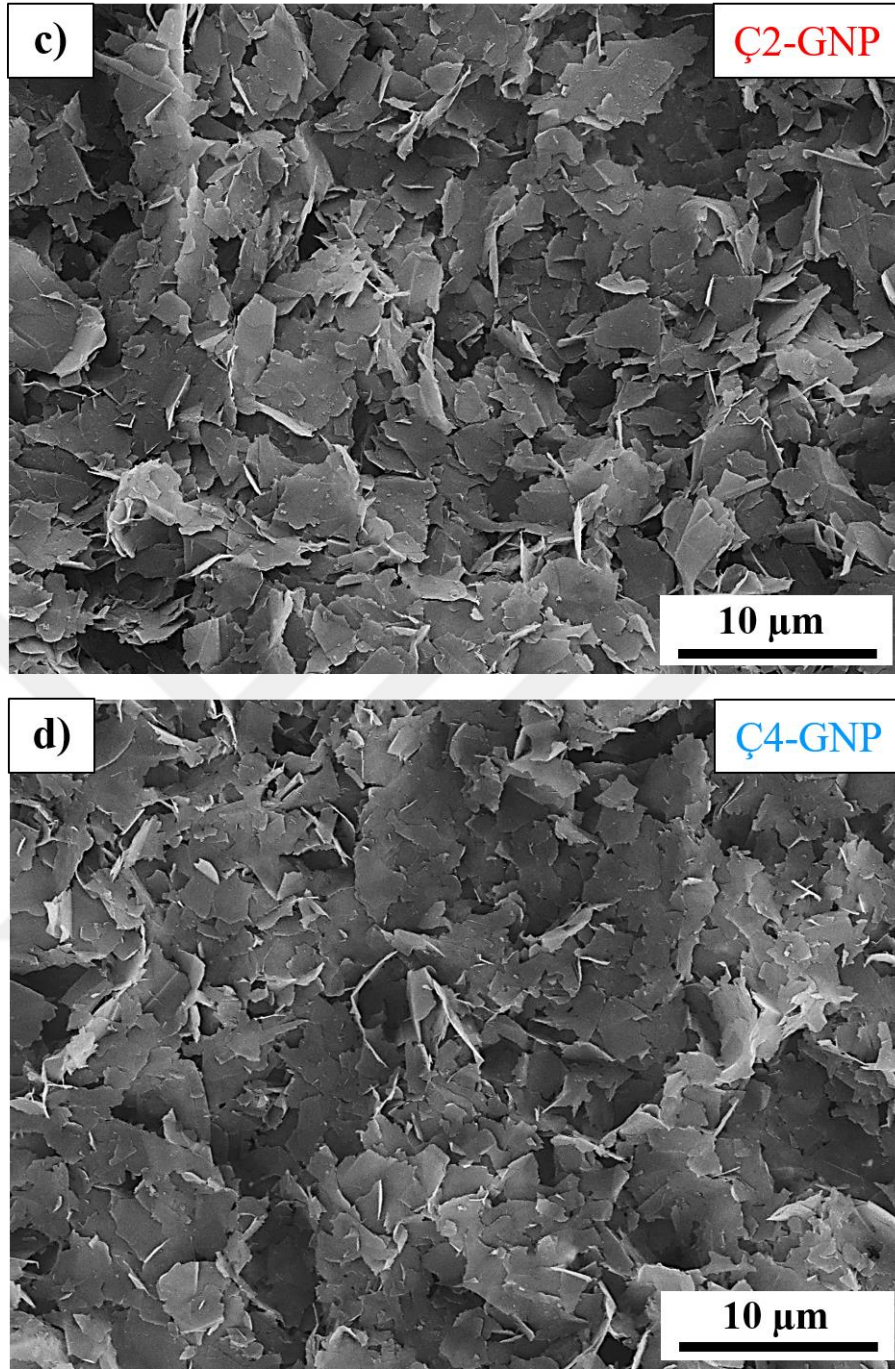
Tablo 6.11. Ç0-GNP, Ç1-GNP, Ç2-GNP, Ç4-GNP ve Ç8-GNP'nin ölçülen ortalama plaka genişlik ve yüzey alanı değerleri

GNP'ler	Ortalama Plaka Genişliği (μm)	Yüzey Alanı (m^2g^{-1})
Ç0-GNP	12.22 (05.40-30.15)	90.15
Ç1-GNP	10.55 (04.02-25.33)	120.30
Ç2-GNP	09.35 (03.40-20.45)	180.95
Ç4-GNP	06.85 (01.42-12.32)	230.25
Ç8-GNP	04.20 (0.60-06.65)	260.67

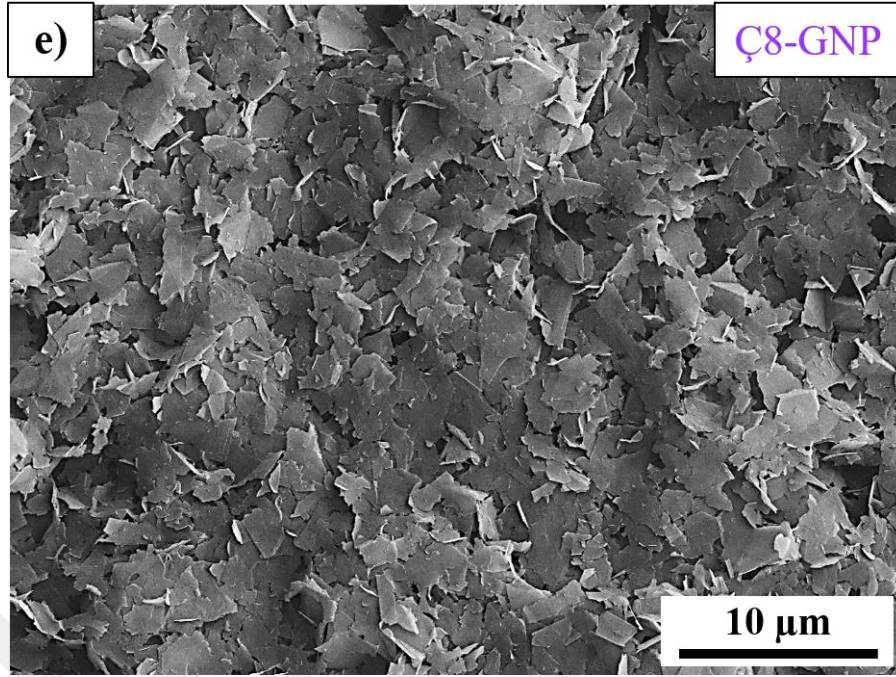
Şekil 6.26 Ç0-GNP, Ç1-GNP, Ç2-GNP, Ç4-GNP ve Ç8-GNP'nin morfolojik SE-SEM görüntülerini içermektedir. Şekil 6.1 c'de verilmiş olan GNP3'ün morfolojik görüntüsü karşılaştırma yapılabilmesi için Şekil 6.26'da tekrar kullanılmıştır. Morfolojik görüntüler ölçülen plaka genişliği ve yüzey alanı bilgilerini destekler nitelikte olmuştur. Ç0-GNP'ye uygulanan mikroakışkanlaştırıcı çevrim sayısı arttıkça beklenen z- yönünde incelmeye ek olarak plaka genişliğinde x- ve y- eksenlerinde küçülme olduğu açık bir şekilde ortaya konmuştur.



Şekil 6.26. (a) 0, (b) 1, (c) 2 ve (d) 4 ve (e) 8 çevrim mikroakışkanlaştırma uygulanmış GNP'lerin morfolojik görüntüleri



Şekil 6.26. (Devam) (a) 0, (b) 1, (c) 2 ve (d) 4 ve (e) 8 çevrim mikroakışkanlaştırma uygulanmış GNP'lerin morfolojik görüntüleri



Şekil 6.26. (Devam) (a) 0, (b) 1, (c) 2 ve (d) 4 ve (e) 8 çevrim mikroakışkanlaştırma uygulanmış GNP'lerin morfolojik görüntüleri

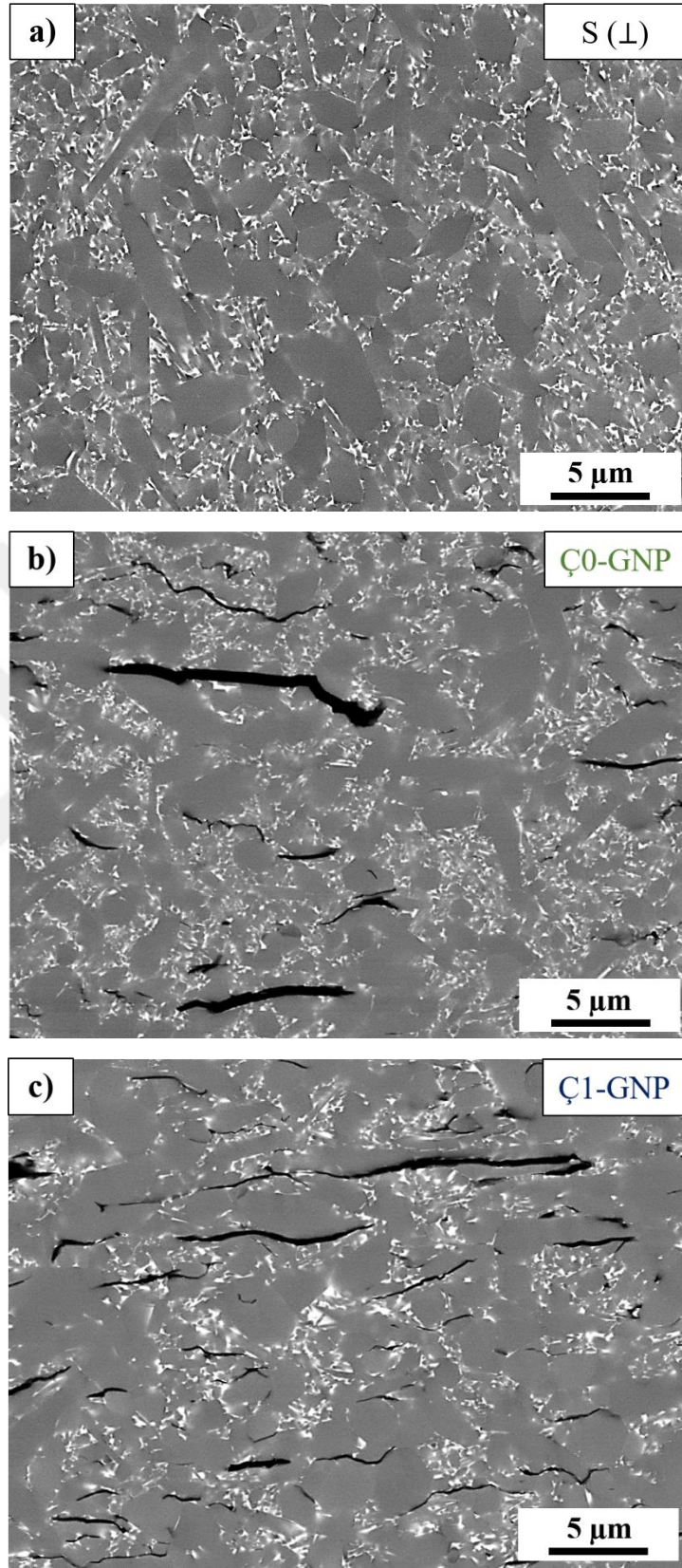
6.2.2. Saf SiAlON ve GNP-SiAlON kompozitlerinin yoğunluk değerleri ve BSE-SEM görüntüleri

Tablo 6.12 saf SiAlON ve ağırlıkça % 1.5 mikroakışkanlaştırma uygulanmış GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinin yığinsal ve göreceli yoğunluk değerlerini göstermektedir. GNP eklenmesi SiAlON'un yoğunluk değerinde düşüşe yol açsa da göreceli yoğunluklarının % 99'un üzerinde olması her bir kompozitin kendi içerisinde yoğun malzemeler olduğunu göstermiştir.

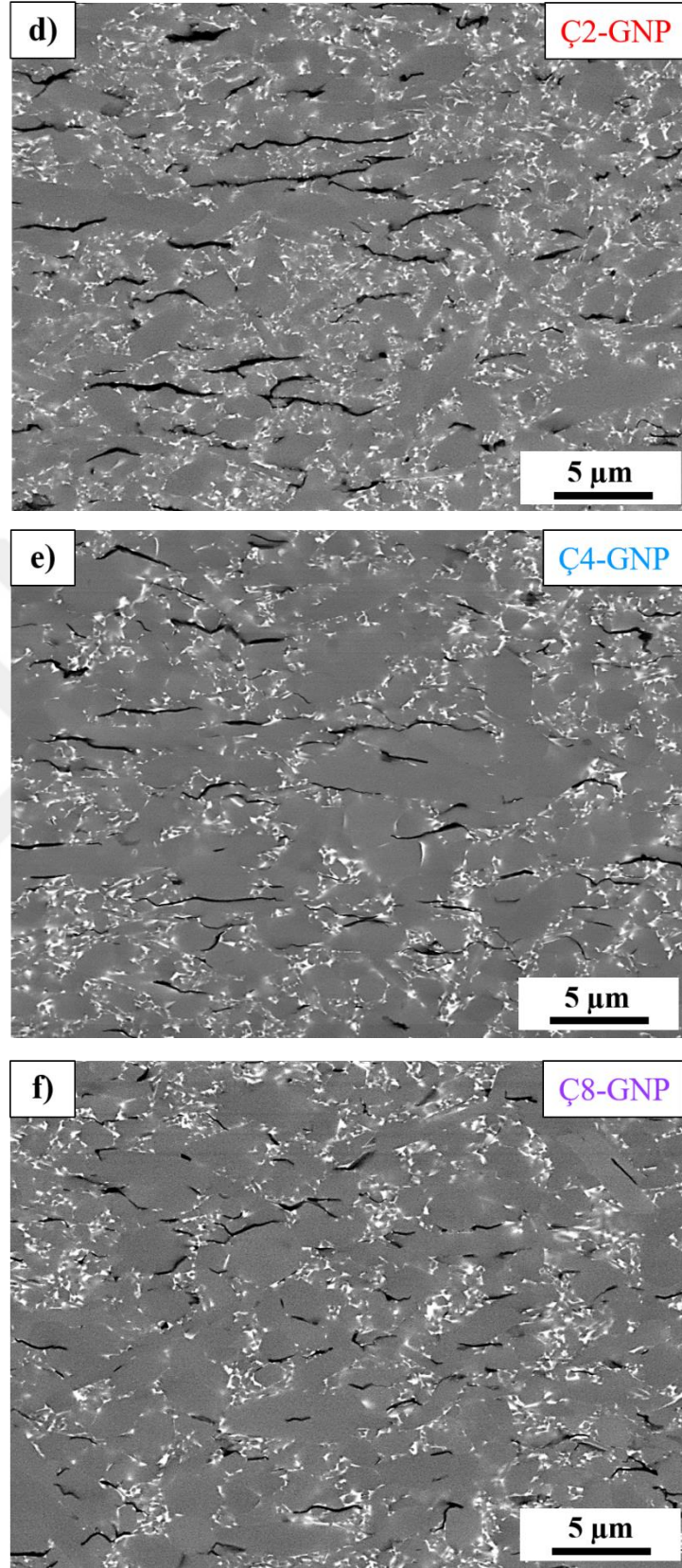
Tablo 6.12. Saf SiAlON ve ağırlıkça % 1.5 mikroakışkanlaştırma uygulanmış GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinin yığinsal ve göreceli yoğunluk değerleri

Malzemeler	Yığinsal Yoğunluk (g cm ⁻³)	Göreceli Yoğunluk (%)
SiAlON	3.240	100.0
Ç0-GNP	3.210	99.50
Ç1-GNP	3.215	99.70
Ç2-GNP	3.218	99.80
Ç4-GNP	3.211	99.56
Ç8-GNP	3.195	99.10

Saf SiAlON ile ağırlıkça % 1.5 Ç0-GNP, Ç1-GNP, Ç2-GNP, Ç4-GNP ve Ç8-GNP içeren kompozitlerin SPS presleme eksenine dik ($\perp$) olan yönde alınmış BSE-SEM görüntüleri Şekil 6.27’de verilmiştir. Saf SiAlON ve kompozitlerin mikroyapılarında herhangi bir poroziteye rastlanılmaması malzemelerin kendi içlerinde yoğun olduğunu kanıtlamıştır. Ç0-GNP’ler (Şek. 6.27 b) α -ve β -SiAlON taneleri arasında hem kalın hem de ince olan bir dağılım sergilemişlerdir. Bununla birlikte, 1 çevrim mikroakışkanlaştırma uygulanmış Ç1-GNP’lerin (Şekil 6.27 c) Ç0-GNP’lere göre nispeten daha ince yapıda oldukları ve kalınlık dağılımları arasındaki farkın Ç0-GNP’lere göre daha az olduğu görülmüştür. 2 çevrim mikroakışkanlaştırma uygulanmış Ç2-GNP’lerin ise Ç0-GNP ve Ç1-GNP’lerden daha ince olduğu ve daha homojen bir plaka genişliği ile kalınlık dağılımına sahip olduğu Şekil 6.27 d’de açık bir şekilde gözlemlenmiştir. Ç2-GNP’lerin aynı zamanda SiAlON matrisinde Ç0-GNP ve Ç1-GNP’lere kıyasla GNP’lerce zengin ve fakir bölgeler oluşturmada daha homojen bir dağılım sergiledikleri de belirlenmiştir. Mikroakışkanlaştırma cihazında çevrim sayısı 4’e çıkarıldığında ise plaka genişliğinin x- ve y- yönlerinde küçülmeye devam ettiği açık bir şekilde görülmüştür (Şekil 6.27 e). Ç4-GNP’nin Ç0-GNP ve Ç1-GNP’den daha ince yapıda GNP’lere sahip olduğu net bir şekilde belliyken Ç2-GNP ile arasında çok az kalınlık farkının olduğu gözlemlense de bu durumdan BSE-SEM görüntüleri ile tam olarak emin olunamamıştır. Ç8-GNP’nin plaka genişliğinin (Şekil 6.27 f) diğer tüm GNP’lerden oldukça küçük olması mikroakışkanlaştırıcıda çevrim sayısının artırılmasının GNP’lerin plaka genişliğinin küçülmesine yol açtığını bir kere daha ortaya koymuştur. Ç8-GNP ile Ç4-GNP arasında kalınlık farkı BSE-SEM görüntüleriyle net bir şekilde belirlenememiştir.



Şekil 6.27. (a) Saf SiAlON ile ağırlıkça % 1.5 (b) Ç0-GNP, (c) Ç1-GNP, (d) Ç2-GNP, (e) Ç4-GNP ve (f) Ç8-GNP içeren kompozitlerin SPS presleme eksenine dik (⊥) olan yönde alınmış BSE-SEM görüntüleri



Şekil 6.27. (Devam) (a) Saf SiAlON ile ağırlıkça % 1.5 (b) Ç0-GNP, (c) Ç1-GNP, (d) Ç2-GNP, (e) Ç4-GNP ve (f) Ç8-GNP içeren kompozitlerin SPS presleme eksenine dik ($\perp$) olan yönde alınmış BSE-SEM görüntüleri

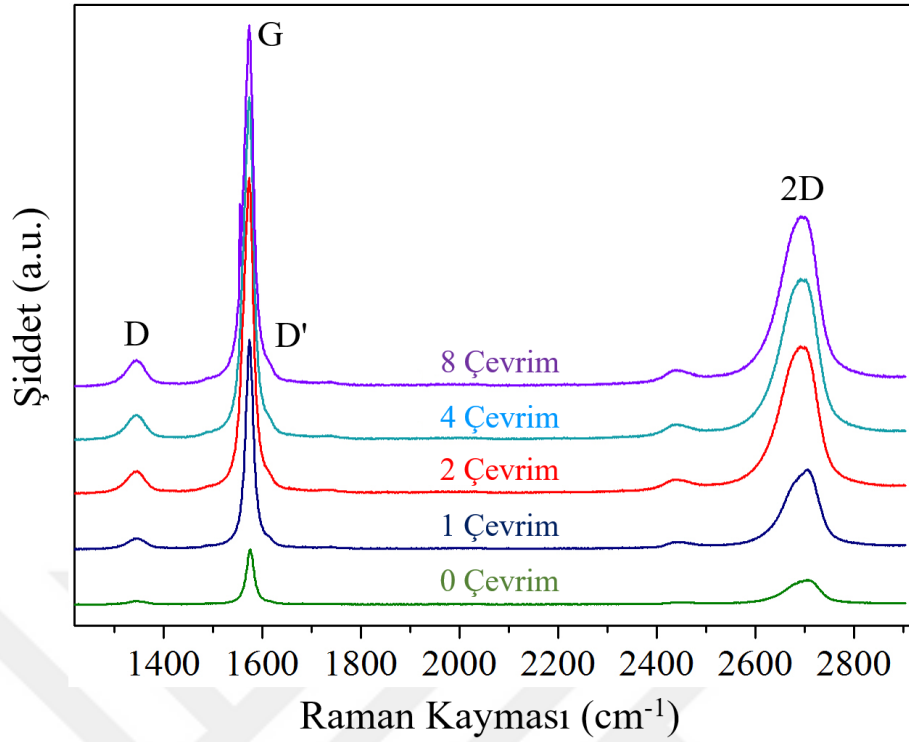
6.2.3. Raman Analizleri

BSE-SEM görüntülerinden yola çıkarak mikroakışkanlaştırma uygulanmış GNP'lerin kalınlıkları hakkında çıkarılan sonuçların desteklenmesi için her bir GNP'ye Raman analizleri yapılmıştır. Her numuneye en az 10 adet analiz yapılarak hesaplanan I_{2D}/I_G ve I_D/I_G değerlerinin ortalamaları kullanılmıştır. Şekil 6.28 elde edilen Raman spektralarını içerirken Tablo 6.13 hesaplanan I_{2D}/I_G ve I_D/I_G değerleri göstermektedir.

Tablo 6.1'de daha önce belirtildiği gibi sadece sonikasyona tabi tutulmuş olan Ç0-GNP'nin (GNP3) ortalama I_{2D}/I_G değeri 0.870 (0.770-0.980) olarak hesaplanmıştır. 1 çevrim mikroakışkanlaştırma uygulanmasıyla ortalama I_{2D}/I_G değerinin 0.920'ye ve ayrıca alt ve üst I_{2D}/I_G değerlerinin de sırasıyla 0.830 ve 0.990'a yükselmesi Ç0-GNP'lerin z-ekseninde bir miktar ayrılarak inceldiklerini göstermiştir. Ç2-GNP'lerin ise ortalama I_{2D}/I_G değerinin 0.960 (0.830-1.020) olması uygulanan çevrim sayısının 2'ye yükseltilmesiyle plakaların birbirinden ayrılmaya devam ettiklerine işaret etmiştir. Ç2-GNP'nin I_{2D}/I_G değerlerinin, bir önceki çalışmada kullanılan dört farklı GNP içerisinde en ince olan GNP4'den (Tablo 6.1) hafifçe daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, önceki çalışmada GNP3 olarak adlandırılan Ç0-GNP'nin 2 çevrim mikroakışkanlaştırma uygulanmasıyla GNP4 ile benzer incelikte ya da daha ince ve ayrılmış GNP'lere dönüştüklerini kanıtlamıştır.

Mikroakışkanlaştırıcı cihazında Ç0-GNP'ye uygulanan çevrim sayısının 4 ve 8'e çıkarılması ile ortalama I_{2D}/I_G değerleri sırasıyla 0.990 ve 0.992'e yükselmiştir. Ç4-GNP ve Ç8-GNP'nin her ikisinde de alt ve üst I_{2D}/I_G değerleri birbirleriyle aynı değerlerdedir. Bu, mikroakışkanlaştırıcıda belirli bir sayıdan sonra çevrim sayısının artırılmasının istiflenmiş haldeki GNP'leri z-yönünde ayrıştırarak inceltmekten çok plaka genişliğini küçültmekte etkili olduğunu göstermiştir.

Ortalama I_D/I_G oranının çevrim sayısı arttıkça artma eğilimi göstermesi ise her bir çevrimin GNP'lerin yapısında ek hata ve/veya düzensizliklere yol açtığına işaret etmiştir.



Şekil 6.28. 0, 1, 2, 4 ve 8 çevrim mikroakışkanlaştırma uygulanmış GNP tozlarından elde edilmiş Raman spektralleri

Tablo 6.13. Ç0-GNP, Ç1-GNP, Ç2-GNP ve Ç4-GNP tozlarından en az on Raman ölçümü uygulanarak elde edilmiş ortalama I_{2D}/I_G ve I_D/I_G oran değerleri. (Parantez içindeki değerler I_{2D}/I_G ve I_D/I_G oran aralıklarını ifade etmektedir)

GNP'ler	Ortalama I_{2D}/I_G	Ortalama I_D/I_G
Ç0-GNP	0.870 (0.770-0.980)	0.840 (0.730-0.950)
Ç1-GNP	0.920 (0.800-0.990)	0.850 (0.800-0.955)
Ç2-GNP	0.960 (0.830-1.020)	0.870 (0.820-0.960)
Ç4-GNP	0.990 (0.890-1.040)	0.920 (0.880-0.980)
Ç8-GNP	0.992 (0.890-1.040)	0.960 (0.890-0.987)

6.2.4. Mekanik Özellikler

Saf SiAlON ve ağırlıkça % 1.5 Ç0-GNP, Ç1-GNP, Ç2-GNP, Ç4-GNP ve Ç8-GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinin paralel ve dikey yönlerde ölçülmüş sertlik ve kırılma tokluğu değerleri Tablo 6.14 ve Şekil 6.29'da yer almaktadır. Saf SiAlON'un

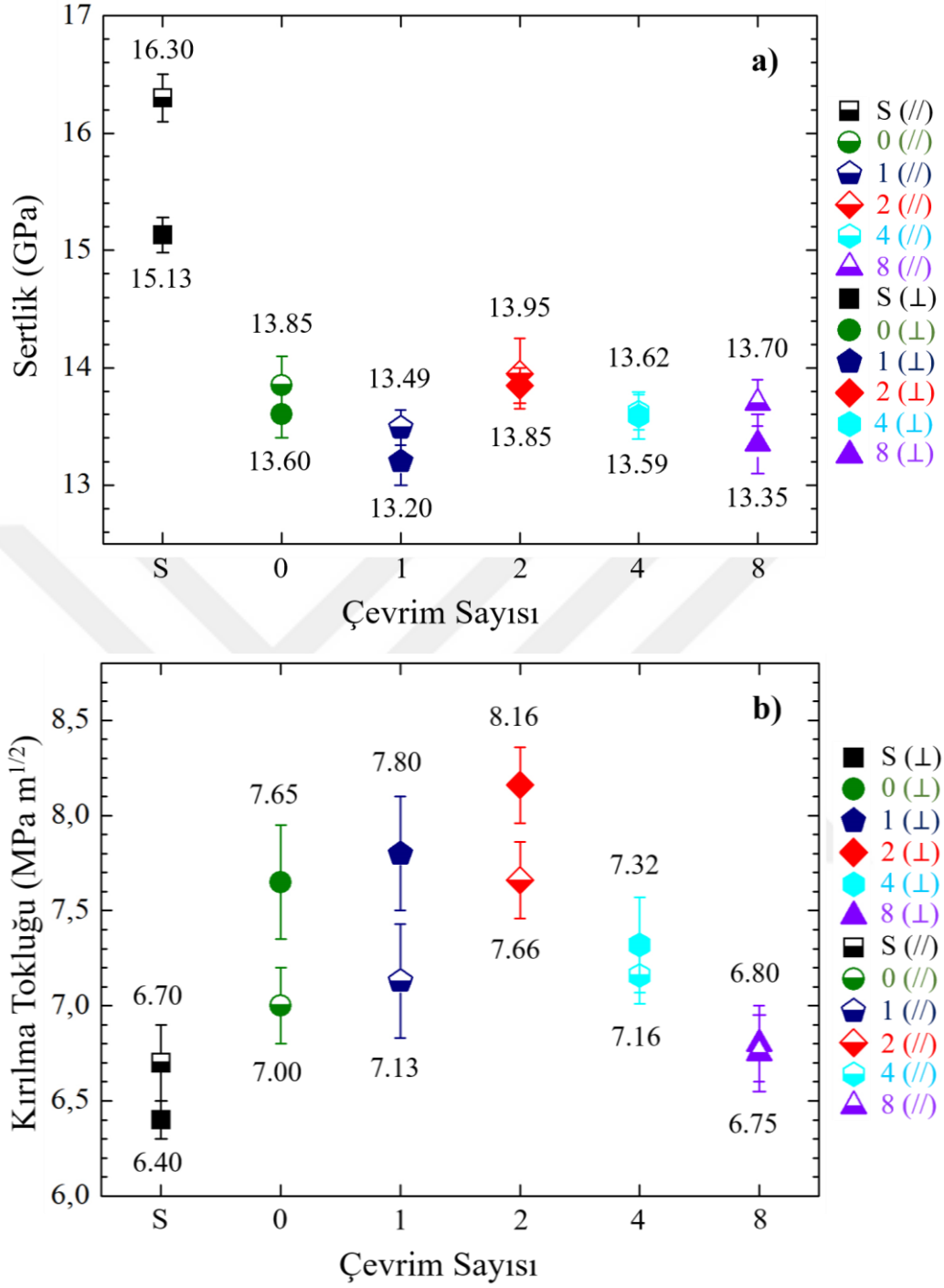
sertliği sadece sonikasyon uygulanmış ve mikroakışkanlaştırma uygulanmış GNP'ler eklenmesiyle paralel yönde $\sim$ % 17 dikey yönde ise $\sim$ % 10 kadar düşmüştür.

Saf SiAlON'un SPS presleme eksenine paralel olan yöndeki kırılma tokluğu değerinin ($6.70 \text{ MPa m}^{1/2}$) dik olan yöndeki tokluk değerinden ($6.40 \pm 0.10 \text{ MPa m}^{1/2}$) yaklaşık % 7 kadar yüksek olduğu belirlenmiştir. Bir önceki çalışmada üretilen saf SiAlON'un paralel yön tokluk değerinin de dikey yöndeki değerden yaklaşık % 7 kadar yüksek olması her iki çalışmanın da birbiriyle tutarlı olarak yürütüldüğünü göstermiştir. Ayrıca, bir önceki çalışmada GNP3 olarak adlandırılmış GNP'den ağırlıkça % 1.5 içeren kompozitin paralel ($7.05 \pm 0.20 \text{ MPa m}^{1/2}$) ve dikey ($7.83 \pm 0.20 \text{ MPa m}^{1/2}$) yönlerdeki tokluk değerlerinin (Tablo 6.5) bu çalışmada ağırlıkça % 1.5 Ç0-GNP olarak adlandırılan GNP'yi içeren kompozitin değerleriyle çok yakın olduğu görülmüştür.

Saf SiAlON'un paralel yöndeki kırılma tokluk değeri Ç0-GNP, Ç1-GNP, Ç2-GNP, Ç4-GNP ve Ç8-GNP eklenmesiyle sırasıyla $\sim$ % 5, 6, 14, 7 ve 0.7 kadar artmıştır. Saf SiAlON'un dikey yöndeki kırılma tokluk değerinin ise Ç0-GNP, Ç1-GNP, Ç2-GNP, Ç4-GNP ve Ç8-GNP eklenmesiyle sırasıyla $\sim$ % 20, 22, 28, 14 ve 6 kadar yükseldiği gözlemlenmiştir. Eklenilen beş farklı GNP içerisinde hem paralel hem de dikey yönde en yüksek kırılma tokluğu değerlerine Ç2-GNP eklenmiş kompozitlerde ulaşılmıştır. Mikroakışkanlaştırıcıda uygulanan çevrim sayısı 2'ye doğru yükseldikçe kırılma tokluk değerlerinin hem paralel hem de dikey yönde artış gösterdiği görülmüştür. Çevrim sayısı

Tablo 6.14. Saf SiAlON ve ağırlıkça % 1.5 Ç0-GNP, Ç1-GNP, Ç2-GNP, Ç4-GNP ve Ç8-GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinin paralel (//) ve dikey (⊥) yönlerde ölçülmüş sertlik ve kırılma tokluğu değerleri

Malzemeler	Sertlik Değerleri (GPa)		Kırılma Tokluğu Değerleri ($\text{MPa m}^{1/2}$)	
	Paralel Yön (//)	Dikey Yön (⊥)	Paralel Yön (//)	Dikey Yön (⊥)
SiAlON	16.30 ± 0.20	15.13 ± 0.15	6.70 ± 0.20	6.40 ± 0.10
Ç0-GNP/S	13.85 ± 0.25	13.60 ± 0.20	7.00 ± 0.20	7.65 ± 0.30
Ç1-GNP/S	13.49 ± 0.15	13.20 ± 0.20	7.13 ± 0.30	7.80 ± 0.30
Ç2-GNP/S	13.95 ± 0.30	13.85 ± 0.15	7.66 ± 0.20	8.16 ± 0.20
Ç4-GNP/S	13.62 ± 0.15	13.59 ± 0.20	7.16 ± 0.15	7.32 ± 0.25
Ç8-GNP/S	13.70 ± 0.20	13.35 ± 0.25	6.75 ± 0.20	6.80 ± 0.20



Şekil 6.29. Saf SiAlON ve ağırlıkça % 1.5 Ç0-GNP, Ç1-GNP, Ç2-GNP, Ç4-GNP ve Ç8-GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinin paralel (//) ve dikey (⊥) yönlerde ölçülmüş (a) sertlik ve (b) kırılma tokluğu değerlerinin mikroakışkanlaştırıcı cihazında uygulanan çevrim sayısına bağlı olarak değişimleri

2'nin üstüne çıkarıldığında ise kırılma tokluk değerleri düşüş eğilimi göstermiştir (Şekil 6.29 b). Bu durum GNP'lerin plaka genişliğinin ve ayrıca matris içerisinde

homojen/homojen olmayan dağılımlarının kompozitlerin kırılma tokluk değerleri üzerindeki etkilerinin önemine işaret etmektedir.

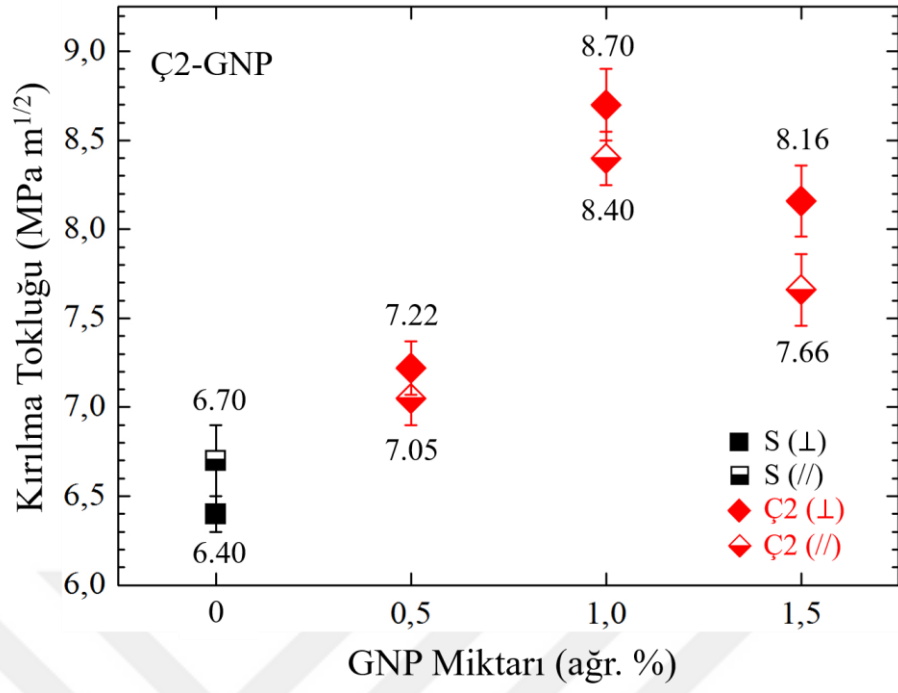
Ortalama plaka genişliği Ç2-GNP ($\sim 9.35 \mu\text{m}$) ile yakın değerde olan ve bir önceki çalışmada kullanılan GNP2'den ($\sim 8.82 \mu\text{m}$) ağırlıkça % 1.5 kadar eklenmesiyle saf SiAlON'un kırılma tokluğu paralel ve dikey yönlerde sırasıyla $\sim$ % 5 ve 15 kadar artarken bu çalışmada ağırlıkça % 1.5 Ç2-GNP eklenmesiyle saf SiAlON'un kırılma tokluğu paralel ve dikey yönlerde $\sim$ % 14 ve 28 kadar artmıştır. Genellikle çok plakalı ve azınlıkla sonikasyonla elde edilmiş az plakalı GNP yapılarının karışımından oluşan GNP2'nin kalın yapıya sahip olanları matris mikroyapısında izole GNP bölgeleri ve GNP bulunmayan bölgeler oluştururken (Şekil 6.5 c, d ve Şekil 6.7 c, d) Ç2-GNP daha ince GNP'lerden oluştuğundan SiAlON içerisinde homojen bir dağılım sergilemiştir. Ç2-GNP'lerin homojen dağılımı benzer plaka genişliklerine sahip olsalar da GNP2'ye göre SiAlON'a daha fazla kırılma tokluğu performansı katmıştır.

Kullanılan GNP'lerin iyi ayrışarak ince yapıda olması matris mikroyapısı içerisinde homojen dağılımını kolaylaştırır. Ancak, mikroyapı görüntülerinden de görüleceği üzere Ç2-GNP, Ç4-GNP ve Ç8-GNP ince yapılarından dolayı SiAlON mikroyapısında benzer homojenlikte dağılmış olsa da Ç2-GNP'yi içeren SiAlON'un kırılma tokluk değerleri diğerlerinden belirgin bir şekilde yüksek çıkmıştır. Bu sonuçlar homojen dağılıma ek olarak büyük plaka genişliğinin kompozitin kırılma tokluğuna olan pozitif etkisini göstermiştir. Büyük plaka genişliğine sahip GNP'ler çatlağın ilerlemesini yavaşlatma ve yükün matristen GNP'lere geçmesi konusunda küçük GNP'lere göre daha başarılı olmaktadır.

Bir önceki çalışmada en yüksek kırılma tokluk değerlerine 4 farklı GNP içerisinde en ince ve yüksek plaka genişliğine sahip olan GNP4 ile ulaşılmıştı. Ağırlıkça % 1.5 GNP4 içeren SiAlON matris kompozitin paralel ve dikey yön kırılma tokluklarının saf SiAlON'un tokluk değerlerinden sırasıyla $\sim$ % 4 ve 25 kadar yüksek olduğu belirlenmişti (Şekil 6.12 d). Bu çalışmada ise ağırlıkça % 1.5 Ç2-GNP eklenmiş SiAlON'un paralel ve dikey yönlerdeki kırılma toklukları saf SiAlON'dan sırasıyla $\sim$ % 14 ve 28 kadar yüksek çıkmıştır. Her iki çalışma için yapılan Raman analizleri ve mikroyapı görüntüleri 2 çevrim mikroakışkanlaştırma uygulanmış GNP3/Ç0-GNP'lerin GNP4'e yakın inceliğe ulaştığını hatta GNP4'den daha ince GNP'leri de içerdiğini göstermiştir (Tablo 6.1 ve 6.13). 2 çevrim mikroakışkanlaştırma uygulanmasıyla ortalama plaka genişliği $12.22 \mu\text{m}$ olan GNP3/Ç0-GNP'nin plaka genişliği ortalama $\sim$

9.35 μm değerine düşse de bu değer kırılma tokluğunu negatif yönde etkilememiştir. Ç2-GNP hem paralel hem de dikey yönlerde SiAlON'a ortalama plaka genişliği ~ 12.62 μm olan GNP4'den daha yüksek kırılma tokluğu performansı katmıştır.

Bir önceki çalışmada olduğu gibi bu çalışmada da en yüksek kırılma tokluğunun elde edildiği GNP türü belirlendikten sonra bu değer elde edildiği GNP miktarından daha az oranlarda daha yüksek kırılma toklukları elde edilip edilemeyeceği araştırılmıştır. Bu sayede kompozitin sertliği düşürülmeden maksimum kırılma tokluk değerlerini elde edebilmek hedeflenmiştir. Bu doğrultuda SiAlON'a en yüksek kırılma tokluk performansı sağlayan Ç2-GNP'den ağırlıkça % 1.5'e ek olarak ağırlıkça % 0.5 ve 1 oranlarında SiAlON'a eklenmiştir. Üretilen Ç2-GNP/SiAlON kompozitlerinin sertlik ve kırılma tokluk değerleri ölçülmüştür. Ağırlıkça % 0.5 Ç2-GNP içeren SiAlON matris kompozitin sertlik değerleri paralel ve dikey yönlerde sırasıyla 14.82 ± 0.2 ve 14.45 ± 0.2 GPa olarak ölçülmüşken; ağırlıkça % 1 Ç2-GNP içeren SiAlON'un sertlik değerleri paralel ve dikey yönlerde sırasıyla 14.65 ± 0.15 ve 14.20 ± 0.2 GPa olarak belirlenmiştir. Şekil 6.30 saf SiAlON ile ağırlıkça % 0.5, 1 ve 1.5 Ç2-GNP içeren SiAlON kompozitlerinin paralel ve dikey yönlerde belirlenmiş kırılma tokluk değerlerini göstermektedir. SiAlON'un paralel yöndeki kırılma tokluğu ağırlıkça % 0.5 ve 1 Ç2-GNP katkısıyla 6.70 ± 0.20 $\text{MPa m}^{1/2}$ 'dan sırasıyla $\sim$ % 5 ve 25 kadar artarak 7.05 ± 0.15 ve 8.40 ± 0.15 $\text{MPa m}^{1/2}$ değerlerine yükselmiştir. Dikey yöndeki kırılma tokluğu ise ağırlıkça % 0.5 ve 1 Ç2-GNP katkısıyla 6.40 ± 0.10 $\text{MPa m}^{1/2}$ 'dan sırasıyla % 13 ve 36 kadar yükselerek 7.22 ± 0.15 ve 8.70 ± 0.20 $\text{MPa m}^{1/2}$ değerlerine ulaşmıştır. Ç2-GNP/SiAlON kompozitleri kendi içlerinde en yüksek kırılma tokluk değerine ağırlıkça % 1 Ç2-GNP eklendiğinde sahip olmuştur. Bir önceki çalışmada en yüksek kırılma tokluğu performansına sahip olan GNP4'den SiAlON'a ağırlıkça % 1 eklendiğinde en yüksek tokluk değerine ulaşarak paralel ve dikey yönlerde sırasıyla $\sim$ % 21 ve 33 tokluk artışı elde edilmiştir. Bununla birlikte, Ç2-GNP katkısı SiAlON'un tokluk değerinde hem paralel hem de dikey yönlerde GNP4'e göre daha fazla artış sağlamıştır.



Şekil 6.30. Saf SiAlON ve ağırlıkça % 0.5, 1, 1.5 Ç2-GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinin paralel (//) ve dikey (⊥) yönlerde elde edilmiş kırılma tokluk değerlerinin GNP miktarına bağlı olarak dağılımı

7. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada mekanik, ısı ve elektriksel özelliklerini iyileştirmek üzere SiAlON matrisine ikincil faz olarak eklenen GNP'lerin plaka genişliği, plaka kalınlığı ve genişlik/kalınlık oranı gibi farklı özelliklerinin GNP-SiAlON kompozitlerinin mikroyapı ve özelliklerine olan etkileri araştırılmıştır. Bu sayede, SiAlON'un mekanik, tribolojik, ısı ve elektriksel özelliklerini iyileştirerek performansını maksimum seviyede artırmak üzere gerekli olan GNP özellikleri belirlenmiştir. Bu amaçla, birbirinden farklı plaka genişliği, plaka kalınlığı (plaka sayısı) ve genişlik/kalınlık oranına sahip olan ve ticari olarak temin edilmiş dört farklı GNP (Kullanılan GNP'ler GNP1, GNP2, GNP3 ve GNP4 olarak adlandırılmıştır.) eksfoliasyonları prob sonikasyon tekniği ile gerçekleştirildikten sonra ağırlıkça % 1.5, 2, 3 ve 4 oranlarında SiAlON matris tozlarıyla karıştırılmıştır. Hazırlanan kompozisyonlar SPS fırınında sinterlenmiştir. SPS fırınında uygulanan tek eksenli basıncın GNP'lerin SiAlON matris mikroyapısı içerisinde yönelmelerine yol açmasından dolayı tüm inceleme ve ölçümler SPS presleme eksenine paralel (//) ve dik ($\perp$) olan yönlerde gerçekleştirilmiştir. Dört farklı GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinin mikroyapı analizleri, sertlik, kırılma tokluğu gibi mekanik özellikleri, tribolojik özellikleri (sürtünme katsayısı) ile ısı ve elektriksel iletkenlikleri her iki yönde de ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir:

- Yapılan tane boyut ölçümleri ve GNP'lerin morfolojik SE-SEM görüntüleri birlikte değerlendirildiğinde plaka genişliklerinin $GNP4 \geq GNP3 > GNP2 > GNP1$ sırasıyla azaldığı belirlenmiştir.
- Dört farklı GNP'ye sonikasyon uygulandıktan sonraki toz formlarına ve sinterlenmiş yüzeylerine uygulanan Raman analizleri, sinterlenmiş kompozitlerin kırık yüzeylerinden alınan SE-SEM görüntüleri ve mekanik olarak parlatılmış yüzeylerinden alınan BSE-SEM görüntüleri sonucu ise çalışma boyunca kullanılan GNP'lerin plaka kalınlıklarının $GNP2 \geq GNP1 > GNP3 > GNP4$ sırasıyla azaldığı belirlenmiştir.
- Çalışma boyunca kalın GNP'leri GNP1 ve GNP2 temsil etse de Raman analizleri sonucu elde edilen I_{2D}/I_G oranları GNP2'nin GNP1'den kalın yapıya sahip olduğunu ama aynı zamanda sonikasyon ile başarılı bir şekilde ayrıştırılmış ince GNP'lerden de oluştuğunu göstermiştir.

- Raman analizleri ve mikroyapı görüntüleri GNP3'ün GNP4'den daha kalın GNP yapılarını içerdiğini ancak her iki GNP'ninde birbirine benzer kalınlıkta GNP'leri de içerdiklerini göstermiştir. Bununla birlikte, GNP4 GNP3'e göre daha az plakalı GNP'lerden de oluşmuştur.
- Tedarikçilerin belirttiği kalınlık bilgileri kullanılarak hesaplanan genişlik/kalınlık oran değerleri GNP4>GNP3>GNP1>GNP2 olarak sıralansa da sonikasyon uygulandıktan sonra GNP2'lerin başarılı bir şekilde z-ekseninde eksfoliasyonlarının gerçekleşerek ince hale gelen bölümü GNP2'nin genişlik/kalınlık oran değerini GNP1'in önüne geçirmiştir.
- GNP1'ler SiAlON matrisi içerisinde genellikle kalın/istiflenmiş plakalar halinde dağılmıştır. Bununla birlikte GNP2'nin kalın olan yapıdaki bölümü SiAlON matrisinde GNP'ce izole bölgeler oluştururken z-ekseninde iyi ayrılmış olan bölümü daha homojen bir dağılım sergileyerek kalın GNP2'lerin homojen dağılıma olan negatif etkisini bir miktar gidermiştir.
- GNP3, SiAlON matrisinde GNP1 ve GNP2'den daha homojen bir dağılım sergilerken GNP4 ise GNP3 ile benzer homojen dağılım karakteristiği sergilemiştir. Dikey yönde alınan BSE-SEM görüntüleri GNP4'ün GNP3'den daha ince yapıları da barındırdığını kanıtlamıştır.
- SPS'de uygulanan tek eksenli basınç nedeniyle GNP'lerin çoğunluğunun bazal düzlemlerinin SPS presleme eksenine dik olacak şekilde SiAlON mikroyapısında yönlendikleri XRD ve SEM ile belirlenmiştir.
- SPS presleme eksenini aynı zamanda SiAlON tanelerinin bir bölümünün de yönlendirilmesine yol açmıştır. SPS presleme eksenine paralel yönde (//) β -SiAlON tanelerinin uzun yüzeyleri gözlemlenirken SPS presleme eksenine dik olan yönde çoğunlukla bazal düzlemleri gözlemlenmiştir.
- β -SiAlON'un XRD pik şiddetleri kullanılarak hesaplanan LF değerleri paralel yönde 0'a yakın bir değer çıkarken dikey yönde daha yüksek çıkmıştır. Bu durum, β -SiAlON tanelerinin uzun yüzeylerinin SPS presleme eksenine dik olan düzlemde gelişigüzel yönlendirilken paralel olan düzlemde bazal düzlemlerinin daha kontrollü yönlendiğini göstermiştir. Ancak, yine de LF değerleri mükemmel yönlenmeyi işaret eden 1 değerinden çok uzak olduğu için zayıf yönlendirme olduğu belirlenmiştir.

- GNP piki paralel yönde alınan XRD paternlerinde gayet net bir şekilde belirginken dikey yönde elde edilen paternlerde belli belirsiz oluşmuştur. Bu da GNP'lerin bazal düzlemlerinin mikroyapılarda yönlenmelerine işaret etmiştir.
- Paralel yönde alınan XRD pik şiddetleri kullanılarak hesaplanmış olan LF değerleri GNP2, GNP3 ve GNP4'de birbirine yakın ve yüksek değerlere sahipken GNP1'in LF değerleri daha düşük bulunmuştur. Bu durum, GNP'lerin küçük plaka genişliğine sahip olduğunda, matris mikroyapısında belirli bir yönde yönlenmelerinin zorlaştığını göstermiştir.
- Mikroyapılarda herhangi bir porozitenin varlığına rastlanılmaması ve GNP-SiAlON kompozitlerinde göreceli yoğunluk değerlerinin % 98.5'in üzerinde olması kendi içlerinde yüksek yoğunlukta kompozitler üretildiğini göstermiştir.
- GNP katkısının ve ayrıca eklenme miktarının artmasının SiAlON'un sertliğinde beklenildiği üzere düşüşe yol açtığı belirlenmiştir.
- GNP1 katkılı SiAlON matris kompozitlerde en yüksek kırılma tokluğu değerine paralel yönde ağırlıkça % 2, dikey yönde ise % 4 eklendiğinde ulaşılmıştır. Kompozitin her iki yönde de farklı GNP miktarlarında maksimum değerler sergilemesi ve ağırlıkça % 4 GNP eklendiğinde sertlikteki düşüş miktarı gözönünde bulundurulduğunda GNP1'in SiAlON'a kattığı kırılma tokluk performansı idealden uzak bulunmuştur.
- GNP2-SiAlON kompozitlerinde hem paralel hem de dikey yönde en yüksek kırılma tokluk değerlerine ağırlıkça % 3 GNP2 eklendiğinde ulaşılmıştır.
- GNP3 ve GNP4 eklenmiş SiAlON kompozitlerinde paralel ve dikey yönlerde maksimum tokluk değerleri eklenen en az GNP miktarı olan ağırlıkça % 1.5'de elde edilmiştir. Ancak, SiAlON'a daha az miktarda GNP3 ve GNP4 eklendiğinde daha yüksek kırılma tokluk değerleri elde edilebileceği ihtimali göz önünde bulundurularak ağırlıkça % 0.5 ile 1 GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON matris kompozitleri üretilmiştir. Hem GNP3 hem de GNP4 içeren kompozitlerde en yüksek kırılma tokluk değerlerine ağırlıkça % 1 GNP eklenmiş numunelerde ulaşılmıştır.
- Ağırlıkça % 1 GNP4 içeren SiAlON'un hem paralel hem de dikey yönlerdeki kırılma tokluk değerleri aynı miktarda GNP3 içeren SiAlON'unkinden daha yüksek ölçülmüştür. Ancak, değerlerin birbirine yakın olması nedeniyle GNP3 ve GNP4'ün SiAlON'a kattığı kırılma tokluk performans karakteristiklerinin birbirine benzer olduğu düşünülmektedir.

- Saf SiAlON'un paralel yöndeki kırılma tokluk değeri dikey yöndeki tokluk değerinden yüksek bulunmuştur.
- GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON kompozitlerinin dikey yöndeki kırılma tokluk değerleri paralel yönde elde edilen değerlerden hafifçe yüksek ölçülmüştür. Ancak GNP1-SiAlON kompozitlerinde bu durumun tam tersi olarak genellikle paralel yönde elde edilen tokluk değerleri dikey yönekilerden yüksek olmuştur.
- Saf SiAlON'un sürtünme katsayısı dikey yönde paralel yönden daha düşük çıkmıştır.
- Ağırlıkça % 1.5 GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinin ise sürtünme katsayıları paralel yönde dikey yöne göre daha düşük belirlenerek paralel yönde daha iyi tribolojik davranış sergiledikleri görülmüştür.
- Dört farklı GNP içeren SiAlON matris kompozitlerinin ortalama sürtünme katsayı değerleri $GNP4 < GNP3 < GNP2 < GNP1$ şeklinde sıralanmaktadır. Dört farklı GNP arasında SiAlON'a en iyi tribolojik performans katan GNP4 olmuştur.
- Anizotropik mikroyapının bir sonucu olarak Saf SiAlON'un 25-700 °C aralığındaki tüm sıcaklıklarda dikey yönde ölçülen ısı iletkenlik değerleri paralel yöndeki değerlerden yüksek bulunmuştur.
- GNP2, GNP3 ve GNP4 içeren SiAlON kompozitlerin dikey yöndeki ısı iletkenlikleri paralel yöndeki değerlerden yüksek bulunmuştur. Ancak GNP1 yöne bağlı olarak istikrarlı bir ısı iletkenlik performansı sergilememiştir.
- Dikey yönde GNP2, GNP3 ve GNP4 katkısı ve eklenen GNP miktarının artırılması SiAlON'un ısı iletkenliğini artırıcı etki yapmıştır. Paralel yönde ise GNP2 ve GNP3 katkısı ve miktarının artması SiAlON'un ısı iletkenliğini düşürmüştür. GNP4 ince yapısı sayesinde paralel yönde de SiAlON'un ısı iletkenlik performansını yükseltmiştir.
- Dört farklı GNP'den ağırlıkça % 1.5 eklenmesiyle yalıtkan olan SiAlON'un DC elektriksel iletkenlik değeri birbirine yakın miktarlarda gözle görülür biçimde artış göstermiştir. Ancak bu noktadan sonra eklenen GNP miktarı artırıldıkça elektriksel iletkenlik değerlerindeki artış performansları GNP'lerin özelliklerinin farklı olmasından kaynaklı olarak farklı olmuştur.
- Tüm GNP içeriklerinde hem paralel hem de dikey yönlerde GNP-SiAlON kompozitlerinin elektriksel iletkenlik değerleri GNP tiplerine göre $GNP4 > GNP3 > GNP2 > GNP1$ olarak sıralanmaktadır.

- Dört farklı GNP'yi içeren SiAlON matris kompozitlerinin perkolasyon eşik değerleri ise $GNP4 < GNP3 < GNP2 < GNP1$ olarak sıralanmaktadır.
- Dikey yönde elde edilen elektriksel iletkenlik değerleri paralel yönde elde edilen iletkenlik değerlerinden yüksek bulunurken dikey yönde hesaplanmış perkolasyon eşik değerleri paralel yön değerlerinden düşük bulunmuştur.

Dört farklı GNP'yi de içeren SiAlON matris kompozitlerinin mikroyapı, mekanik özellikler, ısı ve elektriksel iletkenlik davranışları birlikte değerlendirildiğinde en yüksek performansı GNP4'ün en düşük performansı ise GNP1'in gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, GNP'lerin sahip olduğu büyük plaka genişliğinin, olabildiğince ince yapıya sahip olmasının ve bunlara bağlı olarak da yüksek genişlik/kalınlık oran değerlerinin eklendiği matrise en yüksek mekanik ve tribolojik özellik ile ısı iletkenlik ve elektriksel iletkenlik performanslarını sağladığını göstermiştir. GNP'lerin olabildiğince az plakalı yapıda olmasının aynı zamanda matris malzeme içerisinde homojen dağılımlarını sağlayacağından GNP-seramik matrislerin özellikleri açısından oldukça önemli bir parametre olduğu görülmüştür.

GNP4 ile neredeyse aynı plaka genişliğine sahip olan GNP3'ün (~12 μm) eklendiği SiAlON kompozitlerdeki mekanik, ısı ve elektriksel özellik değerleri GNP4 içeren SiAlON'lardan düşük olmakla birlikte aralarındaki farklar çok yüksek değerlerde olmamıştır. Ayrıca, SiAlON'un özelliklerini iyileştirme karakteristiklerinin benzer olduğu da gözlemlenmiştir. GNP3'ün GNP4'e göre sahip olduğu negatif özellik GNP4'den daha kalın GNP'leri de içermesidir. Buna karşılık, GNP4, GNP3'e göre daha maliyetli bir şekilde temin edilmiştir. Sonuçlar fiyat-performans karşılaştırması olarak değerlendirildiğinde sonikasyon ile ayrıştırılmış GNP3'ün GNP4'e yakın bir performans sergilediği görülmüştür.

Bu bilgiler doğrultusunda ve çalışma boyunca elde edilen veriler ışığında GNP'lerin ince olmaları sonucu matris mikroyapısında homojen dağılımlarının kompozitlerin özellikleri üzerinde belirleyici bir öneme sahip olduğu görülmüştür. Bu durum da seramik matris tozlarıyla karıştırılmadan önce GNP'lere uygulanan eksfoliasyon tekniklerinin önemine işaret etmiştir. Çalışmanın devamında GNP4'den tek belirgin farkı kalınlık olan GNP3'e GNP'lerin eksfoliasyonunda yeni bir yaklaşım olan mikroakışkanlaştırma uygulandığında sağlanabilecek plaka ayrıştırmasıyla daha uygun maliyete GNP4 kadar ya da GNP4'ünkünden daha yüksek performans elde edilip edilemeyeceği araştırılmıştır. Bu amaç için GNP3'e 1, 2, 4 ve 8 çevrim

mikroakışkanlaştırma uygulanarak kullanılması gereken en doğru çevrim sayısı belirlenmesi hedeflenmiştir. Sadece sonikasyon uygulanmış ve 1, 2, 4 ile 8 çevrim mikroakışkanlaştırma uygulanmış GNP'ler sırasıyla Ç0-GNP ve Ç1-GNP, Ç2-GNP, Ç4-GNP ile Ç8-GNP olarak adlandırılmışlardır. Mikroakışkanlaştırma uygulanmış GNP'ler ağırlıkça % 1.5 oranında SiAlON tozlarıyla karıştırılarak SPS fırınında sinterlenmişlerdir. Üretilen kompozitlerin mikroyapı analizleriyle sertlik ve tokluk gibi mekanik özellikleri ölçülmüştür. Elde edilen bulgular aşağıdaki gibi sıralanmaktadır:

- Mikroakışkanlaştırma tekniğinin GNP'lerde z-ekseninde beklenen incelmeyi yanı sıra belirli bir çevrim sayısından sonra GNP'lerin plaka genişliklerinin da x- ve y-eksenlerinde küçülmesine de yol açtığı görülmüştür. Ç0-GNP'nin ortalama plaka genişliği $\sim 12 \mu\text{m}$ civarındayken 8 çevrim mikroakışkanlaştırma uygulanmış Ç8-GNP'nin ortalama plaka genişliği $\sim 4 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. Ayrıca her bir GNP'den alınan morfolojik SE-SEM görüntüleri de bu sonucu desteklemiştir.
- Her bir GNP tozuna yapılan Raman analizleri sonucu elde edilen I_{2D}/I_G oranları mikroakışkanlaştırma tekniğinin GNP'lerin z-ekseninde incelmelerine yol açtığını göstermiştir. Ancak, 4 çevrim sayısına kadar çevrim sayısı arttıkça GNP'lerdeki inceleme belirginken 4 çevrimden 8 çevrime çıkıldığında GNP'lerin kalınlıklarının neredeyse aynı kaldığı görülmüştür. Bu durum, mikroakışkanlaştırma cihazında uygulanan çevrim sayısının belirli bir değerden sonra GNP'leri z-ekseninde incelemekten ziyade x-y ekseninde plaka genişliklerinin küçülmesine yol açtığını kanıtlamıştır.
- 5 farklı şekilde hazırlanmış GNP'ler arasında hem paralel hem de dikey yönde en yüksek kırılma tokluğu değerlerine 2 çevrim mikroakışkanlaştırma uygulanmış Ç2-GNP içeren kompozitte ulaşılmıştır. Bu durum hem büyük plaka genişliğinin hem de GNP inceliğine bağlı olarak matris mikroyapısında homojen dağılımın birlikte oluşmasının pozitif etkisine işaret etmiştir.
- Ağırlıkça % 1.5 Ç2-GNP eklenmesiyle saf SiAlON'un kırılma tokluğu paralel ve dikey yönlerde ~ 14 ve 28 kadar artmıştır. Ağırlıkça % 1.5 GNP4 eklenmesiyle saf SiAlON'un kırılma tokluğu paralel ve dikey yönlerde sırasıyla ~ 5 ve 15 kadar artmıştır. Her iki sonuç da kıyaslandığında Ç2-GNP'nin SiAlON'a kattığı kırılma tokluk performansının GNP4'den daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. GNP4'ün ortalama plaka genişliği $\sim 12 \mu\text{m}$ iken Ç2-GNP'nin ortalama plaka genişliği $\sim 9 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. Sonuçlar Ç2-GNP'nin plaka genişliğinin GNP4'den nispeten

küçük olsa da aradaki boyut farkının SiAlON'un mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi açısından büyük bir fark oluşturmadığını göstermiştir. Bununla birlikte, Raman analizleri Ç2-GNP'nin GNP4'den daha ince GNP'ler içerdiğini göstermiştir. Ç2-GNP'ler GNP4'lere göre SiAlON matrisinde daha homojen bir şekilde dağılarak daha iyi bir mekanik performans sergilemesini sağlamışlardır.

- SiAlON'un kesici uç ve aşındırma gibi uygulamalarında sertlik değerlerinin ideal değerlerde olması gerekliliği GNP katkısıyla kırılma tokluğundaki artışa sertlik değerini mümkün olduğunca bozmadan ulaşılmasının hedeflenmesine yol açmıştır. Bu nedenle ağırlıkça % 0.5 ve 1 Ç2-GNP içeren SiAlON matris kompozitleri de üretilmiştir. Ç2-GNP/SiAlON kompozitleri kendi içlerinde en yüksek kırılma tokluk değerine ağırlıkça % 1 Ç2-GNP içeriğinde sahip olmuşlardır.
- Ağırlıkça % 1 GNP4 içeren SiAlON kompozitinin kırılma tokluk değerleri saf SiAlON'dan paralel ve dikey yönlerde sırasıyla % 21 ve % 33 kadar yüksek bulunmuşken ağırlıkça % 1 Ç2-GNP içeren SiAlON kompozitinin kırılma tokluk değerleri saf SiAlON'dan paralel ve dikey yönlerde sırasıyla % 25 ve 36 kadar yüksek hesaplanmıştır.

GNP4'den daha uygun maliyete sahip olan GNP3'ün sadece iki çevrim mikroakışkanlaştırma uygulanmış formu GNP4 ile aynı miktarda olacak şekilde SiAlON'a eklendiğinde GNP4'den daha yüksek kırılma tokluk değerlerine ulaşıldığı belirlenmiştir.

KAYNAKÇA

- [1] <https://www.syalons.com/resources/articles-and-guides/applications>
- [2] Geim, A.K., Novoselov, K.S. (2007). The rise of graphene. *Nat. Mater.*, 6, 183-191.
- [3] Morozov, S.V., Novoselov, K.S., Katsnelson, M.I., Schedin, F., Elias, D.C., Jaszczak, J.A., Geim, A.K. (2008). Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer. *Phys. Rev. Let.*, 100, 01660.
- [4] Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W. and Hone, J. (2008). Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, 321, 385-389.
- [5] Balandin, A.A. (2011). Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nat. Publ. Gr.*, 10 (8), 569-581.
- [6] Jack, K.H. (1976). Review Sialons and related nitrogen ceramics. *J. Mater. Sci.*, 11 (6), 1135-1158.
- [7] Jack, K.H. (1986). Non-oxide Technical and Engineering Ceramics. *Els. Appl. Sci.*, Hampshire, S. (Ed.).
- [8] Jack, K.H. (1983). Progress in Nitrogen Ceramics. NATO ASI Series E65, F.L. Riley (Ed.).
- [9] Cao, G.Z. (1991). Preparation and characterization of alpha-SiAlON ceramics. Eindhoven University of Technology, DOI: 10.6100/IR350592.
- [10] Hoffmann M.J. (2016). Si₃N₄-Ceramics, Structure and Properties of., Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, *Elsevier*, DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.02324-9.
- [11] Singh, P., Harbola, M.K., Johnson, D.D. (2017). Better band gaps for wide-gap semiconductors from a locally corrected exchange-correlation potential that nearly eliminates self-interaction errors. *J. Phys. Condens. Matter.*, 1-6.
- [12] Payne, M.C., Teter, M.P., Allan, D.C., Arias, T.A., Joannopoulos, J.D. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy molecular dynamics and conjugate gradients calculations :molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64 (4), 1045-1097.
- [13] Teter, D.M. and Hemley, R.J. (1996). Low-Compressibility Carbon Nitrides. *Science*, 271 (5245), 53-55.

- [14] Raju, C.B., Verma, S., Sahu, M.N., Jain, P.K., Choudary, S., (2001). Silicon/nitride/SiAlON ceramics -A review. *Ind. J. of Eng. and Mat. Sci.*, 8 (1), 36-45.
- [15] Jack, K.H., Wilson, W.I. (1972). Ceramics based on the Si-Al-O-N and Related Systems. *Nat. Phys. Sci.*, 238 (80), 28-29.
- [16] Pengli, D., Xidong, W., Mei, Z., Min, G.U.O., Wenchao, L.I. (2009). Thermodynamic study and syntheses of β -SiAlON ceramics. *Sci. in Chi. Ser. E: Tech. Sci.*, 52, 3122-3127.
- [17] Oyama, Y. and Kamigaito, O. (1971). Solid Solubility of Some Oxides in Si_3N_4 . *Japan Soc. Appl. Phys.*, 10, (11), DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.10.1637>.
- [18] <https://www.syalons.com/resources/articles-and-guides/sialons/>.
- [19] Kuwabara, M., Benn, M. and Riley, F.L. (1980). The reaction hot-pressing of compositions in the system Al-Si-N-O corresponding to β -sialon. *J. Mater. Sci.*, 15 (6), 1407-1416.
- [20] T. Ekstrom, Kall, P.O., Nygren, M. and Olsson, P.O. (1988). Mixed α - and β -(Si-Al-O-N) materials with Yttria and neodymia additions. *Mat. Sci. and Eng.: A*, 105-106, 161-168.
- [21] Acikbas, N.C., Yurdakul, H., Mandal, H., Kara, F., Turan, S., Kara, A. and Bitterlich, B. (2012). Effect of sintering conditions and heat treatment on the properties, microstructure and machining performance of α - β -SiAlON ceramics. *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 32 (7), 1321-1327.
- [22] Zhu, X., Sakka, Y. (2008). Textured silicon nitride: Processing and anisotropic properties. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 9 (3):033001, DOI: 10.1088/1468-6996/9/3/033001.
- [23] Liew, L., Zhang, W., Bright, V.M., An, L., Dunn, M.L. and Raj, R. (2001). Fabrication of SiCN ceramic MEMS using injectable polymer-precursor technique. *Sens. and Act. A: Phys.* 89 (1-2), 64-70.
- [24] Lok, Y.K. and Lee, T.C. (1997). Materials Processing Technology Processing of Advanced Ceramics Using the Wire-Cut EDM Process. *J. of Mater. Proc. Tech.*, 63, 839-843.
- [25] Petrofes, N.F., Gadalla, A.M. (1988). Electric Discharge Machining of Advanced Ceramics. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 67 (6), 1048-1052.

- [26] König, W., Dauw, D.F., Levy, G. and Panten, U. (1988). EDM–Future Steps Towards the Machining of Ceramics,” *CIRP Ann.- Manuf. Technol.*, 37 (2), 623-631.
- [27] Pop, E., Varshney, V. and Roy, A.K. (2012). Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. *MRS Bull*, 37 (1273), 1-22.
- [28] Mas-Balleste, R., C. Gomez-Navarro, C., Gomez-Herrero, J., Zamora, F. (2011). 2D materials: to graphene and beyond. *Nanoscale*, 3 (20), 20-30.
- [29] Schabel, M.C. and Martins, J.L. (1992). Energetics of interplanar binding in graphite. *Phys. Rev*, 46 (11), 7185-7188.
- [30] Bullett, D.V. (1975). Chemical pseudopotential approach to covalent bonding. II. Bond lengths and bond energies in diamond, silicon and graphite. *J. Phys. C. Solid State Phys.*, 8 (17), 2695.
- [31] Yu, S. (2014). Study of Electrical Conductivity of Epoxy/Graphene Platelet Nanocomposites. University of Ottawa, Canada.
- [32] Bonaccorso, F., Lombardo, A., Hasan, T., Sun, Z., Colombo, L. and Ferrari A.C. (2012). Production and processing of graphene and 2d crystals Graphene is at the center of an ever growing research effort due to its unique to these crystals, accelerating their journey towards applications. *Mater. Today*, 15 (12), 564-589.
- [33] Zhang, Y.I., Zhang, L., Zhou, C. (2013). Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications. *Am. Chem. Soc.*, 11, 2329-2339.
- [34] Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., Dresselhaus, M.S. and Kong, J. (2009). Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett.*, 9 (1), 30-35.
- [35] Bedeloğlu, A. and Taş, M. (2016). Grafen ve Grafen Üretim Yöntemleri. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilim. Derg.*, 16, 544–554.
- [36] Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia Y., Wu, Y., Nguyen, S.T., Ruoff, R.S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45, 1558–1565.
- [37] Schniepp, H.C., Li, J.L., McAllister, M.J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D.H., Prud'homme, R.K., CarDudley, R., Saville, A., Aksay, I.A.

- (2006). Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *J. Phys. Chem.*, 110 (17), 8535-8539.
- [38] Chabot, V., Kim, B., Sloper, B., Tzoganakis, C. and Yu, A. (2013). High yield production and purification of assisted physical sonication. *Sci. Rep.*, vol. 3-1378, 1-7.
- [39] Viculis, L.M., Mack, J.J., Mayer, O.M., Thomas, H., Kaner, R.B. (2005). Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets. *J. Mater. Chem*, 15, 974-978.
- [40] Carr, K.E. (1970). Intercalation and oxidation effects on graphite of a mixture of sulphuric and nitric acids. *Carbon*, 8 (2), 155-158.
- [41] Potts, J.R., Dreyer, D.R., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S. (2011). Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, 52 (1), 5–25.
- [42] Yu, A., Ramesh, P., Itkis, M.E., Bekyarova, E., Haddon, R.C. (2007). Graphite Nanoplatelet-Epoxy Composite Thermal Interface Materials. *J. of Phys. Chem. C*, 111, 7565-7569.
- [43] Fukushima, H. and Drzal, L.T. Graphite Nanoplatelets as Reinforcements for Polymers : Structural and Electrical Properties.
- [44] Jang, B.Z. and Zhamu, A. (2008). Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites : a review,” *J Mater Sci*, 43, 5092-5101.
- [45] Singh, V., Joung, D., Zhai, L. and Das, S. (2011). Progress in Materials Science Graphene based materials : Past , present and future. *Prog. Mater. Sci.*, 56 (8), 1178-1271.
- [46] Tan, Y., Zhang, H., Peng, S. (2016). Electrically conductive graphene nanoplatelet/boron carbide composites with high hardness and toughness. *Scr. Mater.*, 114, 98-102.
- [47] Porwal, H., Tatarko, P., Grasso, P., Grasso, S., Khaliq, J., Dlouhy, I., Reece, M.J. (2013). Graphene reinforced alumina nano-composites. *Carbon*, 4, 359-369.
- [48] Yun, C., Feng, Y., Qiu, T., Yang, J., Li, X., Yu, L. (2015). Mechanical , electrical and thermal properties of graphene nanosheet/aluminum nitride composites. *Ceram. Int.*, 41 (7), 8643–8649.

- [49] Rutkowski, P., Stobierski, L. and Górny, G. (2014). Thermal stability and conductivity of hot-pressed Si_3N_4 -graphene composites. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 116 (1), 321–328.
- [50] Yang, G., Yu, X., Wu, Q., Zhang, H. and Li, W. (2018). Preparation and Thermal Conductivity of Alumina/Reduced Graphene Oxide Composite Dispersed Aqueous Nanofluids. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 381, 1-5.
- [51] Fan, Y., Wang, L., Li, J., Li, J., Sun, S., Chen, F., Chen, L., Jiang, W. (2010). Preparation and electrical properties of graphene nanosheet/ Al_2O_3 composites. *Carbon*, 48, 1743-1749.
- [52] Baskut, S., Cinar A., Turan, S. (2017). Directional properties and microstructures of spark plasma sintered aluminum nitride containing graphene platelets. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 37 (12), 3759-3772.
- [53] Yang, Y., Li, B., Zhang, C., Wang, S., Liu, K. and Yang, B. (2015). Fabrication and properties of graphene reinforced silicon nitride composite materials. *Mater. Sci. Eng. A*, 644, 90-95.
- [54] Sairam, K., Sonber, J.K., Murthy, T.S.R.Ch., Subramanian, C., Fotedar, R.K., Nanekar, P., Hubli, R.C. (2014). Influence of spark plasma sintering parameters on densification and mechanical properties of boron carbide. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 42, 185-192.
- [55] Sergueeva A.V. and Mukherjee, A.K. (2009). SPS as an Advanced Sintering Technique. *Front. Nanosci.*
- [56] German, R.M. (2006). A-Z of Powder Metallurgy. *Elsevier Sci. and Tech.*, p. 103.
- [57] Sonber, J.K., Murthy, T.S.R.C., Subramanian, C. and Hubli, R.C., Suri, A.K. (2013). Processing Methods for Ultra-High Temperature Ceramics. *IGI Global*, p. 191.
- [58] Ramirez, C., Pilar, M., Belmonte, M., Osendi, M.I., Poza, P., Vega-Diaz, S.M., Terrones, M. (2014). Extraordinary toughening enhancement and flexural strength in Si_3N_4 composites using graphene sheets. *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2), 161-169.
- [59] Belmonte, M., Nistal, A., Boutbien, P., Román-manso, B., Osendi, M.I. and Miranzo P. (2016). Toughened and strengthened silicon carbide ceramics by adding graphene-based fillers. *Scr. Mater.*, 113, 127-130.

- [60] Tapasztó, O., Tapasztó, L., Lemmel, H., Puchy, V., and Dusza, J. (2016). High orientation degree of graphene nanoplatelets in silicon nitride composites prepared by spark plasma sintering. *Ceram. Int.*, 42 (1), 1002-1006.
- [61] Jankowski, K., Rutkowski, P., Kata, D., Rączka, M. and Ziábka, M. (2016). Microstructural analysis of aluminum nitride-GPLs composites,” *Ceram. Int.*, 42 (7), 9025–9031.
- [62] Rutkowski, P., Klimczyk, P., Jaworska, L. and Stobierski, L. (2015). Thermal properties of pressure sintered alumina-graphene composites. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 122, 105–114.
- [63] Rutkowski, P., Stobierski, L., Zientara, D., Jaworska, L. (2015). The influence of the graphene additive on mechanical properties and wear of hot-pressed Si_3N_4 matrix composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 35 (1), 87-94.
- [64] Poyato, R. Osuna, J., Morales-Rodríguez, A. and Gallardo-López, A. (2018). Electrical conduction mechanisms in graphene nanoplatelet/yttria tetragonal zirconia composites. *Ceram. Int.*, 44 (12), 14610–14616.
- [65] Yang, Y., Li, B., Zhang, C., Wang, S., Liu, K. and Yang, B. (2015). Fabrication and properties of graphene reinforced silicon nitride composite materials. *Mater. Sci. Eng. A*, 644, 90-95.
- [66] Rutkowski, P., Stobierski, L., Górny, G., Ziábka, M. and Urbanik, M. (2014). Fracture toughness of hot-pressed Si_3N_4 -graphene composites. *Ceram. Mater.*, 66 (4), 463-469.
- [67] Xia, H., Zhang, X., Shi, Z., Zhao, C. and Li, Y. (2015). Mechanical and thermal properties of reduced graphene oxide reinforced aluminum nitride ceramic composites. *Mater. Sci. Eng. A*, 639, 29-36.
- [68] Tapasztó, O., Balko, J., Puchy, V., Kun, P., Dobrik, G. and Fogarassy, Z. (2017). Highly wear-resistant and low- friction Si_3N_4 composites by addition of graphene nanoplatelets approaching the 2D limit. *Scientific Reports*. 7 (1):10087, doi: 10.1038/s41598-017-10290-5.
- [69] Çelik, Y., Çelik, A., Flahaut, E., and Suvaci, E. (2016). Anisotropic mechanical and functional properties of graphene-based alumina matrix nanocomposites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 36 (8), 2075-2086.
- [70] Fan, Y., Jiang, W., Kawasaki, A. (2012). Highly Conductive Few-Layer Graphene/ Al_2O_3 Nanocomposites with Tunable Charge Carrier Type. *Adv.*

Funct. Mater., 22, 3882-3889.

- [71] Wang, F., Drzal, L.T., Qin, Y. and Huang, Z. (2016). Size effect of graphene nanoplatelets on the morphology and mechanical behavior of glass fiber/epoxy composites. *J. Mater. Sci.*, 51 (7), 3337-3348.
- [72] Tapasztó, O., Puchy, V., Horváth, Z.E., Fogarassy, Z. and Bódis, E. (2019). The effect of graphene nanoplatelet thickness on the fracture toughness of Si₃N₄ composites. *Ceram. Int.*, 45 (6), 6858-6862.
- [73] Kim, H.S., Bae, H.S., Yu, J., Kim, S.Y. (2016). Thermal conductivity of polymer composites with the geometrical characteristics of graphene nanoplatelets. *Scientific. Reports*, 6:26825, 1-9.
- [74] Fang, X.Y., Yu, X.X., Zheng, H.M., Jin, H.B., Wang, L. and Cao, M.S. (2015). Temperature- and thickness-dependent electrical conductivity of few-layer graphene and graphene nanosheets. *Phys. Lett. A*, 379 (37), 2245-2251.
- [75] Tkalya, E.E., Ghislandi, M., De With, G. and Koning, C.E. (2012). The use of surfactants for dispersing carbon nanotubes and graphene to make conductive nanocomposites. *Curr. Opin. Colloid Int. Sci.*, vol. 17 (4), 225–232.
- [76] Ma, P., Siddiqui, N.A., Marom, G. and Kim, J. (2010). Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites : A review. *Comp.Part A: App. Sci. and Manufac.*, 41, (10), 1345-1367.
- [77] Markandan, K., Chin, J.K. and Tan, M.T.T. (2017). Recent progress in graphene based ceramic composites : a review. *J. Mater. Res.*, 32 (1), 84-106.
- [78] <https://www.hielscher.com/tr/probe-type-sonication-vs-ultrasonic-bath-an-efficiency-comparison.htm>
- [79] <https://sciencing.com/sonication-work-5171302.html>
- [80] Noroozi, M., Zakaria, A., Radiman, S. and Wahab, Z.A. (2016). Environmental Synthesis of Few Layers Graphene Sheets Using Ultrasonic Exfoliation with Enhanced Electrical and Thermal Properties. *PLOS One*, 11 (4), 1-17.
- [81] Michálková, M., Kasiarova, M., Tatarko, P., Dusza, J. and Sajgalík, P. (2014). Effect of homogenization treatment on the fracture behaviour of silicon nitride/graphene nanoplatelets composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 34, 3291-3299.
- [82] Karagiannidis, P.G., Hodge, S.A., Lombardi, L., Tomarchio, F., Decorde, N., Milana, S., Goykhman, I., Su, Y., Mesite, S.V., Johnstone, D.N., Leary, R.K., Midgley, P.A., Pugno, N.M., Torrisi F., Ferrari, A.C. (2016). Microfluidization

- of Graphite and Formulation of Graphene-Based Conductive Inks,” *ACS NANO*, 2742-2755.
- [83] Yurdakul, H., Göncü, Y., Durukan, O., Akay, A., Seyhan, A.T., Ay, N., Turan, S. (2012). “Nanoscopic characterization of two-dimensional (2D) boron nitride nanosheets (BNNs) produced by microfluidization,” *Ceram. Int.*, 38, 2187-2193.
- [84] Cinar, A., Baskut, S., Seyhan, A.T., Turan, S. (2018). Tailoring the properties of spark plasma sintered SiAlON containing graphene nanoplatelets by using different exfoliation and size reduction techniques: Anisotropic mechanical and thermal properties. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 38, 1299-1310.
- [85] Baskut, S., Cinar, A., Seyhan, A.T. and Turan, S. (2018). Tailoring the properties of spark plasma sintered SiAlON containing graphene nanoplatelets by using different exfoliation and size reduction techniques: Anisotropic electrical properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* 38, 3787-3792.
- [86] Çınar, A. (2017). SiAlON Seramiklerinin Mikroyapı ve Özelliklerine Grafen İlavesinin Etkisi. *Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- [87] Hsieh, A.G., Korkut, S., Punckt, C., and Aksay, I.A. (2013). Dispersion Stability of Functionalized Graphene in Aqueous Sodium Dodecyl Sulfate Solutions. *Langmuir*, 29, 14831–14838.
- [88] Liddell, K., (1979). X-Ray Analysis of Nitrogen Ceramic Phases. *University of Newcastle*.
- [89] Lotgering, F.K. (1959). Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structure. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9 (2), 113-123.
- [90] Rocha-Rangel E. (2011). Fracture Toughness Determinations by Means of Indentation Fracture, *InTech*, 21-38.
- [91] Du, L., Yang, S., Zhang, P. and Du, H. (2018). Pinning effect of different shape second-phase particles on grain growth in polycrystalline: numerical and analytical investigations. *Compos. Interfaces*, 25 (4), 357-368.
- [92] Wall, M. (2011). The Raman spectroscopy of graphene and the determination of layer thickness. *Thermo Fish. Sci.*, Appl. Note: 52252.
- [93] Tiyek, İ., Dönmez, U., Yıldırım, B., Alma M.K., Ersoy, M.S., Karataş Ş., Yazıcı, M., Kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen oksit sentezi ve karakterizasyonu. *SAÜ Fen Bil. Der.*, 20 (2), 349-357.

- [94] Bin Wu, J., Lin, M.L., Cong, X., Liu, H.N. and Tan, P.H. (2018). Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chem. Soc. Rev.*, 47 (5), 1822-1873.
- [95] Yuan, W., Li, C., Li, D., Yang, J. and Zeng, X. (2011). Preparation of single-and few-layer graphene sheets using Co deposition on SiC substrate. *J. Nanomater.*, 2011, Article ID 319624, 1-7.
- [96] Childres, I., Jauregui, L.A., Park, W., Cao, H. and Chen, Y.P. (2013). Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials. Chapter 19, 1-20.
- [97] Furushima, R., Tanaka, S., Kato, Z. and Uematsu, K. (2010). Orientation distribution-Logtering factor relationship in a polycrystalline material-as an example of bismuth titanate prepared by a magnetic field. *J. Ceram. Soc. Japan*, 118 (1382), (921–926).
- [98] Ramirez, C., Garzón, L., Miranzo, P., Osendi, M.I., Ocal, C. (2011). Electrical conductivity maps in graphene nanoplatelet/silicon nitride composites using conducting scanning force microscopy. *Carbon*, 49 (12), 3873-3880.
- [99] Turan, S., Knowles, K.M., (1995). High resolution transmission electron microscopy of the planar defect structure of hexagonal boron nitride,” *Phys. Status Solidi*, DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.2211500120>.
- [100] Santos, C., Strecker, K., Baldacim, S.A., da Silva, O.M.M. and da Silva, C.R.M. (2004). Influence of additive content on the anisotropy in hot-pressed Si₃N₄ ceramics using grain orientation measurements. *Ceram. Int.*, 30 (5), 653-659.
- [101] Belmonte, M., Miranzo, P. and Osendi, M.I. (2007). Mechanical properties and contact damage behavior in aligned silicon nitride materials. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 (4), 1157-116.
- [102] Sun, E.Y., Becher, P.F., Plucknett, K.P., Hsueh, C.-H., Alexander, K.B., Waters, S.B., Hirao, K. and Brito, M.E. (1998). Microstructural Design of Silicon Nitride with Improved Fracture Toughness: II, Effects of Yttria and Alumina Additives. *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (11), 2831-2840.
- [103] Jun Y.-S, Sy, S., Ahn, W., Zarrin, H., Rasen, L., Tjandra, R., Amoli, B.M., Zhao, B., Chiu, G., Yu, A., (2015). Highly conductive interconnected graphene foam based polymer composite. *Carbon*, 95, 653-658.
- [104] Miller, P.D., Bowman, K.J. (1996). Hertzian Fracture of Textured Si₃N₄. *Acta Mater.*, 44 (8), 3025-3034.

- [105] Nakamura, M., (2001). Tribological Properties of Unidirectionally Aligned Silicon Nitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (11), 2579-2584.
- [106] Belmonte, M. and Ramirez C., González Julián, J., Schneider, J., Miranzo, P., Osendi, M.I. (2013). The beneficial effect of graphene nanofillers on the tribological performance of ceramics. *Carbon*, 61, 431-435.
- [107] Kumari, L., Zhang, T., Du, G.H., Li, W.Z., Wang, Q.W., Datye, A., Wu, K.H. (2008). Thermal properties of CNT-Alumina nanocomposites. 68, 2178–2183.
- [108] Hirao, K., Watari, K., Brito, M.E., Toriyama, M. and Kanzaki, S. (1996). High Thermal Conductivity in Silicon Nitride with Anisotropic Microstructure. *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (9), 2485-88.
- [109] Su, Y., Li, J.J., Weng, G.J., (2018). Theory of thermal conductivity of graphene-polymer nanocomposites with interfacial Kapitza resistance and graphene-graphene contact resistance. 137, 222-233.
- [110] Ahmad, K., Wei, P., Wan, C. (2014). Thermal conductivities of alumina-based multiwall carbon nanotube ceramic composites. *J. Mat. Sci.* 49 (17), 6048-6055.
- [111] Miranzo, P., García, E., Ramírez, C., González-julián, J., Belmonte, M., Osendi, M.I. (2012). Anisotropic thermal conductivity of silicon nitride ceramics containing carbon nanostructures. *J. Eur. Ceram. Soc.* 32, 1847-1854.
- [112] Rutkowski, P., Stobierski, L., Gorny, G. (2014). Thermal stability and conductivity of hot-pressed Si₃N₄-graphene composites. *J. Therm. Anal. Calorim.* 116 (1), 321-328.
- [113] Kirkpatrick, S. (1973). Percolation and conduction. *Rev. Mod. Phys.*, 45, 574-588.
- [114] Stauffer, D., Aharony, A. (1994). Introduction to the Percolation Theory. *Taylor & Francis*, Second edition.
- [115] Rahaman, M., Aldalbahi, A., Govindasami, P., Khanam, N.P., Bhandari, S., Feng, P.X. and Altalhi, T. (2017). A new insight in determining the percolation threshold of electrical conductivity for extrinsically conducting polymer composites through different sigmoidal models. *Polymers*, 9 (527), 1–17.
- [116] Jun, Y.S., Um, J.G., Jiang, G., Yu, A. (2018). A study on the effects of graphene nano-platelets (GnPs) sheet sizes from a few to hundred microns on the thermal, mechanical and electrical properties of polypropylene (PP)/GnPs composites. *eXPRESS Polym. Lett.*, 12 (10), 885-897.

- [117] Chung, D.D.L. (2002). Review: Graphite. *J. Mater. Sci.*, 37 (8), 1475-1489.
- [118] Bao, W.S., Meguid, S.A, Zhu, Z.S. and Weng G.J. (2012). Tunneling resistance and its effect on the electrical conductivity of carbon nanotube nanocomposites. *J. Appl. Phys.*, 111 (9), DOI:10.1063/1.4716010.
- [119] Jang, S.H., Yin, H. (2015). Effective electrical conductivity of carbon nanotube-polymer composites: A simplified model and its validation. *Mater. Res. Express*, 2 (4), 1-11.
- [120] Yu, Y., Song, G. and Sun, L. (2010). Determinant role of tunneling resistance in electrical conductivity of polymer composites reinforced by well dispersed carbon nanotubes. *J. Appl. Phys.*, 108 (08431), DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3499628>.
- [121] Bai, J.B. and Allaoui, A. (2003). Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites-Experimental investigation,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 34 (8), 689-694.
- [122] Behnam, A., Guo, J. and Ural, A. (2007). Effects of nanotube alignment and measurement direction on percolation resistivity in single-walled carbon nanotube films. *J. Appl. Phys.*, 102 (04431), DOI: 10.1063/1.2769953.
- [123] Galindo B., Gil Alcolea, S., Gomez, J., Navas, A., Ortega Murguialday, A., Pérez Fernandez, M., Puelles R.C. (2014). Effect of the number of layers of graphene on the electrical properties of TPU polymers. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 64 (012008), 1-6.
- [124] Hicks, J., Behnam, A. and Ural, A. (2009). A computational study of tunneling-percolation electrical transport in graphene-based nanocomposites. *Appl. Phys. Lett.*, 95 (213103) 1-3.
- [125] Bi, S., Su, X., Hou, G., Liu, C., Song, W.L. and Cao, M.S. (2013). Electrical conductivity and microwave absorption of shortened multi-walled carbon nanotube/alumina ceramic composites. *Ceram. Int.*, 39 (5), 5979-5983.
- [126] Nirmalraj, P.N., Lutz, T., Kumar, S., Duesberg, G.S. and Boland, J.J. (2011). Nanoscale mapping of electrical resistivity and connectivity in graphene strips and networks. *Nano Lett.*, 11, 16–22.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sinem BAŞKUT
Yabancı Dil : İngilizce
Doğum Yeri ve Yılı : Eskişehir / 03.05.1984
E-Posta : skayhan@eskisehir.edu.tr

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2007, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü/ Lisans
- 2013, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Nanoteknoloji Bilim Dalı/ Yüksek Lisans
- 2019, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bilim Dalı/ Doktora
- 2007, Öğretim Görevlisi, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü
- 2018, Öğretim Görevlisi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü

Yayınları:

- Turgut, E. T., Gaga, E. O., Açıklı, G., Çalışır, D., Odabasi, M., Artun, G., Can, E., İlhan, S. Ö., Baskut, S., Turan, S. (2019). Particulate Matter Emission Comparison of Piston-Engine Aircraft's Full-Rich and Best-Power Operations. *Journal of Propulsion and Power*, 35-5, 1018-1028.
- Baskut, S., Cinar, A., Seyhan, A.T., Turan, S. (2018). Tailoring the properties of spark plasma sintered SiAlON containing graphene nanoplatelets by using different exfoliation and size reduction techniques: Anisotropic electrical properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 38, 3787–3792.
- Cinar, A., Baskut, S., Seyhan, A.T., Turan, S. (2018). Tailoring the properties of spark plasma sintered SiAlON containing graphene nanoplatelets by using different exfoliation and size reduction techniques: Anisotropic mechanical and thermal properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 38, 1299–1310.

- Turan, D., Karabayrak B., Baskut, S., Dalkilic, S. (2017). Failure analysis of landing gears strut bearings. *Engineering Failure Analysis*, 82, 525–532.
- Baskut, S., Cinar, A., Turan, S. (2017). Directional properties and microstructures of spark plasma sintered aluminum nitride containing graphene platelets. *Journal of the European Ceramic Society*, 37, 3759–3772.
- Baskut, S., Koroglu, L., Ayas, E., Turan, S. (2016). EBSD Characterisation of SPSed CeB₆ Thermionic Electron Emitter. *Microscopy and Microanalysis*, 22, DOI: 10.1017/S1431927616010230, 1878-1879.
- Baskut, S., Turan, S. (2015). The Use of Electron Microscopy Techniques to Determine the Oxidation Mechanism SiAlON Ceramics Containing Yb₂O₃+Sm₂O₃+CaO as Sintering Additives. *Microscopy and Microanalysis*, 21, DOI:10.1017/S1431927615002317, 303-304.

Bildirileri:

- Önal, T., Başkut, S., Akkaşoğlu U., Turan, S. (2018). Improving the Properties of Al₂O₃-TiC Cutting Tools by Using Gas Pressure Sintering Technique. IV. Uluslararası Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Kongresi (SERES 2018), Tam Metin Kitabı, s. 154-159, 10-12 Ekim, Eskişehir, Türkiye.
- Dermenci, K. B., Başkut, S., Bobrowski, P., Faryna, M., Turan, S. (2018). 3D Dispersion of La₂Al_{0.5}Li_{0.5}O₄ and LiAlO₂ in Al Containing Li₇La₃Zr₂O₁₂ Solid Electrolytes. IV. Uluslararası Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Kongresi (SERES 2018), Tam Metin Kitabı, s. 64-69, 10-12 Ekim, Eskişehir, Türkiye.
- Turan, D., Uludağ, A., Deniz, Y., Başkut, S., Ulukut, S., Kara, F., Turan, S., High Temperature Properties of SiAlON, . IV. Uluslararası Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Kongresi (SERES 2018), Tam Metin Kitabı, s. 510, 10-12 Ekim, Eskişehir, Türkiye.
- Uyan, P., Başkut, S., Turan, S., (2018). Ceramic And Biomechanics: Diomand Like Carbon Coated SiAlON Ceramics. 9. International Biomechanics Congress, Özet Kitabı, s. 92, 19-22 Eylül, Eskişehir, Türkiye.
- Baskut, S., Cinar, A., Seyhan, A. T., Turan, S. (2018). Obtaining High Mechanical and Thermal Properties in the Spark Plasma Sintered Graphene Nanoplatelets SiAlON Composites by Using Different Homogenization Techniques. Uluslararası

Malzeme Bilimi, Mekanik ve Otomotiv Mühendisliği ve Teknolojisi Konferansı (IMSMATEC 2018) , Özet Kitabı, s. 688, 10-12 Nisan, İzmir, Türkiye.

- Baskut, S., Cinar, A., Turan, S. (2017). The Effects of Exfoliation Techniques on the Electrical Conductivity of SiAlON-Graphene Nanoplatelets Composites. Uluslararası Malzeme ve Kimya Bilimleri Kongresi (ANCON 2017), Özet Kitabı, 302, s. 5-7 Ekim, Ankara, Türkiye.
- Turan, S., Savacı, U., Başkut S. (2017). Elektron Mikroskopi Temelli Elektroseramik Karakterizasyon Tekniklerindeki Son Gelişmeler. Ulusal ElektroseramikTR Çalıştayı, Özet Kitabı, s. 15, 2-3 Kasım, Kocaeli, Türkiye.
- Baskut, S., Cinar, A., Turan, S. (2017). Anisotropic Mechanical, Thermal and Electrical Properties of SPSed Aluminum Nitride-Graphene Platelets Composites. Avrupa Seramik Derneği 15. Konferansı (ECerS 2017), Özet Kitabı, s. 174, 9-13 Temmuz, Budapeşte, Macaristan.
- Başkut, S., Turan, S. (2017). Characterisation of Metal and Ceramics Containing Graphite-Like Secondary Phases. 23. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi (EMK 2017), Özet Kitabı, s. 32, 19-21 Mayıs, Antalya, Türkiye.
- Turan, D., Karabayrak, S., Başkut, S., Dalkılıç, S. (2017) TB20 Uçağının İniş Takımlarının Bağlantı Elemanlarında Hasar Analizi, 23. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi (EMK 2017), Özet Kitabı, s. 62, 19-21 Mayıs, Antalya, Türkiye.
- Çetin, Y., Başkut, S., Turan, S. (2016). Properties and Microstructure of Sc_2O_3 Doped SiAlON Ceramics. Malzeme Bilimi & Teknoloji Konferansı, 23-27 Ekim, Salt Lake, Utah, Amerika Birleşik Devletleri.
- Baskut, S., Cinar, A., Turan, S. (2016). Microstructure and Properties of Spark Plasma Sintered Graphene-SiAlON Composites, 3. Gelişmekte olan 2D Malzemeler ve Grafen Konferansı, Özet Kitabı, s. 53, 20-21 Ekim, İstanbul, Türkiye.
- Başkut, S., Turan, S. (2016). Microstructure and Oxidation Behavior of SiAlON Ceramics, 16. Uluslararası Malzeme Sempozyumu (IMSP 2016), Tam Metin Kitabı, 1126-1132, s. 12-14 Ekim, Denizli, Türkiye.
- Baskut, S., Cinar, A., Turan, S. (2016). Microstructural Characterization of Spark Plasma Sintered Graphene Containing SiAlON, 18. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi (IMMC 2016), Tam Metin Kitabı, s. 447-450, 29 Eylül-1 Ekim 2016, İstanbul, Türkiye.

- Turan, S., Savacı, U., Başkut S. (2016). Recent Developments on the Microstructural Characterisation Techniques and Strategies for Better use of Existing Microscopes, Tam Metin Kitabı, s. 380, 29 Eylül-1 Ekim 2016, İstanbul, Türkiye.
- Baskut, S., Cinar, A., Turan, S. (2016). Directional properties and microstructure of spark plasma sintered AlN containing graphene, Grafen/Seramik Kompozitleri Çalıştay1 (WGCC_16), Özet Kitabı, s. 37, 28-30 Eylül, Cuenca, İspanya.
- Karabayrak, S., Turan, D., Dalkılıç, S., Başkut, S. (2016), Failure Analysis of Landing Gears Strut Bearings, 7. Uluslararası Mühendislik Hata Analizleri Konferansı, 3-6 Temmuz, Leipzig, Almanya.
- Başkut, S., Köroğlu, L., Ayas, E., Turan, S., (2015). Chemical and Microstructural Analysis of Spark Plasma Sintered CeB₆. 22. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi (EMK 2015), Özet Kitabı, s. 117, 2-4 Eylül, İstanbul, Türkiye.
- Çetin, Y., Başkut, S., Turan, S. (2015). SiAlON'un Mikroyapisına ve Özelliklerine Sc₂O₃ ilavesinin etkileri. 22. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi (EMK 2015), Özet Kitabı, s. 142, 2-4 Eylül, İstanbul, Türkiye.
- Cinar, A., Baskut, S., Savacı, U., Seyhan, A. T., Turan, S. (2015). The Effect of Graphene Addition On The Microstructure And Properties of SiAlON Ceramics, 12. Uluslararası Mikroskopi Kongresi, Özet Kitabı, s. 541-542, Eger, Macaristan.
- Başkut, S., Turan, S., (2015). The Use of Electron Microscopy Techniques to Determine the Oxidation Mechanism SiAlON Ceramics Containing Yb₂O₃+Sm₂O₃+CaO as Sintering Additives, Mikroskopi ve Mikroanaliz Kongresi, Tam Metin Kitabı, s. 303-304, 2-6 Ağustos, Portland, Oregon, Amerika Birleşik Devletleri.
- Başkut, S., Turan, S., Deniz, Y., (2014). Examination of oxidation mechanism in Er₂O₃+Sm₂O₃+CaO added SiAlON ceramics which have formed during creep tests by using EBSD and chemical analysis techniques. Geri Yansıyan Elektron Kırınımı Çalıştay1, 31 Mart-1 Nisan, Londra, İngiltere.
- Başkut, S., Turan, S., (2012). Characterization of crystals formed in oxide layer of oxidized SiAlON ceramics by using EDX, WDX and EBSD analysis. Oxford Instruments EBSD Sempozyumu, 23-24 Mayıs, Wiesbaden, Almanya.
- Başkut, S., Turan, S., (2011). Oksitlenmiş SiAlON Seramiklerinde Oksit Tabakasındaki Kristallerin EDX, WDX Ve EBSD Teknikleri ile Karakterizasyonu.

20. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi (EMK 2011), 25-28 Ekim, Antalya, Türkiye.

- Deniz, Y., Uludağ, A., Kayhan, S., Turan, D., (2011). Sinterleme Süresinin Er Katkılı SiAlON'un Mikroyapısına ve Sürünme Davranışına Etkisi, 20. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi (EMK 2011), 25-28 Ekim, Antalya, Türkiye.
- Kayhan, S., Ulukut S., Turan, S., (2010). Characterization of Oxide Layers in Ytterbium and/or Cerium Oxide Added SiAlON Ceramics by using EDX, WDX and EBSD Analysis. Uluslararası Mikroskopi Kongresi (IMC 17), 19-24 Eylül, Rio de Janerio, Brezilya.

Ödülleri

- 2019, Birincilik, Prof. Dr. Türkan Erbenği Araştırma Ödülü, 24. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi (EMK 2019), 24-26 Nisan, Edirne, Türkiye.
- 2018, Makale Performans Ödülü, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye.
- 2017, Birincilik, Malzeme Bilimleri Özel Ödülü, 23. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi (EMK 2017), 19-21 Mayıs, Antalya, Türkiye.
- 2016, Prof. Dr. Mehmet Ali Topbaş Lisans Üstü Tezden Üretilmiş En İyi Bildiri Ödülü, 16. Uluslararası Malzeme Sempozyumu (IMSP 2016), 12-14 Ekim, Denizli, Türkiye.
- 2015, Birincilik, Poster Sunum Yarışması, 22. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi (EMK 2015), 2-4 Eylül, İstanbul, Türkiye.
- 2015, Üçüncülük, Poster Sunum Yarışması, 22. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi (EMK 2015), 2-4 Eylül, İstanbul, Türkiye.

Mesleki Dernek Üyelikleri:

- 2008, Türk Elektron Mikroskopi Derneği
- 2008, Avrupa Mikroskopi Derneği