



**FARKLI KATYON İÇEREN
SİLİSYUM KARBÜR SERAMİKLERİNİN
SIVI FAZ SİNERLEMESİ
VE KARAKTERİZASYONU**

Yüksek Lisans Tezi

Gamze UYSAL SAPANCI

Eskişehir 2019

**FARKLI KATYON İÇEREN SİLİSYUM KARBÜR
SERAMİKLERİNİN SIVI FAZ
SİNTERLEMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

Gamze UYSAL SAPANCI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kasım 2019

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Gamze UYSAL SAPANCI'nın "Farklı Katyon İçeren Silisyum Karbür Seramiklerinin Sıvı Faz Sinterlemesi ve Karakterizasyonu" başlıklı tezi .../.../20.. tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvanı Adı SOYADI

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. Servet TURAN

Üye : Prof. Dr. Alpagut KARA

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Ali ÇELİK

Enstitü Müdürü

ÖZET

FARKLI KATYON İÇEREN SİLİSYUM KARBÜR SERAMİKLERİNİN SIVI FAZ SİNERLEMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Gamze UYSAL SAPANCI

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kasım 2019

Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN

Silisyum karbür (SiC) esaslı seramikler, sahip oldukları üstün mekanik mukavemetleri, termal ve kimyasal kararlılıkları, yüksek ergime sıcaklıkları, oksitlenme ve aşınma dirençleri ve tüm bu özelliklere bağlı olarak uzun süreli kullanım ömrüne sahip olmaları sebebiyle çeşitli fonksiyonel mühendislik uygulamalarında tercih edilmektedirler. SiC esaslı seramiklerin üretiminde yaygın olarak sıcak presleme yöntemi kullanılmaktadır. Bu tez kapsamında, daha düşük sıcaklıklarda çalışmak ve üretim maliyetini düşürmek amacı ile sıvı faz sinterleme yöntemi kullanılmıştır. SiC esaslı seramiklerin mekanik özelliklerini geliştirmek için yapıda bulunan gözenekleri, farklı katkı maddeleri kullanarak sıvı faz sinterleme mekanizması ile Gaz Basıncılı Fırında (GPS) ve Spark Plazma Sinterleme (SPS) yöntemleri ile argon atmosferi altında farklı sıcaklıklarda, sinterleme sürelerinde ve belirlenen basınç altında en aza indirilerek daha yoğun bir malzeme elde edilmesi amaçlanmaktadır. Bu çalışmada, 1950°C’de Al_2O_3 , Y_2O_3 , $MgAl_2O_4$, Kaolen, Sc_2O_3 ve HfO_2 katkıları kullanılarak SiC seramiklerinin GPS ve SPS yöntemleri ile üretimi yapılmıştır. Elde edilen oksit katkılı SiC seramiklerinin Arşimed metodu ile bağlı yoğunlukları ölçülmüştür. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Saçılımlı X-Işını (EDX) ve X-Işını Kırınım (XRD) yöntemleriyle içyapı incelemeleri ve faz analizleri yapılmıştır. Numunelerin sertlik ve kırılma tokluğu değerleri Vickers indentasyon yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır.

Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda SPS yöntemi ile %15 oranında çeşitli oksit bileşiklerle katkılanarak sinterlenen SiC seramiklerinin fiziksel ve mekanik özelliklerinin olumlu yönde arttığı gözlemlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Silisyum Karbür, SPS, Sinterleme Katkıları, Nadir Toprak Oksitleri, Fiziksel ve Mekanik Özellikler.

ABSTRACT

LIQUID PHASE SINTERING AND CHARACTERIZATION OF SILICON CARBIDE CERAMICS WHICH HAVE DIFFERENT CATIONS

Gamze UYSAL SAPANCI

Department of Material Science and Engineering,

Eskisehir Technical University, Institute of Graduate Programs, November 2019

Supervisor: Prof. Dr. Servet TURAN

Silicon carbide (SiC) based ceramics have wide application areas because of long term properties due to their high mechanical strengths, thermal and chemical stabilities, high melting points, oxidation and wear resistances. Hot pressing is widely used in production of SiC based ceramics. In this thesis, liquid phase sintering was used to decrease sintering temperature, pressure and to reduce the cost. SiC based ceramics were sintered by Gas Pressure Sintering (GPS) and Spark Plasma Sintering (SPS) techniques at different sintering temperatures, time and at a set pressure in Argon atmosphere in order to enhance the physical and mechanical properties, to reduce the porosity and to obtain high density ceramics. In this study, SiC ceramics were sintered at 1950°C via GPS and SPS methods with sintering additives as Al₂O₃, Y₂O₃, MgAl₂O₄, Kaolen, Sc₂O₃ and HfO₂. Relative density of SiC based ceramics was measured by Archimede's method. The chemical composition was characterized by X-Ray Diffraction (XRD), and the microstructure of the samples was examined by using Scanning Electron Microscope (SEM) and Energy Dispersive X-Ray (EDX). The hardness and the fracture toughness of SiC ceramics were evaluated by the vickers indentation technique.

As a result of this study, it has been concluded that the physical and mechanical properties of the SiC based ceramics were increased positively with addition of 15 weight % various oxide additives via SPS technique.

Keywords: Silicon Carbide, SPS, Sintering Additives, Rare-Earth Oxides, Physical and Mechanical Properties.



*Babaannem, Dedem;
Canım Ailem ve Sevgili Eşim'e*

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren, tezimin yönetimini üstlenen, bilgi ve tecrübe sahibi olmam konusunda sonsuz emeği geçen tez danışmanım Prof. Dr. Servet TURAN’a,

Tez çalışmalarım boyunca tecrübelerini benimle paylaşan ve destekleriyle her zaman yanımda olan Prof. Dr. Alpagut KARA ve Doç. Dr. Erhan AYAS’a,

Tezim boyunca bölümümüz laboratuvarlarında benden yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen ve kırmayan Dr. Öğr. Üyesi Ali ÇELİK ve Alper ÇINAR’a,

Karakterizasyon çalışmalarımın gerçekleşmesinde emeği geçen ve yardımlarını esirgemeyen Ahmet Furkan BULUÇ’a,

Benim bugünlere gelmemi sağlayan, hayatımın her anında hep yanımda olan, benim bugünlere gelmemi sağlayan benden sevgi, destek ve anlayışlarını esirgemeyen, arkamda maddi ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim, bana her zaman inanan ve güvenen canım aileme,

Hayatımın her aşamasında beni yüreklendiren, sabrı, anlayışı ve desteğiyle her zaman yanımda olan, bana olan inancını hayatımın her anında hissettiren sevgili eşim Erdal SAPANCI’ya,

Sonsuz teşekkür, sevgi ve saygılarımla.

Gamze UYSAL SAPANCI

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 aşamalardan bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu 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 sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Gamze UYSAL SAPANCI

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	vi
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
TABLolar DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
SİMGE VE KISATMALAR DİZİNİ.....	xviii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Silisyum Karbür.....	6
1.2 Silisyum Karbür Sentez Yöntemleri	9
1.3 Alternatif Silisyum Karbür Sentez Yöntemleri	12
1.3.1 Kil veya silikat bağlı silisyum karbür	12
1.3.2 Rekristalize silisyum karbür (RSiC)	12
1.3.3 Nitrür bağlı silisyum karbür (NSiC)	12
1.3.4 Reaksiyon bağlı silisyum karbür (RBSiC).....	13
1.4 Sinterleme	13
1.5 Sinterleme Modelleri	15
1.6 Sinterleme Mekanizmaları.....	19
1.6.1 Katı hal sinterlemesi	19
1.6.2 Sıvı faz sinterlemesi	24
1.6.3 Reaktif faz sinterlemesi	28
1.6.4 Gaz faz sinterlemesi	29
1.7 Basınç Yardımı ile Sinterleme Yöntemleri.....	29
1.7.1 Sıcak presleme (HP)	30
1.7.2 Sıcak izostatik presleme (HIP)	32
1.7.3 Spark plazma sinterleme.....	33
1.8 Sinterlemeye Etki Eden Parametreler	36
1.8.1 Basınç ve atmosfer	36

1.8.2 Sıcaklık ve zaman	36
1.8.3 Geçici sıvı faz miktarı.....	37
1.8.4 Başlangıç kompozisyonu	37
1.8.5 Isıtma ve soğutma hızı.....	38
1.9 Çalışmanın Amacı.....	38
1.10 Benzer Çalışmalar	44
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	52
2.1 Kompozisyon Hazırlama.....	53
2.2 Kompozisyon Sinterleme Çalışmaları.....	53
2.3 Numunelerin Karakterizasyon Adımları	54
2.3.1 Yoğunluk ölçümü.....	55
2.3.2 X-Işınları difraksiyonu (XRD) analizi	55
2.3.3 Mikroyapı analizi.....	55
2.3.4 Sertlik ve kırılma tokluğu ölçümü	56
3. DENEYSEL SONUÇLAR	57
3.1 Yoğunluk Ölçümü ve Değerlendirilmesi	57
3.2 SiC - Y ₂ O ₃ - MgAl ₂ O ₄ - HfO ₂ Seramikleri.....	57
3.2.1 Yoğunluk ölçümü ve değerlendirilmesi	57
3.2.2 Mikroyapı analizleri ve değerlendirilmesi	58
3.2.3 EDX analizleri ve değerlendirilmesi	70
3.2.4 Vickers sertlik değerlerinin belirlenmesi ve değerlendirilmesi	73
3.2.5 Kırılma tokluğu değerlerinin belirlenmesi ve değerlendirilmesi	74
3.2.6 X-Işınları difraksiyonu (XRD) analizi	75
3.3 SiC - Al ₂ O ₃ - Sc ₂ O ₃ Seramikleri.....	77
3.3.1 Yoğunluk ölçümü ve değerlendirilmesi	77
3.3.2 Mikroyapı analizleri ve değerlendirilmesi	78
3.3.3 EDX analizleri ve değerlendirilmesi	90
3.3.4 Vickers sertlik değerlerinin belirlenmesi ve değerlendirilmesi	95
3.3.5 Kırılma tokluğu değerlerinin belirlenmesi ve değerlendirilmesi	97
3.3.6 X-Işınları difraksiyonu (XRD) analizi	100
3.4 SiC - Kaolen Seramikleri	101
3.4.1 Yoğunluk ölçümü ve değerlendirilmesi	101
3.4.2 Mikroyapı analizleri ve değerlendirilmesi	101

3.4.3 EDX analizleri ve değ�erlendirilmesi	109
3.4.4 Vickers sertlik değ�erlerinin belirlenmesi ve değ�erlendirilmesi	112
3.4.5 Kırılma tokluğu değ�erlerinin belirlenmesi ve değ�erlendirilmesi	113
3.4.6 X-Işınları difraksiyonu (XRD) analizi	115
3.5 SiC - Kaolen - Y ₂ O ₃ Seramikleri	116
3.5.1 Yoğunluk �l��m� ve değ�erlendirilmesi	116
3.5.2 Mikroyapı analizleri ve değ�erlendirilmesi	116
3.5.3 EDX analizleri ve değ�erlendirilmesi	130
3.5.4 Vickers sertlik değ�erlerinin belirlenmesi ve değ�erlendirilmesi	135
3.5.5 Kırılma tokluğu değ�erlerinin belirlenmesi ve değ�erlendirilmesi	137
3.5.6 X-Işınları difraksiyonu (XRD) analizi	139
4. GENEL SONU�LAR.....	140
KAYNAK�A.....	143
�ZGE�Mİş	149

TABLOLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1. Sinterlenebilirliği ve mikroyapıyı etkileyen değişkenler	14
Tablo 1.2. Sinterleme Kademeleri	18
Tablo 1.3. Sinterleme mekanizmaları	19
Tablo 2.1. Kompozisyon içerikleri	53
Tablo 2.2. Spark Plazma Sinterleme parametreleri	54
Tablo 2.3. Gaz Basıncılı Sinterleme parametreleri	54
Tablo 3.1. Kompozisyonların teorik yoğunluk değerleri	57
Tablo 3.2. SiC + Y ₂ O ₃ + MgAl ₂ O ₄ + HfO ₂ seramiklerinin bağıl yoğunluk değerleri	57
Tablo 3.3. SiC + Y ₂ O ₃ + MgAl ₂ O ₄ + HfO ₂ seramiklerinin vickers sertlik değerleri	73
Tablo 3.4. SiC + Y ₂ O ₃ + MgAl ₂ O ₄ + HfO ₂ seramiklerinin kırılma tokluğu değerleri	74
Tablo 3.5. SiC + Al ₂ O ₃ + Sc ₂ O ₃ seramiklerinin bağıl yoğunluk değerleri	77
Tablo 3.6. SC10, SC30 ve SC-G numunelerinin sinterleme sonrası elementel karşılaştırması	95
Tablo 3.7. SiC + Al ₂ O ₃ + Sc ₂ O ₃ seramiklerinin vickers sertlik değerleri	96
Tablo 3.8. SiC + Al ₂ O ₃ + Sc ₂ O ₃ seramiklerinin kırılma tokluğu değerleri	97
Tablo 3.9. SiC + Kaolen seramiklerinin bağıl yoğunluk değerleri	101
Tablo 3.10. SiC + Kaolen seramiklerinin vickers sertlik değerleri	112
Tablo 3.11. SiC + Kaolen seramiklerinin kırılma tokluğu değerleri	113
Tablo 3.12. SiC + Kaolen + Y ₂ O ₃ seramiklerinin bağıl yoğunluk değerleri	116
Tablo 3.13. KY20, KY30 ve KY-G numunelerinin sinterleme sonrası elementel karşılaştırması	135
Tablo 3.14. SiC + Kaolen + Y ₂ O ₃ seramiklerinin vickers sertlik değerleri	136
Tablo 3.15. SiC + Kaolen + Y ₂ O ₃ seramiklerinin kırılma tokluğu değerleri	137

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Mermi zırha çarptığında, mermi ve zırhta meydana gelen erozyonun şematik gösterimi	4
Şekil 1.2. Yaygın olarak kullanılan zırh malzemelerinin karşılaştırılması	5
Şekil 1.3. Si-C faz diyagramı	6
Şekil 1.4. 3C, 4H, 6H SiC polimorflarının kristal yapıları	7
Şekil 1.5. Kübik ve hegzogonal SiC yapısı	8
Şekil 1.6. Acheson üretim metodunda kullanılan fırının genel görünümü	11
Şekil 1.7. Küresel partiküllerin sinterlenmesi sırasında gerçekleşen kütle taşınım hareketleri	16
Şekil 1.8. Sinterlemede taneler arasında meydana gelen büzülme	17
Şekil 1.9. Sinterleme esnasında noktasal bağ oluşumu, boyun, gözenek ve tane sınırlarının gösterimi	18
Şekil 1.10. Sinterleme esnasında noktasal bağ oluşumu, boyun, gözenek ve tane sınırlarının gösterimi	20
Şekil 1.11. Sinterleme esnasında noktasal bağ oluşumu, boyun, gözenek ve tane sınırlarının gösterimi	21
Şekil 1.12. Sinterleme esnasında por yapısının değişimi	22
Şekil 1.13. Sinterleme sırasında meydana gelen por geometrileri	23
Şekil 1.14. Por izolasyonunun adımları	24
Şekil 1.15. Sıvı-katı temas açısı	26
Şekil 1.16. Sıvı faz sinterlemesinin aşamalarının gösterimi	27
Şekil 1.17. Tane büyümesi ve şekil uyum süreci	28
Şekil 1.18. Reaktif sıvı sinterlemesinde sıvı fazın negatif eğrilik yarıçapı	28
Şekil 1.19. Sıcak pres sisteminin şematik gösterimi	30
Şekil 1.20. Sıcak izostatik presleme sisteminin şematik gösterimi	32
Şekil 1.21. Spark plazma sinterleme (SPS) sisteminin şematik gösterimi	34
Şekil 1.22. Partiküller arasında darbeli akım akışı	35
Şekil 1.23. SPS esnasında kalıp ve pançların durumu	35
Şekil 1.24. SiC oksidasyon reaksiyonlarına ait sıcaklık-Gibbs standart serbest enerji değişimi	41

Şekil 1.25.	1750°C’de çeşitli metal oksit katkıların Gibbs standart serbest oluşum enerjilerini karşılaştırılmasına dayalı kararlılık diyagramı	42
Şekil 1.26.	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ -SiO ₂ üçlü faz diyagramı	43
Şekil 2.1	Deneysel süreç akış şeması	52
Şekil 3.1.	1950°C’de SPS yöntemi ile sinterlenen SiC + Y ₂ O ₃ + MgAl ₂ O ₄ + HfO ₂ seramiklerinin SPS sıcaklık-zaman-piston yer değiştirme grafikleri (a) 10 dk (b) 20 dk (c) 30 dk	59
Şekil 3.2.	1950°C’de SPS yöntemi ile sinterlenen SiC + Y ₂ O ₃ + MgAl ₂ O ₄ + HfO ₂ seramiklerinin SEM görüntüleri (a) 10 dk (b) 20 dk (c) 30 dk	60
Şekil 3.3.	1950°C’de SPS yöntemi ile sinterlenen SiC + Y ₂ O ₃ + MgAl ₂ O ₄ + HfO ₂ seramiklerinin SEM görüntüleri (10000X) (a) 10 dk (b) 20 dk (c) 30 dk	62
Şekil 3.4.	1950°C’de SPS yöntemi ile 10 dk sinterlenen SiC + Y ₂ O ₃ + MgAl ₂ O ₄ + HfO ₂ seramiklerinin SEM görüntüleri (5000X) (a) üst (b) orta (c) alt	64
Şekil 3.5.	1950°C’de SPS yöntemi ile 20 dk sinterlenen SiC + Y ₂ O ₃ + MgAl ₂ O ₄ + HfO ₂ seramiklerinin SEM görüntüleri (5000X) (a) üst (b) orta (c) alt	66
Şekil 3.6.	1950°C’de SPS yöntemi ile 30 dk sinterlenen SiC + Y ₂ O ₃ + MgAl ₂ O ₄ + HfO ₂ seramiklerinin SEM görüntüleri (5000X) (a) üst (b) orta (c) alt	68
Şekil 3.7.	(a) SiC + MgO+Al ₂ O ₃ +Y ₂ O ₃ seramiklerinin SEM görüntüleri (HP-1900°C) [58] (b) SiC + Y ₂ O ₃ + MgAl ₂ O ₄ + HfO ₂ seramiklerinin SEM görüntüleri (SPS-1950°C-30 dk-üst -10000X	70
Şekil 3.8.	1950°C’de SPS yöntemi ile 10 dk sinterlenen SiC + Y ₂ O ₃ + MgAl ₂ O ₄ + HfO ₂ seramiklerinin EDX analizi	71
Şekil 3.9.	1950°C’de SPS yöntemi ile 20 dk sinterlenen SiC + Y ₂ O ₃ + MgAl ₂ O ₄ + HfO ₂ seramiklerinin EDX analizi	72
Şekil 3.10.	1950°C’de SPS yöntemi ile 10 dk sinterlenen SiC + Y ₂ O ₃ + MgAl ₂ O ₄ + HfO ₂ seramiklerinin XRD analizi	75

Şekil 3.11.	1950°C’de SPS yöntemi ile 30 dk sinterlenen SiC + Y ₂ O ₃ + MgAl ₂ O ₄ + HfO ₂ seramiklerinin XRD analizi	76
Şekil 3.12.	1950°C’de SPS yöntemi ile sinterlenen SiC + Al ₂ O ₃ + Sc ₂ O ₃ seramiklerinin SPS sıcaklık-zaman-piston yer değiştirme grafikleri (a) 10 dk (b) 20 dk (c) 30 dk	79
Şekil 3.13.	1950°C’de SPS yöntemi ile sinterlenen SiC + Al ₂ O ₃ + Sc ₂ O ₃ seramiklerinin SEM görüntüleri (a) 10 dk (b) 20 dk (c) 30 dk	80
Şekil 3.14.	1950°C’de SPS yöntemi ile 10 dk sinterlenen SiC + Al ₂ O ₃ + Sc ₂ O ₃ seramiklerinin SEM görüntüleri (5000X) (a) üst (b) orta (c) alt	82
Şekil 3.15.	1950°C’de SPS yöntemi ile 20 dk sinterlenen SiC + Al ₂ O ₃ + Sc ₂ O ₃ seramiklerinin SEM görüntüleri (5000X) (a) üst (b) orta (c) alt	84
Şekil 3.16.	1950°C’de SPS yöntemi ile 30 dk sinterlenen SiC + Al ₂ O ₃ + Sc ₂ O ₃ seramiklerinin SEM görüntüleri (5000X) (a) üst (b) orta (c) alt	86
Şekil 3.17.	1950°C’de GPS yöntemi ile 120 dk sinterlenen SiC + Al ₂ O ₃ + Sc ₂ O ₃ seramiklerinin SEM görüntüleri (a) 1000X (b) 5000X	87
Şekil 3.18.	(a) SiC + Al ₂ O ₃ + Sc ₂ O ₃ seramiklerinin SEM görüntüleri (HP-1850°C)[59] (b) SiC + Al ₂ O ₃ + Sc ₂ O ₃ seramiklerinin SEM görüntüleri (SPS-1950°C-20 dk-üst -10000X)	89
Şekil 3.19.	1950°C’de SPS yöntemi ile 10 dk sinterlenen SiC + Al ₂ O ₃ + Sc ₂ O ₃ seramiklerinin EDX analizi	90
Şekil 3.20.	1950°C’de SPS yöntemi ile 10 dk sinterlenen SiC + Al ₂ O ₃ + Sc ₂ O ₃ seramiklerinin alansal EDX analizi	91
Şekil 3.21.	1950°C’de SPS yöntemi ile 20 dk. sinterlenen SiC + Al ₂ O ₃ + Sc ₂ O ₃ seramiklerinin EDX analizi	92
Şekil 3.22.	1950°C’de SPS yöntemi ile 30 dk. sinterlenen SiC + Al ₂ O ₃ + Sc ₂ O ₃ seramiklerinin alansal EDX analizi	93
Şekil 3.23.	1950°C’de GPS yöntemi ile 120 dk. sinterlenen SiC + Al ₂ O ₃ + Sc ₂ O ₃ seramiklerinin EDX analizi	94

Şekil 3.24.	1950°C’de SPS yöntemi ile 30 dk. sinterlenen SiC + Al ₂ O ₃ + Sc ₂ O ₃ seramiklerinin XRD analizi	100
Şekil 3.25.	1950°C’de SPS yöntemi ile sinterlenen SiC + Kaolen seramiklerinin SPS sıcaklık-zaman-piston yer değiştirme grafikleri (a) 10 dk (b) 20 dk (c) 30 dk	103
Şekil 3.26.	1950°C’de SPS yöntemi ile sinterlenen SiC + Kaolen seramiklerinin SEM görüntüleri (a) 10 dk (b) 20 dk (c) 30 dk	104
Şekil 3.27.	1950°C’de SPS yöntemi ile 10 dk sinterlenen SiC + Kaolen seramiklerinin SEM görüntüleri (a) 1000X (b) 5000X	105
Şekil 3.28.	1950°C’de SPS yöntemi ile 20 dk sinterlenen SiC + Kaolen seramiklerinin SEM görüntüleri (a) 1000X (b) 5000X	106
Şekil 3.29.	1950°C’de SPS yöntemi ile 30 dk sinterlenen SiC + Kaolen seramiklerinin SEM görüntüleri (a) 1000X (b) 5000X	107
Şekil 3.30.	Kaolen XRF analizi	109
Şekil 3.31.	1950°C’de SPS yöntemi ile 10 dk sinterlenen SiC + Kaolen seramiklerinin EDX analizi	110
Şekil 3.32.	1950°C’de SPS yöntemi ile 30 dk sinterlenen SiC + Kaolen seramiklerinin EDX analizi	111
Şekil 3.33.	1950°C’de SPS yöntemi ile 30 dk sinterlenen SiC + Kaolen seramiklerinin XRD analizi	115
Şekil 3.34.	1950°C’de SPS yöntemi ile sinterlenen SiC + Kaolen + Y ₂ O ₃ seramiklerinin SPS sıcaklık-zaman-piston yer değiştirme grafikleri (a) 10 dk (b) 20 dk (c) 30 dk	118
Şekil 3.35.	1950°C’de SPS yöntemi ile sinterlenen SiC + Kaolen + Y ₂ O ₃ seramiklerinin SEM görüntüleri (a) 10 dk (b) dk (c) 30 dk	120
Şekil 3.36.	1950°C’de SPS yöntemi ile 10 dk sinterlenen SiC + Kaolen + Y ₂ O ₃ seramiklerinin SEM görüntüleri (5000X) (a) üst (b) orta (c) alt	122
Şekil 3.37.	1950°C’de SPS yöntemi ile 20 dk sinterlenen SiC + Kaolen + Y ₂ O ₃ seramiklerinin SEM görüntüleri (5000X) (a) üst (b) orta (c) alt	124

Şekil 3.38.	1950°C’de SPS yöntemi ile 30 dk sinterlenen SiC + Kaolen + Y ₂ O ₃ seramiklerinin SEM görüntüleri (5000X) (a) üst (b) orta (c) alt.....	126
Şekil 3.39.	1950°C’de GPS yöntemi ile 120 dk sinterlenen SiC + Kaolen + Y ₂ O ₃ seramiklerinin SEM görüntüleri (a) 1000X (b) 5000X	127
Şekil 3.40.	(a, b, c) SiC + Al ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃ + SiO ₂ seramiklerinin SEM görüntüleri (SPS-1950°C-60 dk, %60, 33, 20 mol SiO ₂) [64] (d) SiC + Kaolen + Y ₂ O ₃ seramiklerinin SEM görüntüleri (SPS-1950°C-20 dk-üst -5000X)	129
Şekil 3.41.	Kaolen XRF analizi	130
Şekil 3.42.	1950°C’de SPS yöntemi ile 10 dk sinterlenen SiC + Kaolen + Y ₂ O ₃ seramiklerinin EDX analizi	131
Şekil 3.43.	1950°C’de SPS yöntemi ile 20 dk sinterlenen SiC + Kaolen + Y ₂ O ₃ seramiklerinin EDX analizi	132
Şekil 3.44.	1950°C’de SPS yöntemi ile 30 dk sinterlenen SiC + Kaolen + Y ₂ O ₃ seramiklerinin EDX analizi	133
Şekil 3.45.	1950°C’de GPS yöntemi ile 120 dk sinterlenen SiC + Kaolen + Y ₂ O ₃ seramiklerinin EDX analizi.....	134
Şekil 3.46.	1950°C’de SPS yöntemi ile 30 dk sinterlenen SiC + Kaolen + Y ₂ O ₃ seramiklerinin XRD analizi	139

SİMGE VE KISATMALAR DİZİNİ

α	:	Alfa
β	:	Beta
α -SiC	:	Alfa-silisyum karbür
β -SiC	:	Beta-silisyum karbür
γ	:	Spesifik ara yüzey enerjisi
γ_{LV}	:	Sıvı-buhar yüzey enerjisi
γ_{SL}	:	Katı-sıvı yüzey enerjisi
γ_{SV}	:	Katı-buhar yüzey enerjisi
Al_2O_3	:	Alüminyum Oksit
B_4C	:	Bor Karbür
C	:	Karbon
CO	:	Karbon monoksit
CO ₂	:	Karbon dioksit
GPa	:	Giga Paskal
GPS	:	Gaz Basıncılı Sinterleme
Gr	:	Gram
HF	:	Hidroflorik Asit
HfC	:	Hafnium Karbür
HfO ₂	:	Hafnium Dioksit
MPa	:	Mega Paskal
R1	:	Tane yarıçapı
R2	:	Boyun bölgesinin yarıçapı
Sc ₂ O ₃	:	Scandium Oksit
Si	:	Silisyum
SiC	:	Silisyum Karbür
Si ₃ N ₄	:	Silisyum Nitrür
SiO ₂	:	Silisyum dioksit
SPS	:	Spark Plazma Sinterleme
Y ₂ O ₃	:	Yitrium oksit

1. GİRİŞ

Seramikler, içerdikleri metal, ametal ve yarı metal atomlarının, birbirleri ile iyonik, kovalent veya iyonik/kovalent karışımı bağlarla bağlı olduğu inorganik malzemeler olarak tanımlanır. Seramik malzemelerin mikroyapısal değişkenlerden etkilenen özellikleri ile kristal yapısı ve atomlar arası bağlanmadan etkilenen özelliklerinin önem kazandığı uygulamalarda kullanılan seramiklere "yapısal amaçlı ileri teknoloji seramikleri" denmektedir. Yapısal amaçlı ileri teknoloji seramikler, sahip oldukları üstün mekanik mukavemetleri, düşük yoğunlukları, termal ve kimyasal kararlılıkları, yüksek ergime sıcaklıkları, yüksek sürünme, oksitlenme ve aşınma dirençleri, yüksek termal şok direnci ve bu özelliklerinden dolayı çok daha uzun kullanım imkanlarına sahip olmaları bakımından çeşitli mühendislik uygulamalarında kullanılmaktadır. Son yıllarda ileri teknoloji seramiklerin savunma alanında araç, personel ve yapısal uygulamalarda kullanımına yönelik zırhların geliştirilmesi ve balistik performanslarının artırılması üzerine çalışmalar artmaktadır.

Günümüzde, geleceğin savunma uygulamalarına yönelik olarak, performans ve hareket kabiliyetinden ödün vermeden, balistik koruma seviyesini arttırmak amacıyla yapılan çalışmalar giderek artmakta ve yeni yaklaşımlar geliştirilmektedir. Yeni malzeme ve üretim yöntemleriyle tahrip gücü artan mermilere karşı yeni zırh sistemleri geliştirilmektedir. Askeri personelin taşıdığı koruyucu yelek, başlık gibi donanımlarda, havacılık uygulamalarında ve kara araçlarında hafif ve mukavemeti yüksek malzemeler üretmek amacıyla birçok çalışmalar yapılmaktadır.

Fransızca “balistique” sözcüğünden gelen balistik, bir merminin namludan çıkarak hedefe ulaşana kadar namlu özellikleri ve ortam şartlarıyla değişen hareketlerini ve hedefe çarptıktan sonraki enerji boşalması ve deformasyon davranışlarını inceleyen bilim dalı olarak tanımlanır. Balistik bilimi çalışma konularına göre iç balistik, dış balistik ve terminal balistik olarak üç grupta incelenir. İç ve dış balistikte merminin namlu içinde ve havadaki hareketleri incelenirken, terminal balistikte hedefe çarpan mermi ve hedefte oluşan deformasyonlar incelenir. Bu bakımdan hedef (zırh) tasarımı, karakteristiği ve deformasyon alanlarının araştırılması terminal balistiğin konusudur. Zırhlar çeşitli büyüklük ve hızdaki mermi ve şarapnel parçacıklarına karşı mühimmat ve kişilerin korunması için geliştirilen donanımlardır. Zırhlar kullanım alanlarına göre 3 gruba ayrılır:

- Kişisel Zırhlar (kurşungeçirmez yelekler, kasklar)
- Hafif Zırhlar (helikopter ve savaş uçaklarında kullanılan zırhlar)
- Ağır Zırhlardır (tanklarda kullanılan zırhlar)

İleri teknoloji seramikler pazarı özel uzmanlık isteyen ve yüksek maliyetler nedeniyle itici gücü “performans” olan bir pazardır. Bu performansın sağlanması ise, modern zırh karşıtı tehditlere karşılık daha hafif askeri araçların, kısa süreli hazırlık ile kullanılabilir düzeyde gelebilmesi ile ölçülür. Bu hafiflik unsurunu sağlayacak malzemelerden en önemlisi aracın üzerinde pasif balistik korumayı sağlayacak yüksek etkinlikteki zırh sistemidir. Kara araçlarında metalik zırhların getirdiği ağırlık artışı aracın manevra yeteneğinin azalmasına, hızın düşmesine ve mekanik parçaların daha fazla aşınmasına neden olmaktadır [1]. Hafif ve etkili zırh üretim araştırmaları, seramik, yüksek mukavemetli kumaş, köpük ve metal gibi materyallerin çoklu tabakalar halinde kullanımını ortaya çıkarmıştır. Yüksek mukavemetli seramiklerin zırh üretiminde kullanılmasıyla üstün balistik performans, yüksek enerji sönümlene kabiliyeti, düşük ısı iletkenliği, düşük iç deformasyon gibi özellikler elde edilirken çatlak yayılmasına, korozyon ve kimyasallara karşı yüksek dayanım da sağlanmıştır. Aynı zamanda sağladıkları mekanik avantajların yanında konfor, ergonomi, maliyet faktörü, kullanım ömrü ve çevre koşullarına karşı direnç ve kolay bakım gibi tasarımları hafifleterek kullanım alanlarını genişleten özellikleri de mevcuttur [2].

Günümüzde uygulama alanına bağlı olarak metal, seramik, polimer ve kompozit zırh malzemeleri kullanılmaktadır. Her bir malzemenin kendine özgü avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Metal zırhlar ihtiyaç duyulan kalınlıkta üretilebilmekte ve darbeye maruz kaldıklarında deforme olmaları sayesinde çoklu çarpmaya maruz kaldıklarında bile zırh olarak işlev görmeye devam etmektedir. Ayrıca çelik ve alüminyum gibi metal zırh malzemeleri balistik özelliklerinin yanı sıra yük taşıma kabiliyetine de sahiptir. Ancak metal zırhların sertliği seramiklere oranla oldukça düşüktür. Özellikle zırh çelikleri oldukça ağırdır. Bu nedenle metal zırhların kullanımı personel ve araçlarda manevra kabiliyetini olumsuz yönde etkilemektedir. Çeliğe kıyasla oldukça hafif olan seramikler, yüksek sertlik ve basma mukavemetine sahip oldukları için balistik performansları yüksektir. Ancak seramikler metallere oranla çok kırılgandır, bu nedenle de çoklu çarpmalara karşı performansları metallere göre çok düşüktür. Seramik zırhların bu kırılgan doğaları sebebiyle henüz darbeye maruz kalmadan bile kırılma riskleri vardır. Seramik zırhların sahip oldukları hafiflik, sertlik, yüksek basma

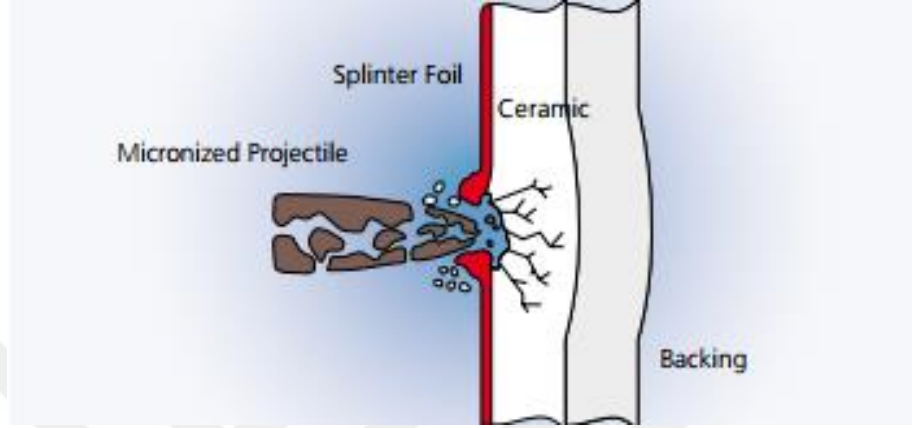
mukavemeti gibi üstün özelliklerinin yanı sıra geliştirilmesi gereken önemli özellikleri de bulunmaktadır. Seramiklerin üretim maliyetleri düşürülmeli, tekli darbe dayanımı korunarak çoklu çarpmalara karşı performansları iyileştirilmeli ve kompozit zırh ağırlığının (alansal yoğunluk) düşürülmesi gerekmektedir. Enerjisi artan balistik tehditlere karşı koruma sağlamak amacıyla kullanılan zırh çeliğinin kalınlığını arttırmak, ağırlığın artmasından dolayı özellikle araç ve personel korumasında tercih edilmemektedir. Bu nedenle çelik ve diğer metal zırhlara oranla daha hafif ve üstün balistik performansa sahip seramik ve seramik esaslı kompozit zırhlar özellikle hafifliğin birincil önceliğe sahip olduğu personel koruma ve hava taşıtları gibi uygulamalarda tercih edilmektedir. Çelik ve seramik zırhlar ağırlık bakımından kıyaslandığında, tehdit seviyesine göre değişmekle birlikte seramik-kompozit zırhlar ile eşdeğer koruma sağlayan çelik miktarının $\frac{1}{4}$ 'ü ağırlık seviyelerine düşülebildiği görülebilmektedir [3, 4]. Seramik zırhlar çift dayanımlı zırhlar ailesine girmektedir. Burada ön plaka sert, arka plaka ise sünektir. Öndeki sert plaka darbeyeyle beraber delici nesneyi kırarken arkadaki sünek plaka geri kalan darbe enerjisini emer ve mermi ve seramik parçalarını muhafaza eder.

Seramiğin görevi kırılma konisi aracılığı ile mermi enerjisini arka plaka üzerine dağıtmak ve delme süresince mermiyi aşındırmaktır. Bu şekilde, merminin arka plaka üzerinde küçük bir bölgeye temas ederek burada malzeme dayanımını aşan gerilmeler uygulaması ve plakada yerel bir hasar oluşturması önlenir. Delme süresince sert ve aşındırıcı seramik parçacıkları mermiyi aşındırır ve kütesini azaltır. Şekil 1.1'de gösterildiği gibi bir merminin seramik zırhı delme mekanizması temel olarak üç bölüme ayrılabilir:

- İleri teknoloji seramikler yüksek basma mukavemetine sahip olmalarından dolayı mermi aşındırma ve parçalamada çok etkin bir işleve sahip olmaktadır. Mermi seramik yüzeye çarptığı zaman hem mermi üzerinde hem de seramik yüzey üzerinde basma kuvveti dalgaları oluşmaktadır. Bu dalgalar seramik yüzeyin dış serbest sınırına ulaştığında çekme kuvveti olarak geri döner. Bu aşamada merminin ucunda parçalanmalar meydana gelir ve seramik yüzey küçük parçacıklar halinde kırılır.
- Delme aşamasında ise mermi, önündeki seramiğe yük uygulayarak seramik plakayı geçmeye çalışırken kırılma konisi aracılığı ile yük arka plakaya iletilir. Arka plaka kopan parçaları bir arada tutarak seramiğin bütünlüğünü korur. Merminin penetrasyonu sırasında seramikte meydana gelen kırılma konisinin büyümesi, plastik

deformasyonla birlikte merminin körelmesine ve deformasyona uğramasına sebep olarak merminin kinetik enerjisinin büyük bir kısmını da absorbe etmektedir.

- Seramikte meydana gelen kırılma konisini geçen mermi arka plakaya ulaşır. Eğer merminin yeterli kinetik enerjisi varsa plakayı delip geçer [3, 4].

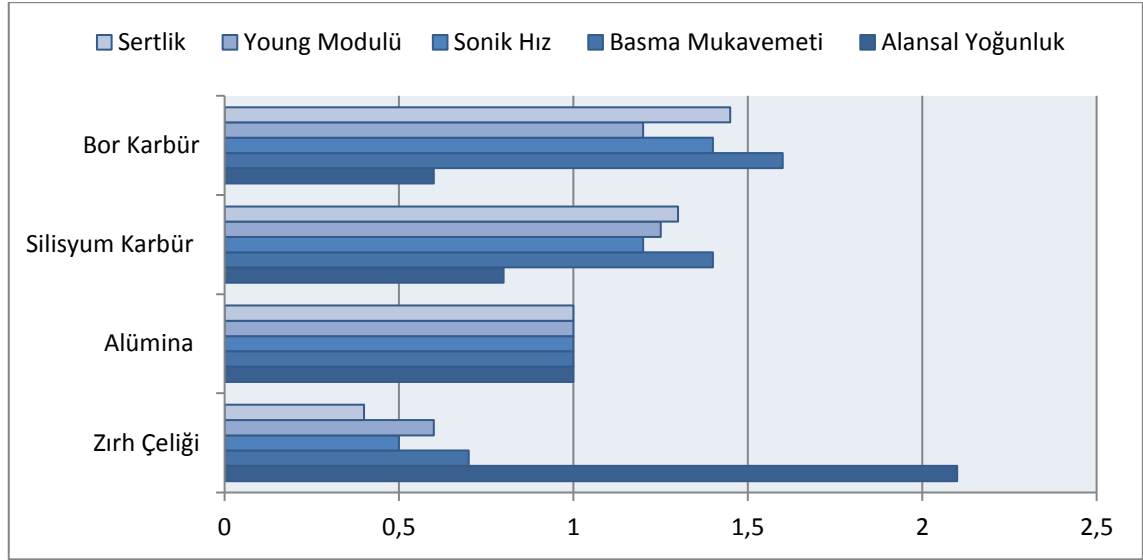


Şekil 1.1. Mermi zırha çarptığında, mermi ve zırhta meydana gelen erozyonun şematik gösterimi [5]

Günümüzde balistik koruma çözümlerini, ileri teknoloji seramiklerin yönlendirdiği yeni bir değişimin içerisindeyiz. Bu yeni sınıf malzemeler farklı özelliklere sahip bileşimlerin bir araya gelmesiyle birlikte, tek başına kullanılan elementlerden daha fazla üstün özellikleri sağlayarak radikal bir değişime sebep olmuşlardır. Balistik alanda kullanılan ileri teknoloji seramikler, zırh delici mühimmata karşı geliştirilen kompozit zırh yapılarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Zırh sistemlerinde, sergiledikleri üstün mekanik özellikleri ve alternatif malzemelere göre sahip olduğu düşük özgül ağırlığı nedeniyle seramik malzemelerin kullanımı sürekli artan bir eğilimdedir.

Şekil 1.2’de görüldüğü üzere, balistik koruma için gerekli olan esas özellikler; malzemenin bölgesel olarak plastik deformasyona karşı gösterdiği direnç olarak sertlik, malzemenin kuvvet altında elastik şekil değiştirme ölçüsü olarak young modülü, malzemenin enerjiyi çarpma alanından dağıtma yeteneği göstergesi olarak sonik hız, malzemenin üzerine uygulanan yüke karşı gösterdiği direnç olarak basma mukavemeti ve zırh sistemlerinin ağırlık ölçütü olarak kullanılan alansal yoğunluktur. Zırh malzemesinden beklenen özellikler; yüksek sertlik, yüksek young modülü, yüksek sonik hız, yüksek basma mukavemeti ve düşük alansal yoğunluktur. Bu kapsamda Şekil 1.2’de yaygın olarak kullanılan zırh malzemeleri arasında bulunan çelik, grafikte yer alan diğer malzemelere göre yüksek alansal yoğunluk sergilemektedir. Grafikte referans değer

olarak alınan Al_2O_3 malzemesine göre SiC ve B_4C daha iyi özelliklere sahiptir. B_4C malzemesi SiC malzemesine göre daha düşük alansal yoğunluk ve daha yüksek sertlik değerlerine sahip olmasına rağmen, grafikte yer alan diğer malzemelere göre daha pahalı olmasından dolayı SiC malzemesi balistik uygulamalarda daha çok tercih edilen bir malzemedir.



Şekil 1.2. Yaygın olarak kullanılan zırh malzemelerinin karşılaştırılması [6]

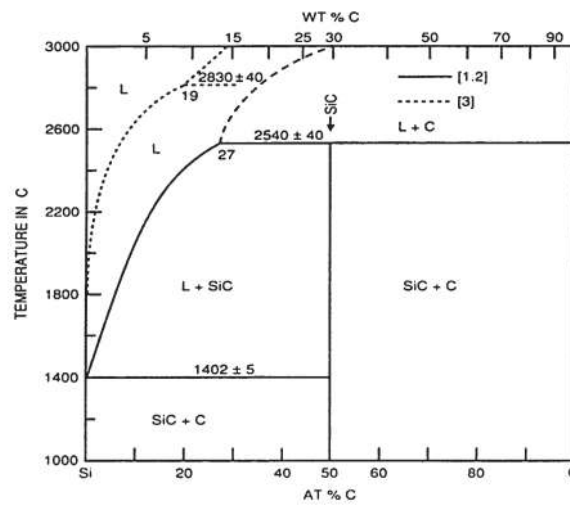
Silisyum karbür, sahip olduğu yüksek sertlik, düşük yoğunluk, yüksek oksidasyon direnci, termal iletkenlik, termal şok dayanımı ve değişmeyen eğme mukavemeti özellikleri ile günümüzde dikkat çeken ileri teknoloji seramik malzemeleri arasındadır. Son zamanlarda, silisyum karbürün şekillendirilmesinde basınçlı sinterleme yönteminin kullanılmaya başlanması bu malzemeye olan ilgiyi daha da arttırmıştır.

Bu çalışma kapsamında; modern zırh sistemlerde yer alan ileri teknoloji seramikler içerisinde bulunan silisyum karbür (SiC) seramiği ele alınmıştır. SiC, sahip olduğu kovalent bağ yapısından kaynaklı olarak sinterlemesi oldukça zor olan bir seramik malzemedir. SiC'ün sinterlemesini kolaylaştırmak, malzemenin sertlik ve tokluk özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik sinterleme ilaveleri kullanılmıştır. Kullanılan farklı tipte ve miktarda sinterleme katkıların SiC seramiklerinin sinterleme ve yoğunlaşma davranışlarına, mekanik özelliklerine, faz ve mikroyapıları üzerine etkileri incelenmiş, monolitik silisyum karbür seramiklerinin özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Çalışmanın bu bölümüne ek olarak, katkılı SiC seramiklerinin üretim metotları, sıcaklık

ve basınç değişiminin sertlik, kırılma tokluğu, faz değişimleri ve mikroyapı üzerine etkisi incelenmiştir. Bu çalışma kapsamında; sertlik, kırılma tokluğu, faz değişimleri ve mikroyapı özellikleri iyileştirilmiş SiC seramikleri elde etmek amacı ile optimum sinterleme katkı malzemeleri ve miktarları, üretim yöntemi ve parametrelerinin sağlanması hedeflenmektedir.

1.1 Silisyum Karbür

Silisyum karbür, kısaca “SiC” olarak da ifade edilmektedir. Silisyum karbürün ana bileşenleri olan silisyum ve karbon doğada çokça bulunmasına rağmen, silisyum karbür doğada direkt olarak bulunmamaktadır. Silisyum karbür genel olarak; 40,1 gram molekül ağırlığına, 3,2 g/cm³ özgül ağırlığa, 32 GPa sertliğe, 3,1 MPa.m^{1/2} kırılma tokluğuna, 415 GPa elastisite modülüne, 114 W/m²K ısı iletkenliğe, 5x10⁻⁶/°C ısı genleşme katsayısına ve kullanılabilir bir elektriksel dirence sahiptir. Silisyum karbür, üstün mekanik özelliklerinin yanı sıra yüksek sürünme mukavemetine sahip olup, iyi bir aşındırıcı malzemedir. İndirgen ortamda, erozyon ve kimyasal etkileşimlere karşı mükemmel bir direnç gösterir [7]. Silisyum karbür (SiC), Şekil 1.3’te görüldüğü üzere ikili Si-C faz diyagramları sisteminde tek kararlı bileşiktir. SiC’nin eşleşik bir ergime noktası olmamakla beraber, silisyum karbür peritektik olarak atmosfer basıncında, 2830°C’de, kapalı bir sistemde grafit ve silisyumca zengin bir eriyik halinde ayrışır. Açık bir sistemde ayrışma 2300°C’de silisyumun gaz haline geçmesi ile başlar [8].

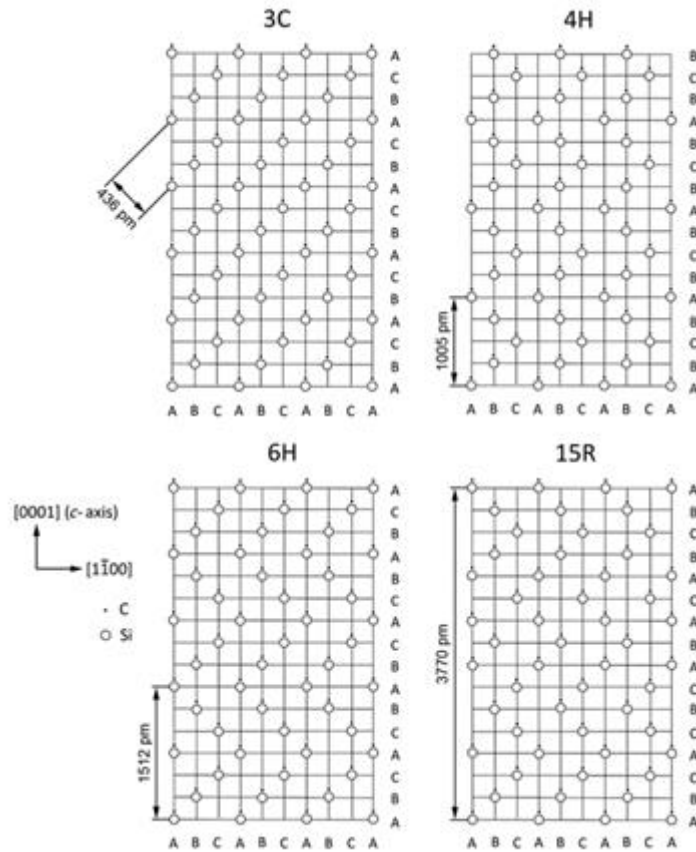


Şekil 1.3. Si-C faz diyagramı [8]

Doğada direkt olarak bulunmamasından kaynaklı olarak, sentezlenerek üretilen sentez bir malzeme olan silisyum karbür, 1400-1800°C’da oluşan “ β ” formundaki kübik yapıya, 2000°C’de oluşan “ α ” formundaki hegzagonal kristal yapıya sahiptir.

“ β ” kristal yapısında olan silisyum karbür, sinterleme esnasında 2000°C’a yakın sıcaklıklarda, kübik yapıdan “ α ” formundaki hegzagonal kristal yapıya dönüşmektedir. Silisyum karbürün en yaygın kullanımı ve mühendislik uygulamalarında tavsiye edileni; “3C” kübik yapıli β -SiC’dür. 4H, 6H, 15R gibi diğeri tipleri ise α -SiC kristal yapıdadır (Bkz. Şekil 1.4).

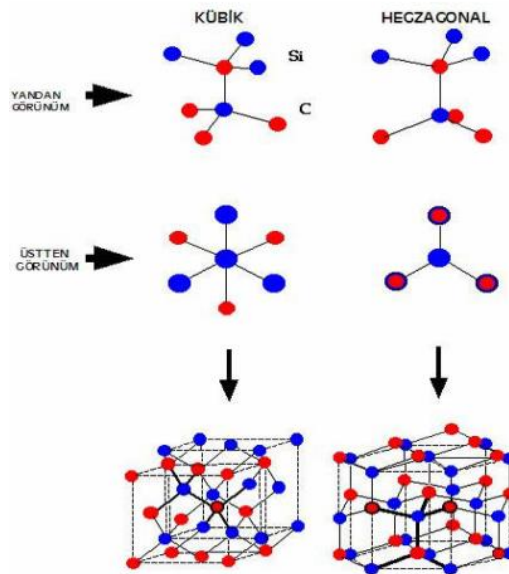
Çeşitli SiC polimorflarının temel yapısı kovalent bağıli Si ve C atomlarının sp^3 hibritleşmesi şeklindedir. Bu dörtyüzlü yapılar genel kenarları bulunan düzlemler üzerine konumlanmaktadır ve her bir düzlem bir tepe ile diğeri düzlemlere bağlanmaktadır. Düzlemlerin ABAB şeklinde tekrar etmesi ile elde edilen yapı “Wurtzite” yapısı olup α -SiC bu dizilime sahiptir. Eğer düzlemler ABCABC şeklinde tekrar ediyorsa “Zinc-Blend” yapısına sahip olup, β -SiC bu dizilime sahiptir.



Şekil 1.4. 3C, 4H, 6H SiC polimorflarının kristal yapıları [9]

Bu yapılarda görülen farklılıklar aslında kümeleşmede görülen dizilmelerdir. Bütün silisyum karbür yapıları hegzogonal çift katmanlardan meydana gelmiştir ve burada bir hegzogonal düzlemde bulunan bir katman karbon atomları diğer bir katmanda bulunan hegzogonal silisyum atomlarının üstüne yerleşmişlerdir. Bu silisyum karbür yapısında her karbon atomu 4 silisyum atomu tarafından tetrahedral biçimde çevrenilmiş ve her silisyum atomu ise 4 karbon atomu tarafından yine tetrahedral biçimde çevrenilmiştir [10].

Kristal simetrideki farklılıklar hegzogonal katmanlardaki farklı dizilmeler sonucu ortaya çıkmaktadır. Kübik silisyum karbürde her çift katman diğer alt katmandakiyle değişerek dizilirler. Silisyum karbürün güçlü kovalent bağlara sahip olmasının nedeni; Si ve C valans seviyelerinin yarı dolu olmasıdır. Bundan dolayı Si ve C atomları hibrit durumuna ve sp^3 hibritlerine kolay geçmektedir, böylece üç boyutlu kovalent bağ oluşur. SiC'ün karakteristik yapı elementi bir düzgün dörtyüzlüdür. Her elementin her atomu, diğer elementin dört atomuyla çevrilmiştir. Dörtyüzlü her üç Si ve üç C atomu (111) ve (0001)'e paralel katmanlar şeklinde duran açılanmış altıgenler oluşturacak şekilde düzenlenmiştir. Si ve C atomları baştanbaşa birbirini takip eder ve katmanlar en yoğun bilye dizilişinin kübik ya da hegzogonal oluşuna göre ABC veya AB ritimlerinde tekrarlanabilir. Şekil 1.5'te görüldüğü üzere kristal şekline bağlı olarak kübik elmas yapısı ve hegzogonal yapıları meydana gelir [11].



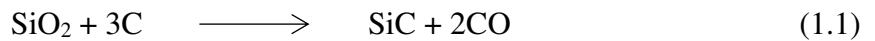
Şekil 1.5. Kübik ve hegzogonal SiC yapısı [11]

1.2 Silisyum Karbür Sentez Yöntemleri

SiC malzemesi sentez bir malzeme olup, sentezi 2000-2300°C’de gerçekleşen SiO₂ tozu ve C tozlarının karbotermik reaksiyonu ile gerçekleşmektedir. SiC, karbotermal reaksiyon ile üretilebildiği gibi sol-jel, gaz faz reaksiyonu, plazma indükleme, ((CH₃)₃SiH), (Si(CH₃)₄) ve (CH₃)₃SiCl gibi bileşiklerin pirolizi ve lazer indükleme sentezi şeklinde kimyasal ve fiziksel süreçler ile üretilebilmektedir. Bahsi geçen tüm bu üretim metotlarında 1500°C’den daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. Yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulmadan saflığı yüksek SiC tozları ile C tozlarının oda sıcaklığında yüksek enerjili alaşımlama tekniği ile 20 saatten daha uzun bir sürede sentezlendiği görülmüştür [12].

Si tozlarının Ar-H₂-CH₄ ile bir aerosol reaktör içinde termal plazma tekniği ile reaksiyona girmesi ile SiC üretilebilmektedir [13]. SiC üretim yöntemlerinin yanı sıra bazı doğal SiC kaynakları da bulunmaktadır. “Moissanite” olarak adlandırılan demir meteoritlerinin içerisinde elmas ile birlikte bulunan α-SiC şeklindedir.

SiC üretim yöntemlerinden biri olan Acheson yöntemi, adını tasarımcısı Edward ACHESON (1856-1931)’dan alan, en eski ve en çok bilinen yöntemdir. α-SiC’nin büyük çaplı üretimlerinde SiO₂’nin indirgenmesine dayanmaktadır. Şekil 1.6’da gösterildiği üzere, Acheson ile SiC üretim yönteminde, grafit bir elektrot etrafında kuvars kumu, grafit, petrol kömürü, sodyum klorür, külsüz antrasit ve odun talaşlarının karışımı 2200-2400°C sıcaklıkta ergitilmektedir. Bu ergitme sonucunda Eşitlik 1.1’de yer alan dönüşüm reaksiyonu gerçekleşmektedir.

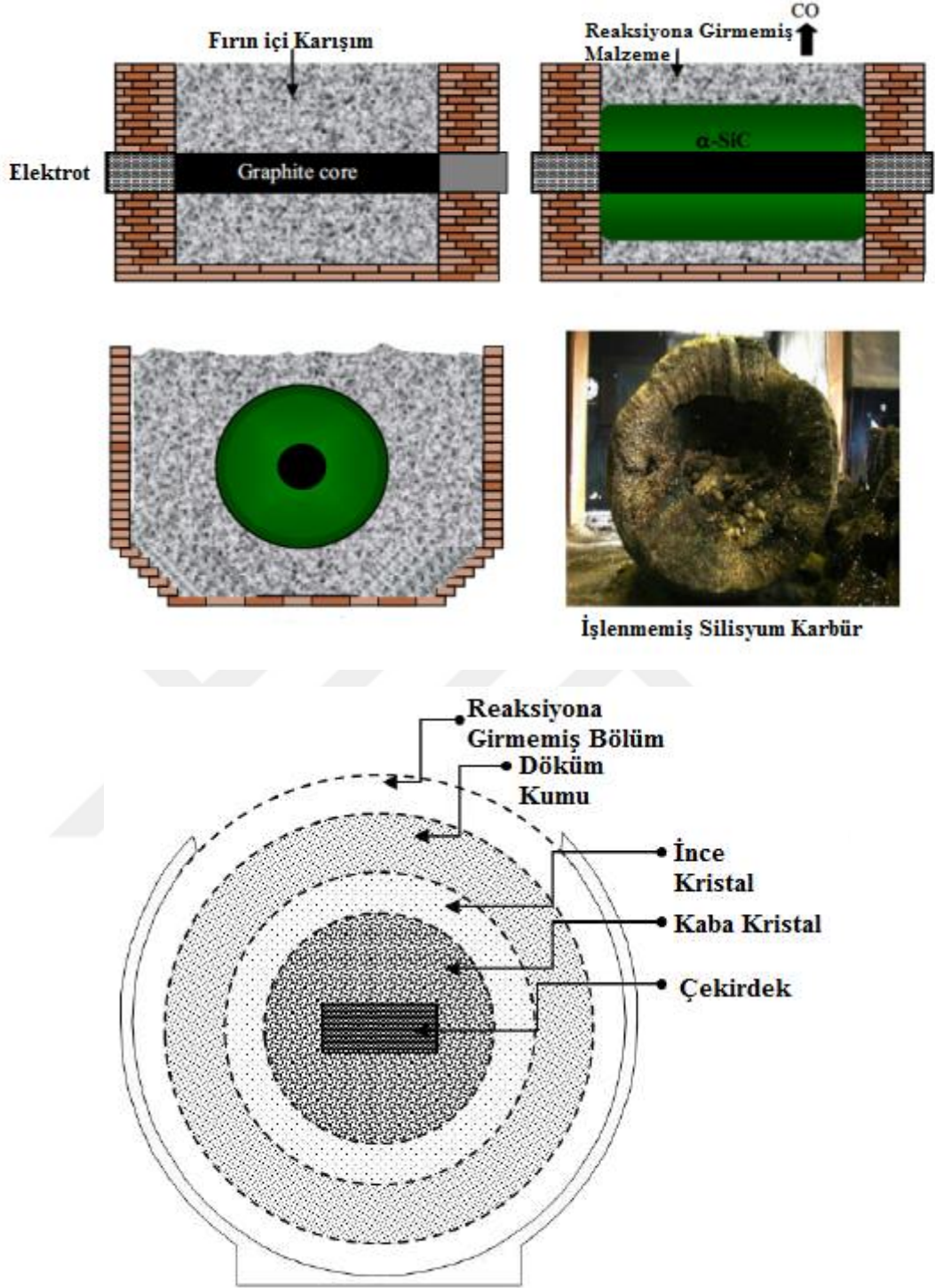


Bu reaksiyonda SiO₂ ve kok kömürü reaksiyona girerek son ürün olarak SiC ve CO gazı açığa çıkmaktadır. İlk adım olarak, SiO₂ ve kok kömürünün reaksiyona girmesi ile silisyum monoksit (SiO) ve karbon monoksit (CO) oluşmaktadır. Bu adımda ortaya çıkan CO ile SiO₂ bölgeleri arasında oluşan reaksiyon sonucu SiO ve karbon dioksit (CO₂) oluşmaktadır. Açığa çıkan CO₂ ile sistem içerisinde bulunan karbon ile indirgenerek CO’ya dönüşmektedir. Silisyum monoksit ve karbon reaksiyona girerek SiC elde edilmektedir. Bu tepkime zinciri yaklaşık olarak 1700°C’de sürekli olarak devam etmektedir [14].

Bu üretim metodu sonrasında kaba taneli α-SiC tozu elde edilmektedir. Küçük taneli SiC tozları için öğütme işlemi uygulanmalıdır. Oluşan ergiyik kütlenin iç kısmı

yeşil renklidir ve en saf SiC tozları bu bölgede yer almaktadır. Üretim esnasında bünyede bulunan Al, C ve benzeri safsızlıkların bulunduğu bölüm dışı doğru artmaktadır ve renk siyaha dönmektedir. En saf bölge dışında kalan bölgede bulunan SiC tozlarını safsızlaştırmak için, fazla miktardaki karbonu 400°C’de oksitlenmesi sağlayarak, bu oksit tabakasının da HF asit ile giderilmesi gerekmektedir [15].





Şekil 1.6. Acheson üretim metodunda kullanılan fırının genel görünümü [16]

Şekil 1.6’da yer verildiği üzere, Acheson metodu ile üretimi yapılan SiC, en ortasında grafit elektrotun bulunmasından kaynaklı olarak içi boş bir silindir şeklinde elde edilmektedir. Çekirdek diye adlandırılan grafit elektrotun etrafındaki çemberde sırası ile kaba taneli SiC, ince taneli SiC, en dış çemberde SiC ile beraber karbon partikülleri ve

kum partikülleri de yer almaktadır. En dışta ise reaksiyona girmeyen malzemeler yer alabilmektedir. Reaksiyon sonucu aynı zamanda çok büyük miktarlarda CO oluşmakta ve reaksiyonun olduğu bölgenin dışına çıkmaktadır [14].

β -SiC üretimi ise, yine Acheson üretim metodu ile daha düşük sıcaklıklar olan 1500-1800°C’de katı faz reaksiyonları ile üretilebilmektedir. SiH_4 veya SiCl_4 gibi gazlar kullanılarak, gaz fazı reaksiyonları kullanılarak üretim yapılması durumunda yüksek saflıkta ve düşük tane boyutuna sahip β -SiC tozları elde edilebilmektedir [15].

1.3 Alternatif Silisyum Karbür Sentez Yöntemleri

1.3.1 Kil veya silikat bağlı silisyum karbür

Bağlayıcı olarak kullanılan kil, pişme sırasında sıvı fazı meydana getirmektedir. Düşük viskoziteli fazın yüksek sıcaklıkta mukavemeti olumsuz etkilemesi nedeniyle bu tür malzemenin uygulaması kısıtlı kalmıştır. Alümina-silikat (Al_2O_3 - SiO_2) esaslı mullit fazını bağlayıcı olarak içeren malzemenin sıvı faz miktarı, kil bağlıya kıyasla daha düşük ve viskozitesi daha yüksek olduğundan mekanik mukavemet biraz daha yükselmektedir. Ancak, yine de yeterli servis ömrü sağlamaktan uzak kalmıştır [17].

1.3.2 Rekristalize silisyum karbür (RSiC)

Yeniden kristalleşen SiC üretiminde, iri ve çok ince fraksiyonlardan meydana gelen hammadde karışımı kullanılır. Pişirme işlemi sırasında çok ince fraksiyon buharlaşarak iri tanelerin köşelerinde yeniden kristallenir (rekristalizasyon) ve taneler arası bağlayıcı faz oluşur. Pişirme sırasında gerçek anlamda bir sinterlenme ve yapıda pekişme meydana gelmediği için şekillendirme prosesinde yüksek yoğunluk sağlanmaya çalışılır. Üründe porozite oranı yaklaşık %15-18 gibi yüksek seviyede olduğundan mekanik mukavemet ve oksitlenmeye karşı direnç özellikleri günümüzün standartlarını karşılamaktan uzak kalmıştır [17].

1.3.3 Nitrür bağlı silisyum karbür (NSiC)

Nitrür bağlı silisyum karbür, serbest silisyum ilave edilen bir SiC bünyenin, azot ortamında pişirilmesi sırasında silisyum nitrür (Si_3N_4) bağ oluşumu sonucunda üretilir. Silisyumun azot gazı ile reaksiyona girmesi sonucu meydana gelen silisyum nitrür, hacimsel genleşme meydana getirerek, orijinal porozitenin daralmasını sağlar. Silisyum nitrür bağlayıcı fazı mikro poroz bir yapıya sahip olup, malzemede ayrıca camsı bir

bağlayıcı faz bulunmaz. Sinterleme sırasında porozite tamamen kapanmadığı için şekillendirme işleminden sonraki yoğunluk ve porozite seviyeleri önem kazanır. Şekillendirme, yeniden kristallenmiş SiC'de olduğu gibi genellikle slip döküm yöntemiyle yapılır. Pişme sonrası üründe %10-11 seviyesinde bir porozite seviyesi bünyede kalır [17].

1.3.4 Reaksiyon bağlı silisyum karbür (RBSiC)

Reaksiyon bağlı (veya silisyum infiltrelili) SiC, açık porları silisyum infiltrasyonu ile kapatılmış silisyum karbür bünye yapısına sahiptir. Pişirme işlemi sırasında silisyum ergiyerek ve karbon fazı ile reaksiyona girerek SiC tanelerle reaksiyon bağ yapısı oluşturur ve partiküller arasındaki tüm gözeneklere infiltrasyon sağlar. Böylece meydana gelen hacimsel artış porozitenin kapanmasını sağlarken, arta kalan gözeneklerde silisyum tarafından dolar. RBSiC fırın malzemelerinin şekillendirilmesinde ekstrüzyon veya asıltı döküm yöntemleri kullanılabilir. Her iki yöntem ile de hassas boyut toleranslarının elde edilmesi sağlanır. Silisyum karbür fırın malzemelerinin servis ömrünü belirleyen etkenlerin başında oksitlenme gelir. Gözenek yapısının içerisinde oksijen ile reaksiyon sonucu, zamanla silisyum karbür, silisyum oksite dönüşmeye başlar. SiO₂ fazı oluşumu ile hacimsel genişlemenin de meydana gelmesi sonucu, SiC bünyede tahribat zaman içerisinde gelişir. Gözeneksiz yapısı sayesinde oksijen iyonlarının difüzyonu engellendiği için, RBSiC malzemelerin oksitlenmeye karşı dirençleri çok yüksektir. Ayrıca, yüksek sıcaklıkta eğilmeye karşıda üstün mukavemet özelliğine sahiptir [17].

1.4 Sinterleme

Sinterleme, serbest toz partiküllerinin, ergime sıcaklığının 2/3'ünün altındaki sıcaklıklarda birbirine temas eden toz partiküllerinin bağlanmasına ve yüzey alanının azaltılarak partiküller arasındaki porların azaltılması olanak sağlayan bir ısıtma işlemidir [18].

Sinterleme, soğuk presleme ile ön şekillendirme yapılmış malzemelere uygulanan ısıtma işlemi olmakla birlikte, sinterleme esnasında preslenerek şekillendirilen parçaya uygulanan bir işlem olarak da tanımlanabilmektedir. Sinterlemede amaç; difüzyon, basınç ve sıcaklığın etkisiyle, toz partikülleri arasında bulunan boşlukların ortadan kaldırılmasıdır. Sinterlenen malzemenin üstün özelliklere sahip olabilmesi için, içerisinde bulunan boşluğun, olabildiğince yok edilmesi gerekmektedir.

Sinterlemede sistemin işleyişi, ısı ve kütle taşınımı tarafından yürütülmektedir. Kütle taşınımının etkin olabilmesi için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. Toz malzemelerin sinterlenebilirliğini ve sinterleme sonrası mikroyapılarına etki eden parametreler iki gruba ayrılmıştır. Bunlar malzemenin kendi özellikleriyle ilgili değişkenler ve süreç değişkenleridir [19].

Tablo 1.1. Sinterlenebilirliği ve mikroyapıyı etkileyen değişkenler [19]

Malzemeden Kaynaklı Değişkenler	Süreçten Kaynaklı Değişkenler
Tane Boyutu	Sıcaklık
Tane Şekli	Zaman
Tane Boyut Dağılımı	Basınç
Aglomera ve Agregaların Varlığı	Atmosfer
Tanelerin Yoğunluğu	Isıtma ve soğutma hızı
Kimyasal Kompozisyon	
Safsızlık ve Homojenite	
Sinterleme Katkılarının Etkisi	

Sinterleme, temas halindeki toz partiküllerinin yüksek sıcaklıklarda birbirine bağlanmasını sağlayan, mukavemetlerinin artmasına, fiziksel ve mekanik özelliklerinin iyileşmesini sağlayan ısı işlemidir. Toz partiküllerinin birbirine bağlanması ergimesıcaklığının altında ya katı halde atom hareketleriyle ya da sıvı faz oluşumu ile meydana gelebilir. Mikroyapıda bağlanma, toz partikülleri veya granüller arasında oluşan boyunlaşma gerçekleşir.

Isıtma ile atomların hareketi artırılarak sinterlemede geometrik değişiklikler gözlenmektedir. Yüksek sıcaklıkta hareket edebilmek için yeterli enerjiye sahip olan atomların sayısı Eşitlik 1.2’de gösterilen Arrhenius eşitliği ile hesaplanır.

$$N/N_0 = \exp(-Q/RT) \quad (1.2)$$

Burada; (N/N_0) hareket eden atomların sayısının toplam atom sayısına oranı, (Q) aktivasyon enerjisi, (R) gaz sabiti ve (T) ise mutlak sıcaklıktır. Aktivasyon enerjisi malzemeye ve atomlar arası bağ kuvvetine bağlıdır. Bu nedenle Q ergime sıcaklığı T_m ile ölçektir. Sinterleme sıcaklığının ergime noktasına yakın olması demek, hareket eden

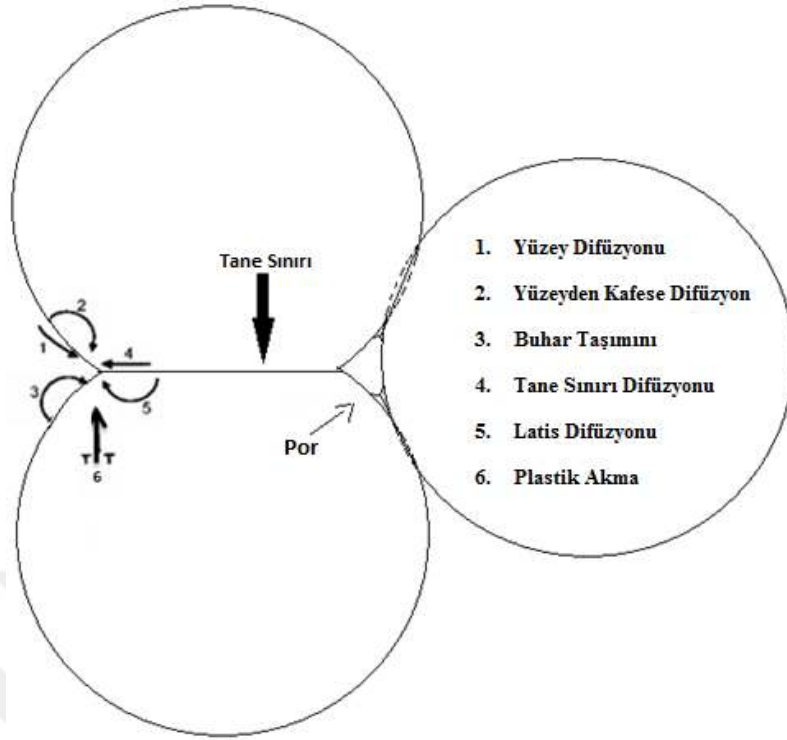
atomların sayısı artması demektir. Bu da sinterleme hızının artmasını sağlamaktadır. Ergime sıcaklığında atomların sıçrama hızı saniyede 1 milyon düzeyindedir. Yüksek sıcaklıklarda, sıçrayan atomlar toz partiküllerinin birleşim yerlerine giderek yüzey alanını ve yüzey enerjisini azaltır. Sinterleme sırasında atom hareketi görülmez, ancak hacim değişimleri meydana geldiğinden, işlem genelde bu değişimler ile izlenir [20].

1.5 Sinterleme Modelleri

Sinterleme, temas halindeki toz partiküllerin birleşmesi ve partiküler arasındaki porozitenin azalması ve zamanla yol olması gibi fiziksel değişimlerin gerçekleşmesi ile sağlanır.

Yüksek sıcaklıklarda yüzey enerjisinde azalma sinterlemedeki itici güçtür. Tane yüzeyi ile boyun bölgesi arasındaki serbest enerji veya kimyasal potansiyel farkı malzeme transferine neden olan bir itici güç yaratır. Yüzey enerjisinde azalma difüzyon hızının artmasını sağlar ve özellikle karşılıklı atomların difüzyonu şeklinde olmak üzere, birbirleriyle temas halinde olan toz partikülleri arasında bir boyun bölgesi oluşur ve tozlar birbirine nüfuz eder. Taneler arasında meydana gelen bu kütle taşınımının, altı bölgede olduğu bilinmektedir. Şekil 1.7’de yer alan bu bölgeler;

- 1 - Yüzey Difüzyonu,
- 2 - Yüzeyden Kafese Difüzyon,
- 3 - Buhar Taşımını,
- 4 - Temas Noktası Difüzyonu,
- 5 - Temas Noktasından Kafese Doğru Difüzyon,
- 6 - Dislokasyon veya diğer iç etkilerin boyun kısmında oluşturacağı değişimler

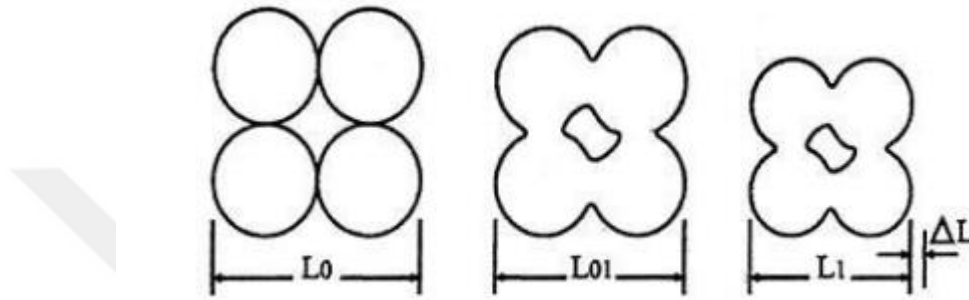


Şekil 1.7. Küresel partiküllerin sinterlenmesi sırasında gerçekleşen kütle taşınım hareketleri [20]

1, 2 ve 3 ile gösterilen yüzey difüzyonunda, boyun oluşumu gözlenir ancak yoğunlaşma meydana gelmez. 4 ve 5 ile gösterilen tane sınırı difüzyonu ve tane sınırlarından porlara doğru gerçekleşen latis difüzyonu, özellikle çok kristalli seramiklerin sinterlenmesinde en kritik yoğunlaşma sistemini göstermektedir. 6 ile belirtilen plastik ama dislokasyon hareketi ile meydana gelmektedir. Plastik akma ile boyun oluşumu ve yoğunlaşma sağlanmaktadır. Yüzey difüzyonu aşamalarında (1, 2 ve 3) yoğunlaşma gerçekleşmese bile sinterleme anında gözardı edilemezler. Yüzey difüzyonu etkin olduğunda, sinterleme için itici güçlerden biri olan boyun bölgesi yüzeyinin eğriliği azalır ve yoğunlaşma hızı düşer [21].

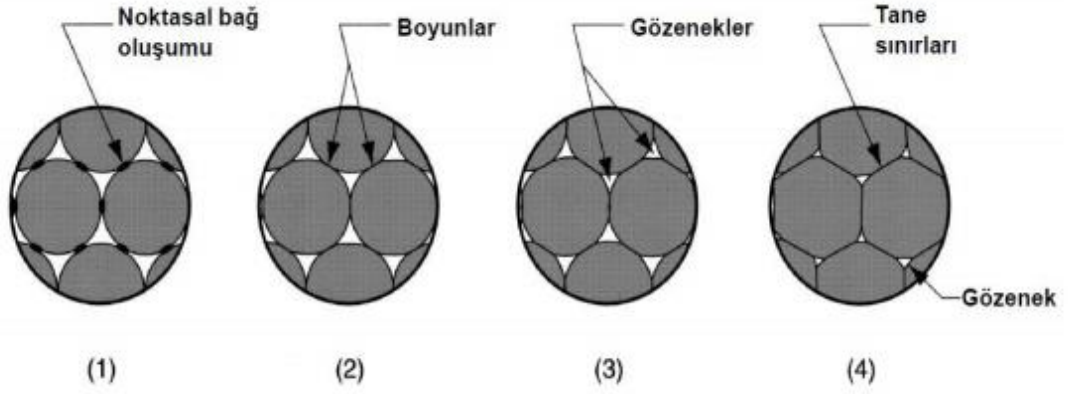
Sinterleme esnasında meydana gelen difüzyonun etkisiyle, toz partikülleri arasında meydana gelen büzülme ile cismin iç yapısında bulunan boşluklar, Şekil 1.8’de görüldüğü gibi hem küçülür hem de şekil değiştirir. Bunlar;

- Boşluk morfolojisinin değişmesi,
- Boşluk boyutlarının değişmesi,
- Tane boyutlarının büyümesi şeklinde özetlenmiştir.



Şekil 1.8. Sinterlemede taneler arasında meydana gelen büzülme [18]

Şekil 1.9’da gösterildiği üzere, sinterlemenin başlangıç aşamasında, birbirine temas halinde olan toz partikülleri arasında oluşan boyun oluşumu ve birbirinden bağımsız olarak boyun büyümeleri görülmektedir. Temas noktalarında yüzey enerjisi daha yüksek olduğu için bu bölgelerde malzeme taşınım daha kolay olmaktadır. Bu ilk aşamada toz partikülleri noktasal temaslar oluşturduğundan partiküller arasında oluşan gözenekler köşeli ve düzensiz oluşmaktadır. Sinterlemenin ara aşamasında, yoğunluk artışı, gözenek yuvarlaklaşması ve tane büyümesi gibi özelliklerde gelişmeler görülmektedir. Bu ara aşamada %92 teorik yoğunluğa ulaşılabilir. Ara aşamanın sonlarına doğru tane büyümesi gerçekleşmektedir. Toz partiküllerinin boyun oluşturarak birleşmesinden kaynaklı oluşan yeni tanelerin boyutu ilk toz partiküllerinin boyutundan daha büyüktür. Sinterlemenin son aşamasında, gözenekler küresel ve kapalı hale gelmektedir, ayrıca tane büyümesi de devam etmektedir. Bu aşamada gözenek boyutu artar. Eğer kapalı gözenekler hareketli ise tane büyümesi sırasında tane sınırları ile birlikte hareket ederek yoğunlaşmanın sürmesini sağlar [22]. Yüksek yoğunluğa ulaşmış başarılı bir sinterleme için gözeneklerin tane sınırı ile bağlantılı olması gereklidir. Sinterleme sırasında gözenek hacmi azalır ve gözenekler düzgünleşir. Gözenek küreselleşmesi oluşurken gözeneklerin yerini tane sınırları alır [23].



Şekil 1.9. Sinterleme esnasında noktasal bağ oluşumu, boyun, gözenek ve tane sınırlarının gösterimi [24]

Tablo 1.2’de sinterleme işleminin kademeleri verilmiştir.

Tablo 1.2. Sinterleme kademeleri [25]

Kademe	Proses	Yüzey Alanı Kaybı	Yoğunlaşma	Tane Büyümesi
Adhezyon	Kontakt Oluşumu	Çok Düşük	Yok	Yok
Başlangıç	Boyun Büyümesi	Belirgin, %50’ye Varan Kayıp	Başlangıçta Az	Çok Az
Gelişme	Porların Yuvarlaklaşması ve Büyümesi	Açık Porozenin Neredeyse Tamamen Yok Olması	Oldukça Fazla	Tane Boyutunda Artış
Final	Por Kapanması ve Son Yoğunlaşma	Önemsiz Kayıp	Yavaş ve En Az	Hızlı Tane Büyümesi

1.6 Sinterleme Mekanizmaları

Tablo 1.3'te, farklı sinterleme türleri ile bu sinterleme yöntemleri esnasında gerçekleşecek mekanizmalar hakkında bilgi verilmiştir. Her bir sinterleme yönteminde bir veya birden fazla mekanizma etkin olarak yer alabilmektedir [26].

Tablo 1.3. Sinterleme mekanizmaları [26]

Sinterleme Türü	Malzeme Taşınım Mekanizması	Sinterleme İçin İtici Güç
Katı hal sinterlemesi	Difüzyon	Serbest enerji ve/veya kimyasal potansiyeldeki değişim
Sıvı faz sinterlemesi	Viskoz akış, difüzyon	Kapiler basınç, yüzey gerilimi
Reaktif sıvı sinterlemesi	Viskoz akış, çözeltiçökelme	Kapiler basınç, yüzey gerilimi
Gaz faz sinterlemesi	Buharlaştırma-yoğunlaşma	Buhar basıncı farklılığı

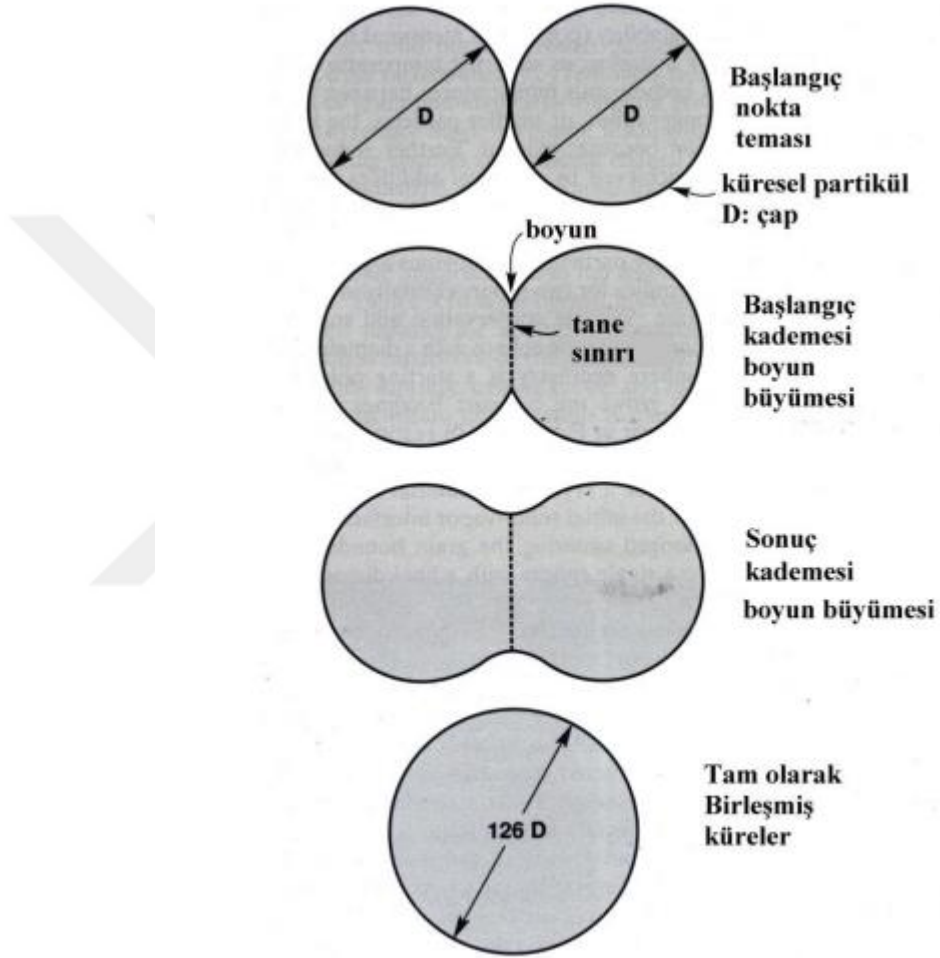
1.6.1 Katı hal sinterlemesi

Katı hal sinterlemesinde difüzyon da yoğunluk artışı da katı halde gerçekleşir. Sinterleme süresince içyapıda sıvı faz oluşmamaktadır. Sinterlemenin gerçekleşmesi için yüzey enerjisinin azaltılması gerekmektedir. Sıcaklığın artması ile gerçekleşen rastgele atom hareketleri ile mikroyapıdaki boşluklar dolmaktadır. Kavisli yüzeylerin atom yerleşmeleri üzerine etkisini göstermenin bir yolu gerilmeyi incelemektir. Laplace eşitliği (Eşitlik 1.3) kavisli yüzey ile ilgili gerilmeyi (σ) verir [26].

$$\sigma = \gamma / (1/R_1 + 1/R_2) \quad (1.3)$$

Bu denklemde γ yüzey serbest enerjisi, R_1 tanenin ve R_2 boyun bölgesinin temel yarıçaplarıdır. Düz bir yüzeyde gerilme yoktur. Sinterleme esnasında iç bükey yüzeyler basma gerilmesi altında, dış bükey yüzeyler ise çekme gerilmesi altındadır. $R_1 > R_2$ olduğundan, büyük eğrilik yarıçapına sahip bölgeden küçük eğrilik yarıçapına sahip bölgeye doğru malzeme taşınımı söz konusudur. Sinterleme sırasında oluşan boyun bölgesinde de bir gerilme gradyanı vardır. Küçük bir boyunda gradyan büyük olabilir. Parçacık boyutundan çok küçük olan boyunda dış bükey bölgeden iç bükey bölgeye kütle taşınımı için itici güç oluşturan gerilme gradyanı oluşur. Bunun sonucu olarak, küçük parçacıklar daha düşük sıcaklıklarda sinterlenir. Küçük parçacıklarda boyun bölgesinin doldurulması için daha az sayıda atom gerekir. Atomların hareket mesafesi daha kısadır ve gerilme daha büyüktür. Bunun doğal sonucu olarak küçük boyutlu parçacıklar daha hızlı sinterlenir [26].

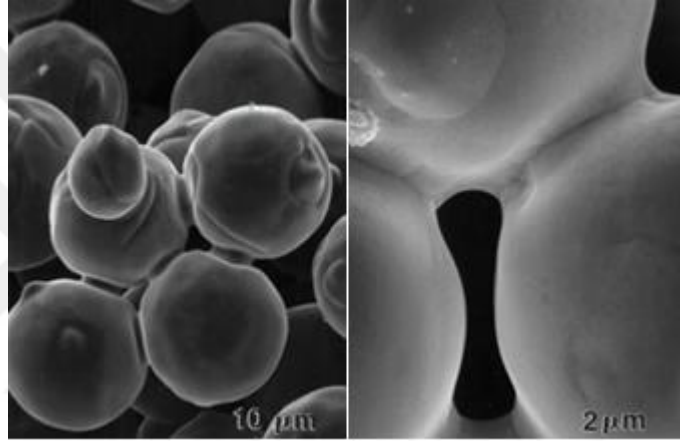
Katı faz sinterlemesinin temeli, yayılma ilkesidir. Sinterlemeiçin gerekli olan itici güç, toz partiküllerinin yüzeyi ile boyun bölgesi arasında kimyasal potansiyel fark veya serbest enerji sonucu ortaya çıkmaktadır. Şekil 1.10'da difüzyon etkisiyle gerçekleşen değişimler gösterilmektedir. Meydana gelen boyun bölgelerinde buhar basıncı daha düşük olduğundan boyun bölgelerine doğru yayılım artmaktadır.



Şekil 1.10. Sinterleme esnasında noktasal bağ oluşumu, boyun, gözenek ve tane sınırlarının gösterimi

[24]

Şekil 1.11’de görüldüğü gibi, boyun oluşumun ileri safhalarında ağ yapısı oluşması ile mukavemet artışı görülür. Toz partiküllerinin küresel yüzeyleri üzerinde temas halindeki diğer toz partikülleri ile yapmış olduğu birden fazla boyun oluşumu görülmektedir. Boyunsayılarının artması ve genişlemesi ile birlikte boyunlar arasında izole porlar oluşmaktadır. Kristalin bir malzeme için her temas noktasında bir tane sınırı büyüyerek daha önce orada var olan katı-buhar ara yüzeyinin yerini alır. İki küre teorisi için uzun süre devam eden sinterlemede tane sınırları ötelenir ve taneler birleşerek çapı orijinal çapın $2^{1/3}$ katı olan bir küre meydana getirir [27].



Şekil 1.11. Sinterleme esnasında noktasal bağ oluşumu, boyun, gözenek ve tane sınırlarının gösterimi [24]

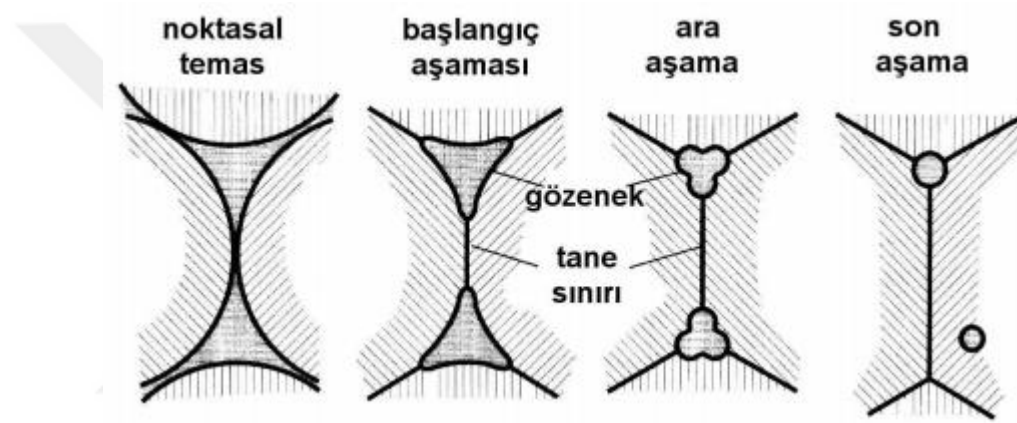
Sinterlemede taşınım mekanizmaları kütle hareketinin gerçekleştiği durumları göstermektedir. Katı hal sinterlemesinde kütle hareketleri; yüzey difüzyonu, hacim difüzyonu, tane sınırı difüzyonu, viskoz akış, plastik akış ya da katı yüzeyinden buhar taşınımı şeklinde olmaktadır. Bu kütle hareketleri ile sinterleme sırasında çeşitli geometrik aşamalar meydana gelir [27].

Porozite yaklaşık %8’e ulaştığında açık por ağ yapısı geometrik olarak dengesiz hale gelir. Buna neden olan olay porların büzülen bir çapa oranla daha uzun olmasıdır. Bu olay ince akmakta olan suyun aniden engellenmesiyle bağımsız damlacıklara dönüşmesine benzemektedir. Geometrideki bu değişim sonucunda silindirik porlar mercekli ya da küresel bir yapı halini alır ancak bu geometri tane büyümesini yavaşlatmada yeterince etkili değildir. İzole porların görünmesi sinterleme prosesinin sonuna gelindiğini ve yoğunlaşmanın yavaşladığını ifade eder. Porların içerisine hapsolan gazlar ulaşabilecek

en yüksek yoğunluğa ulaşmayı engelleyecektir, buna bağlı olarak vakum altında yapılan sinterleme işlemlerinde, malzeme içerisinde porları dolduracak buhar kalmayacağı için yüksek son yoğunluk değerleri elde edilebilir [29].

Sinterleme aşamaları, toz kütesinin mukavemetinin artarak daha yoğun bir yapı halini alması sırasında gözlemlenen geometrik değişimleri açıklamaktadır. Sinterleme olarak adlandırılan bu sürece tam yoğunlaşmaya ulaşmayan ön şekillendirme yapılmış toz veya granüllerden olabileceği gibi gevşek toz kütesi ile de başlanabilir.

Şekil 1.12’de gevşek toz kütesi ile başlanan sinterleme sürecinde gözlemlenen küresel porların oluşum süreci anlatılmaktadır.



Şekil 1.12. Sinterleme esnasında por yapısının değişimi [30]

Van der Waals bağları ve aglomerasyon kuvvetleri gibi zayıf bağlar ile tanelerin birbirine tutunduğu ilk aşamada toz partikülleri, bu zayıf kuvvetlerden dolayı birbirleri ile rastgele temas halindedirler. Toz partiküllerinin birbirlerine daha da yaklaşması ile aralarındaki bağ kuvveti de artar. Sinterlemenin başlaması ile birlikte sinter bağları meydana gelir ve toz partikülleri arasında dengede olmayan boyun oluşumları gözlemlenir. Kristalin bir katı için tane sınırı enerjisi, tane sınırı boyunca kristal oryantasyonuna bağlıdır. Daha düşük enerjiye sahip spesifik oryantasyonlar mevcuttur. Sonuçta partiküller, dönerek mümkün olduğunca yüksek paketlenme yoğunluğuna sahip, düşük enerjili tane sınırı yapısına ulaşmaya çalışır.

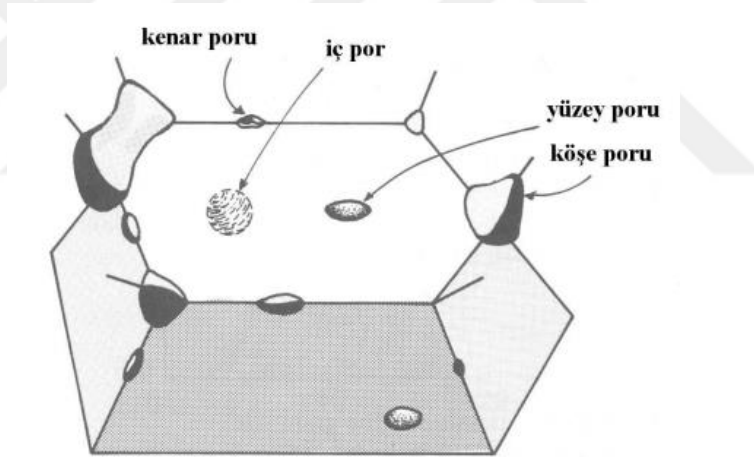
Başlangıç aşaması, boyunlar birbirlerine temas edip sınırlarını karşılıklı aşarak, yaklaşık boyun boyut oranı $X/D=0,3$ değerine ulaştığında sona erer.

Porların eş zamanlı yuvarlaklaşması, yoğunlaşma ve tane büyümesi ile karakterize edilir. Sinterlemenin ara aşamasındaki itici güç, eğrilik gradyanlarının düşürülmesi ve

geriye kalan yüzey enerjisinin yok edilmesidir. İlk aşamada toz partiküllerinin birbirleri ile olan temasları sonrası meydana gelen boyun oluşumu odak noktası ikenara kademe de boyun yapısını etrafında oluşan por yapısı önem arz etmektedir. Tane büyümesi porların azalması ile daha da aktif hale gelmeye başlamaktadır. Ara aşamada tane boyutunun artması son aşamaya gelindiğinde tane büyümesi olarak devam etmektedir. Ayrıca bu aşamada tane büyümesinin yanı sıra por yuvarlaklaşması ve por taşınımı meydana geldiği gibi, yüzey difüzyonu da devam etmektedir. Son aşama diğer iki aşamaya göre daha yavaştır ve devam eden yüzey difüzyonu yoğunlaşmada etkin değildir.

Bu son aşamada yoğunlaşmanın yavaşlamasının sebebi yoğunlaşmanın yanında tane kabalaşmasının da etkin olmasıdır. Genel olarak porlar tane sınırlarında birikmektedir.

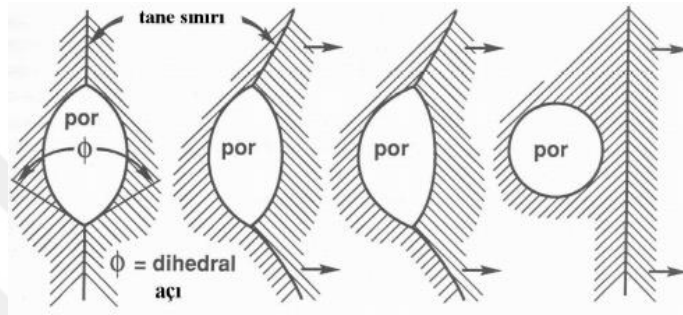
Bu porların şekli dihedral açının etkisiyle değişir. Tane sınırlarının ortadan kalkmasıyla mevcut porların küresel şekil alması beklenir. Şekil 1.13'te görüldüğü üzere, beklenen por geometrisi porun konumuna bağlıdır.



Şekil 1.13. Sinterleme sırasında meydana gelen por geometrileri [30]

Tane sınırlarına tutunmayan porlar küresel, tane kenarlarındaki porlar mercekli ve tane köşelerindeki porlar da yuvarlanmış tetrahedronlar olacaktır. Bir por ile tane sınırı arasında bir bağ enerjisi mevcuttur çünkü por toplam tane sınırı alanını azaltır.

Tane büyümesi, tane sınırını eğilmesi için zorlayarak, tane sınırı alanının artması suretiyle yavaş hareket eden por ile temas etmesini sağlar. Buna bağlı olarak kritik bir aşama ortaya çıkar (Bkz. Şekil 1.14). İstenen tane sınırının pordan kurtulmasıdır. Böylece tane sınır üzerindeki, porun yarattığı çekme etkisi ortadan kalkar ve yay yapısı bozulur. Bunun sonucunda tane sınırı yüksek mobiliteye ulaşır. Sonuç olarak, son kademe yoğunlaşmasına yardımcı olacak gerekli mikroyapıya ulaşmak için, tane sınırı mobilitelerini iyileştirecek müdahaleler yapmak yerinde olacaktır [27, 30].



Şekil 1.14. Por izolasyonunun adımları [30]

1.6.2 Sıvı faz sinterlemesi

Sıvı faz sinterlemesinin prensibi, sinterleme süresince sıvı bir fazın sistem içerisinde oluşarak yoğunluğun artırılmasıdır. Sıvı faz sinterlemesinde öncelikle iki ya da daha fazla farklı toz birbiri ile homojen bir şekilde karıştırılır. Sinterlemenin ısıtma evresinde tozlardan daha düşük ergime sıcaklığına sahip olan sıvı faza geçer. Sıvı faz sinterlemesinde, sinterlemenin gerçekleşebilmesi için gerekli olan itici güç termodinamik açıdan yüzey bükümlülüğüdür. Yüzey bükümlülüğü taneler arasında kimyasal potansiyel enerji, çözünürlük ve buhar basıncı farklılıklarına neden olur. Bu farklılıklar sinterleme için itici gücü oluştururlar. Kinetik açıdan itici güç sıcaklık artışıdır ve bu sıcaklık artışı difüzyon süreçlerini harekete geçirir. Sıvı faz sinterlemesinin meydana gelmesi ve başarıya ulaşabilmesi için gereklilikler şunlardır:

- Sinterleme sıcaklığında sıvı fazın yapıda bulunması gerekir.
- Sıvının katıyı iyi ıslatması gerekir. (Düşük temas açısı)
- Katının sıvı içerisinde kayda değer çözünürlüğünün olması gerekir.
- Sıvı faz miktarı boyutsal değişimi minimum tutacak kadar az, fakat istenilen yoğunluğu sağlayacak kadar fazla olmalıdır.

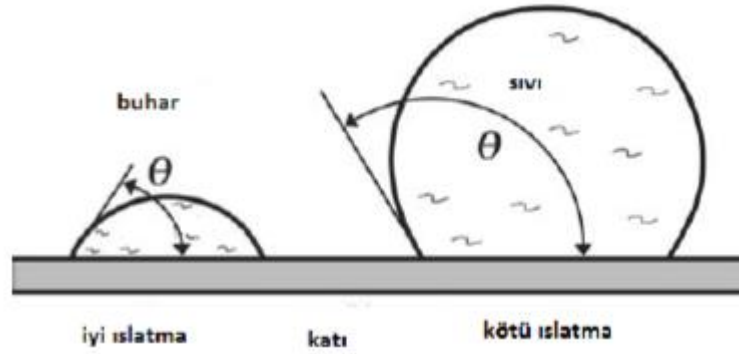
Sinterlemede küçük taneli yoğun bir yapı elde etmek için başlangıçta küçük tane boyutuna sahip tozlar ile başlamak gerekmektedir. Tanelerin boyutlarının küçük ve küresel şekilde olması dış bükey yüzeylerinin fazla olması demektir. Bu da, sıvının bu taneleri ıslatması ile oluşan kapiler kuvvetlerin fazla olması ile yoğunlaşmanın artmasını sağlamaktadır. Toz yığını içerisinde aglomera ve agregaların varlığı iyi bir sinterleme için istenmeyen bir durumdur. Bu toz topraklarının bünyelerinde bulunan boşluklar sinterleme süresinin uzamasına sebep olmaktadır. Ayrıca bu boşluklar kendi içlerinde de meydana gelen çekmelerden dolayı yapıda daha fazla boşlukların oluşmasına aynı zamanda da yapıda bölgesel çekmelere neden olacaktır. İyi bir sinterleme ve sinterleme sonrası iyi bir mikroyapıyı, tek örnek toz yığını ile elde etmek mümkündür.

Sinterleme öncesi seramik tozlarının yaş mukavemetinin arttırmak amacı ile yapılan sıkıştırma işleminde oluşan hatalar sinterleme sonrası yapıda daha sağlam olarak yer aldığı görülmektedir. Sinterleme sonrasında yoğun, neredeyse yok denecek kadar az ve küçük porların olduğu bir yapı elde etmek için hatasız ve homojen başlangıç tozları ile yaş mukavemeti yüksek bir toz yığını ile başlamak gerekmektedir. Başlangıç tozlarının safsızlığının yüksek ve homojen olması bölgesel yoğunluk farklarının olmadığı homojen bir yapı elde edilmesini de sağlayacaktır.

Sinterlemeye yardımcı olarak kullanılan katkıların, toz yüzeylerinde ve tane sınırlarında yer alması sinterleme esnasında difüzyon yolunu arttırarak malzeme taşınımını kolaylaştırır. Sinterleme esnasında meydana gelen difüzivitenin yoğunlaşmadaki katkısı incelenerek katkıların verimliliği konusunda bilgi edinilebilir. Katkılar ve matris arasındaki iyonik boyut ve değerlilikler tane büyümesi açısından da önem taşır. Sinterlemedeki itici güç artan sıcaklık olduğu gibi sıcaklık aynı zamanda difüzyon kabiliyetini de arttırarak sinterlemede önemli rol oynamaktadır. Sinterlemede basıncın rolü, sıvının yapı içerisinde dağılmasını sağlayan kapiler basıncı oluşturarak sinterleme mekanizmalarını daha etkin hale getirmesidir. Ayrıca sinterleme ortamının atmosferinde hangi gazın kullanılacağı gaz çözünürlüğü ve toz yığını ile katkılar arasında meydana gelecek tepkiler açısından önemlidir. Ayrıca birçok seramik tozları sistemin arayüzey enerjileri sinterleme atmosferinden etkilenebilir ve katkılarla atmosfer gazı arasında tepkime gerçekleşebilir. Daha önemlisi, toz kompaktının stokiometrisi, değeriği, oksidasyon aşamaları sinterleme atmosferinden etkilenebilir. Isıtma soğutma hızı ve sinterleme süresi, yoğunlaşmanın mı yoksa tane büyümesinin mi etkin olacağını belirler.

Sıvı faz sinterlemesi; tanelerin yeniden düzenlenmesi, çözünme-çökelme ve son porların uzaklaştırılması yani son yoğunlaşma gibi aşamaların içiçe meydana gelmesi ile gerçekleşmektedir. Başarılı bir sıvı faz sinterlemesinde, katı faz düşük yüzey enerjisine sahip sıvı tarafından iyi ıslatılmalıdır. Sıvı taneleri arasındaki kohezyon kuvvetinin sıvı-katı taneleri arasındaki adhezyon kuvvetlerinden fazla olması sıvının katıyı iyi ıslatamayacağı anlamına gelmektedir.

Şekil 1.15'te sıvı-katı arasında meydana gelen temas açısı değerinin ıslatmaya etkisi gösterilmektedir. Sıvı-katı arasında oluşan temas açısının küçük olması iyi bir ıslatmanın oluştuğunu gösterdiği gibi, temas açısının büyük olması sıvı-katı arasında yeterli ıslatma olmadığını göstermektedir. Düşük temas açısı tanelerin birbirlerine doğru daha etkin bir şekilde yaklaşmasını sağlayarak başarılı bir sinterlemeyi de beraberinde getirmektedir.



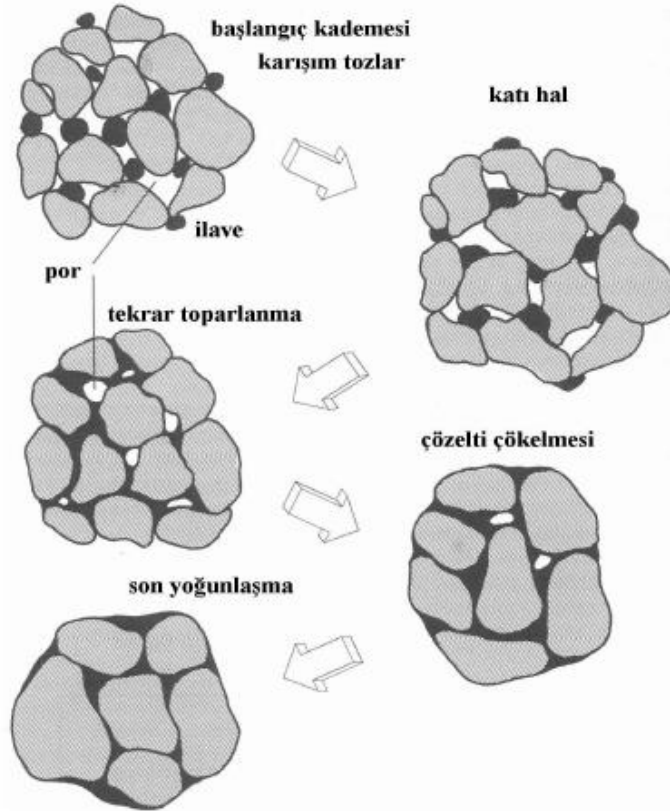
Şekil 1.15. Sıvı-katı temas açısı [57]

Sıvı faz sinterlemesinde, sıvı fazın sistem içerisinde oluşup aynı zamanda katıyı iyi ıslatması yani sıvının katı taneleri arasına ve porların içine kapiler gerilmeler sayesinde girmesi, yüzey enerji kuvvetleri ile tanelerin yeniden düzenlenmesi evresi gerçekleşmiş olacaktır.

Tam yoğunluğa ulaşmak için sıvı fazın boşlukları doldurmasının yanı sıra katının sıvı faz içerisinde çözünerek katı tanelerin katı-sıvı ara yüzeyine çökmesi de gerekmektedir.

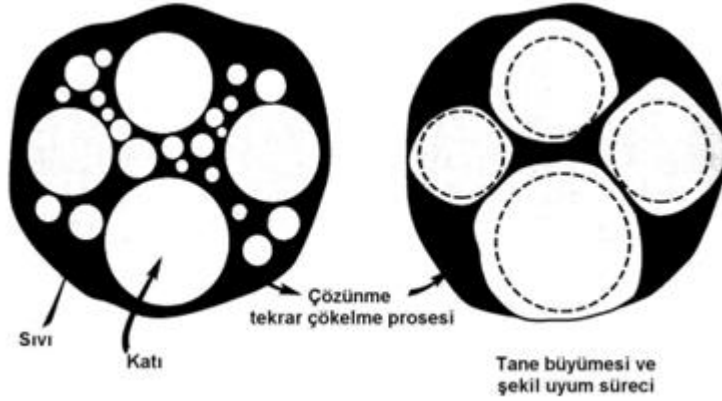
Çözünme-çökme aşamasında tane şekillerinde değişme ve tanelerde kabalaşma gerçekleşmektedir. Sıvı faz sinterlemesinin son aşamasında, tanelerin büyümesi ile difüzyon mesafesinde de artış oluşması yoğunlaşmanın yavaşlamasına sebep olur. Yoğunlaşmanın yavaşlaması ile Ostwald tane olgunlaşması süreci baskın hale gelmeye başlar.

Ostwald tane büyümesinde küçük katı taneler sıvı faz içerisinde çözünüp, daha büyük katı taneler üzerinde çöker ve böylece tane kabalaşması meydana gelir (Bkz. Şekil 1.16).



Şekil 1.16. Sıvı faz sinterlemesinin aşamalarının gösterimi [57]

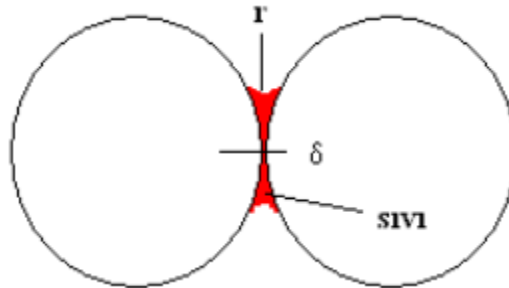
Şekil 1.17’de gösterildiği üzere tane büyümesi küçük katı tanelerin büyük katı tanelerin üzerinde çökmeleri ile oluşan katı ergiyikten tekrar çökmesi ile gerçekleşir. Tane büyümesinin yanında proses tane şekil uyum sürecini de verir. Böylece katı daha iyi paketlenir ve kalan herhangi bir gözenek sıvı ile daha iyi dolar [57].



Şekil 1.17. Tane büyümesi ve şekil uyum süreci [57]

1.6.3 Reaktif faz sinterlemesi

Reaktif sıvı faz sinterlemesindeki amaç, ergime sıcaklıkları yüksek olan seramik malzemelerin veya oksitlerin sinterlenmelerini kolaylaştırmak amacıyla ilave edilen ve düşük sıcaklıkta ergiyen reaktif bir malzeme kullanılmasıdır. Reaktif sıvı faz sinterlemesinin gerçekleşebilmesi için katı fazın sıvı faz içerisinde çözünmesi gerekmektedir. Bu sinterleme metodunda, sıvı fazdaki var olan negatif eğrilik yarıçapı, katı tozlara kıyasla sistemde negatif basınç oluşturarak tozların bir arada tutulmasını sağlar (Bkz. Şekil 1.18). Bu arada δ bölgesinde oluşan basma kuvvetleri, sıvı içerisinde katının çözünürlüğünü arttırarak tozların arasındaki malzemenin çözünüp birbirine kenetlenmesine yardımcı olur [31].



Şekil 1.18. Reaktif sıvı sinterlemesinde sıvı fazın negatif eğrilik yarıçapı [31]

1.6.4 Gaz faz sinterlemesi

Gaz fazı sinterlemesinde, sinterlemenin gerçekleşmesi için gerekli olan itici güç, tozların yüzeylerinde var olan yüzey eğriliğinden kaynaklı olan buhar basıncı farklılığıdır. Toz tanelerin yüzeylerinde buhar basıncının yüksek olmasının sebebi, bu yüzeylerin pozitif eğrilik çapına sahip olmalarıdır. Bunun yanı sıra, toz tanelerinin birbiri ile temas ettiği boyun bölgelerinde yüzey eğrilik çapının negatif olmasından kaynaklı olarak buhar basıncı düşüktür. Sinterleme esnasından yüksek buhar basıncından düşük buhar basıncına doğru yani tanelerin yüzeyinden oluşan boyun bölgelerine doğru malzeme taşınımı meydana gelir. Bu aşamada oluşan malzeme taşınımı sayesinde tanelerin birleşmesi ile şekillerinde değişimler görülür ve sistemin yoğunluğu da artar.

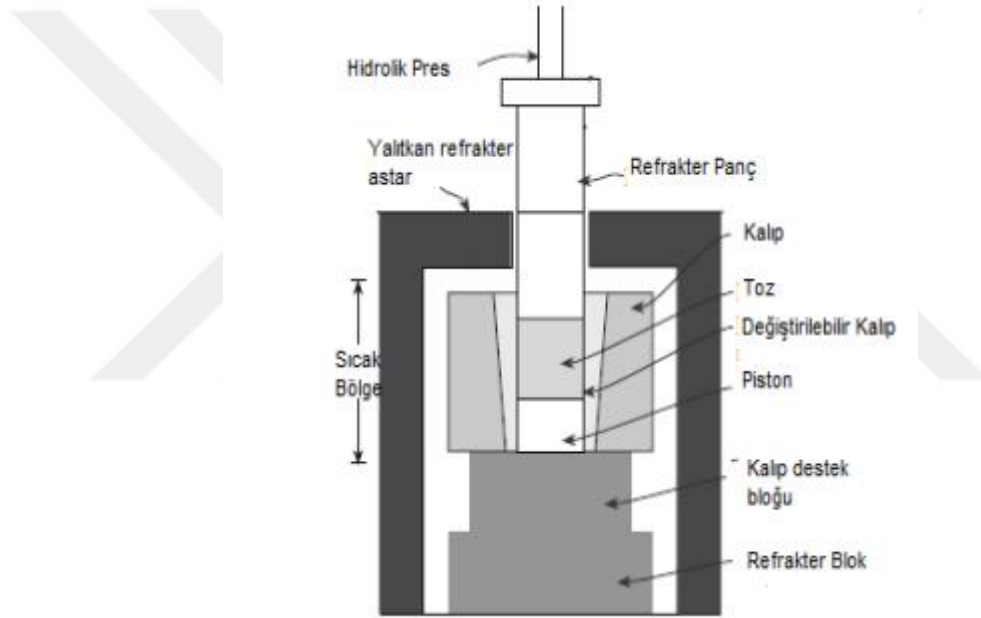
Bu sinterleme mekanizması genelde düşük sıcaklıkta buharlaşma özelliği gösteren klorürler için ($MgCl_2$, $CaCl_2$, $NaCl$) önemlidir. Bilinen birçok seramik oksit için geçerli değildir [31].

1.7 Basınç Yardımı ile Sinterleme Yöntemleri

Yüksek performans beklenen veya yoğunlaşmanın zor gerçekleştiği sistemlerde basınç yardımı ile sinterleme yaygın kullanılan sinterleme yöntemidir. Tane boyutu küçük olan toz sistemlerinde, toplam yüzey alanının fazla olması sinterleme için itici güç oluşturmaktadır ve böylelikle sinterleme esnasında basınç uygulamadan da istenilen yoğunlaşmaya ulaşılabilir. Sıvı faz sinterlemesinde de, sinterleme esnasında oluşan sıvı eriyik sinterlemeye yardımcı bileşen olarak görev yapacağından basınç uygulamadan yoğunlaşma elde etmek mümkündür. Bunun yanı sıra, katı hal sinterlemesinde porozitenin yok edilip yoğunlaşmanın sağlanması bir problemdir. Sinterlemede sürenin uzun olması, yapı içerisinde yer alan porların daha kararlı olmasına sebep olur ve bu porların difüzyon yolu ile yapıdan uzaklaştırılması oldukça zordur. Sinterleme esnasında toz kompaktına basınç uygulanması ile bu sorun ortadan kaldırılarak tam yoğunlaşma elde edilebilir. Basınç yardımlı sinterleme yöntemi ile düşük sıcaklıklarda, daha kısa sinterleme sürelerinde veya büyük tane boyutlarının kullanımı ile yoğunluğu yüksek malzemeler üretmek mümkün hale gelmektedir. Sıcak presleme, sıcak izostatik presleme ve spark plazma sinterleme yöntemleri basınç yardımı ile sinterleme yöntemlerine örnek sinterleme metotlarıdır [30].

1.7.1 Sıcak presleme (HP)

Sıcak presleme, Şekil 1.19’da gösterildiği üzere sabit bir kalıp içerisinde yüksek sıcaklıkta, eşeksenel basınç uygulanarak gerçekleştirilir. Sıcak preslemede süre, ısıl kütlelerin büyük olmasından kaynaklı olarak saatler mertebesindeir. Bu yöntemde ilk yoğunlaşma, toz partiküllerinin yeniden düzenlenmesi ve partiküllerin birbirleri ile temas ettiği noktalarda meydana gelen plastik akış ile olmaktadır. Etkili gerilme kendiliğinden akma gerilmesinin altına düştüğünde, yoğunlaşmanın daha da artması tane sınırı ve hacim difüzyonuna bağlı olarak devam eder. Sıcak preslemede, yüksek sıcaklık ve uygulanan yüksek basınç sinterlemede kritik rol oynamaktadır.



Şekil 1.19. Sıcak pres sisteminin şematik gösterimi [32]

Bir sıcak pres sisteminde, kalıp etrafında yerleşen ısıtıcı elemanlar ile preslemeyi uygulayacak hidrolik sistem ve bunlara yardımcı elemanlar yer almaktadır. Sıcak presleme işlemi kalıp boşluğunun toz malzeme ya da önceden soğuk şekillendirme yöntemlerinden biriyle şekillendirilmiş malzeme ile doldurulması ve istenilen koşullarda ısıtmanın ve preslemenin gerçekleştirilmesi ile uygulanır. Sistemde alt panç sabit olabildiği gibi, basınç genellikle üst panç ile hidrolik bir şekilde uygulanır. Uygulanan basınç, eşeksenel bir basınç olsa da kalıp yüzeylerinde meydana gelen sürtünme nedeniyle merkezden yanlara doğru değişen bir dağılım göstermektedir. Buna bağlı olarak meydana gelen eksenel ve radyal yönler arasındaki gerilim farkı, toz yüzeylerinin

bozulmasına neden olan bir kayma bölgesi oluşturur. Yüksek sıcaklıkta sergilemiş olduğu yüksek mukavemet nedeni ile grafit kalıp malzemesi olarak en çok tercih edilen malzemedir. Bunun dışında kalıp malzemesi olarak, tungsten karbür ve bor nitridin kullanıldığına dair örnekler bulunmaktadır.

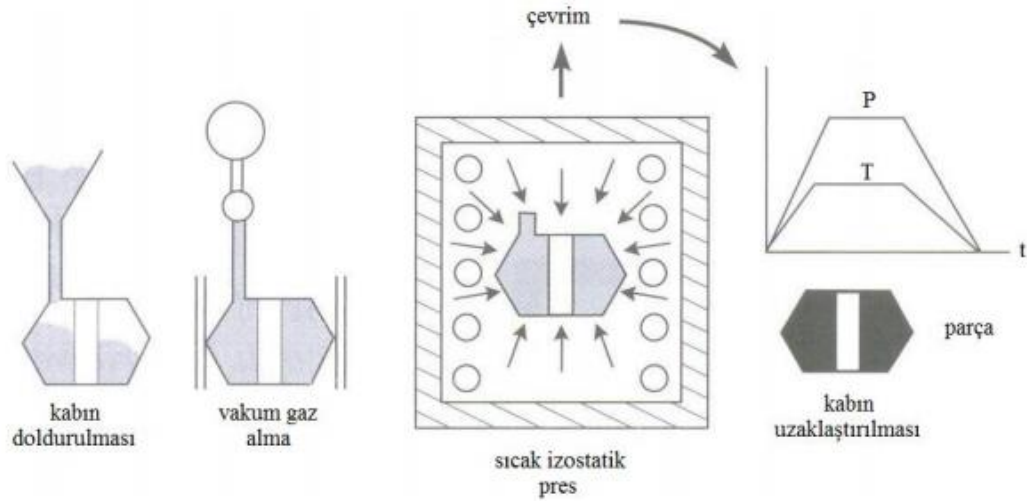
Proses esnasında tane büyümesi ve hacim difüzyonu baskın mekanizmalardır. Sıcaklık yine kritik rol oynar ve küçük taneler yoğunlaşmayı olumlu etkiler. Seramik malzemelerin üretim metodlarından biri olan sıcak presleme yöntemi diğer üretim metodlarına göre yavaş gerçekleşmektedir. Sıcak preslemede 2200°C gibi yüksek sıcaklıklarda üretim yapabilmek için grafit dirençlerin kullanılması gerekmektedir ve kalıp sistemi nedeni ile de sıcaklık kontrolü zor bir prosestir. Grafit dirençler dışında daha düşük sıcaklıklar için silisyum karbür, tungsten veya molibden dirençler de kullanılabilir. Yüksek sıcaklığın yanı sıra üretim esnasında uygulanmak istenilen basınç değerine göre kalıp tasarımı ve üretilecek parçanın geometrisi belirlenmelidir. Sinterleme sırasında, sinterlenecek malzemenin ve fırın içi ekipmanların korunması açısından vakum uygulanması önemlidir. Prosesin amacına göre koruyucu gaz atmosferinde de sinterleme işlemi yapılabilir ancak kapalı por yapısına geçildiğinde vakum ile poroziteyi tamamen ortadan kaldırmak mümkün olabilir.

Sıcak presleme ile sinterleme metodunda, sinterlenen malzemenin grafit kalıplara yapışması oldukça sık karşılaşılan bir problemdir. Yapışma probleminden kaynaklı olarak malzemeyi kalıptan çıkarırken malzemeye ya da kalıba zarar verme durumu ile karşılaşılabilir. Bunu yanında kalıp ile malzeme arasında etkileşimler görülebilir. Bunların önüne geçmek adına kalıp sisteminin iç kısımlarına ince bir tabaka halinde hegzagonal bor nitrid uygulanabileceği gibi kalıp ve malzeme arasına ince grafit folyolar koyulabilmektedir.

Sıcak presleme, vakum altında sinterleme yapılmasından kaynaklı olarak maliyeti yüksek bir üretim yöntemidir. Düşük plastisiteye sahip malzemelerin üretiminde, sinterlenmesi çok zor olan özellikle kompozit yapıların üretiminde, çok uzun ömürlü kalıp ya da takım bileşenleri gibi üretim maliyeti göze alınabilecek ürünler için uygun bir yöntemdir [32, 33].

1.7.2 Sıcak izostatik presleme (HIP)

Sıcak preslemede ve spark plazma sinterlemede basınç tek eksenden olacak şekilde uygulanırken, sıcak izostatik preslemede basınç sinterleme yapılacak malzeme üzerine aynı anda bütün yönlerden olacak şekilde uygulanır. Sıcak izostatik presleme ile üretimde toz partikülleri arasında kaymalar meydana geldiğinden sinterlenmiş üründe dahi sinterlenmeyen toz partiküllerinin kalması söz konusudur. Bu da elde edilecek son ürünün özelliklerinde olumsuzluk olarak ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, sıkıştırılan parçanın yüzeyi sıkıştırma ortamından kirlendiği için, sıcak izostatik presleme sonrası bu kirliliklerin kimyasal çözme, talaş kaldırma ve aşındırma ile giderilmesi gerekmektedir. Bu işlem sıcak izostatik preslemenin maliyetini artırır. Sıcak izostatik presleme sisteminin şematik gösterimi Şekil 1.20’de verilmiştir [34].



Şekil 1.20. Sıcak izostatik presleme sisteminin şematik gösterimi [34]

Sıcak izostatik preslemede tozun doğrudan sıkıştırılabilmesi için, sıkıştırma sıcaklığında yumuşak ve deforme edilebilir cam, çelik, paslanmaz çelik, titanyum veya tantalyum gibi herhangi bir malzemeden yapılmış gaz sızdırmaz esnek bir kap içerisine konulması gerekir. Sıcak izostatik preslemede kullanılacak kap, sinterlenecek toz malzeme ile doldurulduktan sonra gaz alma ve vakum işlemlerinden sonra sızdırma olmayacak şekilde kapatılmalıdır. Tozdaki gazın uygun şekilde alınamaması gözeneklere yol açar. Sıcak izostatik preslemeden sonra malzeme yüksek sıcaklığa maruz kaldığında daha önce kapanmış içi gaz dolu gözenekler yeniden oluşur. Bu yüzden gözeneklerin

oluşmaması için kap içerisinde yer alan toz malzemenin gazın alınması oldukça önemlidir [34].

1.7.3 Spark plazma sinterleme

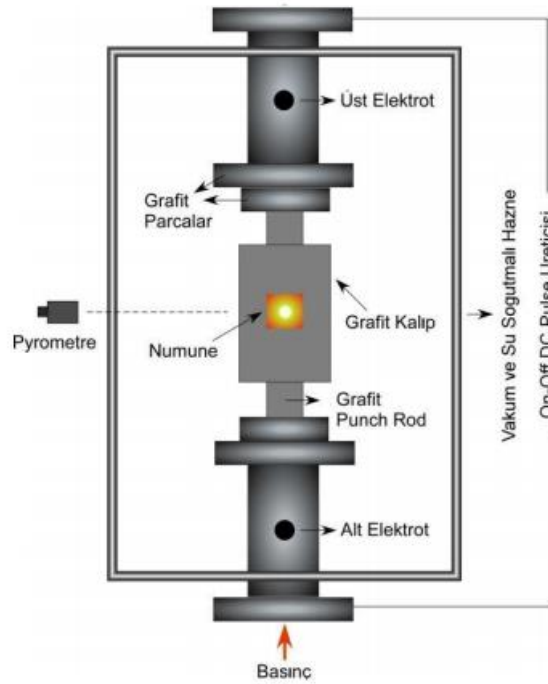
Elektrik akımı destekli sinterleme metodu ilk olarak 1960’larda araştırılmış ve patenti alınarak metal tozların sıkıştırılmasında kullanılmış, fakat yüksek ekipman maliyeti ve düşük sinterleme verimi sebebiyle geniş kullanım alanı bulamamıştır. Bu fikir daha sonra 1980’lerin ortasından 1990’ların başına kadar geliştirilmiş ve yeni sinterleme cihazı ile “Plasma Activated Sintering” (PAS) ve “Spark Plasma Sintering” (SPS) adını almıştır. Bu sistemlerde genel yaklaşım, numunelerin doğru akım ile ısıtılmasıdır. Bu teknik; ayrıca, proses koşullarındaki küçük değişikliklerle birlikte literatürde titreşim (puls) elektrik akım sinterlemesi (PECS), elektrik akım aktivasyonlu sinterleme (ECAS) ve alan destekli sinterleme teknikleri (FAST) olarak adlandırılmaktadır [35].

Spark plazma sinterleme; daha hızlı ısıtma hızı, daha düşük sinterleme sıcaklığı ve süresi, sinterlenmesi güç olan tozların yoğunlaştırılması, sinterlemeye yardımcı katkıların elimine edilmesi, ön şekillendirmeyi gerektirmemesi, başlangıç toz karakteristiklerine daha az hassasiyet ve sinterlenmiş numunelerin üstün özelliklere sahip olması nedeniyle diğer geleneksel sinterleme yöntemlerine göre hem ekonomik hem de teknolojik olarak avantajlar sağlayan diğer sinterleme yöntemlerine göre daha yeni olan bir yöntemdir. Bu yöntem ile metallerin, seramiklerin, polimerlerin ve camların sinterlenmesi mümkündür [36, 37].

Spark plazma sinterlemenin avantajlarından olan düşük sıcaklıklarda kısa sinterleme süresi ile nano boyuttaki tozların tane büyümesi engellenerek teorik yoğunluğa yakın yoğunlukta ürün elde etmek mümkündür. Sinterleme süresinin kısa olması sayesinde sinterleme esnasında faz dönüşümlerinin veya reaksiyonlarının gerçekleşmesi de engellenir. Spark plazma sinterleme yöntemi tek eksenle basıncın uygulanması yönünden sıcak presleme yöntemi ile benzerlik göstermektedir ancak ısıtmanın sağlanma yönü ile farklılık göstermektedir. Sıcak presleme yönteminde ısı, kalıbın etrafında yer alan ancak kalıba temas etmeyen dirençlerden yayınma yolu ile sağlanmaktadır. Spark plazma yönteminde ise ısı; birkaç volt ve cihazın kapasitesine bağlı olarak birkaç binler mertebesinde amperden oluşan akım, doğrudan grafit kalıba ve numune üzerine uygulanarak sağlanır. Bu sırada grafit kalıp doğrudan ısıtma direnci görevi görür. Kalıp

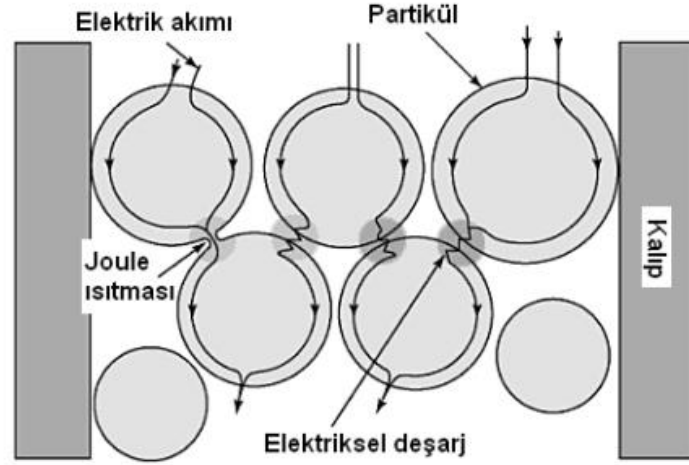
ve numune üzerine gönderilen bu akım, toz partikülleri arasında arklar oluşturarak tanelerin birleşmesine böylelikle hızlı yoğunlaşmayı sağlamaktadır [37].

Şekil 1.21’de gösterildiği üzere, SPS sisteminde temel olarak tek eksenli basınç uygulama sistemi, su soğutmalı üst ve alt elektrotlar, su soğutmalı vakum ünitesi, vakum/hava/gaz atmosfer kontrol ünitesi, darbeli doğru akım üreticisi, soğutma suyu ünitesi, pozisyon veya yerdeğiştirme miktarı belirleme ünitesi, uygulanan basınç göstergesi yer almaktadır [38].



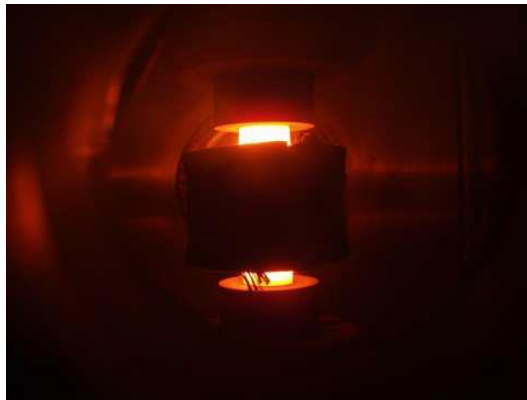
Şekil 1.21. Spark plazma sinterleme (SPS) sisteminin şematik gösterimi [26]

SPS sisteminde itici güç; doğru akım (DC) veya alternatif akım (AC) güç kaynağı oluşturulan Joule ısınması ve uygulanan basınç ile malzemede oluşan plastik deformasyondur. Ayrıca Şekil 1.22'deki şekli ile SPS sisteminde açık-kapalı darbeli doğru akım ve voltaj, özel bir güç kaynağı tarafından direk toz partiküllerinin üzerine uygulanır [30].



Şekil 1.22. Partiküller arasında darbeli akım akışı [26]

Grafit kalıp ve numune direkt olarak yüksek bir darbeli akım ile ısıtılması verimin çok yüksek olmasını sağlamaktadır. Bu sayede ısının homojen olarak sisteme uygulanması, toz partiküllerinin yüzey saflaştırması ve aktivasyonu sonucunda yüksek yoğunlukta ve kalitede, homojen sinterlenmiş numuneler elde etmek mümkündür. Şekil 1.23'te, sinterleme esnasında SPS tankı içerisinde kalıp, malzeme ve pançların durumunu göstermektedir.



Şekil 1.23. SPS esnasında kalıp ve pançların durumu [39]

1.8 Sinterlemeye Etki Eden Parametreler

Sinterlemede mikroyapı gelişimini ve yoğunlaşmayı etkileyen faktörler arasında; başlangıç tozlarının spesifikasyonları, başlangıç kompozisyonu, sinterleme ilaveleri türü ve ıslatma davranışı, geçici sıvı fazın miktarı ve kompozisyonu, sıcaklık, basınç, sinterleme atmosferi ve zamanı, ısıtma ve soğutma hızı yer almaktadır [40].

1.8.1 Basınç ve atmosfer

Sinterlemede kullanılan yüksek basınç toz partiküllerinin yeniden düzenlenmesini sağlar, taneler arasında meydana gelen malzeme taşınımını sağlayan difüzyon hareketlerini arttırır. Bunlara ek olarak basınç, seramik malzemelerin elementlerine ayrışma sıcaklığını da daha yüksek sıcaklıklara ötelemesi ve tane sınırlarında oluşan fazların daha az olmasını sağlamaktadır. Bahsi geçen basıncın bu etkileri sayesinde yüksek yoğunlukta malzemeler elde etmek mümkündür. Seramik malzemelerin bozunumunu engellemek amacı kullanılan inert gaz basıncı ile kapalı gözenek seviyesine ulaşıp, sonrasında uygulanan yüksek basınç ile de yüksek yoğunlaşmayı sağlamak başarılı son ürün için gerekli olan adımlardır. Yüksek basınçlarda yapılan sinterleme işlemlerinde genellikle azot veya argon gazları kullanılmaktadır. Sinterleme esnasında inert gaz olarak azot kullanıldığında, sistemde oluşan sıvı faz azotça zengin hale gelmektedir ve sıvı faz içerisinde malzeme çözünürlüğünü sınırlamaktadır. Bu durum yoğunlaşmanın yavaşlamasına sebep olmaktadır. Diğer taraftan argon gazı ile sinterleme yapıldığında, malzemenin sıvı faz içerisinde çözünme oranı daha fazla olmaktadır. Buna ek olarak, argon gazı ortamında sinterleme yapılmış ürünün tane boyutunun azot ortamında yapılabileceği göre daha küçük olduğu görülmektedir [41].

1.8.2 Sıcaklık ve zaman

Sinterlemede yoğunlaşmayı daha da hızlandırmak için gerekli olan yüksek sıcaklık, seramik malzemelerin elementlerine ayrışarak bozunmalarına sebep olmayacak kadar yüksek olmalıdır. Sinterlemenin gerçekleşebilmesi için, toz partiküllerinin yüzey enerjisinin azaltılarak kütle taşınımı mekanizmalarının etkin hale gelerek boyun oluşumunun meydana gelmesi gerekmektedir. Ayrıca boyun oluşumunu sağlayan kütle taşınımı da difüzyon mekanizmaları ile gerçekleşmektedir. Difüzyon mekanizmalarının aktif olması, atomların enerjilerinin aktivasyon enerjisine eşit veya daha fazla olması ile mümkün olmaktadır. Aktivasyon enerjisi, atomlar arası bağları kırmak için gerekli olan

ve atomların diğerk bölgelere hareketini sağlamak için gerekli olan enerjidir. Yüksek sıcaklıklarda daha fazla atom aktive olacağı için sinterleme de daha hızlı olacaktır [42].

Sinterleme işlemi sırasında uygulanan yüksek sıcaklık, malzemenin yoğunlaşmasını sağladığı gibi tanelerde büyümeye de sebep olmaktadır. Ayrıca, sinterlenecek malzemenin başlangıç tane boyut dağılımındaki farklar tane sınırlarında kuvvetler oluşturarak tane büyümesine neden olur. Sıcaklığın artması ile tane sınırı hareketleri de artmaktadır. Gözenekler tane sınırlarından daha yavaş hareket ettikleri için tane sınırları gözeneklerden uzaklaşır. Gözenekler de hacim ya da yüzey difüzyonu ile ya da buharlaşma-yoğunlaşma ile hareket eder. Tane sınırlarının ve gözeneklerin hareketlerinin kontrolü için ısıtma hızının kontrolünü oldukça önemlidir. Sinterleme süresinin uzun olması malzemenin yüksek yoğunluğa ulaşması için gerekli gibi görünsede, yoğunlaşmanın tamamlanmasından sonra tane büyümesine sebep olmaktadır. Yüksek yoğunluğa sahip, küçük tane boyutlu bir malzeme elde etmek için basıncın sistem üzerindeki etkinden faydalanarak sinterleme süresi kısaltılabilir [43].

1.8.3 Geçici sıvı faz miktarı

Sinterleme esnasında oluşan sıvı faz miktarı, sinterlemeye yardımcı olarak sisteme katılan ilavelerin miktarına bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca, oluşan sıvı fazın viskozitesi, sıvı faz içerisinde tane çözünürlüğü ve sıvıyı katı taneleri ıslatabilme kabiliyeti de sinterlemenin başarılı olması açısından önemlidir. Kullanılan malzemelerin istenilen sıcaklık ve basınçta faz diyagramlarında seçilen kompozisyona göre sıvı fazın kompozisyonu belirlenebilmektedir. Yüksek miktarda oluşan sıvı faz, basınçsız sinterleme yöntemi kullanılarak yapılacak sinterleme de olumlu sonuç vermektedir. Ancak, yüksek sıvı faz miktarı tane sınırı fazının miktarını arttıracığı için malzemenin yüksek sıcaklıkta sergilediği özelliklerinde düşüslere de sebep olabilmektedir [44].

1.8.4 Başlangıç kompozisyonu

Başlangıç kompozisyonun özellikleri, sinterleme esnasında oluşacak sıvı fazın miktarını ve viskozitesini, katı taneleri ıslatma özelliğini, oluşan sıvı içerisinde katı tanelerin çözünürlüğünü, sistemin ötektik sıcaklığını etkilediği gibi; son ürünün yoğunluğuna da etki etmektedir. Sinterleme ve yoğunlaşma özelliği, sıvı fazın özellikleri, mikroyapı tipi ve özellikleri, tane sınırında oluşan fazlar göz önünde bulundurulduğunda sinterleme ilavelerinin seçimi oldukça önemlidir. Başlangıç kompozisyonunun pH

değerleri de sıvı fazın ısıtma özelliklerini etkilemektedir. Kuvvetli asitler öncelikli olarak kuvvetli bazlarla reaksiyona girerken, zayıf asitler zayıf bazlarla reaksiyona girmektedir. Bu bilgi ışığında başlangıç kompozisyonu için seçilen malzemelerin asit-baz özellikleri de göz önünde bulundurulmalıdır [45].

1.8.5 Isıtma ve soğutma hızı

Sinterleme esnasında uygulanacak olan ısıtma hızının hızlı olması, sıvı fazın hızlı oluşmasını sağlayıp, katı tanelerin sıvı faz içerisinde çözünürlüğünü hızlandıracaktır. Bu da tanelerin hızlı bir şekilde istenilenden büyük olmasına sebep olacaktır. Düşük ısıtma hızı ile yapılan sinterlemede ise, sinterleme sıcaklığı yükseldikçe abartılı tane büyümesi gerçekleşmektedir. Isıtma hızının hızlı ya da yavaş olması tane sınırı fazının kristal ya da camsı fazda olmasını etkilemektedir [45].

1.9 Çalışmanın Amacı

Silisyum karbür, birbirine kovalent bağlarla bağlı Si-C atomlarından meydana gelmektedir. Si-C kovalent bağlarının çok güçlü bağlar olmasının yanında aynı zamanda 2200°C’den daha yüksek sıcaklıklar bile düşük difüzyon kabiliyetine sahip olmasından kaynaklı SiC seramikleri sinterlemesi oldukça zor olan bir malzemedir. SiC seramiklerinin yoğunlaşmasını sağlamak, difüzyon kabiliyetini kolaylaştırarak malzeme taşınımı sağlamak ve yapı içerisinde bulunan porozite miktarını azaltmak amacı ile sinterleme katkılarından faydalanılmaktadır [46, 47].

Sinterleme katkısı olarak karbon kullanılarak silisyum karbür seramikleri katı faz sinterleme mekanizması ile sinterlenebilir. Karbonun kullanım amacı, Si-C atomlarının difüzyon kabiliyetini iyileştirerek karbon boşluklarını arttırmaktır. Katı faz sinterlemesi için de gerekli olan sinterleme sıcaklıkları 2100°C civarındadır. Bu sinterleme mekanizması ile üretilen seramikler incelendiğinde yüzey difüzyonunun etkin olmasından kaynaklı tane büyümesinin gerçekleştiği görülmektedir [46, 47].

“Determination of Liquid Phase Content and Composition on the Densification Behaviour of Silicon Carbide” konulu lisans tezinde, SiC seramiklerinin yoğunluk, mekanik mukavemetlerinin iyileştirmeye yönelik araştırmalara ve GPS yöntemi ile üretimi yapılan çalışmalara yer verilmiştir. Belirtilen bu lisans tezi kapsamında çalışılan birbirinden farklı türde ve miktarda sıvı faz oluşturmaya yardımcı katkılar içeren 13 kompozisyon üzerinde çalışmalar yürütülmüştür. Sinterleme denemeleri yapılan bu

kompozisyonlarda sıvı faz oluşturacak oksitler, nadir toprak elementlerinin de içerisinde yer aldığı Lantanitler arasından seçilmiştir. Bu sinterleme denemeleri esnasında farklı Lantanit grubu elementlerinin oksitleri kullanılarak ağırlıkça farklı yüzde oranlarında sıvı fazlar ile sinterleme çalışmaları yapılmıştır. Bu sinterleme denemeleri sonucunda elde edilen bağıl yoğunluk, Vickers sertlik, kırılma tokluğu değerleri ve mikroyapı özelliklerine göre ağırlıkça %15 sıvı fazın sinterlemede en etkili olan sıvı faz yüzdesi olduğu anlaşılmıştır. Lisans tezinde elde edilen sonuçlar ışığında, bu tez kapsamında da ağırlıkça %15 sıvı faz yüzdesiyle geçiş metal elementlerinin oksitleri katkısıyla SPS yöntemi ile sinterleme çalışmalarının gerçekleştirilmesine karar verilmiştir [57].

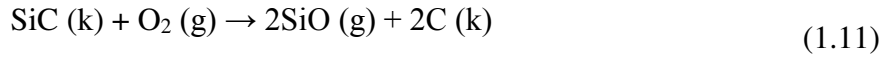
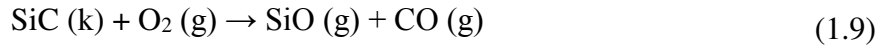
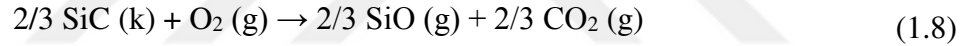
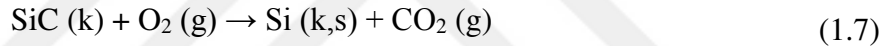
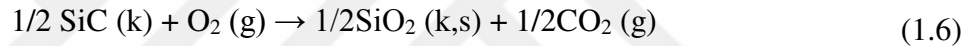
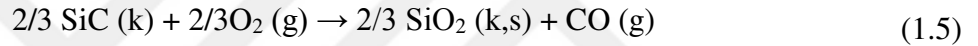
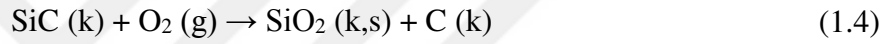
Bu çalışma kapsamında, katı faz sinterleme çalışması için gerekli olan sinterleme sıcaklığının yüksek olması ve son üründe karşılaşılan tane büyümesini ortadan kaldırmak amacı ile sıvı faz sinterleme mekanizması ile sinterlemeye odaklanılmıştır. Sıvı faz sinterlemesinde kullanılan sinterlemeye yardımcı katkı malzemeleri genellikle nadir toprak oksitleri, metal oksitler şeklindedir. Katı faz sinterlemede kullanılan sıcaklığın aksine sıvı faz sinterlemede gerekli olan sinterleme sıcaklığı genellikle 1850-2000°C arasındadır. Kullanılan yardımcı oksitler yaklaşık 2000°C civarında yapıda sıvı faz oluştururlar ve SiC üzerinde bulunan SiO₂ ile tepkimeye girerek ergiyik faz meydana getirirler. Oluşan sıvı faz çözelti-tekrar çökme mekanizmasıyla SiC partiküllerini çözerek, difüzyon ve malzeme taşınımı için kolay bir yol sağlayarak yoğunlaşmayı geliştirmektedir [46,47].

Silisyum karbürün sıvı faz sinterlemesi esnasında yapı içerisinde oluşan sıvı fazın amacı daha düşük sıcaklıklarda sinterlemenin gerçekleşmesine olanak sağlayan malzeme taşınım ortamı yaratmasıdır. Al₂O₃, MgO, Y₂O₃, Lu₂O, Al₄SiC₄, Al₂O₃-Y₂O₃, Al₂O₃-Y₂O₃-MgO, Al₂O₃-Y₂O₃-CaO, Y-Mg-Si-Al-O-N cam sistemi, yaygın olarak sıvı faz sinterlemesini sağlayan oksit katkılardır. Sıvı faz sinterlemede esnasında meydana gelen sıvının sinterlemeye yardımcı bir katkı olabilmesi için hacim yüzdesi, kinetik oluşum ve sıvının SiC tanelerinin ıslatabilirliği için düşük buhar basıncına sahip olması gerekmektedir. Ayrıca sinterleme katkısı olarak kullanılan bileşiklerin silisyum karbürün ayrışmasına neden olmaması ve yüksek sıcaklıklarda kimyasal kararlılık göstermesi gerekmektedir [47].

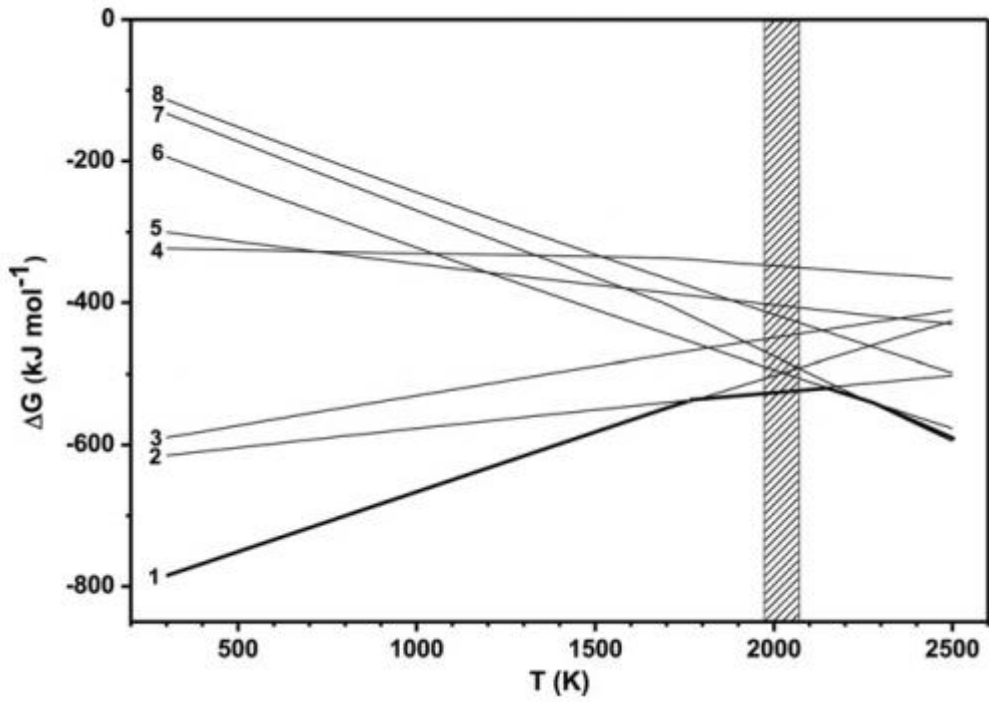
Sinterlemeye yardımcı katkılar olarak kullanılacak olan nadir toprak oksit katkılarının sinterlemede etkili ve başarılı olabilmesi için termodinamik açıdan incelenmesi gerekmektedir. Ayrıca oksijenin varlığından dolayı SiC'ün yüzeyinde SiO₂

katmanının oluşması da termodinamik incelemeler sonucunda anlaşılabileceği üzere kaçınılmaz bir oluşumdur. Bunun nedeni SiO_2 'ye ait Gibbs serbest oluşum enerjisi 1750 °C'de -546,5 kJ/mol iken SiC'e ait g Gibbs serbest oluşum enerjisi 1750 °C'de - 47,6 kJ/mol şeklindedir [47].

Silisyum karbürü ait başarılı bir sıvı faz sinterleme çalışması elde etmek için kullanılacak olan nadir toprak metal oksitlerinin (RE_vO_w) kararlı bir yapıda olması gerekmektedir. Ayrıca SiC ile de tepkimeye girmemesi şartı bulunmaktadır. Eğer ki (RE_vO_w) katkısı kararsız olur ise yapıda üç farklı faz ile karşılaşılır. SiC'ün oksitlenmesi sonucu karşılaşılabilen bu üç farklı faz saf metal (RE), metal karbür (RE_xC_y) ve metal silisit (RE_pSi_q) şeklindedir. Silisyum karbürün oksidasyon tepkimeleri Eşitlik 1.4 ve 1.11 arasında verilmektedir.

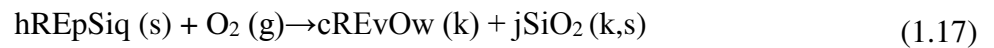
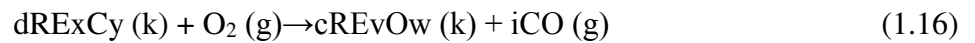
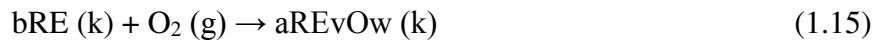
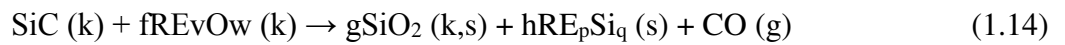


Eşitlik 1.4 ve 1.11 arasında yer alan tepkimelerin sıcaklık-Gibbs standart serbest enerji değişim grafiği Şekil 1.24'te verilmektedir. Bu grafiğe göre en düşük Gibbs standart serbest enerji Eşitlik 1.4'te yer alan tepkimeye aittir. Sinterleme sıcaklığı 1800-1900°C'de ise en düşük Gibbs standart serbest enerji Eşitlik 1.5'te yer alan tepkimeye aittir [48].



Şekil 1.24. SiC oksidasyon reaksiyonlarına ait sıcaklık-Gibbs standart serbest enerji değişimi [47]

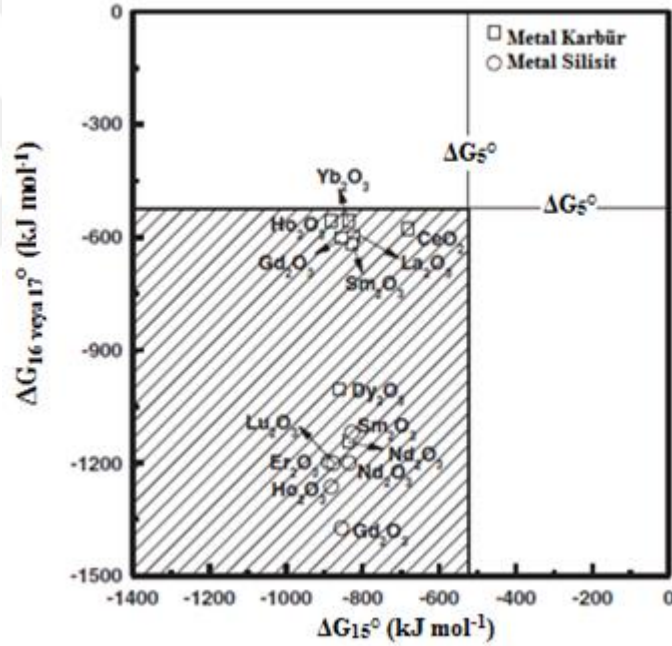
Bu durumda Eşitlik 1.5'te yer alan tepkimeye bağlı olarak SiC ve RE_vO_w arasında aşağıda yer alan tepkimeler gerçekleşecektir. Eşitlik 1.12-1.14 arasında yer alan tepkimelerde SiC ayrıştırılması ile oluşan saf metal, metal karbür ve metal silisit oluşumları görülmektedir [48].



Eşitlik 1.13, 1.14, 1.15, 1.16 ve 1.17 eşitliklerinin sırasıyla SiC'in oksidasyon reaksiyonu olan Eşitlik 1.5'ten çıkarılmasıyla sağlanmıştır. Eşitlik 1.13, 1.14 ve 1.15 için Gibbs standart serbest enerjileri için verilen reaksiyonlar sırasıyla şu şekildedir: ΔG_5° - ΔG_{15}° , ΔG_5° - ΔG_{16}° ve ΔG_5° - ΔG_{17}° . REvOw'in SiC'ü ayrıştırmama durumu

$\Delta G_4^\circ > \Delta G_{15}^\circ$, ΔG_{16}° , ΔG_{17}° şartının sağlanırsa gerçekleşir. Çünkü negatif bir ΔG_f° kendiliğinden gerçekleşen bir reaksiyonu belirtmektedir [48].

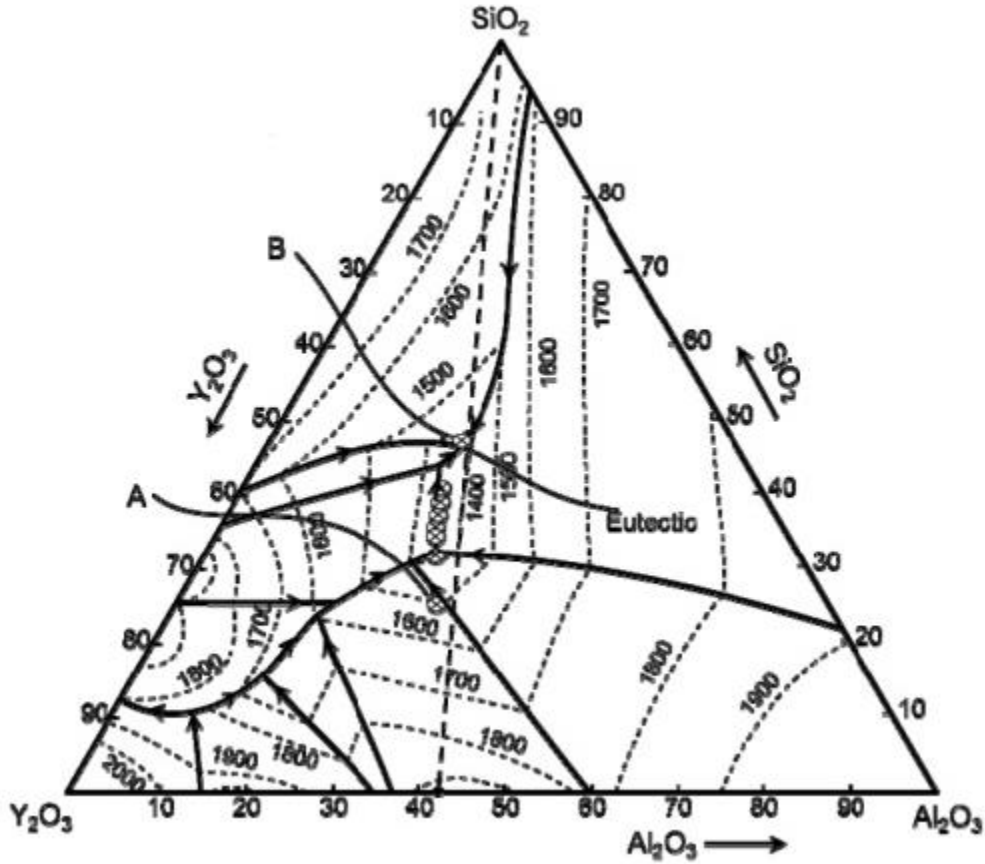
Şekil 1.25'te taralı alan nadir toprak metal oksitinin (RE_vO_w) kararlı olduğu ve 1750 °C'de SiC'ün varlığında hiçbir şekilde metale, metal karbüre ya da metal silisite dönüşmediğini göstermektedir. Eşitlik 1.15'in serbest enerjisini değerleri x-ekseninde verilmektedir. ΔG_5° 'den daha büyük standart serbest enerji değerine sahip olan RE_vO_w Eşitlik 1.12'ye göre saf nadir toprak metali (RE) ve SiO_2 'ye ayrışma eğilimindedir. Aynı şekilde, ΔG_5° 'den daha büyük standart serbest enerji değerine sahip olan RE_vO_w (ΔG_{16}° , ΔG_{17}°) sırasıyla Eşitlik 1.13 ve 1.14'e göre SiO_2 ile metal karbür (RE_xC_y) ve/veya metal silisite (RE_pSi_q) ayrışma eğilimindedir [48].



Şekil 1.25. 1750°C'de çeşitli metal oksit katkılarının Gibbs standart serbest oluşum enerjilerini karşılaştırılmasına dayalı kararlılık diyagramı [48]

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar sinterlemeye yardımcı katkı malzemeleri Al_2O_3 ve Y_2O_3 oksitlerden yola çıkarak belirlenmiştir. Literatürde Al_2O_3 - Y_2O_3 ikili sisteminin SiC seramiklerinin sinterlemesinde oldukça etkili olduğuna dair geniş araştırmalar mevcuttur. Bu çalışmalarda elde edilen sonuçlara göre Al_2O_3 - Y_2O_3 sisteminin SiC seramiklerinin sinterlemesinde başarılı olmasının gerekçesi SiC seramiklerinin yoğunlaşma sıcaklığının altında kararlı ötektik bileşikler oluşturmasıdır. SiC'ün Al_2O_3 - Y_2O_3 katkıları ile sinterlenmesinde etkili olan bir diğer etken ise SiC

yüzeyinde yer alan SiO_2 'in varlığıdır. Şekil 1.26'da yer alan Al_2O_3 - Y_2O_3 - SiO_2 üçlü faz diyagramında SiC üzerinde yer alan SiO_2 'nin 1750°C 'de sıvı faz oluşturduğu görülmektedir. Yine faz diyagramından görüldüğü üzere SiO_2 miktarı SiC seramiklerinin yoğunlaşma davranışını etkilemektedir. SiO_2 miktarı ne kadar yüksek ise ötektik ergime sıcaklığının o kadar düşük olduğu görülmektedir [49].



Şekil 1.26. Al_2O_3 - Y_2O_3 - SiO_2 üçlü faz diyagramı [49]

Bu tez çalışmasında yer alacak kompozisyonlar belirlenirken Al_2O_3 - Y_2O_3 - SiO_2 üçlü faz diyagramından faydalanarak SiC +Kaolen ve SiC +Kaolen+ Y_2O_3 kompozisyonları oluşturulmuştur. Kaolenin empirik formülü $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. Al_2O_3 - Y_2O_3 ikili sistemi yerine Kaolen ve Kaolen+ Y_2O_3 kullanılarak SiC taneleri üzerinde bulunan SiO_2 'den daha fazlası kullanılmış olmaktadır.

Aynı mantık çerçevesinde Al_2O_3 - Y_2O_3 - MgO katkılarını kullanmak yerine kimyasal formülü MgAl_2O_4 olan Spinel ile Y_2O_3 kullanılmıştır. Bu tez kapsamında Kaolen ve MgAl_2O_4 katkıları ile sıvı faz sinterlemesinde farklılık yaratılmıştır.

1.10 Benzer Çalışmalar

Al-Nasrawy ve arkadaşlarının çalışmasında α -SiC ile birlikte farklı oranda katılan kaolen ile yapılan sinterleme sonucu elde edilen malzemenin fiziksel ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Bu çalışma kapsamında, kaolen miktarının %5-10-15-20 olduğu dört farklı kompozisyon ile çalışılmıştır. α -SiC ($<53 \mu$) ve farklı oranlarda kaolen ($<53 \mu$) ile oluşturulan kompozisyonlar 2 saat boyunca homojenliği sağlamak amacı ile laboratuvar tipli değirmende karıştırılmıştır. Elde edilen kompozisyonlar; çapı 1,5 cm olan 5 gramlık diskler halinde, 3 ton basınç uygulanarak 3 dakika boyunca preslenmiştir. Bu diskler ısıtma hızı $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ile 4 saat boyunca 1400°C 'de sinterlenmiştir. Sinterleme sonrası disklerin yoğunluk ve porozite miktarları ölçülerek değerlendirilmiştir. Bu değerlendirme sonucunda kaolen miktarı arttıkça yoğunluğun ve porozite miktarının düştüğü görülmüştür. Yoğunlukta görülen düşüşün, kaolenin sahip olduğu yoğunluğun ($2,8 \text{ g}/\text{cm}^3$), SiC ($3,1 \text{ g}/\text{cm}^3$) yoğunluğundan düşük olmasından kaynaklı olduğuna karar verilmiştir. Kullanılan maksimum kaolen miktarı olan %20'ye kadar, kompozisyon içerisinde kaolan miktarı arttıkça sertlik, basma mukavemeti ve çapsal basma mukavemeti değerlerinin arttığı görülmektedir. Sertlik (vickers) değerleri, 500 gram yük ile 40 saniye boyunca uygulanan 3 farklı çukurizden elde edilen sonuçlar neticesinde artan kaolen miktarı ile sertlik değerlerinin arttığı görülmüştür. Benzer şekilde yapılan basma ve çapsal basma (yarılma) mukavemetlerinin de kaolen miktarı arttıkça arttığı görülmüştür [50].

Manoj Kumar ve arkadaşlarının çalışmasında kovalent bağ içeren yapısından dolayı kolay sinterlenemeyen SiC malzemesinin sinterlenmesini kolaylaştırmak ve mekanik özelliklerini iyileştirmek amacı ile nadir toprak elementlerinin yer aldığı oksit malzemelerden yararlanılmıştır. Bu çalışma kapsamında başlangıç tozları olarak β -SiC (%90), Sc_2O_3 -AlN (%10), Lu_2O_3 -AlN (%10) ve Y_2O_3 -AlN (%10) kullanılmıştır. β -SiC ile birlikte oluşturulan her bir kompozisyon 24 saat boyunca etanol ortamında homojen bir karışım için değirmende karıştırılmıştır. Elde edilen toz kompozisyonları azot ortamında, 25 MPa basınç altında, 6 saat boyunca, 2050°C 'de sıcak presleme yöntemi ile sinterlenmiştir. Arşimet metodu ile yapılan yoğunluk ölçümleri sonucunda elde edilen bağıl yoğunluk değerleri; β -SiC- Sc_2O_3 -AlN için %98, β -SiC- Lu_2O_3 -AlN için %97,5, β -SiC- Y_2O_3 -AlN için %97,3 olduğu görülmüştür. Taramalı elektron mikroskobu altında incelenen mikro yapılarda ise β -SiC- Sc_2O_3 -AlN kompozisyonuna ait mikro yapının eş eksenli taneler şeklinde olduğu, β -SiC- Lu_2O_3 -AlN ve β -SiC- Y_2O_3 -AlN

kompozisyonlarına ait mikro yapıların ise büyük iğnemsî taneler şeklinde olduğu görülmüştür. Vickers çukuriz ile 98 N yük ile 30 saniyede elde edilen, β -SiC-Sc₂O₃-AlN kompozisyonuna ait kırılma tokluğu değeri 3,5 MPa.m^{1/2}, β -SiC-Lu₂O₃-AlN ve β -SiC-Y₂O₃-AlN kompozisyonlarına ait kırılma tokluğu değerleri ise 6,0 MPa.m^{1/2} ve 6,7 MPa.m^{1/2} olarak elde edilmiştir. β -SiC-Lu₂O₃-AlN ve β -SiC-Y₂O₃-AlN kompozisyonlarına ait kırılma tokluğu değerlerinin yüksek olmasının sebebi ise mikroyapıda yer alan iğnemsî tanelerin toklaştırma mekanizmaları arasında da yer alan çatlak saptırma/ köprüleme görevi görmesi olarak açıklanmıştır. Dört nokta eğme testi ile belirtilen eğme mukavemetleri bağıl yoğunluklar ile paralel olacak şekilde; β -SiC-Sc₂O₃-AlN kompozisyonu için 750 MPa, β -SiC-Lu₂O₃-AlN kompozisyonu için 733 MPa, β -SiC-Y₂O₃-AlN kompozisyonu için 714 MPa şeklindedir. Farklı nadir toprak elementlerine ait oksit katkıları ile yapılan β -SiC sinterlemelerinde; oksit tiplerinin mikroyapıya, kırılma tokluğuna ve eğme mukavemetine etkileri incelenmiştir [51].

Gubernat ve arkadaşlarının çalışmasında, sinterlemeye yardımcı olarak Al₂O₃+Y₂O₃, Al₂O₃+Y₂O₃+MgO oksitlerinin kullanımı ile SiC seramiklerinin sinterlemesini ve bu katkılar ile yoğunlaşma davranışlarında, mikroyapı ve mekanik özelliklerinde (sertlik, kırılma tokluğu ve eğme mukavemeti) görülen iyileşmeler ele alınmaktadır. Bahsi geçen bu oksitlerin sinterleme esnasında sıvı faza dönüşerek boşlukları doldurması ile stres kaynaklı hataların giderilmesini sağlamaktadır. α -SiC granülleri ile birlikte %5-10-15-20 oranlarında Al₂O₃+Y₂O₃ (60:40 ve 40:60) oksitleri ile %10 oranında Al₂O₃+Y₂O₃+MgO (42:44:14 ve 12:61:27) oksitleri ile kompozisyonlar oluşturulmuştur. Homojen kompozisyon elde etmek amacı ile etanol ortamında 5 saat boyunca titreşimli ve döner değirmende karıştırılmıştır. Basıncsız sinterleme öncesi kompozisyonlar tek eksenli preste 100 MPa basınç ile şekillendirilmiştir. Ön şekillendirmesi yapılan bu kompozisyonlar; 1900°C, 1950° ve 2000°C’de 1 saat boyunca, 1950°’de 2 saat boyunca, atmosfer ile etkileşimi kesmek amacı ile SiC tozları içerisinde 1950°C’de 2 saat boyunca sinterlenmiştir. Kompozisyonlara ait sinterleme sonrası bağıl yoğunluklar incelendiğinde; en yüksek %96±0,5 bağıl yoğunluk, SiC tozları içerisinde, 1950°C’de, 2 saat süre ile %10 oranında Al₂O₃+Y₂O₃ (60:40) ve aynı sinterleme koşulları altında %10 oranında Al₂O₃+Y₂O₃+MgO (42:44:14) oksit katkılanması ile elde edilmiştir. En yüksek Vickers sertlik değerleri; 5N yük ile gerçekleştirildiğinde 26 GPa değeri, %15 Al₂O₃+Y₂O₃ (60:40) ve %10 Al₂O₃+Y₂O₃+MgO (42:44:14) ile sağlanmıştır. Kırılma tokluğu değerine ise en yüksek 6,21±0,40 MPa.m^{1/2} ile Al₂O₃+Y₂O₃+MgO (42:44:14)

oksit katkılanması ile ulaşılmıştır. %20 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ (60:40) kompozisyonu $498,22\pm49,34$ MPa değeri ile en yüksek üç nokta eğme mukavemetine sahiptir. Sinterleme sonrası yoğunluk, sertlik, kırılma tokluğu, eğme mukavemeti sonuçları değerlendirildiğinde en dikkate değer sinterleme katkısının $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{MgO}$ (42:44:14) olduğu görülmüştür. Bu sinterleme katkısı ile yapılan α -SiC sinterlemesi sonrası yapılan XRD çalışmaları sonucunda ise 6H-SiC, 4H-SiC yanında spinel (MgAl_2O_4) ve YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) görülmüştür [52].

Kim ve arkadaşlarının çalışmasında, yüksek mekanik ve termal özellikler gerektiren seramik mikrokapsül yakıt çalışmalarına yönelik malzeme geliştirmesi hedef alınmıştır. Yakıt çalışmalarından kaynaklı olarak SiC seramiklerinin 1900°C 'den daha düşük sıcaklıklarda sinterlenmesi gerekliliği doğmuştur. Buna yönelik olarak sinterleme sıcaklığı düşürmek için sıvı fazdan faydanılması gerektiği düşünülmüştür. Çalışma sinterlemeye yardımcı sıvı faz oluşturmak amacı ile β -SiC malzemesine ek olarak ağırlıkça %1,87 oranında $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Sc}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ oksitleri katılmıştır. Kompozisyon içeriği ağırlıkça %98,13 β -SiC, %0,85 Y_2O_3 , %0,52 Sc_2O_3 ve %0,5 MgO olarak belirlenmiştir. Homojen bir kompozisyon ile çalışmaya devam etmek için bu toz malzemeler etanol ortamında 24 saat boyunca SiC topraklar aracılığı ile polipropilen değirmende karıştırılmıştır. Elde edilen karıştırılmış kompozisyondan tek eksenli preste 25 MPa basınç ile çapı 30 mm olan diskler üretilerek, sıcak presleme yöntemi ile 1850°C 'de 2 saat boyunca 30 MPa basınç altında, azot ve argon ortamında sinterlenmiştir. Arşimet metodu ile yapılan yoğunluk ölçümlerinde $3,230\text{ g/cm}^3$ değerine ulaşılmıştır. β -SiC malzemesinin ağırlıkça %1,87 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Sc}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ oksit katkıları ile argon ve azot atmosferinde sinterlenmesi sırası ile SCA ve SCN olarak kodlandırılmıştır. Sinterleme sonrası yapılan sertlik, kırılma tokluğu ve eğme mukavemetleri değerlendirmeleri yapılmıştır. Buna göre, sertlik değerleri SCA numuneleri için $24,5 \pm 0,8$ GPa ve SCN numuneleri için $25,4 \pm 1,2$ GPa olarak bulunmuştur. Kırılma tokluğu değerleri, SCA numuneleri için $4,7 \pm 0,3\text{ MPa.m}^{1/2}$ ve SCN numuneleri için $4,3 \pm 0,3\text{ MPa.m}^{1/2}$ olarak bulunmuştur. Eğme mukavemeti değerleri SCA numuneleri için 800 ± 57 MPa ve SCN numuneleri için 1077 ± 46 MPa olarak bulunmuştur. SCA ve SCN numunelerine ait termal iletkenlik değerleri ise sırası ile $114\text{ W.m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ve $99\text{ W.m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Mekanik ve termal özellikler açısından birbiri ile karşılaştırılan SCA ve SCN numunelerinden SCN numunelerinin daha umut verici olduğu görülmüştür [53].

Zharikov ve arkadaşlarının çalışmasında, SiC seramiklerinin mekanik özelliklerini geliştirmeye yönelik, SiC içerisine çok-duvarlı karbon nanotüp (MWCNTs), magnezyum alümina spinel ($MgAl_2O_4$) ve yitrium alüminyum garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) katkıları ile spark plazma sinterleme yöntemi ile sinterleme çalışmaları yapılmıştır. SiC + %6 MWCNT, SiC + %6MWCNT + %1 $MgAl_2O_4$ ve SiC + %6 MWCNT + %1 $MgAl_2O_4$ + %1 $Y_3Al_5O_{12}$ şeklinde kompozisyonlar hacimce yüzdelere ile oluşturulmuştur. Sinterleme çalışmaları spark plazma sinterleme yöntemi ile 2000-2200 °C sıcaklık aralığında, 450°C/dk ısıtma hızı ile, 19-22 kN basınç altında, maksimum sıcaklıkta 10-15 dakika boyunca yapılmıştır. Elde edilen numunelerin vickers sertlik ve kırılma tokluğu testleri 300 gram yük altında 15 saniye ile 5 deneme şeklinde yapılmıştır. Vickers sertlik ve kırılma tokluğu değerleri sırası ile SiC kompozisyonu için 32,8 GPa ve 3,77 MPa.m^{1/2}, SiC + %6 MWCNT kompozisyonu için 28,3 GPa ve 4,3 MPa.m^{1/2}, SiC + %6MWCNT + %1 $MgAl_2O_4$ kompozisyonu için 31,4 GPa ve 5,1 MPa.m^{1/2}, SiC + %6 MWCNT + %1 $MgAl_2O_4$ + %1 $Y_3Al_5O_{12}$ kompozisyonu için 34,8 GPa ve 5,7 MPa.m^{1/2} olarak bulunmuştur. 25°C ve 1500°C’de eğme mukavemet değerleri sırası ile SiC kompozisyonu için 240 MPa ve 130 MPa, SiC + %1 MWCNT kompozisyonu için 280 MPa ve 160 MPa, SiC + %1MWCNT + %1 $MgAl_2O_4$ kompozisyonu için 310 MPa ve 200 MPa, SiC + %1 MWCNT + %1 $MgAl_2O_4$ + %1 $Y_3Al_5O_{12}$ kompozisyonu için 390 MPa ve 280 MPa olarak bulunmuştur. Yapılan çalışmalar sonucunda en yüksek yoğunluk, sertlik, kırılma tokluğu ve eğme mukavemet değerlerine $MgAl_2O_4$ ve $Y_3Al_5O_{12}$ katkıları ile ulaşıldığı görülmüştür [54].

Roh ve arkadaşlarının çalışmasında, SiC seramiklerinin yoğunlaşma davranışlarının, mekanik özelliklerinin ve mikroyapı gelişiminin iyileştirilmesi amacı ile sıvı faz sinterleme metodu ile üretim yapılmıştır. SiC seramiklerinin sinterlenmesi esnasında sıvı faz oluşturması amacı ile hacimce %10 AlN + Sc₂O₃ (AlN:Sc₂O₃:2:3) ve %20 AlN + Sc₂O₃ (AlN:Sc₂O₃:2:3) katkı malzemeleri kullanılmıştır. %10 AlN + Sc₂O₃ (AlN:Sc₂O₃:2:3) kompozisyonu SCS₁₀, %20 AlN + Sc₂O₃ (AlN:Sc₂O₃:2:3) kompozisyonu ise SCS₂₀ şekli ile kodlandırılmıştır. Belirlenen bu kompozisyonları homojenleştirmek amacı ile etanol ortamında 24 saat boyunca SiC bilyalar eşliğinde karıştırılmıştır. Elde edilen homojen kompozisyonlar sıcak presleme yöntemi ile azot ortamında, 1900°C’de, 25 MPa basınç altında, maksimum sıcaklıkta 1 saat süre ile sinterlenmiştir. Sıcak presleme sonrası edinilen seramik numunelerin Arşimet metodu ile yoğunlukları ölçülmüştür. Bağıl yoğunlukları; SCS₁₀ için %99,2, SCS₂₀ için %98,3 olarak bulunmuştur. Sıcak presleme süresince, SiC toz partikülleri üzerinde bulunan SiO₂

ile AlN ve Sc₂O₃ tepkimeye girererek SiC tanelerinin üzerinde ve tane sınırlarında ara ürünler olarak tespit edilmiştir. Ayrıca SiC + AlN + Sc₂O₃ kompozisyonu sinterleme esnasında yüksek sıcaklıkta Sc-Al-Si oksinitrür eriyik ve Sc-Al-Si oksikarbonitrür eriyik olarak sıvı faz görevini üstlenmiştir. SCS₁₀ ve SCS₂₀ kompozisyonlarına ait sinterlenmiş numunelerin mikro yapıları incelendiğinde; SCS₁₀ numunelerine ait tanelerin SCS₂₀ numunelerinkine göre daha eş eksenli olduğu görülmüştür. Buna rağmen her iki numunede de iğnemi tanelere rastlanmıştır. SCS₁₀ ve SCS₂₀ numunelerine ait tanelerin en-boy oranı incelendiğinde sırası ile 4,5 ve 5,7 şeklindedir. SiC tanelerinin ortalama uzunlukları ölçüldüğünde sırası ile SCS₁₀ ve SCS₂₀ numuneleri için 5,7 μ ve 7,5 μ olduğu görülmüştür. SCS₂₀ kompozisyonunda SCS₁₀ kompozisyonuna göre daha fazla sıvı fazın olmasının etkisi son ürünlerde tane büyümesi olarak görülmüştür. Vickers sertlik değerleri ile ulaşılan kırılma tokluğu değerleri ise SCS₁₀ için 7,3 MPa.m^{1/2} ve SCS₂₀ için 8,2 MPa.m^{1/2} olarak bulunmuştur. Kırılma tokluğu değerinin SCS₂₀ numunelerinde daha yüksek çıkması, sinterleme esnasında sıvı fazın daha fazla olması ile sinterlemenin kolaylaşarak hızlı olması, sinterleme süresinin geri kalan kısmında tane büyüme sürecinin aktif olması sonucu son üründe daha büyük tanelerin olması ile açıklanmaktadır. Yapılan eğme mukavemeti testlerinde SCS₁₀ numuneleri oda sıcaklığında sergilemiş olduğu 620 MPa mukavemeti 1400°C'ye kadar korurken, SCS₂₀ numuneleri oda sıcaklığında göstermiş olduğu 620 MPa mukavemeti 900°C'ye kadar koruyabilmiştir. Bu çalışma kapsamında AlN ve Sc₂O₃ katkılarının SiC seramiklerinin sinterleme kabiliyetinin geliştirdiğini, kırılma tokluğu ve eğme mukavemeti özelliklerini iyileştirildiği görülmüştür. Aynı zaman bu katkı malzemelerinin miktarlarının kırılma tokluğu, eğme mukavemeti ve mikro yapıya olan etkileri incelenmiştir [55].

She ve arkadaşlarının çalışmasında, SiC malzemesi, Al₂O₃ ve Y₂O₃ oksit katkıları ile sinterlenerek yaklaşık olarak %98 teorik yoğunluğa ulaşılmıştır. SiC, yüksek sertlik, düşük yoğunluk, yüksek mukavemet, iyi oksidasyon ve termal şok direnci özellikleri birçok mekanik ve termo-mekanik uygulamalarda umut verici yapısal bir malzemedir. Silisyum karbürün kovalent bağlı yapısından kaynaklı olarak sinterlemeye yardımcı katkılar olmaksızın yüksek yoğunluğa ulaşmak zordur. Bu çalışma kapsamında, sırası ile ağırlıkça %95-90-85-80 α -SiC + %5-10-15-20 Al₂O₃+Y₂O₃ kompozisyonları oluşturulmuştur. Al₂O₃:Y₂O₃ oranı 62,5:37,5 olarak alınmıştır. Oluşturulan bu kompozisyonlar etanol ortamında 48 saat boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen karışım

70°C’de 8 saat boyunca kurutularak 75 mesh boyutlu elekten geçirilmiştir. Bu karışım kompozisyonları 3 MPa basınç altında şekillendirildikten sonra yaş mukavemetini arttırmak için 30 MPa basınç ile soğuk izostatik pres ile sıkıştırılmıştır. Bu numuneler, argon ortamında 1 saat boyunca 1850°C, 1900°C, 1950°C ve 2000°C’de sinterlenmiştir. SiC seramiklerinin yoğunlukları kompozisyon içerisinde kullanılan sinterlemeye yardımcı malzemelerin türüne ve oluşturdukları sıvı miktarına bağlıdır. Belli bir noktaya kadar sıvı miktarı arttıkça, sıvının katı taneleri daha iyi ıslatmasından kaynaklı olarak sinterleme kabiliyeti artmaktadır. Belli bir noktadan sonra çekme miktarının sabitlenmesi ile sıvı tane büyümesine etki etmektedir. Sinterleme sonrası yoğunluk ölçümlerinde en yüksek bağıl yoğunluğu %98 ile 1950°C’de, 1 saat boyunca sinterlenen ağırlıkça %95 α -SiC + %5 $Al_2O_3+Y_2O_3$ kompozisyonu ile ulaşılmıştır. Sinterleme sıcaklığının daha da artması ile bağıl yoğunluğun düştüğü görülmüştür. Bunun nedeni, SiO, Al_2O , YO ve CO gibi gazların açığa çıkarak yeni gözeneklerin oluşmasına sebep olmasıdır. Yapılan eğme mukavemeti testleri sonrası en yüksek eğme mukavemeti 650 MPa olacak şekilde yine 1950°C’de, 1 saat boyunca sinterlenen ağırlıkça %95 α -SiC + %5 $Al_2O_3+Y_2O_3$ kompozisyonu ile elde edilmiştir. En yüksek kırılma tokluğu değerleri ise %5-10 arasında sinterleme katkıları içeren kompozisyonlarında yaklaşık olarak 6,0 MPa.m^{1/2} olarak bulunmuştur. Ayrıca sıcaklığın artması ile kırılma tokluğu değerlerinin de arttığı görülmüştür. Bu durum, sıcaklığın artması ile çekme miktarının tamamlanmasından sonra SiC tanelerinin kabalaşarak abartılı tane büyümesi görülmesi ile açıklanabilir. Bu kaba tanelerin, çatlakların dallara ayrılmasını ve tanelerin çatlak üzerinde köprüleme görevi görmesi ile çatlağın ilerlemesini durdurucu ya da yavaşlatıcı etkiye sahip olması kırılma tokluğu değerinin artmasını sağlamaktadır. Bu çalışmada, sinterlemeye yardımcı katkı malzemelerin miktarlarının, sinterleme sıcaklıklarının yoğunlaşmaya, kırılma tokluğu ve eğme mukavemeti değerleri üzerine etkileri konusunda yapılan çalışmalar ve sonuçları yer almaktadır [56].

“Determination of Liquid Phase Content and Composition on the Densification Behaviour of Silicon Carbide” konulu lisans tezinde, SiC seramiklerinin yoğunluk, mekanik mukavemetlerinin iyileştirmeye yönelik yapılan araştırmalara ve çalışmalara yer verilmiştir. Silisyum karbürün kovalent bağlı yapıya sahip olmasından kaynaklı olarak sinterlemesi oldukça zor olan bir malzemedir. SiC seramiklerinin bağ yapısı gereğince sinterlenme çalışmalarında yüksek sıcaklık ve yüksek basınç ihtiyacı duyulmaktadır. Bundan kaynaklı olarak yapılan araştırmalar sonucunda genel olarak sinterleme metodu

olarak sıcak presleme metodu ile karşılaşılmaktadır. Sıcak presleme metoduna göre daha düşük sıcaklık ve basınç değerlerinde sinterleme yapılması amacı ile bu tez çalışmasına başlanmıştır. Bu amaca yönelik sıvı faz sinterleme yönteminden faydalanmak için araştırmalar yapılmıştır. Bu araştırmalar sonucunda α -SiC malzemesi ile birlikte sinterlemeye yardımcı katkı malzemelerinin türü ve miktarlar belirlenmiştir. Aşağıda belirtilen kompozisyonlar; bu tez kapsamında çalışılan birbirinden farklı türde ve miktarda sıvı faz oluşturmaya yardımcı katkılar içeren 13 kompozisyon içerisinde en iyi yoğunluk ve mekanik özellik değerleri veren kompozisyonlardır. Tüm kompozisyonlar, homojen karıştırma işlemi için etanol ortamında 90 dakika boyunca Si_3N_4 bilyalar ile değirmende karıştırılmıştır.

- %85 α - SiC + %9 Al_2O_3 + %6 Y_2O_3
- %85 α - SiC + %9 Al_2O_3 + %4 Y_2O_3 + %2 TiN
- %85 α - SiC + %9 Al_2O_3 + %4 Y_2O_3 + %2 Er_2O_3
- %84 α - SiC + %9 Al_2O_3 + %6 Y_2O_3 + %1 TiO_2 + %1 ZrO_2

Elde edilen bu karışımlar 55°C 'de kurutularak 300 mesh boyutlu elekten geçirilmiştir. Sonrasında 1,5 ton basınç ile 1,5 gramlık pelletler basılarak yaş mukavemetini arttırmak amacı ile 200 MPa basınç ile soğuk izostatik pres ile sıkıştırılmıştır. Bu kompozisyonlara ait numuneler gaz basınçlı sinterleme (GPS) metodu ile 1950°C 'de, maksimum sıcaklıkta 2 saat boyunca, argon ortamında, 10 bar basınç altında sinterlenmiştir. Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ölçümleri Arşimet metodu ile yapılmıştır. Numunelere ait bağıl boyutluk değerleri aşağıda yer almaktadır.

- %85 α - SiC + %9 Al_2O_3 + %6 Y_2O_3 - Bağıl Yoğunluk: %95
- %85 α - SiC + %9 Al_2O_3 + %4 Y_2O_3 + %2 TiN - Bağıl Yoğunluk: %96
- %85 α - SiC + %9 Al_2O_3 + %4 Y_2O_3 + %2 Er_2O_3 - Bağıl Yoğunluk: %98
- %84 α -SiC + %9 Al_2O_3 + %6 Y_2O_3 + %1 TiO_2 + %1 ZrO_2 - Bağıl Yoğunluk: %97

Bu kompozisyonlara ait Vickers sertlik testleri 10 kg yük ile 10 saniye boyunca 3 farklı noktadan çukuriz alınarak yapılmıştır. Numunelere ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri aşağıda yer almaktadır.

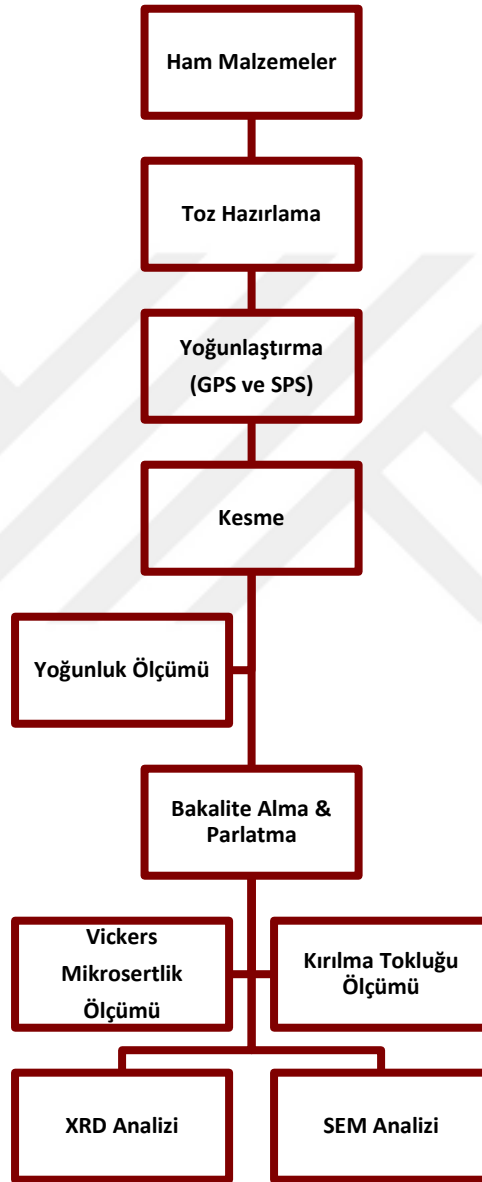
- %85 α -SiC + %9 Al_2O_3 + %6 Y_2O_3 – Vickers Sertlik: 14,3 GPa
- %85 α -SiC + %9 Al_2O_3 + %6 Y_2O_3 – Kırılma Tokluğu: $3,94 \text{ MPa.m}^{1/2}$
- %85 α -SiC + %9 Al_2O_3 + %4 Y_2O_3 + %2 TiN - Vickers Sertlik: 13,2 Gpa

- %85 α -SiC + %9 Al_2O_3 + %4 Y_2O_3 + %2 TiN - Kırılma Tokluğu: 4,41 MPa.m^{1/2}
- %85 α -SiC + %9 Al_2O_3 + %4 Y_2O_3 + %2 Er_2O_3 – Vickers Sertlik: 16,6 GPa
- %85 α -SiC + %9 Al_2O_3 + %4 Y_2O_3 + %2 Er_2O_3 – Kırılma Tokluğu: 4,62 MPa.m^{1/2}
- %84 α -SiC + %9 Al_2O_3 + %6 Y_2O_3 + %1 TiO_2 + %1 ZrO_2 -Vickers Sertlik: 17 GPa
- %84 α -SiC+%9 Al_2O_3 +%6 Y_2O_3 +%1 TiO_2 +%1 ZrO_2 -Kırılma Tokluğu: 4,19 MPa.m^{1/2}

Bu kompozisyonlara ait numunelere ait mikroyapılar taramalı elektron mikroskobunda incelenmiş olup; %85 α -SiC + %9 Al_2O_3 + %6 Y_2O_3 kompozisyonuna ait görüntülerde boşluklu bir yapı olduğu görülmüştür. Mikroyapıda görülen bu boşluklar düşük sertlik ve kırılma tokluğu sebebi olarak açıklanmaktadır. %85 α -SiC + %9 Al_2O_3 + %4 Y_2O_3 + %2 TiN kompozisyonunda sıvı fazın homojen dağılmadığı ve büyük boşluklar olduğu görülmüştür. Bu büyük boşluklar vickers sertlik değerinin düşük olması ile de açıklanabilmektedir. %85 α -SiC + %9 Al_2O_3 + %4 Y_2O_3 + %2 Er_2O_3 kompozisyonuna ait görüntülerde boşluk miktarının oldukça azaldığı daha küçük tanelerin olduğu bir mikroyapı görülmüştür. %84 α -SiC+%9 Al_2O_3 + %6 Y_2O_3 + %1 TiO_2 + %1 ZrO_2 kompozisyonuna ait görüntülerde sıvı fazın çok iyi dağılmış olduğu ve film şeridi şeklinde taneleri sardığı, boşlukların çok küçük olacak şekilde azaldığı görülmektedir. En yüksek bağıl yoğunluk ve vickers sertlik değeri de mikro yapı görüntülerini destekler niteliktedir. Sonuç olarak, α -SiC seramiklerinin sinterleme davranışlarını iyileştirmek amacı ile sıvı faz sinterleme metodundan faydanılmıştır [57].

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan literatür çalışmaları ışığında, bu tez kapsamında geliştirmek istenilen SiC kompozisyonlarının üretim aşamalarını gösteren deneysel akış şeması Şekil 2.1’de verilmektedir.



Şekil 2.1. Deneysel süreç akış şeması

2.1 Kompozisyon Hazırlama

Tablo 2.1’de yer alan kompozisyonlar, Fritsch- Pulverisette 5 marka modellenli eksenel değirmende Si_3N_4 pota içerisinde, 10 mm çapında Si_3N_4 bilyeler kullanılarak etanol ortamında homojen karışım elde etmek amacı ile karıştırılmıştır. Değirmende karıştırılmak üzere hazırlanan yığın içerikleri; 40 gram toz karışımı, 60 gram Si_3N_4 bilye ve 100 gram etanol şeklindedir. Oluşturulan toz, bilye ve alkol karışımı belirtilen eksenel değirmende 300 devir/dakika hız ile 90 dakika karıştırılmıştır. Karıştırma sonrası elde edilen çamur Heidolph marka WB2000 model döner kurutucuda 50 devir/dakika hız ile 55°C ’de kurutularak, etanol alkol sistemden uzaklaştırılmıştır. Tozun tamamen kurumasi için etüv fırında 70°C ’de 2-3 saat bekletilmiştir. Etüv sonrası toz içerisinde topraklanmaları gidererek homojen toz karışımı elde etmek amacı ile 300 μm elek kullanılarak eleme yapılmıştır.

Tablo 2.1. *Kompozisyon içerikleri*

Hazırlanan Kompozisyonlar

%85 SiC + %8 Al_2O_3 + %7 Sc_2O_3
%85 SiC + %3,6 Y_2O_3 + %6,6 MgAl_2O_4 + %4,8 HfO_2
%85 SiC + %15 Kaolen
%85 SiC + %8 Kaolen + %7 Y_2O_3

2.2 Kompozisyon Sinterleme Çalışmaları

Tablo 2.1’de yer alan kompozisyonların hazırlanmasından sonra numuneler FCT GmbH marka HPD25 model Spark Plazma Sinterleme (SPS) fırını kullanılarak sinterlenmiştir. Yüksek sıcaklığa ve basınca dayanıklı, 20 mm çapında kesit boşluğuna sahip grafit kalıplar kullanılarak sinterleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kalıplar, ısı yalıtımını sağlamak için dıştan 5 cm kalınlıktaki grafit battaniye ile sarılarak kullanılmıştır. Aynı zamanda ısı yalıtımını sağlamak, grafit ile toz malzeme arasında elektrik iletimi arttırmak ve toz malzemenin kalıp duvarlarına ve pançlara yapışmasını engellemek amacı ile grafit kağıt kullanılmıştır. Hazırlanan kompozisyonlar Tablo 2.2’de yer alan sinterleme koşulları altında üretilmiştir. Sinterleme boyunca basınç kontrolü fırın dışında yer alan panelde panç hareketlerini gösteren grafikler ile sıcaklık kontrolü ise fırın

içerisinde yer alan ve grafit kalıp yüzeyinden değerleri alan optik pirometre ile yapılmıştır.

Tablo 2.2. *Spark plazma sinterleme parametreleri*

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Basınç (kN)	Sinterleme Süresi (dk.)	Isıtma Hızı(°C/dk.)
1950	10 12	10	100
		20	
		25	
		30	

Yukarıda bahsi geçen spark plazma sinterleme çalışmalarına ek olarak Tablo 2.1’de yer alan kompozisyonların hazırlanmasından sonra numunelerin Gaz Basıncılı Sinterleme çalışmalarında, FCT marka FPW 180/250-2-220-100SP modelli Gaz Basıncılı Sinterleme (GPS) fırını kullanılmıştır. GPS ile sinterleme çalışmaları yapılacak olan numuneler, yaklaşık olarak 1,5 gram toz karışımı kullanılarak tekeksenli presleme tekniği kullanılarak 15 mm çapında peletler şeklinde üretilmiştir. Hazırlanan numuneler, yüksek sıcaklığa dayanıklı, 100 mm çapında grafit pota içerisine yerleştirilerek Tablo 2.3’de yer alan sinterleme koşulları altında sinterleme işlemine tabi tutulmuştur.

Tablo 2.3. *Gaz basınçlısinterleme parametreleri*

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Basınç (Bar)	Sinterleme Süresi (dk.)	Isıtma Hızı (°C/dk.)
0-1800	1,5	180	10
1800-1900	1,5	20	5
1900	10	120	-
1900-1950	10	10	5
1950	10	120	-

2.3 Numunelerin Karakterizasyon Adımları

Spark plazma yöntemi ile üretilen tüm numuneler; sinterleme adımının başarılı olup olmadığını ve yoğunlaşmanın gerçekleşme durumunu görmek amacı ile yoğunluk ölçümü, mekanik özellikleri için sertlik ve kırılma tokluğu, sinterleme sırasında gerçekleşen faz dönüşümleri görmek için XRD ve numunelerin son mikroyapılarını görmek için SEM analizleri şeklinde karakterizasyon adımlarına tabi tutulmuştur.

Numunelere, sertlik, kırılma tokluğu ölçümleri ve SEM analizleri için kesme, bakalite alma ve parlatma işlemleri uygulanmıştır.

2.3.1 Yoğunluk ölçümü

Spark plazma sinterleme sonrası elde edilen numunelere, öncelikle yüzeylerinde kalan grafit kağıtların temizlenmesi için hassas zımparalama işlemi uygulanmıştır. Sonrasında numunelerin yoğunluklarının hassas olarak ölçülebilmesi için gözenekler içerisinde kalan havayı uzaklaştırmak amacı ile 4 saat boyunca saf su içerisinde kaynatılmıştır. Yoğunluk değerleri, Arşimet Prensibi kullanılarak And marka yoğunluk ölçüm cihazında Eşitlik 2.1 kullanılarak elde edilmiştir. Eşitlikte, numunelerin kuru ağırlıkları M_{kuru} , Su içerisinde yer alan ağırlıkları M_{su} ve numunelerin su içerisinde askıda olan ağırlıkları $M_{askıda}$ olacak şekilde alınmıştır. Eşitlikte suyun özkütlesi 1 g/cm^3 olarak alınmıştır.

$$\text{Yığınsal Yoğunluk (g/cm}^3\text{)} = \frac{M_{kuru}}{M_{su} - M_{askıda}} \times dsu \quad (2.1)$$

Bağıl yoğunluk değerleri, elde edilen yığınsal yoğunluk değerlerinin kompozisyonların teorik yoğunluk değerlerine oranı ile hesaplanmıştır.

2.3.2 X-Işınları difraksiyonu (XRD) analizi

X-ışınları difraksiyonu (XRD) analizi, sinterleme sonrası elde edilen numunelerde sinterleme esnasında meydana gelen tepkimeler sonucu oluşan fazların tayini için gerçekleştirilmiştir. Sinterlenmiş numuneler bu analiz için gerekli olan toz malzeme ihtiyacına yönelik halkalı değirmende öğütülmüştür. XRD analizi için, Rigaku Rint 2200 X-ışınları difraksiyonu cihazı ile $20-70^\circ 2\theta$ açısı aralığında, $1^\circ/\text{dk}$ tarama hızında Cu-K α radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.3.3 Mikroyapı analizi

Spark plazma sinterleme metodu ile üretimi yapılan numunelerin mikroyapı analizleri, disk şeklindeki numunelerin kesilip, kesilen yüzeyden analiz yapılacağı şekilde sıcak bakalite alınarak parlatılması sonrası yapılmıştır. Numunelerin kesilme işlemi Struers Labotom-5 kesme cihazı ile yapılmıştır. Struers CitoPress-5 marka cihaz ile sıcak bakalite alım işleminden sonra numuneler Struers Tegramin-25 otomatik parlatma cihazı kullanılarak parlatılmıştır. Parlatma işlemi sırasında Struers marka, $15 \mu\text{m}$ sentetik elmas

solüsyon eşliğinde 1 dakika MD-Piano keçe, 9 µm sentetik elmas solüsyon eşliğinde 10 dakika MD-Largo keçe, 6-3 µm sentetik elmas solüsyon eşliğinde 10 dakika MD-Dac keçe, ≤1 µm sentetik elmas solüsyon eşliğinde son parlatma işlemi için 5 dakika MD-Nap keçe kullanılarak yapılmıştır. Parlatma işlemi ile yüzeyi uygun hale getirilen numuneler ZEISS marka SUPRA 50VP model taramalı elektron mikroskopunda (SEM) sinterleme sonrası oluşan tanelerin ve bünyede kalan porozitelerin boyut ve şekil açısından dağılımı incelenmiştir.

2.3.4 Sertlik ve kırılma tokluğu ölçümü

Parlatma sonrası numunelerin sertlik ve kırılma tokluğu değerleri karakterize edilmiştir. Bu ölçümler için EMCOTEST markasının M1C 010 modeli cihazı kullanılmıştır. Numunelerin sertlik (HV) ve kırılma tokluğu (K_{IC}) değerleri Vickers sertlik ölçme yöntemi ile 10 kg yük altında 10 sn boyunca yük uygulanarak 3 farklı deneme sonuçlarının ortalama değeri alınarak elde edilmiştir. Vickers sertlik ölçüm metodunda kullanılan piramit şeklinde elmas uç ile parlatılmış yüzeylerde diagonal şekle sahip izler oluşturulmuştur. Sertlik ve kırılma tokluğu değerleri Eşitlik 2.2 ve Eşitlik 2.3 (Charles&Evans tarafından bildirilen formüle göre) aracılığı ile hesaplanmıştır. Uygulanan yük F (kg), oluşan diagonal şeklin köşegen uzunluğunun yarısı α (cm), diagonal şeklin uç kısımlarından oluşan çatlak uzunluğu c (cm), k ve Φ eşitlik sabitlerini temsil etmektedir.

$$Hv = \frac{0,47xF}{\alpha^2} \quad (2.2)$$

$$KIC = \frac{0,15 \times k \times Hv \times \sqrt{\alpha} \times \left(\frac{c}{\alpha}\right)^{3/2}}{\Phi} \quad (2.3)$$

3. DENEYSEL SONUÇLAR

3.1 Yoğunluk Ölçümü ve Değerlendirilmesi

Bu tez kapsamında çalışma konusu olarak belirlenen ve Tablo 3.1’de yer alan kompozisyonların bağıl yoğunluklarının belirlenmesinde kullanılacak olan teorik yoğunluk değerleri yer almaktadır.

Tablo 3.1. *Kompozisyonların teorik yoğunluk değerleri*

Hazırlanan Kompozisyonlar	Teorik Yoğunluk (g/cm ³)
%85 SiC + %8 Al ₂ O ₃ + %7 Sc ₂ O ₃	3,3147
%85 SiC + %3,6 Y ₂ O ₃ + %6,6 MgAl ₂ O ₄ + %4,8 HfO ₂	3,60186
%85 SiC + %15 Kaolen	3,126
%85 SiC + %8 Kaolen + %7 Y ₂ O ₃	3,2896

3.2 SiC - Y₂O₃ - MgAl₂O₄ - HfO₂ Seramikleri

3.2.1 Yoğunluk ölçümü ve değerlendirilmesi

Ağırlıkça %85 SiC + %3,6 Y₂O₃ + %6,6 MgAl₂O₄ + %4,8 HfO₂ içeren kompozisyonların spark plazma sinterleme metodu ile 1950°C sıcaklıkta, 10 kN basınç altında 10, 20 ve 30 dakika sinterleme süresi ile vakum altında üretim çalışmaları sonucu elde edilen bağıl yoğunluk değerleri Tablo 3.2’de yer almaktadır.

Tablo 3.2. *SiC + Y₂O₃ + MgAl₂O₄ + HfO₂ seramiklerinin bağıl yoğunluk değerleri*

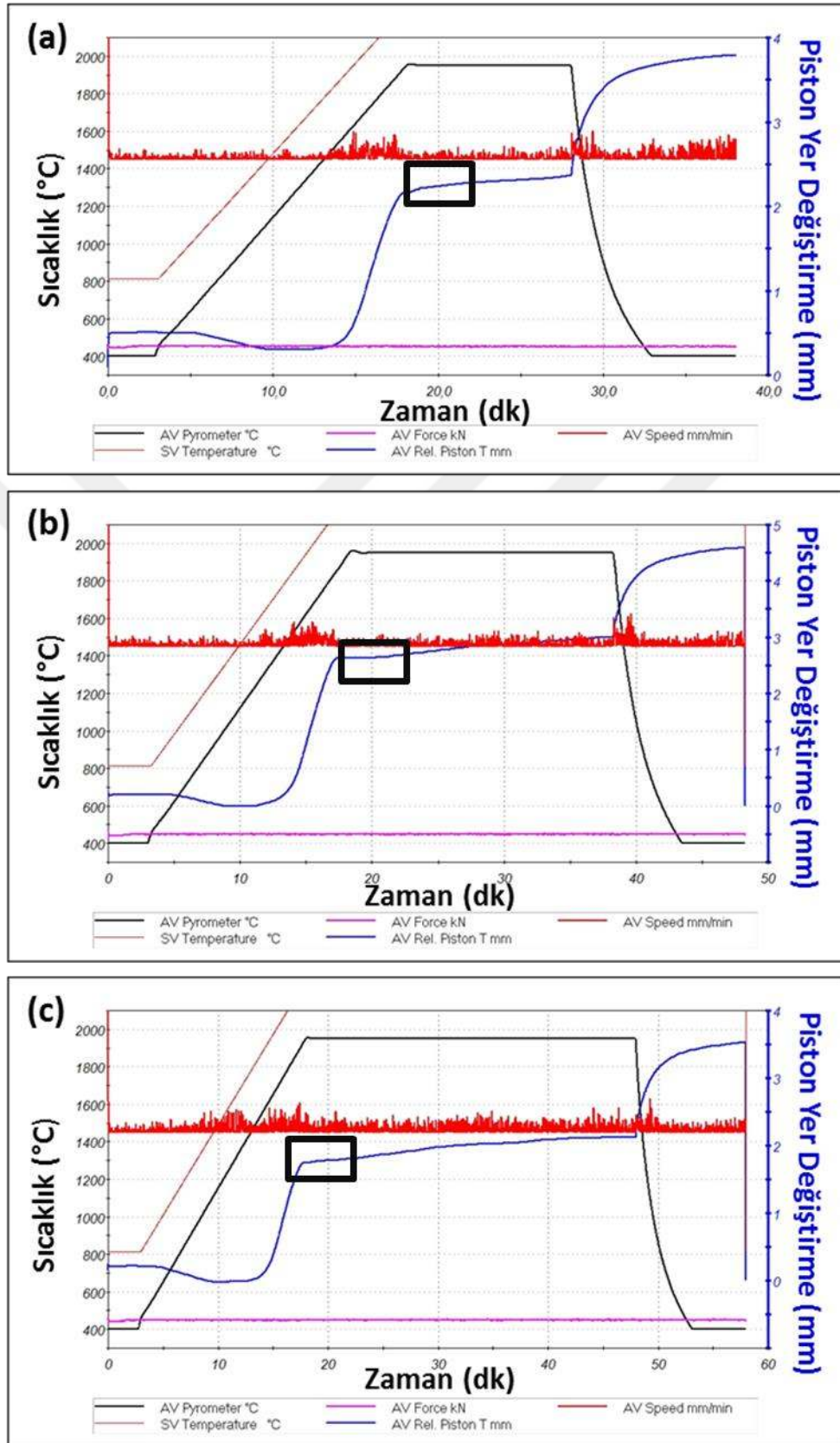
Numune Tanımı	Sinterleme Metodu	Sıcaklık (°C)	Basınç	Süre (dk)	Bağıl Yoğunluk (%)
SP10	SPS	1950	10 kN	10	97,9
SP20	SPS	1950	10 kN	20	98,0
SP30	SPS	1950	10 kN	30	98,9

SiC - Y₂O₃ - MgAl₂O₄ - HfO₂ tozlarının belirli oranlarda karıştırılması ile oluşturulan kompozisyon, SPS metodu ile 1950°C sıcaklıkta sinterleme denemeleri yapılmıştır. Bunun amacı, SPS’de elektrik akımı ile sağlanan etkin yoğunlaşma sürecinin mikroyapısal ve mekanik özellikler üzerine etkilerini belirlemektir. Bu kapsamda SPS yöntemi ile 1950°C’de, 10 kN basınç altında, 10, 20 ve 30 dakika sinterleme süreleri ile üretim denemeleri gerçekleştirilmiştir. Sinterleme süresi 10 dakika olan deneme sonucunda elde edilen bağıl yoğunluk değeri %97,9 iken sinterleme süresi 20 dakikaya

çıkarıldığında bağıl yoğunluk değeri %98,0'a yükselmiştir. Aynı sıcaklık ve basınç değeri ile 30 dakika sinterleme süresi ile elde edilen numunenin bağıl yoğunluk değeri %98,9 olacak şekilde arttığı görülmüştür. SPS yöntemi ile aynı sıcaklık ve basınç değerleri ile sinterleme süresinin artması ile bağıl yoğunluk değerlerinin yükseldiği görülmektedir. Sinterleme süresinin uzaması, yoğunlaşmada etkin olan difüzyon mekanizmalarının devam etmesine olanak sağlamıştır.

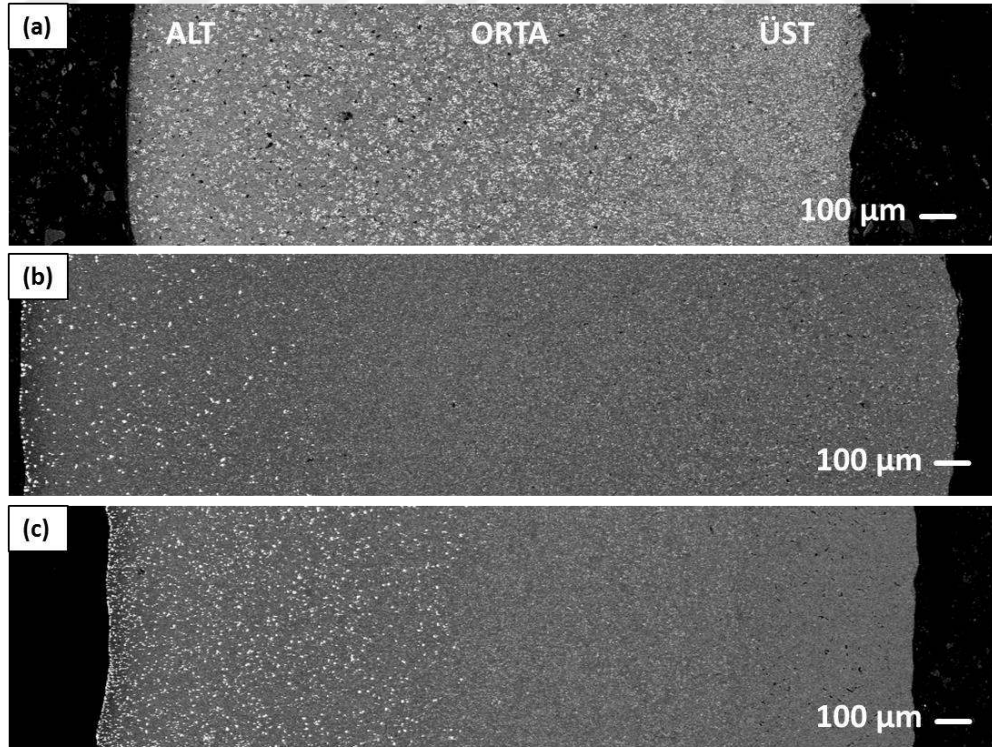
3.2.2 Mikroyapı analizleri ve değerlendirilmesi

Ağırlıkça %85 SiC + %3,6 Y₂O₃ + %6,6 MgAl₂O₄ + %4,8 HfO₂ içeren kompozisyonların SPS metodu ile 1950°C sıcaklıkta, 10 kN basınç altında 10, 20 ve 30 dakika sinterleme süresi ile vakum altında sinterleme denemelerine ait Sıcaklık-Zaman-Piston Yer Değiştirme grafikleri verilmiştir. Basınç üretim boyunca sürekli ve sabit olarak uygulanmıştır. Şekil 3.1'de verilen grafiklere göre, sinterlemenin yaklaşık olarak 1300-1400°C aralığında başladığı görülmektedir. Sinterlemenin başlarında sıcaklığın artması ile termal genişmeden kaynaklı olarak numunelerde benzer genişmeler meydana gelmiştir. Sinterleme denemelerinin ilk 20 dakika sonra gerçekleşen küçülmeler incelendiğinde SP10 numunesinde çekme 1300°C'de başlamaktadır ve bu sıcaklıktaki çekme miktarı yaklaşık olarak 2,5 mm şeklindedir. SP20 numunesinde çekme yaklaşık 1400°C'de başlamaktadır ve yaklaşık 3 mm çekme görülmektedir. SP30 numunesinde çekme yaklaşık 1300°C'de başlamaktadır ve yaklaşık 2 mm olarak tespit edilmiştir. Sinterleme süreci boyunca gerçekleşen toplam pistonların yer değiştirme miktarları incelendiğinde, en az yer değiştirme SP30 numunesine aittir. Pistonların en fazla yer değişimi ise SP20 numunesinde görülmektedir ve bu durum en fazla çekmenin bu numunede olduğunu söylemektedir. Sinterlemede çekme davranışları incelendiğinde sinterleme süreleri birbirinden farklı olan üç numunede de çekmenin başladığı sıcaklıkların ve bu sıcaklıkta meydana gelen çekme miktarların birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Her üç sinterleme denemesinde aynı kompozisyona ait eşit miktarda toz karışımı kullanılması sonucunda aynı sıcaklıkta ve aynı çekmelerin meydana gelmesi beklenmektedir. Ancak üretim esnasında kullanılan cihazın sinterleme esnasında çektiği gücün farklı olması, kalıp ömrü, numune hazırlama ve pirometrelerin her bir deneme esnasında farklı sıcaklık değerleri tespit etmesi gibi durumların oluşabileceği düşünülmektedir.



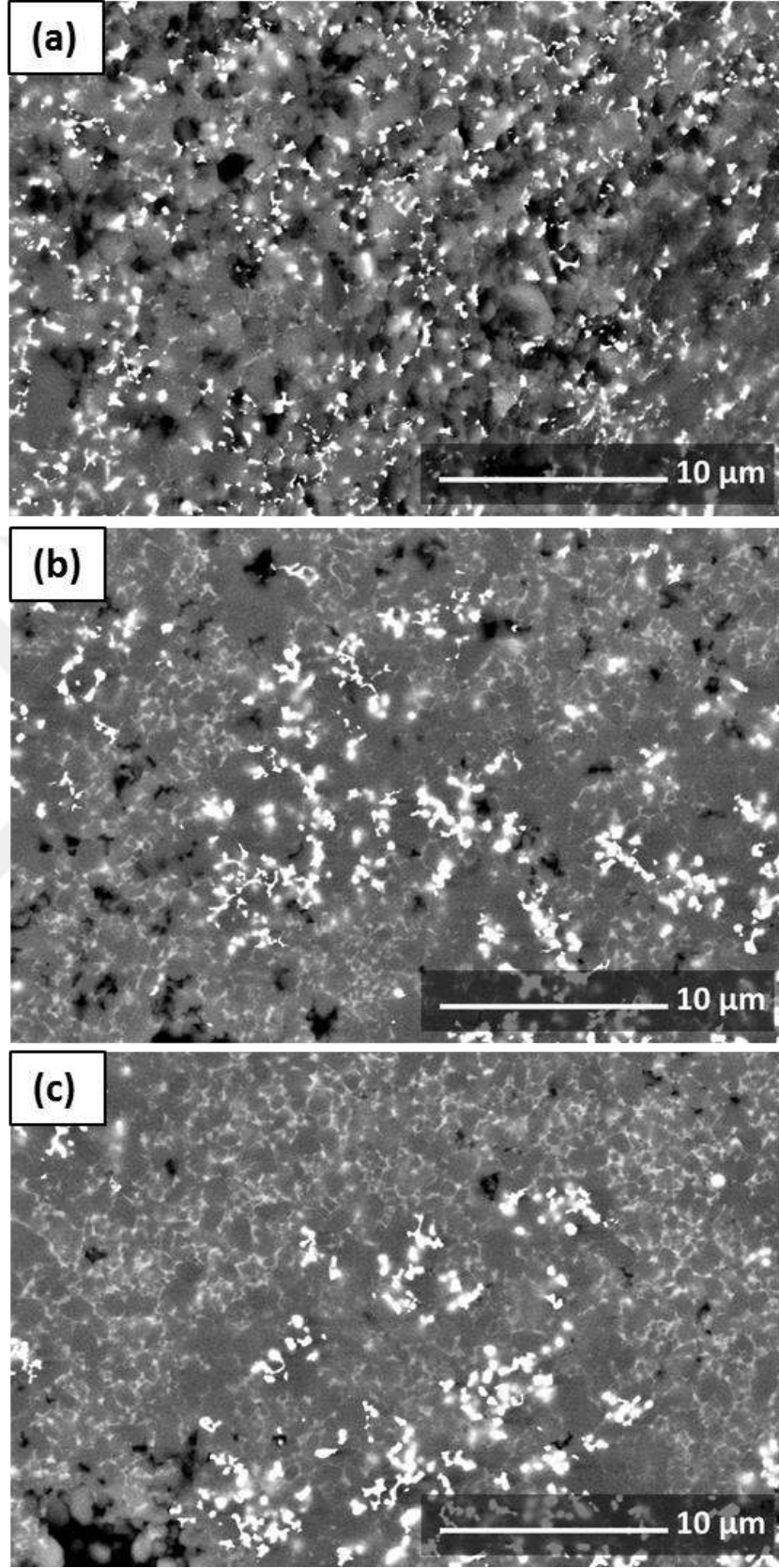
Şekil 3.1. 1950°C'de SPS yöntemi ile sinterlenen $\text{SiC} + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{HfO}_2$ seramiklerinin SPS sıcaklık-zaman-piston yer değiştirme grafikleri (a) 10 dk (b) 20 dk (c) 30 dk

Şekil 3.2’de $\text{SiC} + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{HfO}_2$ seramiklerinin SPS metodu ile 1950°C sıcaklıkta, 10 kN basınç altında 10, 20 ve 30 dakika sinterleme süresi ile vakum altında üretim çalışmaları sonucu elde edilen seramiklerin mikroyapı görüntüleri verilmektedir. SPS yöntemi ile sinterlenen bu numunelerin düşük büyütmede parlatılmış yüzey SEM görüntüleri incelendiğinde Üst-Orta-Alt olmak üzere farklı bölgelerin varlığı görülmüştür. Sinterlenmiş numunelerde oluşan bölgesel mikroyapı farklılıklarının sinterlemeye yardımcı olarak kullanılan oksitlerin sinterleme esnasında sıvı faza geçmesi ve yer çekiminin etkisi ile sıvı fazın numunelerin alt yüzeyinde numunelerin üst yüzeyine göre daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sıvı fazın numunelerin alt yüzeyine doğru hareketinin SPS yönteminde yer alan elektrik akımının yönüne bağlı olarak gerçekleşebileceği de düşünülmektedir. 10 dakika sinterlenen numunenin mikroyapısı sıvı faz dağılımı açısından daha homojen iken, sinterleme süresinin artması ile bu ayrım daha net bir şekilde gözlenmektedir. Sinterleme süresinin 20 ve 30 dakikaya çıkarılması ile sıvı fazın üst yüzeyden alt yüzeye doğru taşınımının olduğu daha net bir şekilde görülmektedir. Sıvı fazın taşınımının sinterleme süresinin artması ile arttığı Şekil 3.2’de yer alan SEM analizlerinde görülmüştür.



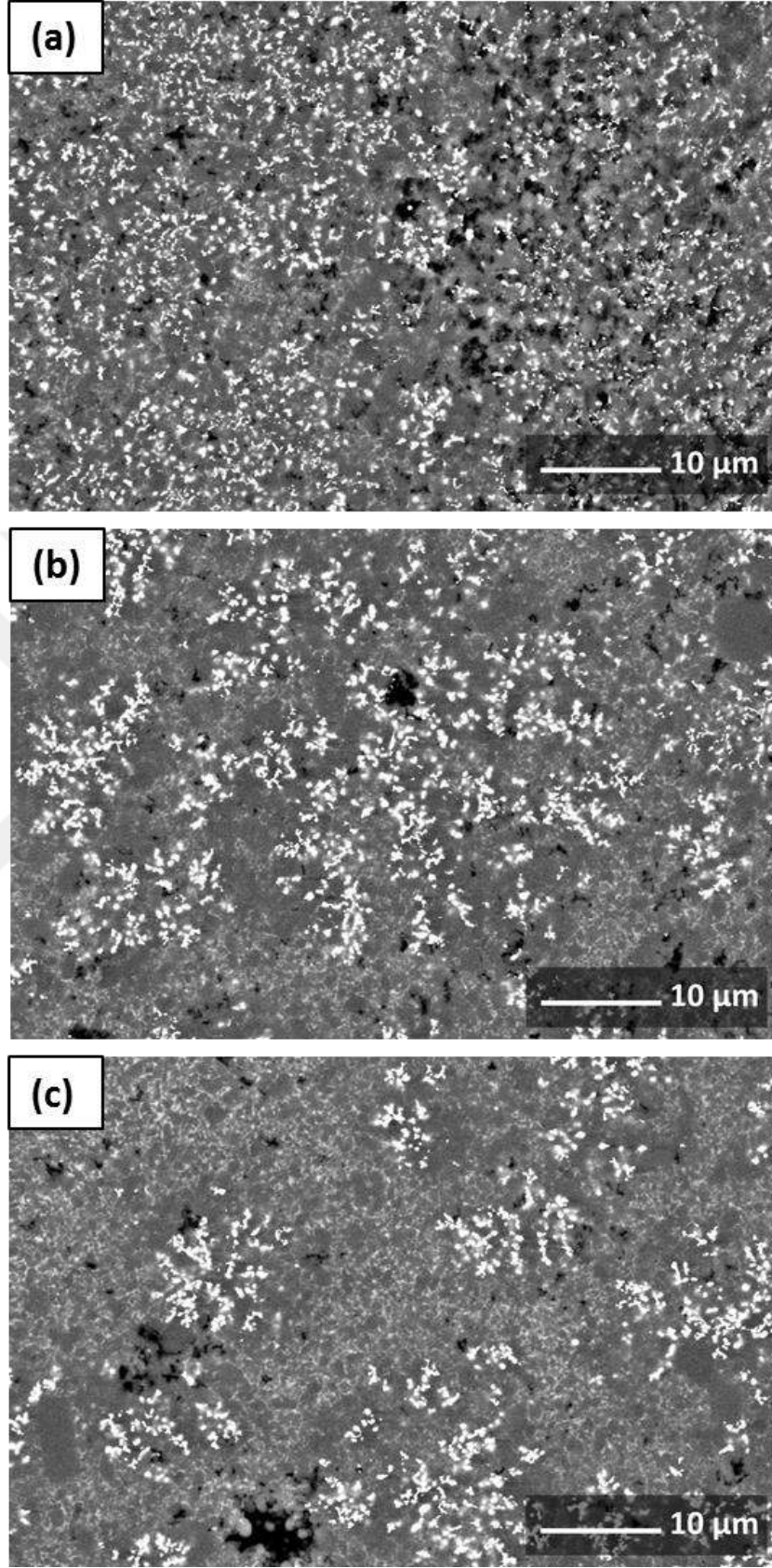
Şekil 3.2. 1950°C 'de SPS yöntemi ile sinterlenen $\text{SiC} + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{HfO}_2$ seramiklerinin SEM görüntüleri (a) 10 dk (b) 20 dk (c) 30 dk

Numunelerin mikroyapısı daha yakından incelendiğinde açık gri ince kılcal yapıların sıvı fazı, koyu gri tanelerin ise SiC fazı olduğu görülmektedir (Şekil 3.3). SP10 numunesine ait görüntülerde sıvı faz miktarının SP20 ve SP30 numunelere göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Buna ek olarak SP10 numunesinde sıvı faz miktarının fazla olması ve sinterlemenin yetersiz olmasından kaynaklı yoğunlaşarak bir araya gelemeyen küçük taneler görülmektedir. Sürenin artması ile SP20 ve SP30 numunelerinde sıvı fazın varlığını gösteren açık gri kılcal yapıların azaldığı ve daha büyük tanelerin olduğu görülmektedir. Sinterleme süresinin uzaması ile tane sınırı fazında görülen azalma sıvı fazda meydana gelen buharlaşmaya da işarettir. SEM görüntülerinde yer alan büyük beyaz tanelerin sıvı faz olduğu düşünülmektedir. Siyah yapıların ise geometrileri incelendiğinde numune hazırlama aşaması olan parlatma esnasında dökülmelerin meydana gelmesi ile olduğu düşünülmektedir.



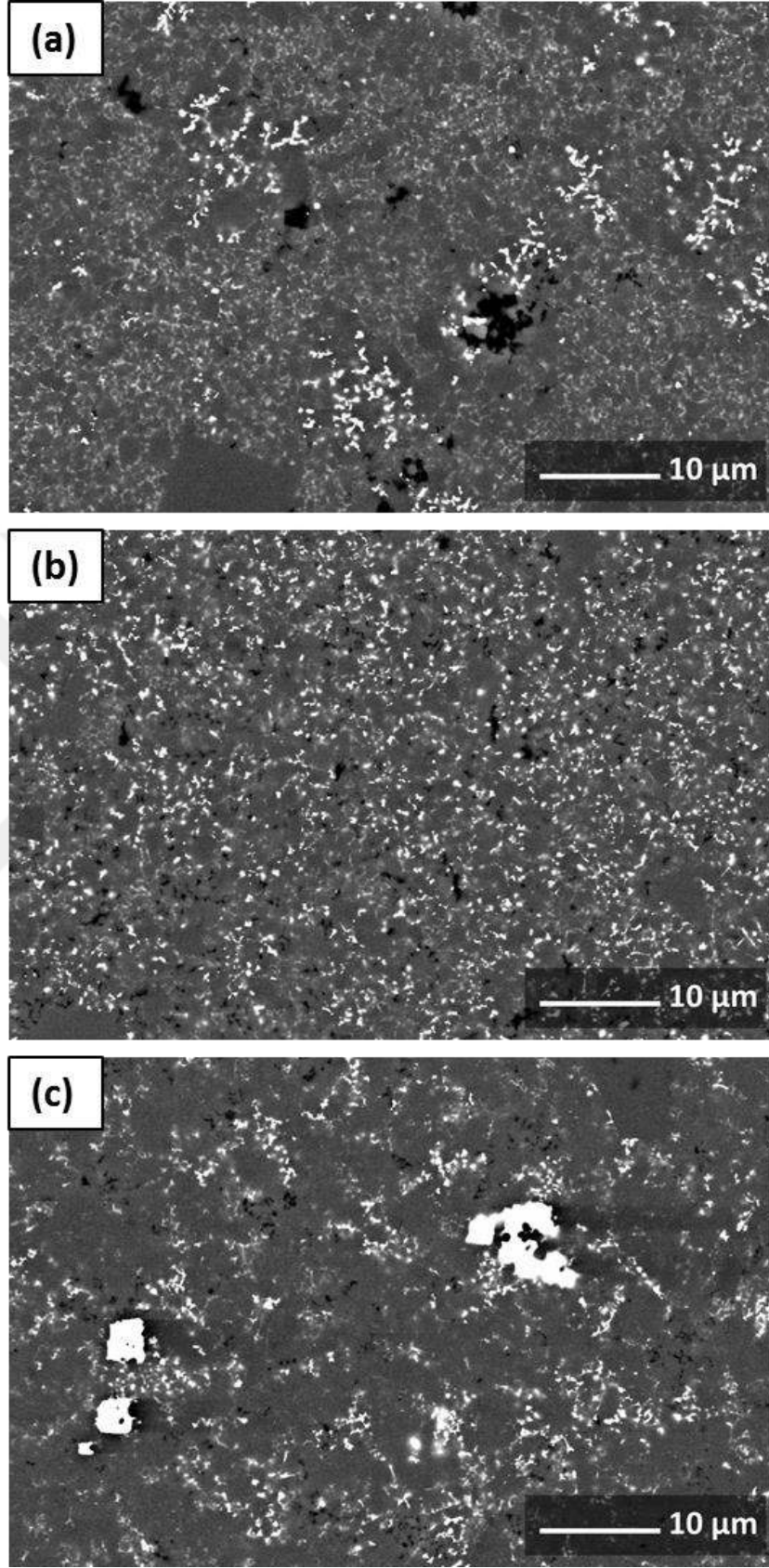
Şekil 3.3. 1950°C'de SPS yöntemi ile sinterlenen $\text{SiC} + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{HfO}_2$ seramiklerinin SEM görüntüleri (10000X) (a) 10 dk (b) 20 dk (c) 30 dk

SP10 numunesinin SEM analizinde yaklaşık 100X büyütmede görülen sinterleme sonrası mikroyapı, 5000X büyütmede Üst-Orta-Alt olmak üzere bölgelere ayrılarak incelenmiştir. Şekil 3.4'te yer alan SEM görüntülerine göre açık gri ince kılcal yapılar olarak adlandırılan sıvı fazın varlığının alt bölgede daha fazla olduğu görülmektedir. Sıvı fazın alt bölgeye taşınımı üst bölgenin yüzeye yakın kısmında poroziteye sebep olmuştur. Büyük beyaz taneler olarak görülmekte olan sıvı fazın alt ve üst bölgelerde birincil tanelerin sınırlarında topaklanmalar halinde yer aldığı, üst bölgede ise dağınık halde bölgenin tamamına yayılmış şeklide olduğu görülmektedir. Sinterleme süresinin daha da uzaltılması bu topaklanmaların dağılmasını sağlayabileceği düşünülmektedir. SP10 numunesinin tüm bölgelerinin incelenmesi ile sıvı fazın homojen dağılmadığı, sinterlemenin yeterli olmadığı anlaşılmıştır.



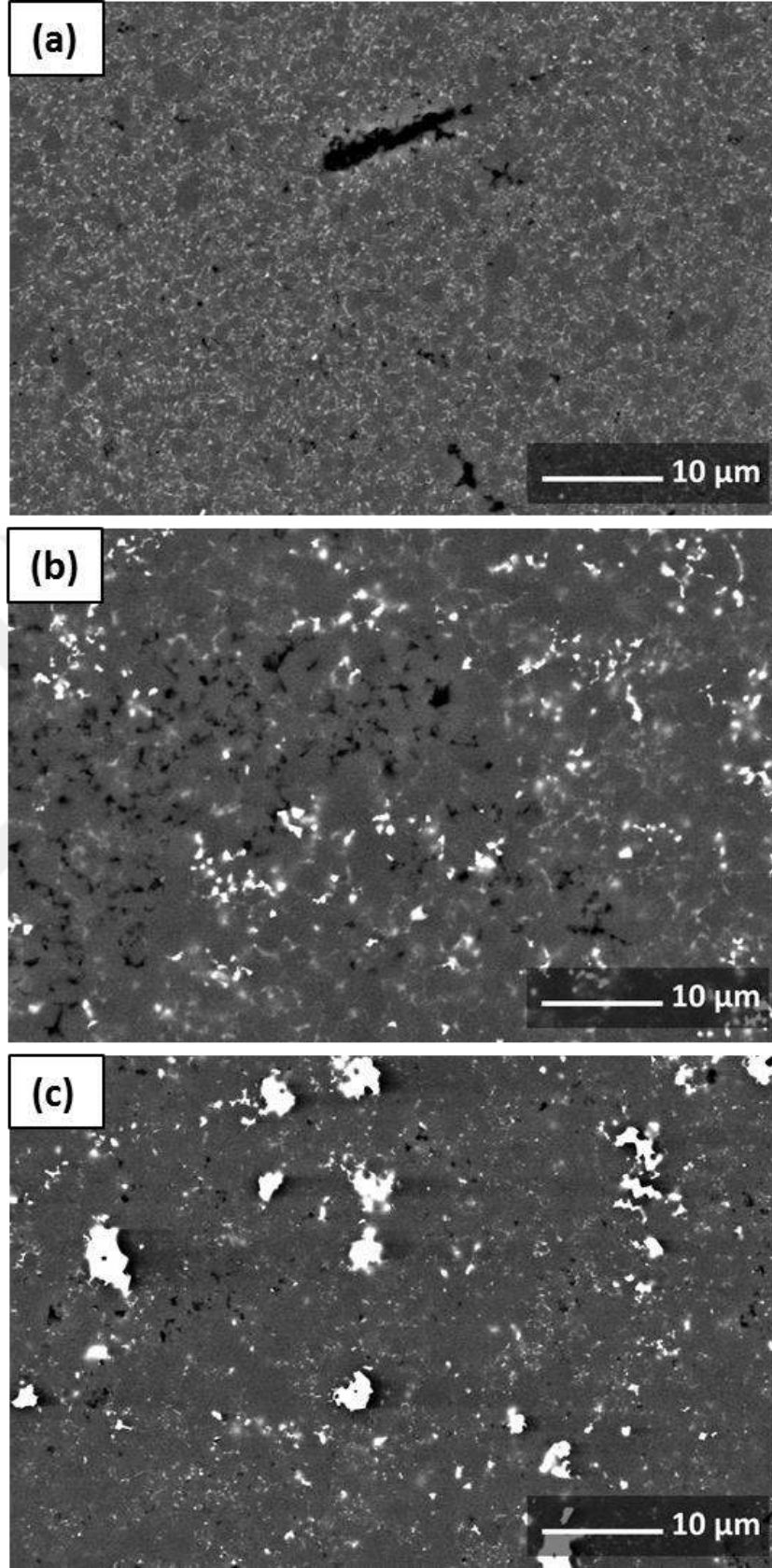
Şekil 3.4. 1950°C'de SPS yöntemi ile 10 dk sinterlenen $\text{SiC} + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{HfO}_2$ seramiklerinin SEM görüntüleri (5000X) (a) üst (b) orta (c) alt

SP20 numunesinin SEM analizinde yaklaşık 100X büyütmede görülen sinterleme sonrası homojen olmayan mikroyapılar, 5000X büyütmede Üst-Orta-Alt olmak üzere bölgelere ayrılarak incelenmiştir. Şekil 3.5'te yer alan SEM görüntülerine göre, sıvı fazın sinterleme esnasında diğer bölgelerden alt bölgeye doğru taşınımı ile alt bölgede büyük agglomeralar halinde sıvı fazlar yer almaktadır. Üst bölgede diğer bölgelere göre daha büyük taneler görülmektedir. Daha yüksek büyütmelerde bu taneler incelendiğinde tek bir tane olmadığı agglomera SiC taneleri olduğu anlaşılmıştır. Orta bölgede sıvı fazın homojen dağılımı görülmektedir. Taneler daha homojen olmakla birlikte az miktarda büyük tanelere rastlanmaktadır. Alt bölge incelendiğinde ise homojen büyüklüğe ve şekle sahip olmayan taneler, agglomera tanelerarası faz ve tane dökülmeleri görülmektedir. Her üç bölgeye ait mikroyapılar birlikte değerlendirildiğinde sıvı fazın topaklanmalar halinde bir arada bulunduğu bölgelerin olduğu görülmektedir. Bunun sebebinin yüzey enerjileri ile ilgili olarak sıvı fazın birincil tanelerin iyi ıslatamadığı olasılığının da olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 3.5. 1950°C'de SPS yöntemi ile 20 dk sinterlenen SiC + Y₂O₃ + MgAl₂O₄+ HfO₂ seramiklerinin SEM görüntüleri (5000X) (a) üst (b) orta (c) alt

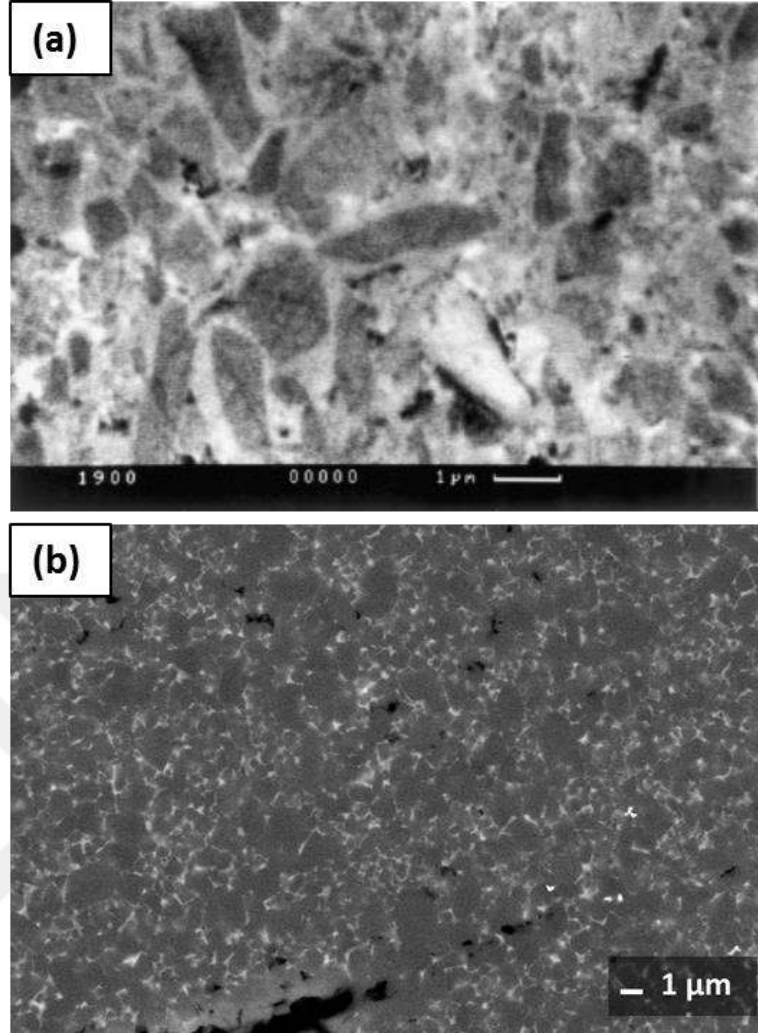
SP30 numunesinin SEM analizinde yaklaşık 100X büyütmede görülen sinterleme sonrası homojen olmayan bölgeler ve mikroyapılar, 5000X büyütmede Üst-Orta-Alt olmak üzere incelenmiştir. Şekil 3.6’da yer alan SEM görüntülerine göre, oluşan sıvı fazın büyük bir miktarı alt bölgede sayıca fazla ve iri taneler şeklinde yer almaktadır. Ayrıca SiC tanelerinin de büyük olduğu görülmektedir. Orta bölgede ise sıvı fazın daha homojen dağıldığı, tanelerin de şekil ve boyut açısından alt bölgeye göre daha homojen olduğu görülmektedir. Siyah bölgeler ise parlatmadan kaynaklı tane dökülmeleri sonucu oluşan boşluklardır. Üst bölgede ince uzun taneler ile birlikte küçük ve dağınık küresel poroziteler görülmektedir. Büyük taneler arasında sıvı fazın yok olmasından kaynaklı bölgesel katı hal sinterlemesi gerçekleşmiştir. Üst bölgede açık renkli kılcallar şeklinde yer alan sıvı fazın dağılımı ve tane boyut ve dağılımı daha başarılıdır. Bu da üst bölgede diğer bölgelere göre porozitelere rağmen daha başarılı bir sinterleme olduğunu açıklamaktadır.



Şekil 3.6. 1950°C'de SPS yöntemi ile 30 dk sinterlenen $\text{SiC} + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{HfO}_2$ seramiklerinin SEM görüntüleri (5000X) (a) üst (b) orta (c) alt

SP10, SP20 ve SP30 numunelerinin SEM analizleri sonucu elde edilen görüntülerine göre mikroyapıları incelendiğinde, tüm numunelerde homojen olmayan sinterlemenin varlığı görülmektedir. SP10 numunesinde tüm bölgelerde sinterlemenin yetersiz olduğu görülmüştür. SP20 ve SP30 numunelerinde ise sıvı fazın alt bölgelere doğru taşınımı görülmektedir. Sinterleme süresinin uzaması ile sıvı faz taşınımının arttığını, agglomera halinde büyük taneler haline geldiği ve sıvı fazın yer aldığı bölgenin arttığı görülmüştür.

Foster ve arkadaşlarının çalışmasında, MgO, MgO+Al₂O₃ ve MgO+Al₂O₃+Y₂O₃ katkıları ile SiC tozlarının 1900°C’de sıcak presleme yöntemi ile sinterleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. %6 MgO katkısı ile camsı fazın varlığının yoğun bir şekilde yapı içerisinde olduğu ve küçük tanelerin büyük taneler üzerinde çökeldiği ancak tane büyümesinin henüz gerçekleşmediği açıklanmaktadır. %6 MgO+Al₂O₃ katkısı ile yapılan sinterleme çalışmalarında ise spinel, MgAl₂O₄, kristal fazlarının olduğu görülmüştür. Yapı içerisinde az miktarda sıvı faz ile büyük MgAl₂O₄ tanelerin yer aldığı belirtilmiştir. %9 MgO+Al₂O₃+Y₂O₃ katkıları ile gerçekleştirilen sinterlemede en yüksek teorik yoğunluğa ulaşılmıştır. Sinterleme esnasında bu katkıların MgAl₂O₄ ve YAG (Y₃Al₅O₁₂) kristal fazlarına dönüştüğü görülmüştür. MgO+Al₂O₃+Y₂O₃ katkısı ile küçük tane boyutlu homojen bir mikroyapı elde edildiği ve sıvı fazın tane büyümesinin gerçekleştiği tanelerin yüzeyinde ince bir tabaka şeklinde kaldığı belirtilerek en iyi mikroyapının bu kompozisyona ait olduğu ifade edilmiştir [58]. Literatürde %9 MgO+Al₂O₃+Y₂O₃ katkıları ile gerçekleştirilen sinterleme çalışmaları sonucunda elde edilen MgAl₂O₄, bu tez kapsamında direkt olarak Y₂O₃ + MgAl₂O₄ + HfO₂ katkıları SiC sinterlemesinde kullanılmıştır. SP30 numunesinde %99,1 bağıl yoğunluğa ulaşılırken literatürde yer alan benzer çalışma olan %9 MgO+Al₂O₃+Y₂O₃ katkısı ile yapılan çalışmada %94 bağıl yoğunluğa ulaşılmıştır. Mikroyapılar açısından incelendiğinde ise Şekil 3.7’de görüldüğü gibi bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen SP30 numunesinin mikroyapılarının tane boyut dağılımı ve sıvı faz dağılımı açısından daha homojen olduğu ve daha başarılı bir sinterleme olduğu düşünülmektedir.

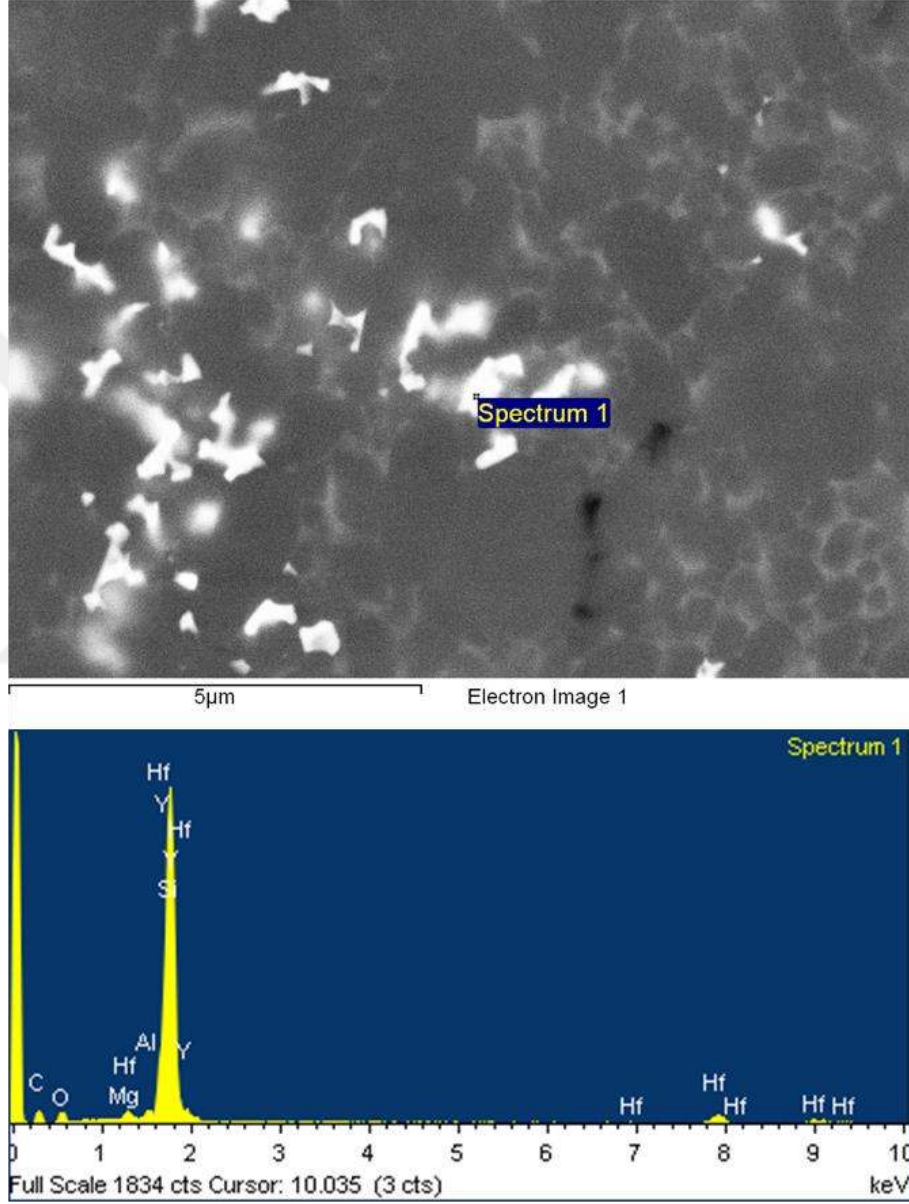


Şekil 3.7. (a) $\text{SiC} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ seramiklerinin SEM görüntüleri (HP-1900°C) [58] (b) $\text{SiC} + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{HfO}_2$ seramiklerinin SEM görüntüleri (SPS-1950°C-30 dk-üst -10000X)

3.2.3 EDX analizleri ve değerlendirilmesi

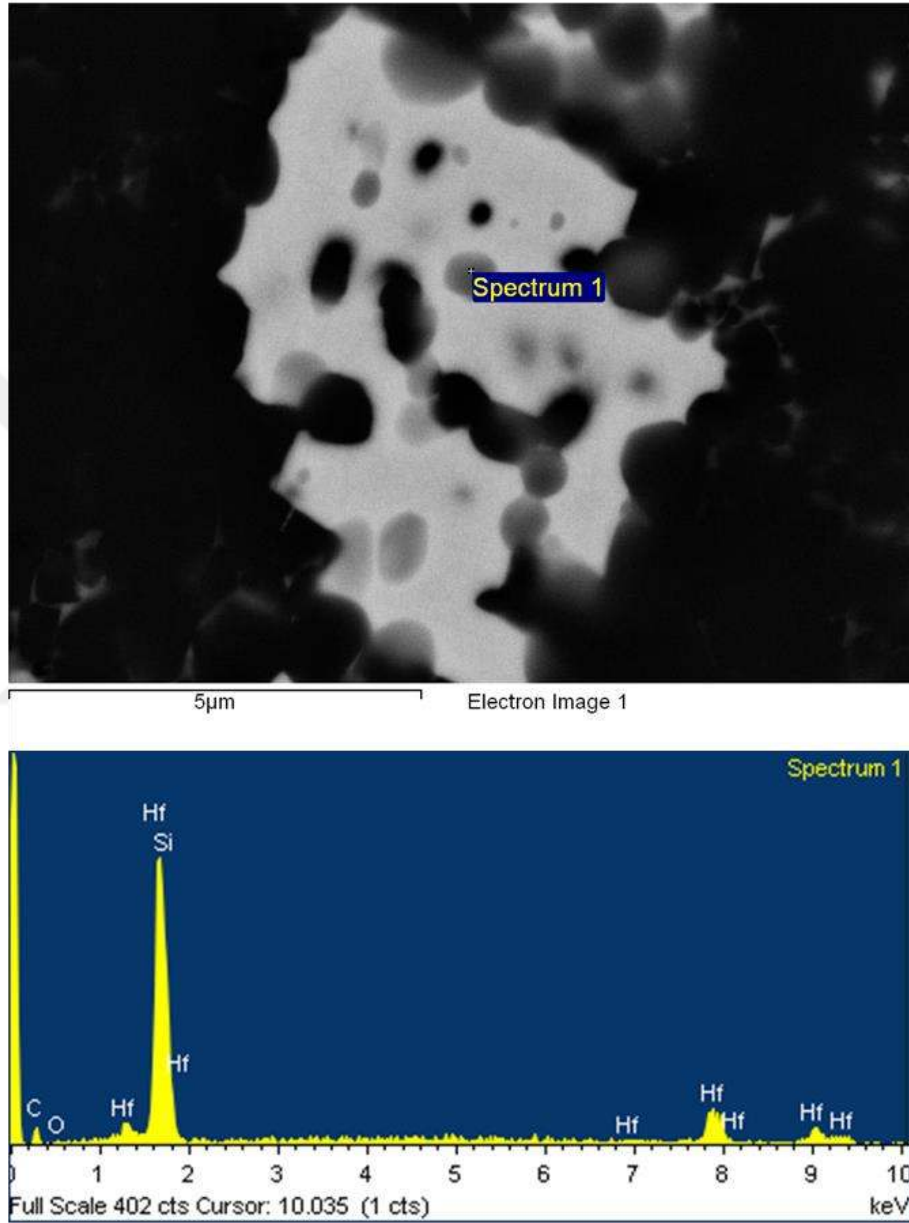
SP10 numunesinin SEM görüntülerinde dağınık bir şekilde bulunan beyaz tanelerin ve SP20 numunesinde ise büyük topaklar halinde bulunan beyaz tanelerin kimyasal kompozisyonun tespiti için yapılan EDX analiz sonuçları Şekil 3.8 ve 3.9’da yer almaktadır.

Şekil 3.8’de yer alan SP10 numunesine ait EDX analiz sonuçlarına göre yapı içerisinde bulunan büyük beyaz tanelerin kimyasal kompozisyonunda Hf, Y ve Si içeren fazlar olduğu anlaşılmaktadır. Bunun yanı sıra bu bölgede Mg ve Al atomlarının az da olsa bulunduğu görülmektedir.



Şekil 3.8. 1950°C’de SPS yöntemi ile 10 dk sinterlenen $\text{SiC} + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{HfO}_2$ seramiklerinin EDX analizi

Şekil 3.9’da yer alan SP20 numunesine ait EDX analiz sonuçlarına göre yapı içerisinde bulunan büyük beyaz tane içerisindeki gri taneden alınan analize göre içerisinde Si içeriğinin yüksek olması bu tanenin oluşan sıvı faz içerisindeki Hf ile birlikte SiC tanesi olabileceğini göstermektedir.



Şekil 3.9. 1950°C’de SPS yöntemi ile 20 dk sinterlenen $\text{SiC} + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{HfO}_2$ seramiklerinin EDX analizi

3.2.4 Vickers sertlik değerlerinin belirlenmesi ve değerlendirilmesi

Spark plazma sinterleme metodu ile 1950°C sıcaklıkta, 10 kN basınç altında 10, 20 ve 30 dakika sinterleme süresi ile vakum altında sinterlenen numunelere ait Vickers sertlik değerleri Tablo 3.3'te yer almaktadır.

Tablo 3.3. $SiC + Y_2O_3 + MgAl_2O_4 + HfO_2$ seramiklerinin vickers sertlik değerleri

Numune Tanımı	Vickers Sertlik Alt Bölge (GPa)	Vickers Sertlik Orta Bölge (GPa)	Vickers Sertlik Üst Bölge (GPa)
SP10	17,02±0,20	17,80±0,32	17,10±0,25
SP20	18,22±0,41	19,55±0,24	19,95±0,15
SP30	19,25±0,11	20,21±0,30	20,80±0,40

1 kg (HV1) yük altında 3 saniye boyunca yük uygulanarak Üst-Orta-Alt şeklinde belirlenen bölgelerin 3 farklı yerinden Vickers sertlik ölçümleri yapılmıştır. Vickers sertlik ölçüm yönteminde baskı elemanı olarak tepe açısı 136° olan elmas kare piramit kullanılmaktadır. F yükü ile malzemeye bastırılan piramit ucun bıraktığı dörtgen izin köşegenleri ölçülerek hesaplanan ortalama köşegen uzunluğu Eşitlik 2.2'de yer alan formülde yerine konarak Vickers sertlik değerleri bulunmuştur.

SPS metodu ile yapılan denemelerde bağıl yoğunluk değerlerini doğrulayacak nitelikte sertlik değerleri elde edilmiştir. SPS ile 1950°C'de, 10 kN basınç altında 10 dakika bekleme süresi ile yapılan deneme sonucunda üretilen numuneye ait Vickers sertlik değeri en yüksek 17,80±0,32 GPa olarak bulunurken, aynı sıcaklık ve basınç değerleri ile bekleme süresinin 20 dakikaya çıkarılması sonucunda hesaplanan Vickers sertlik değeri en yüksek 19,95±0,15 GPa'dır. Aynı sıcaklık ve basınç değerleri ile 30 dakika sinterleme süresi ile yapılan deneme de elde edilen Vickers sertlik değeri en yüksek 20,80±0,41 GPa şeklindedir. SPS ile aynı sıcaklık, basınç değerleri ve artan sinterleme süresi ile yapılan denemelerde, sürenin artması ile bağıl yoğunluk değerlerinde olduğu gibi Vickers sertlik değerlerinin de arttığı görülmüştür.

SPS metodu ile gerçekleştirilen sinterleme çalışmaları sonucunda elde edilen numunelerin SEM analizleri sonucunda ortaya çıkan bölgesel mikroyapı farklılıklarının Vickers sertliğine etkisinin görmek amacı ile numunelerin Üst-Orta-Alt bölgelerinden ayrı ayrı sertlik ölçümleri yapılmıştır. Bu sonuçlar ışığında, Vickers sertlik değerlerinin değişimlerinin az olması bölgesel mikroyapı farklılıklarından etkilenmediği görülmektedir. SPS'de sinterleme süresinin uzatılması ile sinterlemenin devam etmesi

sonucu daha yoğun numuneler elde edilmiştir. Sinterlemeden kaynaklı bölgesel mikroyapı farklılıkları beraberinde homojen dağılım göstermeyen poroziteleri de getirmektedir. Porozitelerin dağınık bir şekilde yer alması Vickers sertlik değeri üzerinde bölgesel değer farklılıklarına kayda değer etki etmediği görülmüştür.

SC10, SC20 ve SC30 numunelerinde oluşan bu bölgesel mikroyapı farklılıklarının sebebi, sinterlemeye yardımcı olarak kullanılan oksitlerin sinterleme esnasında sıvı faza geçmesi ve yer çekiminin etkisi ile sıvı fazın numunelerin alt yüzeyinde numunelerin üst yüzeyine göre daha fazla olması düşünülmektedir. Mikroyapıda meydana gelen bu farklılıkların numunelerin Vickers sertlik değerlerinde etkisinin olmadığı sonucu çıkarılabilir.

Literatürde SiC tozlarına sinterlemeye yardımcı katkılar olarak kullanılan Y_2O_3 ve $MgAl_2O_4$ oksitlerinin etkileri üzerine herhangi bir çalışma yer almamaktadır. Bu tez kapsamında elde edilen numunelerin Vickers sertlik değerleri birbirleri ile kıyaslanmıştır.

3.2.5 Kırılma tokluğu değerlerinin belirlenmesi ve değerlendirilmesi

SiC - Y_2O_3 - $MgAl_2O_4$ - HfO_2 seramiklerinin SPS metodu ile $1950^\circ C$ sıcaklıkta, 10 kN basınç altında 10, 20 ve 30 dakika sinterleme süresi ile vakum altında üretim çalışmaları sonucu elde edilen kırılma tokluğu değerleri Tablo 3.4'te yer almaktadır.

Tablo 3.4. SiC + Y_2O_3 + $MgAl_2O_4$ + HfO_2 seramiklerinin kırılma tokluğu değerleri

Numune Tanımı	Kırılma Tokluğu Alt Bölge (MPa.m ^{1/2})	Kırılma Tokluğu Orta Bölge (MPa.m ^{1/2})	Kırılma Tokluğu Üst Bölge (MPa.m ^{1/2})
SP-10	5,04±0,22	5,70±0,19	6,10±0,25
SP-20	5,98±0,30	5,15±0,09	4,82±0,11
SP-30	5,08±0,16	4,80±0,18	4,40±0,20

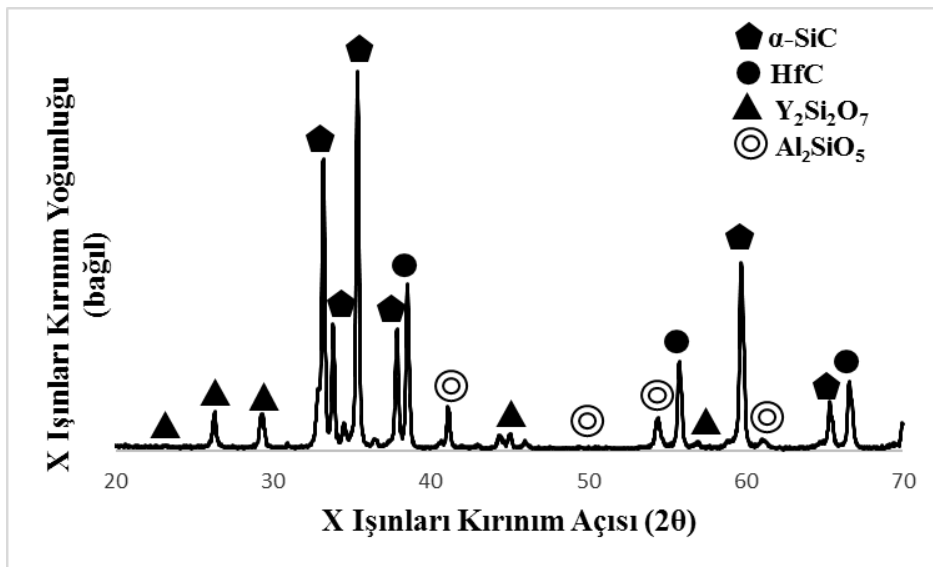
Kim ve arkadaşlarının çalışmasında yapılan sinterleme denemeleri sonucunda elde edilen numunelerin kırılma tokluğu değerlerinin 4,3-4,7 MPa.m^{1/2} olduğu görülmüştür [53]. Oluşturulan SiC + Y_2O_3 + $MgAl_2O_4$ + HfO_2 kompozisyonlarının SPS ile $1950^\circ C$ sıcaklık, 10 kN basınç ve 10 dakika sinterleme süresi ile üretilen numuneye ait en yüksek kırılma tokluğu değerinin 6,10±0,25 MPa.m^{1/2} ile elde edilen en yüksek kırılma tokluğu değeri olduğu görülmektedir. Sinterleme süresinin 20 dakikaya çıkarılması ile bu değer 5,98±0,30 MPa.m^{1/2}'ye düşerken, sürenin 30 dakikaya çıkarılması ile kırılma tokluğu değeri daha da düşerek 5,08±0,16 MPa.m^{1/2} olacak şekilde bulunmuştur. Sinterleme

süresinin artması ile Vickers sertliği artarken kırılma tokluğu değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. $\text{SiC} + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{HfO}_2$ numunelerine ait sonuçlar incelendiğinde sinterleme süresinin artması ile Vickers sertlik değerlerindeki artış daha yüksek iken kırılma tokluğu değerlerindeki düşüş daha azdır. Bu durumda sinterleme süresinin 20 ve 30 dakikaya çıkarılması ile sertlik ve kırılma tokluğu değerleri optimize edilmiştir.

3.2.6 X-Işınlari difraksiyonu (XRD) analizi

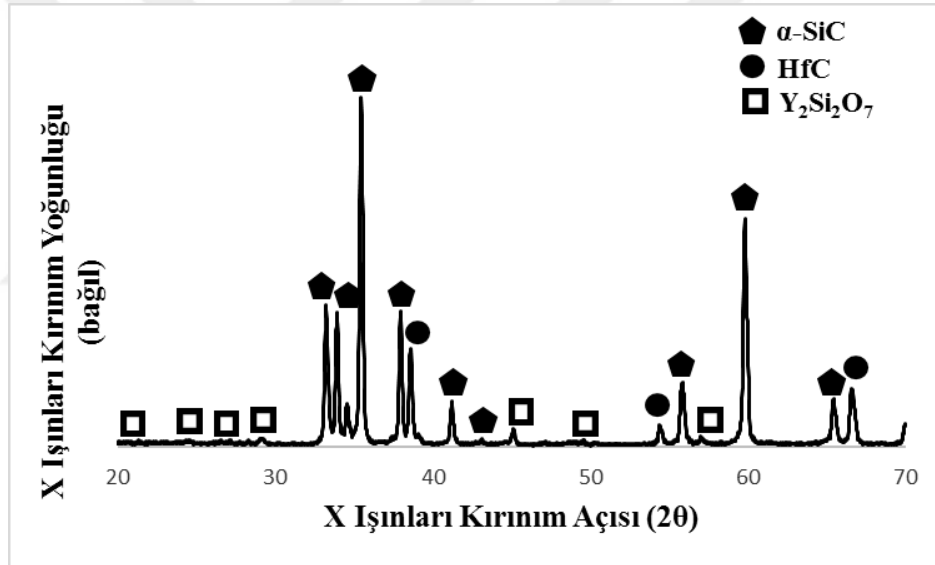
Hazırlanan kompozisyonların SPS yöntemi ile 1950°C sıcaklıkta, 10 kN basınç altında 10 ve 30 dakika sinterleme süresi ile vakum altında üretim çalışmaları sonucu elde edilen numunelerin sinterleme esnasında oluşan kristal fazların belirlenebilmesi için gerçekleştirilen XRD analizlerine ait patternler sırasıyla Şekil 3.10 ve Şekil 3.11’de yer almaktadır.

Şekil 3.10’da yer alan X-ışını difraksiyon (XRD) analizleri sonucunda, SPS ile 1950°C sıcaklıkta, 10 dakika sinterleme süresi ile sinterlenen numunenin yapısında büyük oranda başlangıç tozunun $\alpha\text{-SiC}$ olması nedeniyle hekzagonal $\alpha\text{-SiC}$ kristal yapıya rastlanmıştır. Kompozisyon içerisinde yer alan HfO_2 katkısının yapı içerisinde bulunan serbest karbon ile reaksiyona girmesi ile yapı içerisinde HfC bileşiğini oluşturmuştur. XRD patterninde yer alan fazlar değerlendirildiğinde major faz olan $\alpha\text{-SiC}$ yanısıra sinterlemeye yardımcı katkıların oluşturduğu yitrium disilikat ($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) ve alüminyum silikat (Al_2SiO_5) ara fazlarının oluştuğu görülmüştür.



Şekil 3.10. 1950°C 'de SPS yöntemi ile 10 dk sinterlenen $\text{SiC} + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{HfO}_2$ seramiklerinin XRD analizi

Şekil 3.11’de yer alan X-ışını difraksiyon (XRD) analizleri sonucunda, SPS ile 1950°C sıcaklıkta, 30 dakika sinterleme süresi ile sinterlenen numunenin yapısında büyük oranda başlangıç tozunun α -SiC olması nedeniyle hekzagonal α -SiC kristal yapıya rastlanmıştır. SPS ile 1950°C sıcaklıkta, 10 dakika sinterleme süresi ile sinterlenen numunenin XRD analizi sonucunda görülen Al_2SiO_5 piklerine bu deneme sonucunda elde edilen seramikte rastlanmamıştır. Yapı içerisinde bulunan serbest karbonun HfO_2 katkısı ile tepkimeye girmesi ile yapı içerisinde HfC bileşiğini oluşturduğu anlaşılmaktadır. Sinterleme süresi 10 dakika olan numune ile 30 dakika olan numunenin XRD patternleri birbiri ile karşılaştırıldığında her iki patternde ortak minör faz olan HfC ve $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ piklerinin şiddetleri incelendiğinde, sinterleme süresinin uzaması ile oluşan ara fazların azaldığı düşünülmektedir.



Şekil 3.11. 1950°C’de SPS yöntemi ile 30 dk sinterlenen $\text{SiC} + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{HfO}_2$ seramiklerinin XRD analizi

3.3 SiC - Al₂O₃ - Sc₂O₃ Seramikleri

3.3.1 Yoğunluk ölçümü ve değerlendirilmesi

Al₂O₃ ve Sc₂O₃ ilave sistemi ile hazırlanan SiC kompozisyonlarının sinterleme koşulları ve elde edilen yoğunluk değerleri Tablo 3.5'te yer almaktadır.

Tablo 3.5. SiC + Al₂O₃ + Sc₂O₃ seramiklerinin bağıl yoğunluk değerleri

Numune Tanımı	Sinterleme Metodu	Sıcaklık (°C)	Basınç	Süre (dk)	Bağıl Yoğunluk (%)
SC-G	GPS	1950	10 Bar	120	96,6
SC10	SPS	1950	10 kN	10	97,9
SC20	SPS	1950	10 kN	20	98,5
SC30	SPS	1950	10 kN	30	99,1

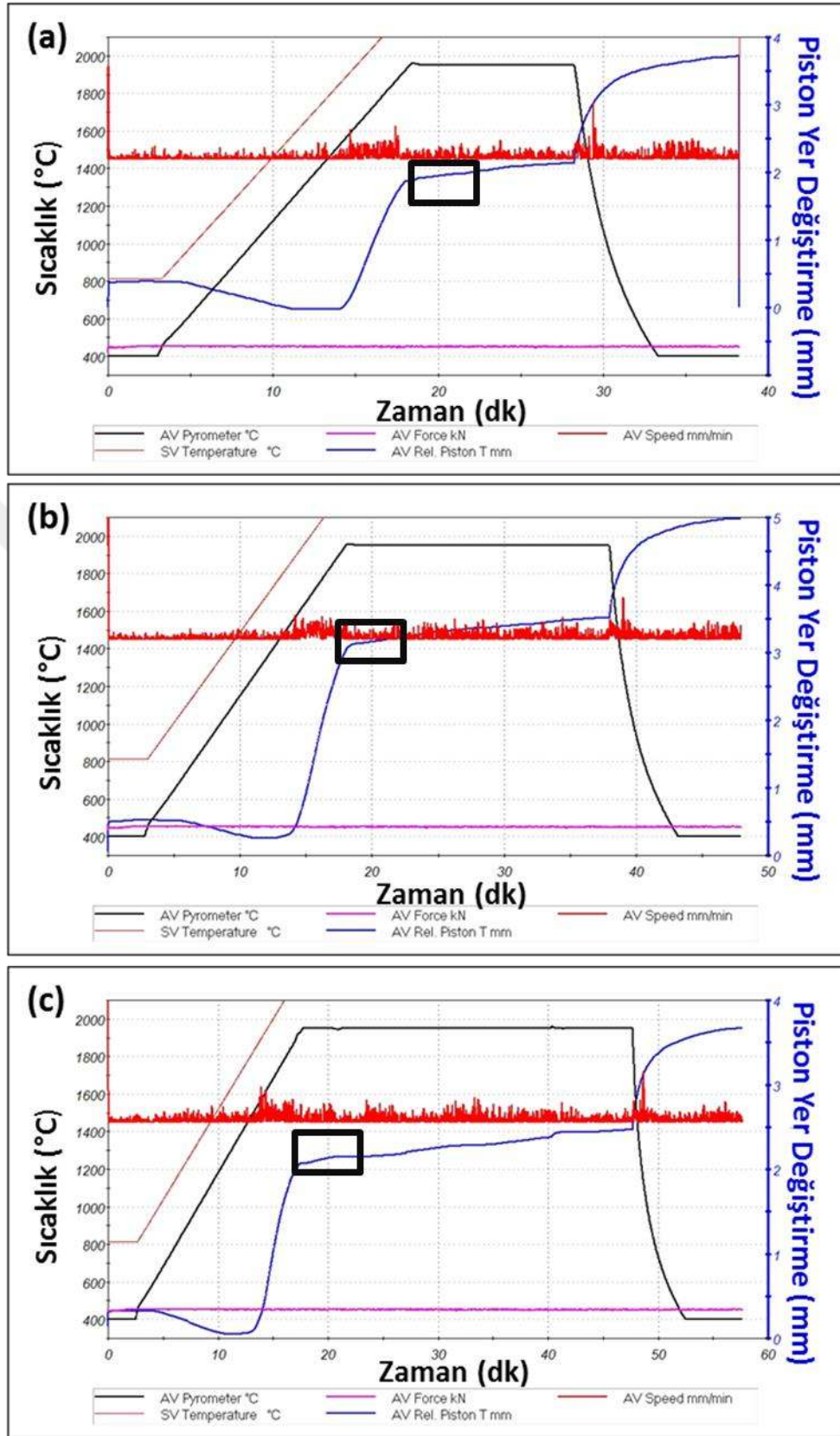
1950°C'de SPS yöntemi ile 10 kN basınç altında tepe sıcaklığında 10 dakika bekleme süresi ile gerçekleştirilen sinterleme denemesi sonrası elde edilen numunelerin bağıl yoğunluk değeri %97,9 şeklindedir. Sinterleme süresi 20 dakikaya çıkarıldığında bağıl yoğunluğun %98,5'e yükseldiği görülmektedir. Aynı sıcaklık ve basınç değeri ile 30 dakika sinterleme süresi ile elde edilen numunenin bağıl yoğunluk değerinin ise %99,1'e yükseldiği görülmüştür. SiC + Al₂O₃ + Sc₂O₃ kompozisyonunun SPS yöntemi ile aynı sıcaklık ve basınç değerleri altında 10, 20 ve 30 dakika süre ile sinterlenmesi sonucunda elde edilen bağıl yoğunluk değerlerindeki artış, artan sinterleme süresi boyunca difüzyon hareketlerinin devam etmesi ile açıklanabilir. Sinterleme süresinin uzaması, devam eden difüzyon hareketleri ile birlikte yapıda bulunan boşlukların tane sınırı boyunca devam eden malzeme taşınımını arttırarak yok edilmesi neticesinde numunelerin yoğunlaştırılmasında önemli rol oynamaktadır.

Aynı kompozisyonun, GPS yöntemi ile 1950°C tepe sıcaklığında 10 bar azot basıncı altında 120 dakika bekleme ile gerçekleştirilen sinterleme sonrası %96,6 bağıl yoğunluğa sahip olduğu belirlenmiştir.

SPS ve GPS yöntemleri ile üretilen numunelerin aynı sıcaklıkta sinterleme sonrası bağıl yoğunlukları incelendiğinde, SPS ile üretilen numunelerin bağıl yoğunluklarının GPS ile üretilen numunelerinkilere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. SPS yönteminin çalışma mekanizmasında yer alan kısa süre darbeleri elektrik akımının toz partiküllerinin yüzeylerinin daha hızlı aktif hale gelmesini sağlaması ile GPS gibi daha geleneksel üretim yöntemlerine göre daha hızlı ve daha yoğun malzeme üretimine olanak sağladığı görülmektedir.

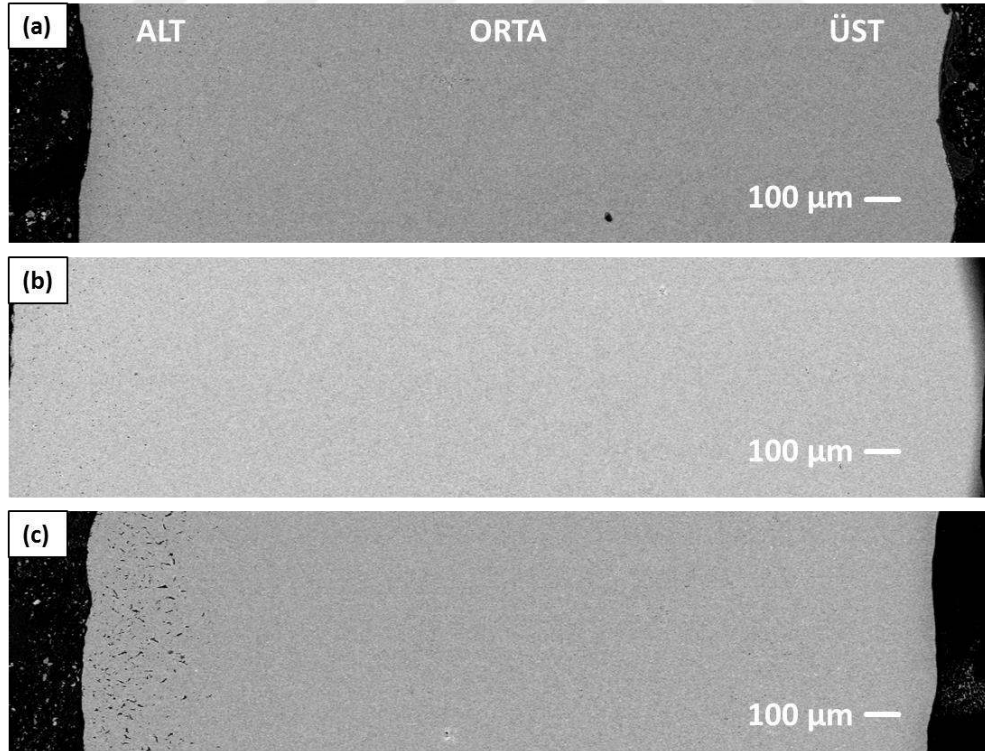
3.3.2 Mikroyapı analizleri ve değerlendirilmesi

Al_2O_3 ve Sc_2O_3 içeren kompozisyonların SPS metodu ile gerçekleştirilen sinterleme denemelerine ait Sıcaklık-Zaman-Piston Yer Değiştirme grafikleri Şekil 3.12’de verilmiştir. Basınç üretim boyunca sürekli ve sabit olarak uygulanmıştır. Grafiklerde, yoğunlaşmanın yaklaşık olarak 1300-1500°C aralığında başladığı görülmektedir. Sinterlemenin başlarında sıcaklığın artması ile termal genişmeden kaynaklı olarak numunelerde genişmeler meydana geldiği pistonun ters yöndeki hareketinden anlaşılmaktadır. SC10 numunesinde bu genişme fazla olmakla birlikte uzun süreli olarak devam etmiştir. SC20 ve SC30 numunelerinde ise benzer genişme değişimi görülmektedir. Sinterleme denemelerinin ilk 20 dakika sonra gerçekleşen çekmeler incelendiğinde SC10 numunesinde çekme 1400°C’de başlamaktadır ve bu sıcaklıktaki çekme miktarı yaklaşık olarak 2,5 mm şeklindedir. SC20 numunesinde çekme yaklaşık 1500°C’de başlamaktadır ve yaklaşık 3,5 mm çekme görülmektedir. SC30 numunesinde çekme yaklaşık 1300°C’de başlamaktadır ve yaklaşık 2,5 mm olarak tespit edilmiştir. Sinterleme süreci boyunca gerçekleşen toplam pistonların yer değiştirme miktarları incelendiğinde, en az yer değiştirme SC10 ve SC30 numunesine aittir. Pistonların en fazla yer değişimi ise SC20 numunesinde görülmektedir ve bu durum en fazla çekmenin bu numunede olduğunu söylemektedir. Sinterlemede çekme davranışları incelendiğinde sinterleme süreleri birbirinden farklı olan üç numunede de çekmenin başladığı sıcaklıkların ve bu sıcaklıkta meydana gelen çekme miktarların birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Her üç sinterleme denemesinde aynı kompozisyona ait eşit miktarda toz karışımı kullanılması sonucunda aynı sıcaklıkta ve benzer çekmelerin meydana gelmesi beklenmektedir. Ancak üretim esnasında kullanılan cihazın sinterleme esnasında çektiği gücün farklı olması ve pirometrelerin her bir deneme esnasında farklı sıcaklık değerleri tespit etmesi gibi durumların oluşabileceği düşünülmektedir.



Şekil 3.12. 1950°C'de SPS yöntemi ile sinterlenen $\text{SiC} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Sc}_2\text{O}_3$ seramiklerinin SPS sıcaklık-zaman-piston yer değiştirme grafikleri (a) 10 dk (b) 20 dk (c) 30 dk

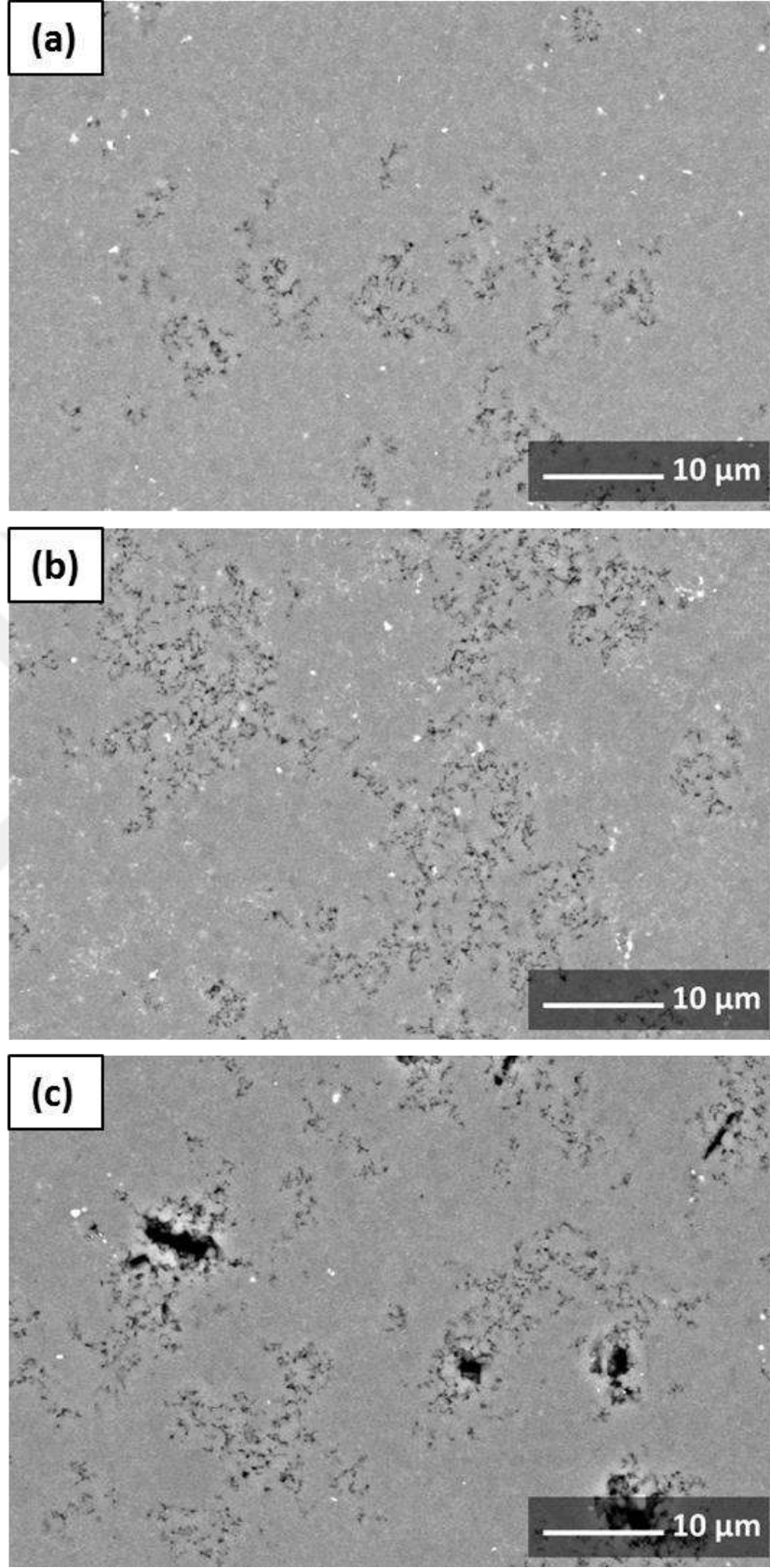
SPS ile sinterlenen bu numunelerin düşük büyütmede parlak yüzey SEM görüntüleri incelendiğinde, $\text{SiC} + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{HfO}_2$ kompozisyonunda da görülen bölgesel farklılıkların bu kompozisyonunda da Alt-Orta-Üst olmak üzere yer aldığı görülmüştür. Sinterlenmiş numunelerde oluşan bölgesel mikroyapı farklılıklarının sebebi, sinterlemeye yardımcı olarak kullanılan oksitlerin sinterleme esnasında sıvı faza geçmesi ve yer çekiminin etkisi ile sıvı fazın numunelerin üst yüzeyinde numunelerin alt yüzeyine göre daha fazla olması düşünülmektedir. Şekil 3.13'te görülen SEM görüntülerine göre, numunelerin alt bölgelerinde görülen porozitelerin sebebi, numunelerin diğer bölgelerinden alt bölgelerine taşınan sıvı fazın yüksek sıcaklıklarda buharlaşmasıdır. SC10 numunesinde bu poroziteler oldukça küçük iken sürenin artması ile porozitelerin boyutlarının büyüdüğü ve bu bölgenin daha da genişlediği görülmektedir. Sinterleme süresinin artması, sinterleme esnasında meydana gelen sıvı fazın bölgeler arası transferinin ve buharlaşmanın artmasına sebep olmuştur. SC30 numunesinde oluşan porozitelerin oldukça fazla olması ve birbirleri ile birleşmesi ve sürenin uzun olması nedeniyle daha büyük poroziteler meydana gelmiştir.



Şekil 3.13. 1950°C'de SPS yöntemi ile sinterlenen $\text{SiC} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Sc}_2\text{O}_3$ seramiklerinin SEM görüntüleri
(a) 10 dk (b) 20 dk (c) 30 dk

SPS metodu ile 1950°C sıcaklıkta, 10 kN basınç altında 10, 20 ve 30 dakika sinterleme süresi ile vakum altında üretim çalışmaları sonucu elde edilen seramiklerin SEM analizlerinde yapılan mikroyapı incelemelerinde, açık gri ince kılcal yapıların sıvı fazı, koyu gri taneler ise SiC tanelerini göstermektedir. Mikroyapıda görülen beyaz taneler, kompozisyona bağlı olarak sinterleme esnasında oluşan sıvı fazların soğutma sonrasındaki hallerini göstermektedir. Siyah büyük taneler ise sinterleme esnasında oluşan porozitelerdir. Mikroyapıda görülen bir başka yapı ise birbiri ile bağlantılı gibi görülen küçük koyu gri tanelerdir. Bunlarda numune hazırlama sürecinde numunelerin yüzeylerinde gerçekleşen tane dökülmeleri olarak düşünülmektedir.

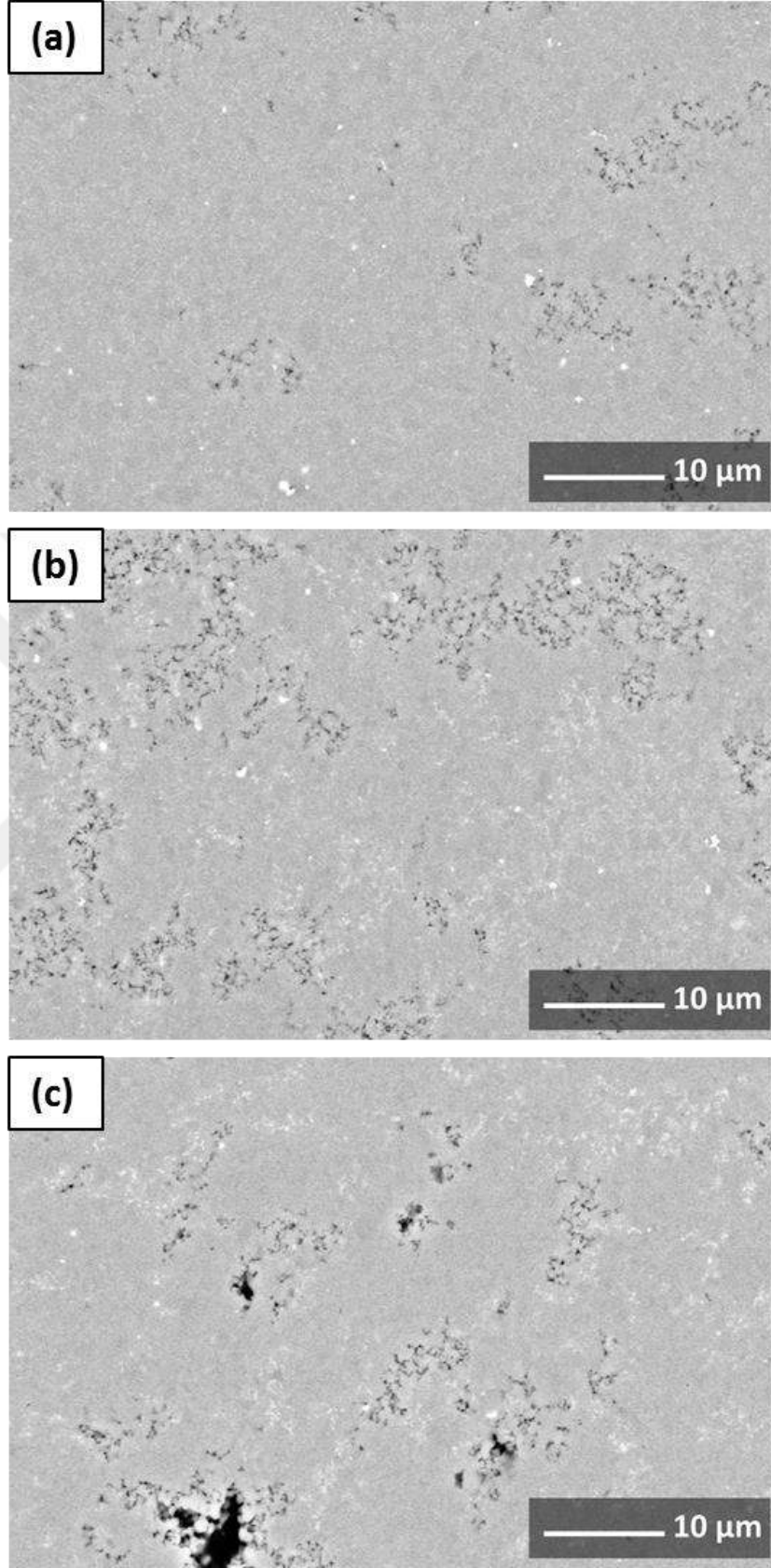
SC10 numunesinin SEM analizinde yaklaşık 100X büyütmede görülen sinterleme sonrası mikroyapı, 5000X büyütmede Alt-Orta-Üst olmak üzere bölgelere ayrılarak incelenmiştir. Şekil 3.14'te yer alan SEM görüntülerine göre yapıda sıvı fazın varlığı açık gri ince kılcal yapılar olarak görülmektedir. Sıvı fazın alt bölgeye taşınımı ve yüksek sıcaklıklarda yüzeyde meydana gelen buharlaşma ile yapı içerisinde porozitelere sebep olmuştur. Üst bölgede buharlaşmadan kalan beyaz sıvı fazlar da bulunmaktadır. Orta ve alt bölgede ise beyaz taneler şeklinde yer alan kristal fazların miktarının daha fazla olduğu görülmektedir. Her üç bölgede de numune parlatma işlemi sırasında yüzeyde meydana gelen tane dökülmeleri sonucu oluşan boşlukların olduğu düşünülen yapılar yer almaktadır. Tane boyut ve dağılımı açısından incelendiğinde ise homojen bir yapı görülmesine rağmen tane sınırlarında görülen sıvı fazın varlığı sinterlemenin sonlanmadığını anlatmaktadır.



Şekil 3.14. 1950°C’de SPS yöntemi ile 10 dk sinterlenen SiC + Al₂O₃ + Sc₂O₃ seramiklerinin SEM görüntüleri (5000X) (a) üst (b) orta (c) alt

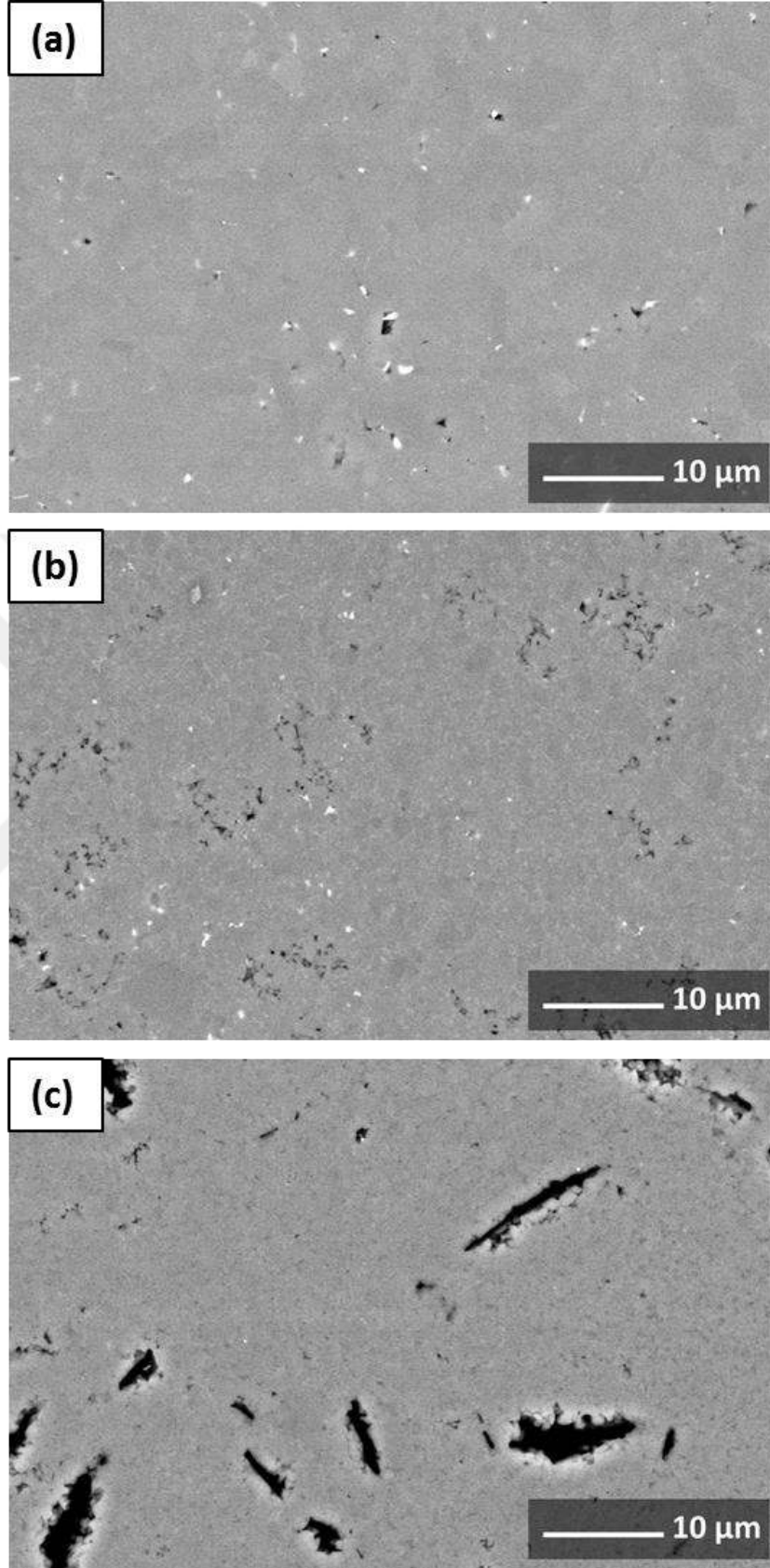
SC20 numunesinin SEM analizinde yaklaşık 100X büyütmede görülen sinterleme sonrası homojen olmayan mikroyapılar, 5000X büyütmede Alt-Orta-Üst olmak üzere bölgelere ayrılarak incelenmiştir. Şekil 3.15'te yer alan SEM görüntülerine göre, sıvı fazın sinterleme esnasında diğer bölgelerden alt bölgeye doğru taşınımı ve buharlaşması ile oluşan poroziteler bu sinterleme çalışmasında da görülmektedir. Orta ve üst bölgede ise sıvı fazın olarak oluşan ve sonrasında beyaz taneler olarak sinterleme sonrasını kendini gösteren tanelerarası fazlar yer almaktadır. Üst bölgede ise daha homojen bir tane boyutu ve dağılımı görülmektedir. Taneler arasında kalan sıvı fazın daha az olması ve sadece tane sınırlarında ince kılcallar olarak yer alması bu bölgede yoğunlaşmanın daha iyi olduğunu göstermektedir.





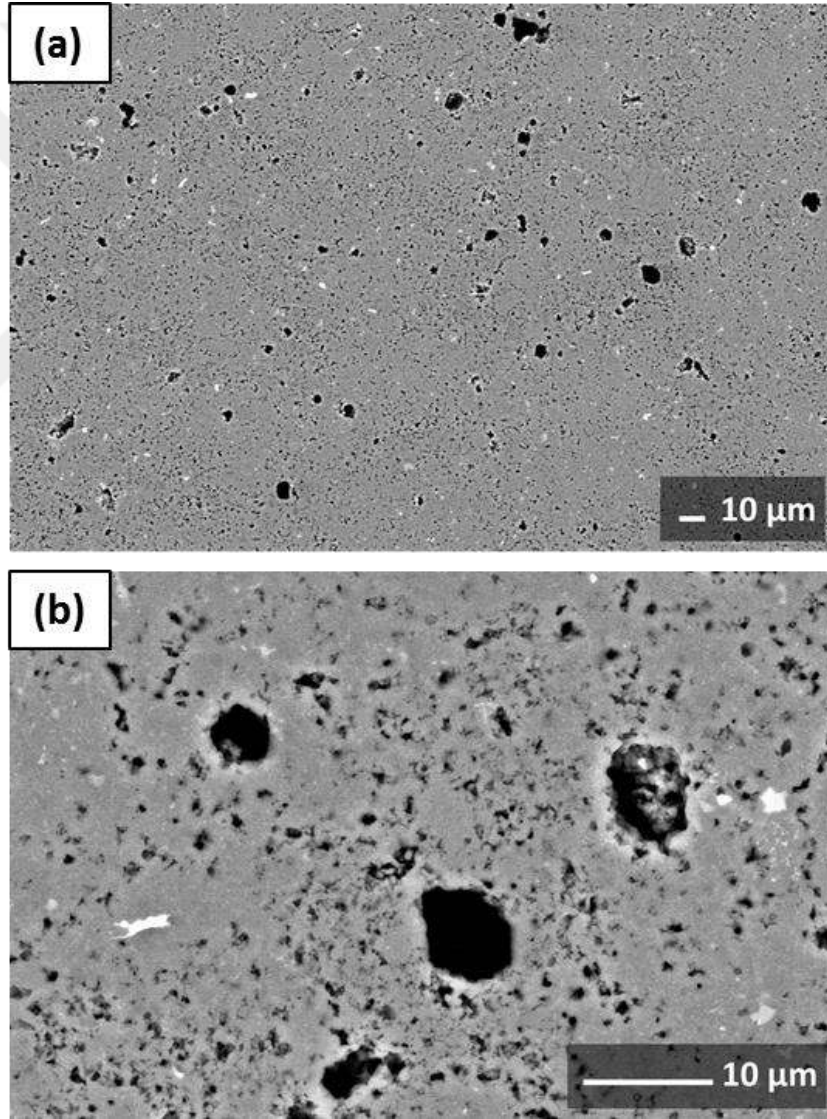
Şekil 3.15. 1950°C'de SPS yöntemi ile 20 dk sinterlenen SiC + Al₂O₃ + Sc₂O₃ seramiklerinin SEM görüntüleri (5000X) (a) üst (b) orta (c) alt

SC30 numunesinin SEM analizinde yaklaşık 100X büyütmede görülen sinterleme sonrası homojen olmayan bölgeler ve mikroyapılar, 5000X büyütmede Üst-Orta-Alt olmak üzere incelenmiştir. Şekil 3.16’da yer alan SEM görüntülerinde, oluşan sıvı fazın alt bölgede toplanması ve sonrasında buharlaşması ile oluşan büyük poroziteler görülmektedir. SC30 numunesinde, 10 dakika ve 20 dakika sinterleme sonrasında elde edilen numunelerde yer alan porozitelere göre daha büyük poroziteler görülmektedir. Sinterleme süresinin artması ile buharlaşma daha da artarak sıvı fazın yerini büyük porozitelere bıraktığı görülmüştür. Orta ve üst bölgede ise sıvı faz beyaz taneler halinde yer almaktadır. Üst bölgede poroziteler çok küçük olacak şekilde görülmektedir. Alt bölgede sıvı faz buharlaşma eğilimindeyken orta ve üst bölgede sıvı faz yapının yoğunlaşma davranışına katkıda bulunmuştur. Bu da, yapı içerisinde görülen ince kılcal sıvı fazın azalması ve tanelerin boyutlarından anlaşılmaktadır. Orta bölgede tanelerin daha homojen dağıldığı, tanelerin de şekil ve boyut açısından alt ve üst bölgeye göre daha homojen olduğu görülmektedir. Siyah bölgeler ise parlatmadan kaynaklı tane dökülmeleri sonucu oluşan boşluklardır. Üst bölgede tane büyümesinin daha fazla olduğu ve tanelerin eşeksenliden daha çok ince uzun taneler şekline dönüştüğü görülmektedir. SC30 numunesinde sürenin uzaması ile SiC tanelerinde tane büyümesinin etkin hale geldiği anlaşılmaktadır.



Şekil 3.16. 1950°C'de SPS yöntemi ile 30 dk sinterlenen SiC + Al₂O₃ + Sc₂O₃ seramiklerinin SEM görüntüleri (5000X) (a) üst (b) orta (c) alt

Gaz basınçlı sinterleme metodu ile 1950°C’de, 10 bar basınç altında 2 saat boyunca vakum altında gerçekleşen SC-G numunesine ait mikroyapılar incelendiğinde bölgesel sinterleme farklılıkları görülmemiştir. Şekil 3.17’deki SEM görüntülerinde, SC-G numunesinde siyah taneler sinterleme esnasında oluşan poroziteleri, beyaz büyük taneler sinterleme esnasında oluşan ikincil tanelerarası fazları göstermektedir. SiC taneleri, homojen olmayan taneler şeklinde yapı içerisinde bulunmaktadır. Sıvı fazları içeren büyük taneler, poroziteler ve anormal tane büyüklüğe erişen SiC taneleri ile SC-G numunesi SPS ile sinterlenen numunelere göre iyi bir sinterleme ve yoğunlaşma davranışı göstermemektedir.

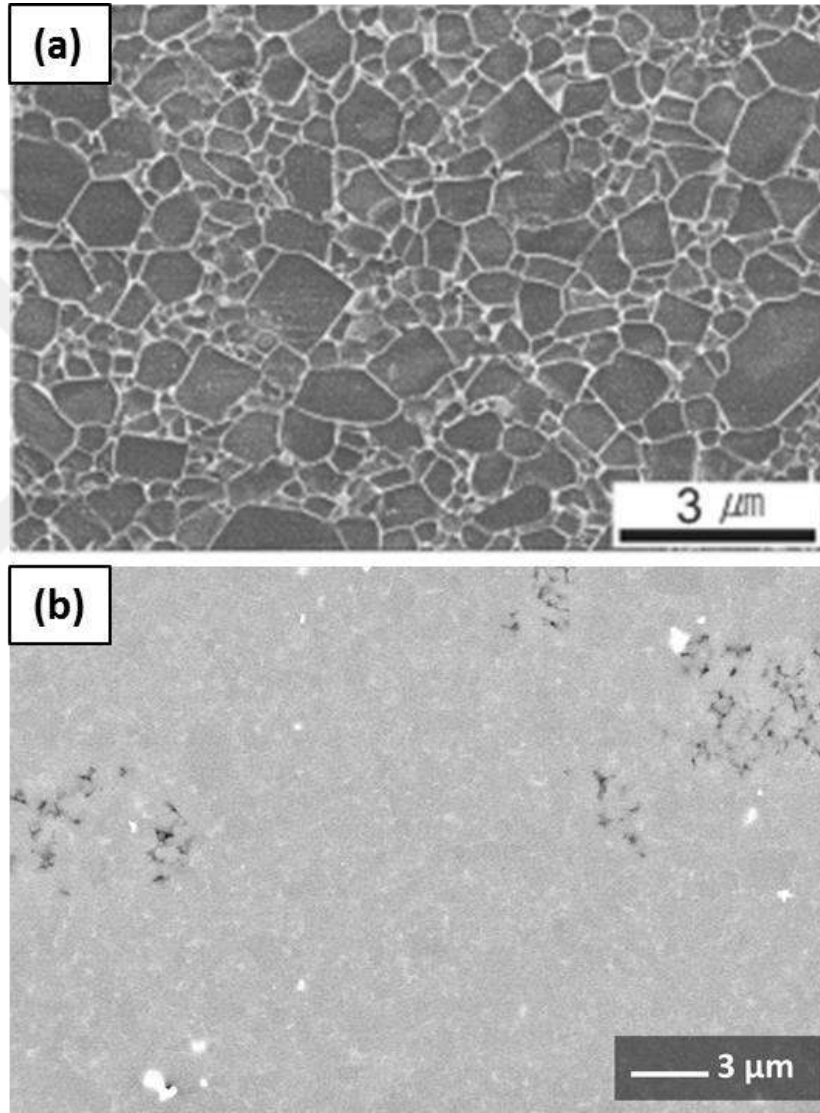


Şekil 3.17. 1950°C’de GPS yöntemi ile 120 dk sinterlenen SiC + Al₂O₃ + Sc₂O₃ seramiklerinin SEM görüntüleri (a) 1000X (b) 5000X

SP10, SP20 ve SP30 numunelerinin SEM analizleri sonucu elde edilen görüntülerine göre mikroyapıları incelendiğinde, tüm numunelerde homojen olmayan sinterlemenin varlığı görülmektedir. Tüm sinterleme denemelerinde sıvı fazın alt bölgeye doğru nüfuz ettiği ve yüzeyden sıvı fazın buharlaşması ile porozitelerin oluştuğu anlaşılmıştır. Sürenin artması ile alt bölgede oluşan yoğun poroziteli bölgenin genişlediği ve aynı zamanda porozitelerin boyutlarının büyüdüğü görülmüştür. SC10 numunesinde tüm bölgelerde sıvı fazın geniş kılcallar olarak tanelerin etrafında yer alması sıvı fazın oluşmadığı ve sinterlemenin henüz tamamlanmadığını göstermektedir. SC20 ve SC30 numunelerinde sıvı fazın tane sınırlarında daha ince tane sınırı fazı olarak yer alması sinterlemenin devam ettiğini ve yoğunlaşmaya katkıda bulunduğunu göstermektedir. Sinterleme süresinin uzaması ile SC30 numunesinde tane büyümesinin görülmesi ile tane şekillerinde de değişim olduğu anlaşılmaktadır. SC20 numunesinde SC10 numunesine göre daha başarılı bir sinterleme olduğu ve SC30 numunesine göre daha homojen tane boyutu ve dağılımı olduğu görülmüştür. SC-G numunesine ait mikroyapı, SPS ile sinterlenen numunelerin mikroyapıları ile karşılaştırıldığında, genel yapı içerisinde bulunan fazla porozite, homojen dağılım göstermeyen sıvı faz ve oluşan son tanelerin boyut ve şekilsel dağılımının homojen olmaması ile iyileştirilmesi gereken zayıf bir sinterleme ve yoğunlaşma davranışı sergilediğini göstermektedir.

Yeom ve arkadaşlarının çalışmasında SiC-Si₃N₄ tozlarına elektriksel, termal ve mekanik özelliklerini iyileştirmek üzere hacimce %2 oranında Y₂O₃+Sc₂O₃ katkıları eklenerek sıcak presleme yöntemi ile 1850°C’de, 2 saat süre ile 60 MPa basınç altında sinterleme çalışmaları yapılmıştır. SiC tozuna farklı oranlarda Si₃N₄, Y₂O₃+Sc₂O₃ katkıları eklenmiştir. SSN0 kodlu kompozisyon içeriği %97,131 SiC + %1,781 Y₂O₃ + %1,088 Sc₂O₃ şeklindedir. Bu kompozisyona ait sinterlenmiş numunenin mikroyapı özellikleri incelendiğinde aynı sinterleme koşullarında sinterlenmiş olan monolitik SiC tanelerine göre daha küçük ve eşekslenli tanelerin varlığından bahsedilmiştir. Y₂O₃+Sc₂O₃ katkılarının sıvı faza geçerek tane sınırlarında yer almasıyla sinterlemenin son evrelerinde minimum tane büyümesinin gerçekleşmesini sağladığı şeklinde yorumlanmıştır [59]. Literatürde yer alan bu çalışmada sıcak presleme yöntemi ile hacimce %2 oksit katkıları ile sinterleme yapılmıştır ve %98,3 bağıl yoğunluk değeri elde edilmiştir. Bu tez kapsamında aynı kompozisyon SPS ile ağırlıkça %15 oksit katkıları ile sinterlenmiştir ve %98,8 bağıl yoğunluk değeri elde edilmiştir. Sıcak presleme metodunda kullanılan yüksek basınç sayesinde daha düşük sıvı faz miktarı ile bu tez kapsamında

gerçekleştirilen daha düşük basınç değeri ve daha yüksek sıvı faz miktarı ile benzer bağl yoğunluk değerleri elde edilmiştir. Şekil 3.18’de yer alan bu sinterlemelere ait mikroyapılar karşılaştırıldığında ise literatürde yer alan çalışmada yer alan tanelerin daha büyük ve homojen tane boyutuna sahip olmadığı görülmektedir. Bu tez kapsamında yapılan çalışmada sıvı fazın, literatürde yer alan çalışmadaki numuneye ait SEM görüntülerinde görüldüğü gibi tane sınırlarında çok miktarda yer almadığı görülmektedir.

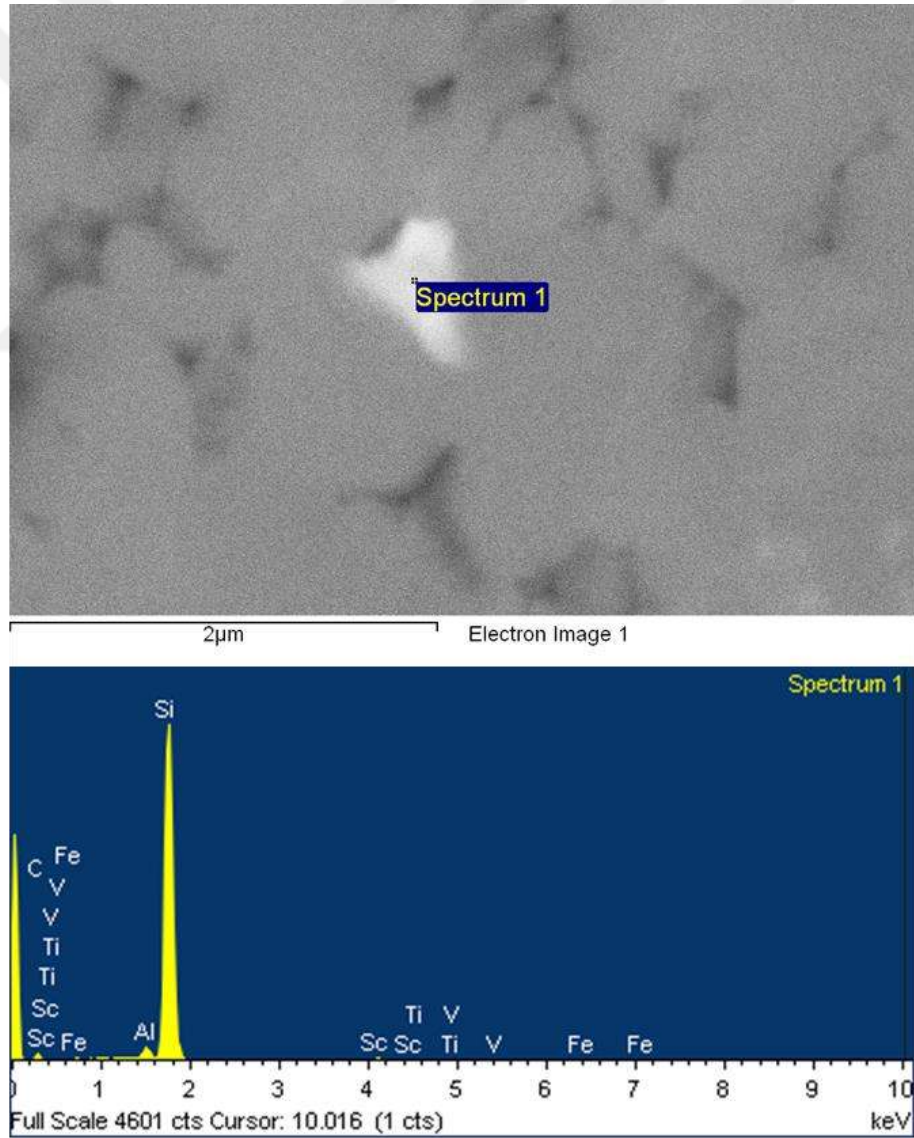


Şekil 3.18. (a) $\text{SiC} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Sc}_2\text{O}_3$ seramiklerinin SEM görüntüleri (HP-1850°C)[59] (b) $\text{SiC} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Sc}_2\text{O}_3$ seramiklerinin SEM görüntüleri (SPS-1950°C-20 dk-üst -10000X)

3.3.3 EDX analizleri ve değerlendirilmesi

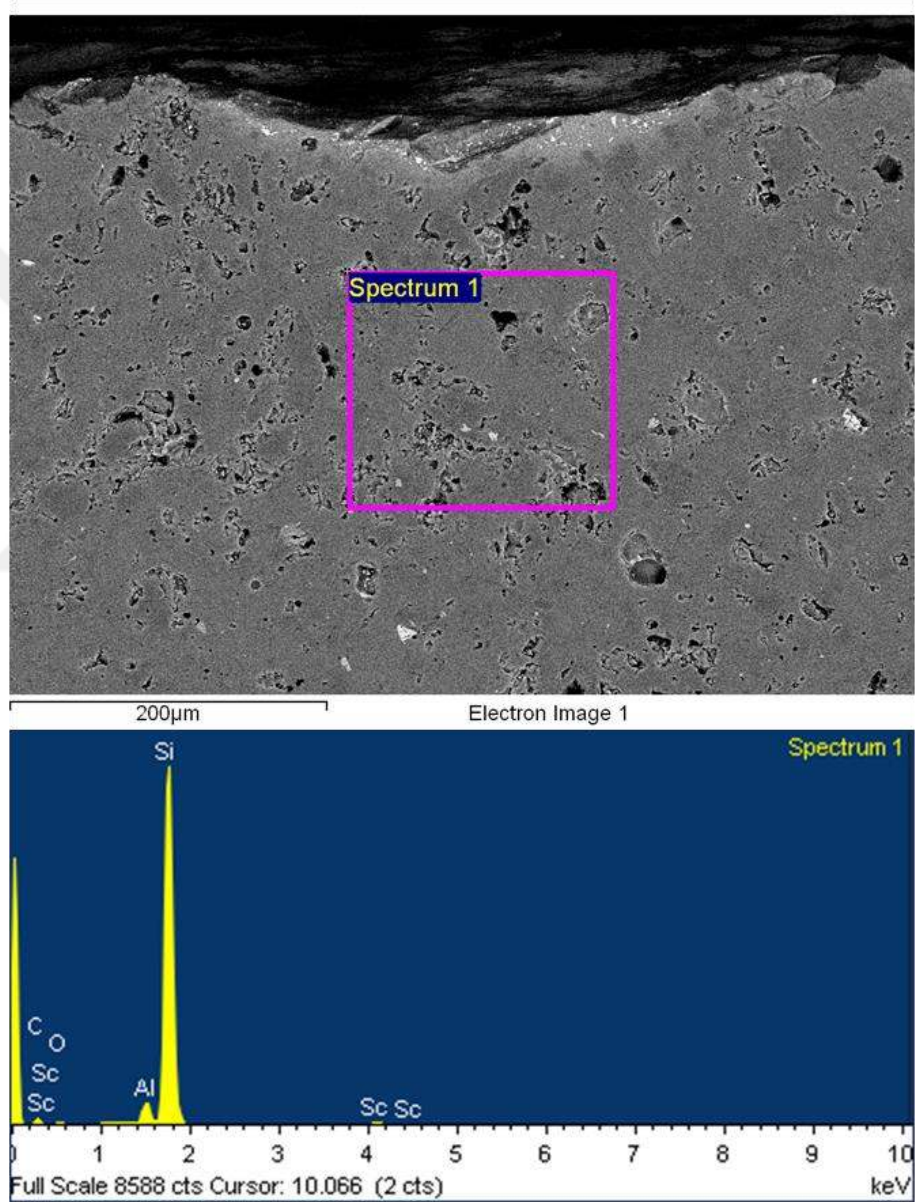
SC10 ve SC20 numunelerinin SEM görüntülerinde dağınık bir şekilde küçük tane boyutuna sahip beyaz tanelerin, SC10 ve SC30 numunelerinde belirlenen bir alanın kimyasal kompozisyonlarının tespiti için yapılan EDX analiz sonuçları Şekil 3.19, 3.20, 3.21, 3.22 ve 3.23'te yer almaktadır.

Şekil 3.19'da yer alan SC10 numunesine ait EDX analiz sonuçlarına göre yapı içerisinde bulunan büyük beyaz tanelerin kimyasal kompozisyonunda yüksek miktarda Si elementi yer aldığı görülmektedir. Bunun yanı sıra üretim süreçleri esnasında eser miktarda kirlilik olarak gelen Fe, V ve Ti elementlerinin beyaz tanelerin kimyasal kompozisyonu içerisinde olduğu anlaşılmıştır.



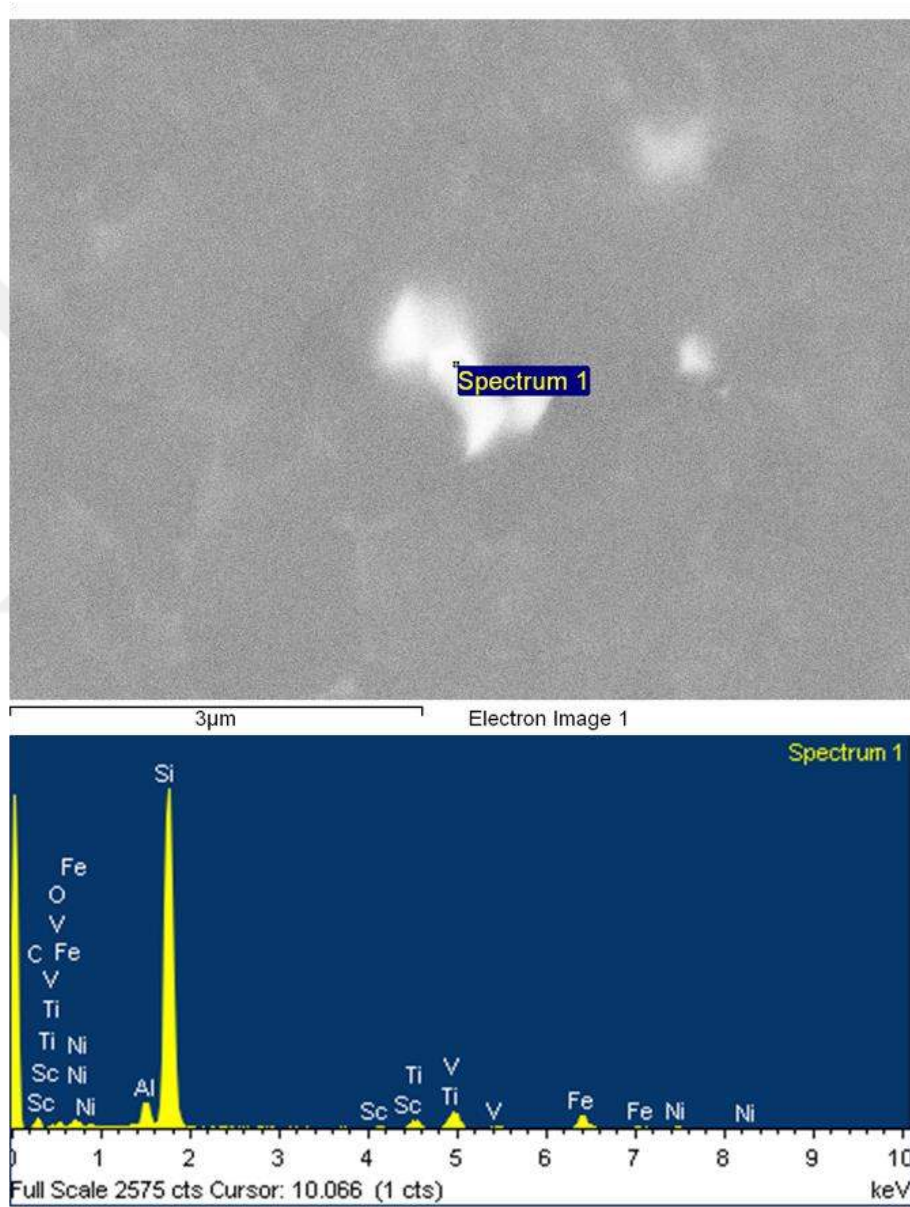
Şekil 3.19. 1950°C'de SPS yöntemi ile 10 dk sinterlenen SiC + Al₂O₃ + Sc₂O₃ seramiklerinin EDX analizi

Şekil 3.20’de görüldüğü üzere, SC10 numunesi içerisindeki beyaz tanelerin kimyasal kompozisyonunda görülen kirlilik elementlerinin tüm yapı içerisinde olup olmadığını anlamak için belirlenen bir alan için EDX analizi yapıldığında ise eser miktarda görülen bu elementlerin alan taramasında yer almadığı görülmüştür. Kirlilik olarak gelen Fe, V ve Ti elementlerinin mikroyapıda bulunan beyaz tane şeklindeki kristal fazların içerisinde yer aldığı anlaşılmaktadır.



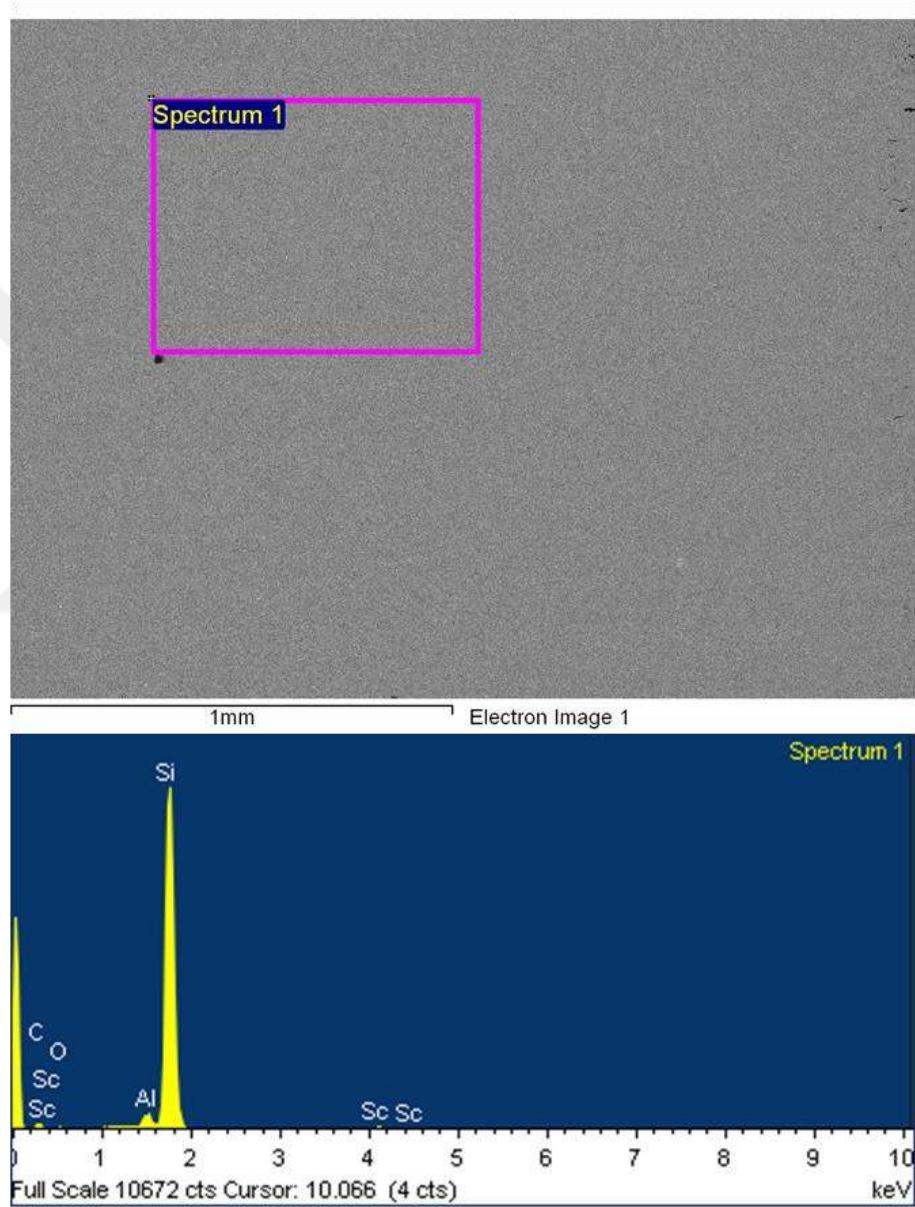
Şekil 3.20. 1950°C’de SPS yöntemi ile 10 dk sinterlenen SiC + Al₂O₃ + Sc₂O₃ seramiklerinin alansal EDX analizi

Şekil 3.21’de yer alan SC20 numunesine ait EDX analiz sonuçlarına göre yapı içerisinde bulunan beyaz tanelerin kimyasal kompozisyonunda SiC + Al₂O₃ + Sc₂O₃ içeriğinden gelen Si, Sc ve Al elementlerinin yer aldığı anlaşılmaktadır. Bunun yanı sıra, SC10 numunesinde de yer alan üretim süreçlerinden kaynaklanan Fe, V, Ni ve Ti kirliliklerinin daha fazla miktarda SC20 numunesinde de olduğu anlaşılmıştır.



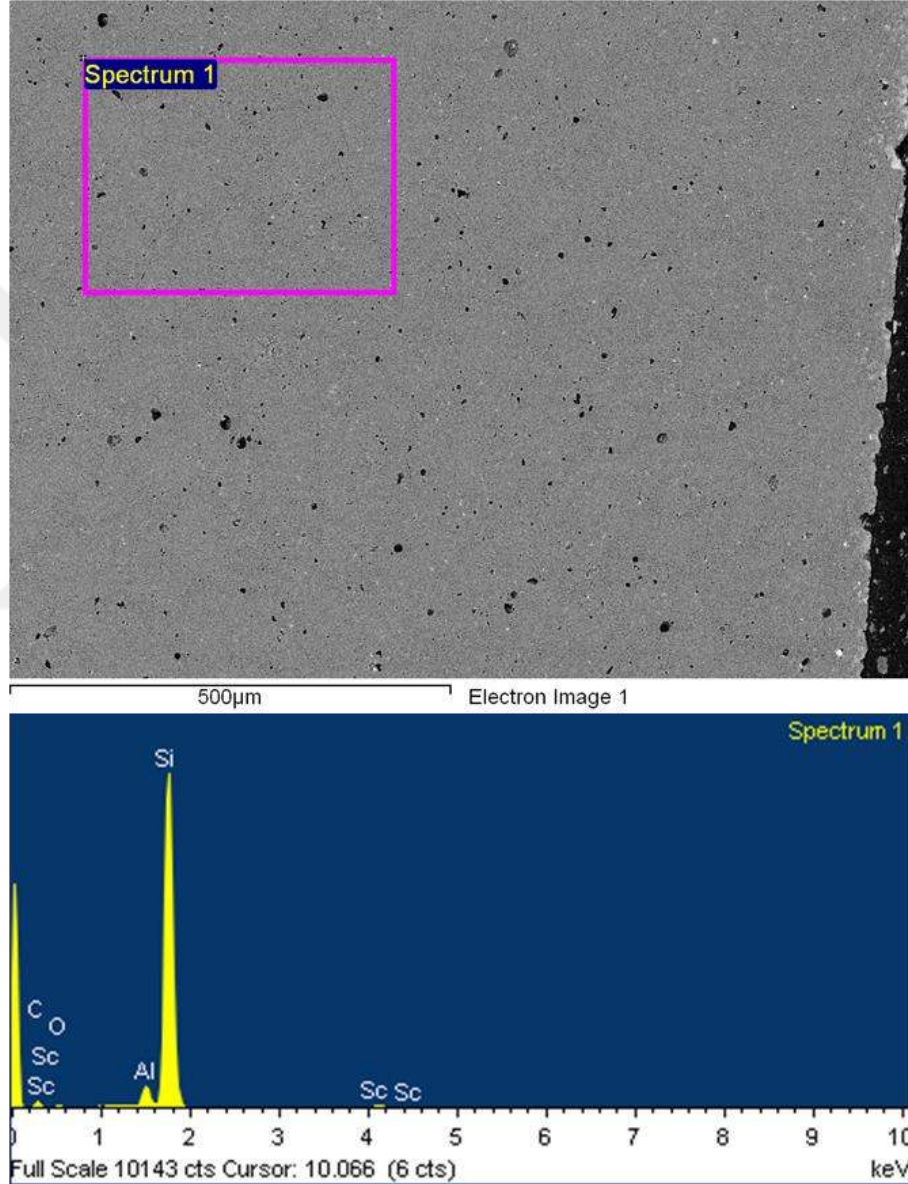
Şekil 3.21. 1950°C’de SPS yöntemi ile 20 dk. sinterlenen SiC + Al₂O₃ + Sc₂O₃ seramiklerinin EDX analizi

Şekil 3.22’de yer alan SC30 numunesinde belirlenen bir alandan yapılan EDX analiz sonuçlarına göre yapı içerisinde bulunan beyaz tanelerin kimyasal kompozisyonunda SiC + Al₂O₃ + Sc₂O₃ içeriğinden gelen Si, Sc ve Al elementlerinin yer aldığı anlaşılmaktadır. SC30 numunesine ait alansal EDX analizinde de kirlilik olarak belirlenen elementlere rastlanmamıştır.



Şekil 3.22. 1950°C’de SPS yöntemi ile 30 dk. sinterlenen SiC + Al₂O₃ + Sc₂O₃ seramiklerinin alansal EDX analizi

Şekil 3.23'te yer alan SC-G numunesinde belirlenen bir alandan yapılan EDX analiz sonuçlarına göre yapı içerisinde bulunan beyaz tanelerin kimyasal kompozisyonunda SiC + Kaolen + Y_2O_3 içeriğinden gelen Si, Sc ve Al elementlerinin yer aldığı anlaşılmaktadır. KY-G numunesine ait alansal EDX analizinde Kaolenin içeriğinde bulunan oksitlerden veya kirlilikten kaynaklanan elementlere rastlanmamıştır.



Şekil 3.23. 1950°C'de GPS yöntemi ile 120 dk. sinterlenen SiC + Al_2O_3 + Sc_2O_3 seramiklerinin EDX analizi

SC10 ve SC30 numunelerine ait alansal EDX analizleri sonucunda görülen elementlerin ağırlıkça yüzdeleri Tablo 3.6’da verilmiştir. Buna göre sinterleme esnasında sıvı faz oluşturmak amacı ile aynı miktarda kullanılan $Al_2O_3 + Sc_2O_3$ ilavelerinin sinterleme sonrası yapı içerisinde bulunan sıvı faz içeriği hakkında bilgi vermektedir. Buna göre sinterleme süresinin uzaması ile sıvı faz içeriğindeki oksitlerin miktarları arasında fazla farklı bir durum ile karşılaşılmaz iken SC-G numunesinde de bu değerlerin SC10 ve SC30 numunelerindeki değerlere benzer olduğu görülmüştür. Sinterleme sonrası numunelerin içeriğindeki kimyasal kompozisyon içeriğindeki miktarsal farklılıkların yoğunlaşmaya etki ettiği düşünülebilir.

Tablo 3.6. SC10, SC30 ve SC-G numunelerinin sinterleme sonrası elementel karşılaştırması

Ağırlıkça (%)	SC10	SC30	SC-G
Si	94,28	96,14	93,68
Al	4,07	2,63	4,25
Sc	1,65	1,23	2,07

3.3.4 Vickers sertlik değerlerinin belirlenmesi ve değerlendirilmesi

SPS ve GPS yöntemleri ile sinterleme çalışmaları tamamlanan numuneler, yoğunluk ölçümlerinin tamamlanması sonrası Struers Labotom-5 kesme cihazı ile kesme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kesilen numuneler Struers CitoPress-5 cihazı ile sıcak bakalite alınmasından sonra Struers Tegramin-25 otomatik parlatma cihazı ile önce kaba sonra ince zımparalanmış, $\leq 1 \mu m$ boyutlarında elmas solüsyon ile son parlatma işlemi uygulanmıştır.

1 kg (HV1) yük altında 3 saniye boyunca yük uygulanarak Üst-Orta-Alt şeklinde belirlenen bölgelerin 3 farklı yerinden Vickers sertlik ölçümleri yapılmıştır.

Gaz basınçlı sinterleme metodu ile $1950^{\circ}C$ ’de, 10 bar basınç altında 2 saat boyunca sinterleme çalışmaları yapılan ve spark plazma sinterleme metodu ile $1950^{\circ}C$ sıcaklıkta, 10 kN basınç altında 10, 20 ve 30 dakika sinterleme süresi ile vakum altında ağırlıkça %8 Al_2O_3 ve %7 Sc_2O_3 içeren kompozisyonların üretim çalışmaları sonucu elde edilen Vickers sertlik değerleri Tablo 3.7’de yer almaktadır.

Tablo 3.7. $SiC + Al_2O_3 + Sc_2O_3$ seramiklerinin vickers sertlik değerleri

Numune Tanımı	Vickers Sertlik Alt Bölge (GPa)	Vickers Sertlik Orta Bölge (GPa)	Vickers Sertlik Üst Bölge (GPa)
SC-G	14,89±1,06	15,11±0,91	15,11±0,87
SC10	17,12±0,92	17,70±0,92	17,96±0,69
SC20	19,16±0,22	19,87±0,31	20,09±0,22
SC30	20,04±0,21	20,04±0,19	20,15±0,26

GPS ve SPS yöntemleri ile aynı sıcaklıkta sinterlenen numunelerin Vickers sertlikleri incelendiğinde; SPS yöntemi ile sinterlenen numunelerin Vickers sertlik değerlerinin GPS yöntemi ile sinterlenen numunenin Vickers sertlik değerinden yüksek olduğu görölmüşür. SPS yöntemi ile farklı sinterleme sürelerinde sinterlenen numunelerin sertlik değerleri incelendiğinde sinterleme süresinin uzaması ile Vickers sertlik değerlerinin arttığı görölmüşür. SPS yöntemi ile sinterlenen numunelerde sinterleme süresinin artması ile bağıl yoğunluk değerlerinin artması ile Vickers sertlik değerlerinin de arttığı görölmüşür. SPS metodu ile gerçekleştirilen sinterleme çalışmaları sonucunda elde edilen numunelerin SEM analizleri sonucunda ortaya çıkan bölgesel mikroyapı farklılıklarının Vickers sertliğine etkisinin görmek amacı ile numunelerin Üst-Orta-Alt bölgelerinden ayrı ayrı sertlik ölçümleri yapılmıştır. Bu sonuçlar ışığında, bölgesel mikroyapı farklılıklarının Vickers sertlik değerlerinde ciddi farklılara sebep olmadığı görölmüşür. SPS’de sinterleme süresinin uzatılması ile sinterlemenin devam etmesi ile numunelerin yoğunlaşmaya devam etmesi yapı içerisinde bulunan porozitelerin azalması sağlamıştır. Yapı içerisinde porozitenin azalması da Vickers sertlik değerlerinin yükselmesi sağlamıştır. GPS yöntemi ile sinterlenen numunenin bağıl yoğunluk değerinin %96,8 olarak tespit edilmesi, yapı içerisinde yok edilemeyen porozitelerin varlığını göstermektedir. Bu da Vickers sertlik değerinin SPS ile üretilen numunelerin sertlik değerlerinden daha düşük çıkması açıklamaktadır.

SC10, SC20 ve SC30 numunelerinin spark plazma sinterleme metodu ile 1950°C sıcaklıkta, 10 kN basınç altında sinterlenmesi sonucunda mikroyapıda Üst-Orta-Alt olmak üzere farklı bölgeler oluştuğu görölmüşür. Sinterlenmiş numunelerde oluşan bu bölgesel mikroyapı farklılıklarının sebebi, sinterlemeye yardımcı olarak kullanılan oksitlerin sinterleme esnasında sıvı faza geçmesi ve yer çekiminin etkisi ile sıvı fazın numunelerin alt yüzeyinde numunelerin üst yüzeyine göre daha fazla olması

düşünülmektedir. Mikroyapıda meydana gelen bu farklılıkların numunelerin Vickers sertlik değerlerine kayda değer bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

Kim ve arkadaşlarının çalışmasında, kompozisyon içeriği ağırlıkça %98,13 β -SiC, %0,85 Y_2O_3 , %0,52 Sc_2O_3 ve %0,5 MgO olarak belirlenen numunelerin sıcak presleme yöntemi ile 1850°C’de 2 saat boyunca 30 MPa basınç altında, azot ve argon ortamında sinterlenme çalışmaları yapılmıştır. Bu sinterlenmiş numunelere ait Vickers sertlik değerleri incelendiğinde argon ortamında sinterlenen numunenin Vickers sertlik değeri $24,5 \pm 0,8$ GPa, azot ortamında sinterlenen numunenin Vickers sertlik değeri $25,4 \pm 1,2$ GPa olarak bulunmuştur [53]. Bu tez kapsamında ağırlıkça %8 Al_2O_3 ve %7 Sc_2O_3 içeren kompozisyonlar ile yapılan SC-G, SC10, SC20 ve SC30 numunelerinde bu sertlik değerlerine ulaşılammıştır. Bunun nedeni olarak, literatürde yer alan bu çalışmada yüksek basınç altında sıcak presleme ile üretim yapılması görülmüştür.

3.3.5 Kırılma tokluğu değerlerinin belirlenmesi ve değerlendirilmesi

SiC + Al_2O_3 + Sc_2O_3 seramiklerinin GPS ile 1950°C’de, 10 bar basınç altında 2 saat boyunca ve SPS metodu ile 1950°C sıcaklıkta, 10 kN basınç altında 10, 20 ve 30 dakika sinterleme süresi ile vakum altında üretim çalışmaları sonucu elde edilen kırılma tokluğu değerleri Tablo 3.8’te yer almaktadır.

Kırılma tokluğu değerleri (K1C) indentasyon yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Her numuneye 1 kg yük altında 3 saniye boyunca yük uygulanarak mikroyapıda Üst-Orta-Alt olarak belirtilen bölgelerin 3 farklı yerinden indentasyon ölçümleri yapıp ortalamaları alınarak ve Eşitlik 2.3 ile verilen formül ile hesaplanarak bulunmuştur.

Tablo 3.8. SiC + Al_2O_3 + Sc_2O_3 seramiklerinin kırılma tokluğu değerleri

Numune Tanımı	Kırılma Tokluğu Alt Bölge (MPa.m ^{1/2})	Kırılma Tokluğu Orta Bölge (MPa.m ^{1/2})	Kırılma Tokluğu Üst Bölge (MPa.m ^{1/2})
SC-G	5,04±0,75	5,16±0,68	5,15±0,70
SC10	4,22±0,24	4,40±0,30	4,45±0,29
SC20	4,16±0,21	4,01±0,19	3,89±0,25
SC30	3,55±0,09	3,42±0,10	3,39±0,12

SC10, SC20 ve SC30 numunelerinin spark plazma sinterleme metodu ile 1950°C sıcaklıkta, 10 kN basınç altında sinterlenmesi sonucunda mikroyapıda Üst-Orta-alt olmak üzere farklı bölgeler oluştuğu görülmüştür. Sinterlenmiş numunelerde oluşan bu bölgesel mikroyapı farklılıklarının sebebi, sinterlemeye yardımcı olarak kullanılan oksitlerin

sinterleme esnasında sıvı faza geçmesi ve yer çekiminin etkisi ile sıvı fazın numunelerin alt yüzeyinde numunelerin üst yüzeyine göre daha fazla olması düşünülmektedir. Mikroyapıda meydana gelen bu farklılıkların numunelerin Vickers sertlik değerlerine kayda değer bir etkisinin olmadığı gibi kırılma tokluğu değerlerine de ciddi etkisinin olmadığı görülmüştür.

Loretta ve arkadaşlarının çalışmasında monolitik SiC seramiklerinin sahip olduğu teorik kırılma tokluğunun $3-4 \text{ MPa.m}^{1/2}$ şeklinde olduğu belirtilmiştir. Ayrıca bu çalışma kapsamında SPS metodu ile β -SiC tozlarının $1850-1950^\circ\text{C}$ aralığında, 130 MPa basınç altında, 2 dakika sinterleme süresi ile üretilen monolitik seramiklerin kırılma tokluğu değerlerinin de $2-3 \text{ MPa.m}^{1/2}$ şeklinde olduğu belirtilmiştir [60]. Yapılan sinterleme çalışmaları sonucunda, GPS ile 1950°C 'de üretilen seramiğin kırılma tokluğu değeri $5,04 \text{ MPa.m}^{1/2}$ olarak hesaplanmıştır. SPS ile yapılan sinterlemelerde ise en yüksek kırılma tokluğu değerine 1950°C 'de, 10kN basınç altında, 20 dakika sinterleme süresi ile yapılan deneme de $4,08 \text{ MPa.m}^{1/2}$ değeri ile ulaşılmıştır. SPS ile aynı sıcaklık, basınç değerleri ve farklı sinterleme süreleri ile yapılan sinterleme denemelerinde, sinterleme süresinin artması ile bağıl yoğunluk ve Vickers sertlik değerlerinin arttığı görülmüştür. Ancak sertlik arttıkça kırılma tokluğu değerinin azalması beklenirken, yapılan sinterleme denemeleri sonucunda kırılma tokluğu değerleri incelendiğinde, sinterleme süresi 20 dakika olan numuneye ait kırılma tokluğu değerinin sinterleme süresi 10 dakika olan numunenin kırılma tokluğu değerinden daha yüksek olduğu görülmüştür.

Kim ve arkadaşlarının çalışmasında genellikle sertliği yüksek olan seramik malzemelerin kırılma tokluğu değerlerinin daha düşük olduğundan bahsedilmiştir. Bunun nedeni, seramiklerin tane sınırlarındaki enerjilerin daha yüksek olmasından kaynaklı sert olmaları ve bundan dolayı tane sınırlarında hızlı çatlak oluşumunun meydana gelmesidir. Buna ek olarak tane boyutu ve kırılma tokluğu arasındaki ilişki incelendiğinde, küçük tane boyutuna sahip seramiklerin daha yüksek kırılma tokluğu değeri sağladığı görülmektedir. Bunun nedeni de büyük tane boyutuna sahip seramiklerde, tane boyutunun artması çatlakla karşı koyacak enerjinin azalması çatlakın daha fazla ilerlemesi olarak belirtilmiştir. Seramik malzemelerin plastik deformasyon sergilememeleri, düşük elastisite modülüne sahip olmaları nedeniyle, üzerlerine uygulanan etkiler sonucunda bölgesel gerilme yoğunlaşmaları meydana gelmesi de kırılma tokluğunun düşük olmasını açıklamaktadır [61].

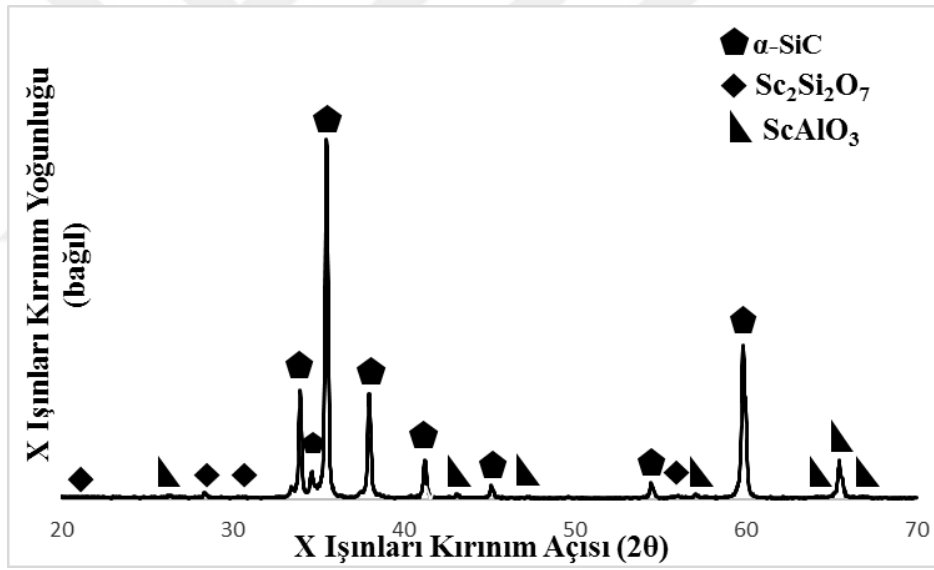
Kim ve arkadaşlarının çalışmasında kompozisyon içeriği ağırlıkça %98,13 β -SiC, %0,85 Y_2O_3 , %0,52 Sc_2O_3 ve %0,5 MgO olarak belirlenen numunelerin sıcak presleme yöntemi ile 1850°C’de 2 saat boyunca 30 MPa basınç altında, azot ve argon ortamında sinterlenme çalışmaları yapılmıştır. Bu sinterlenmiş numunelere ait Vickers sertlik değerleri incelendiğinde argon ortamında sinterlenen numunenin kırılma tokluğu değerleri $4,7 \pm 0,3 \text{ MPa.m}^{1/2}$, azot ortamında sinterlenen numunenin $4,3 \pm 0,3 \text{ MPa.m}^{1/2}$ olarak bulunmuştur [53]. Bu tez kapsamında ağırlıkça %8 Al_2O_3 ve %7 Sc_2O_3 içeren kompozisyonlar ile yapılan SC-G, SC10, SC20 ve SC30 numunelerinde benzer kırılma toklu değerlerine ulaşılmıştır. Kırılma tokluğu değerleri, sinterlenen numunelerin kimyasal kompozisyonuna ve elde edilen mikroyapıdır. Tanelerin boyutları, şekilleri ve yapı içerisinde bulunan camsı fazın miktarı ve taneler arasındaki konumu kırılma tokluğunu etkileyen parametrelerdir.

SC-G, SC10, SC20 ve SC30 numunelerinin sinterleme sonrası elde edilen Vickers sertlik değerlerinin literatürden benzer kompozisyonlara ait sinterleme çalışmalar ile karşılaştırıldığında daha düşük olduğu görülmüştür. Bunun sebebin farklı sinterleme metotları ve farklı basınç değerlerinin kullanılması olduğu düşünülmektedir.

3.3.6 X-Işınları difraksiyonu (XRD) analizi

Ağırlıkça %8 Al_2O_3 ve %7 Sc_2O_3 içeren kompozisyonların spark plazma sinterleme metodu ile 1950°C sıcaklıkta, 10 kN basınç altında 30 dakika sinterleme süresi ile vakum altında üretim çalışmaları sonucu elde edilen numunelerin sinterleme esnasında oluşan fazların tayini için gerçekleştirilen XRD analiz patterni Şekil 3.24'te yer almaktadır.

Şekil 3.24'te yer alan X-ışını difraksiyon (XRD) analizleri sonucunda, SPS ile 1950°C sıcaklıkta, 30 dakika sinterleme süresi ile sinterlenen numunenin yapısında büyük oranda başlangıç tozunun α -SiC olması nedeniyle hekzagonal α -SiC kristal yapıya rastlanmıştır. XRD patterninde yer alan fazlar değerlendirildiğinde major faz olan α -SiC yanı sıra sinterlemeye yardımcı katkıların oluşturduğu $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ve ScAlO_3 ara fazlarının oluştuğu görülmüştür.



Şekil 3.24. 1950°C 'de SPS yöntemi ile 30 dk. sinterlenen SiC + Al_2O_3 + Sc_2O_3 seramiklerinin XRD analizi

3.4 SiC – Kaolen Seramikleri

3.4.1 Yoğunluk ölçümü ve değerlendirilmesi

Ağırlıkça %85 SiC + %15 Kaolen içeren kompozisyonların spark plazma sinterleme metodu ile 1950°C sıcaklıkta, 10 kN basınç altında 10, 20 ve 30 dakika sinterleme süresi ve 1950°C sıcaklıkta vakum altında üretim çalışmaları sonucu elde edilen bağıl yoğunluk değerleri Tablo 3.9’da yer almaktadır.

Tablo 3.9. SiC + Kaolen seramiklerinin bağıl yoğunluk değerleri

Numune Tanımı	Sinterleme Metodu	Sıcaklık (°C)	Basınç	Süre (dk)	Bağıl Yoğunluk (%)
K10	SPS	1950	10 kN	10	97,6
K20	SPS	1950	10 kN	20	98,1
K30	SPS	1950	10 kN	30	97,5

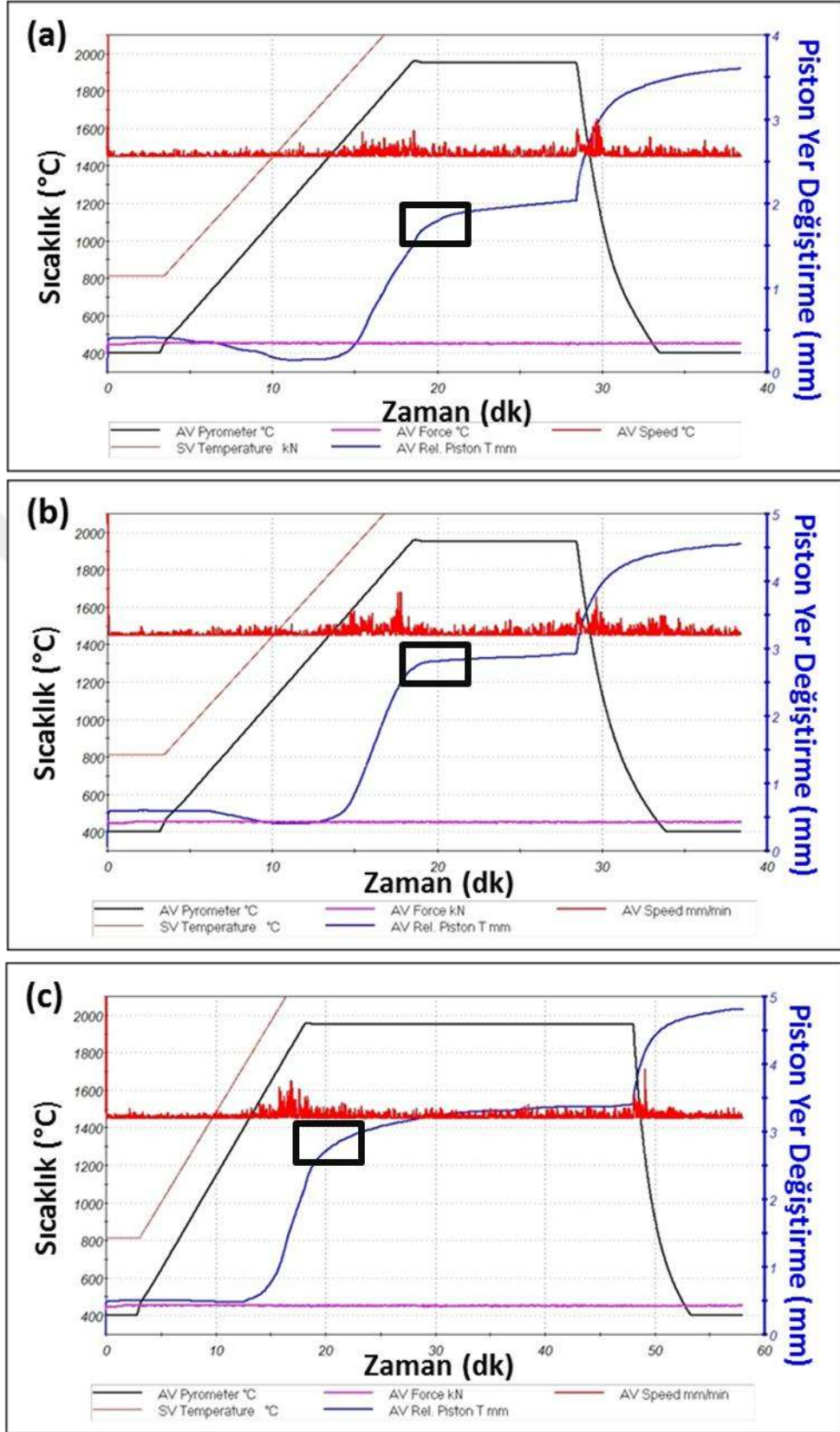
1950°C’de SPS yöntemi ile 10 kN basınç altında tepe sıcaklığında 10 dakika bekleme süresi ile gerçekleştirilen sinterleme denemesi sonrası elde edilen numunelerin bağıl yoğunluk değeri %97,63 şeklindedir. SPS yöntemi ile 1950°C’de 10 kN basınç altında süre 20 dakikaya çıkarıldığında bağıl yoğunluğun da %98,11’e yükseldiği görülmektedir. Sinterleme süresinin 30 dakikaya çıkarılması ile bağıl yoğunluk değerinin %97,59’a yükselmiştir.

3.4.2 Mikroyapı analizleri ve değerlendirilmesi

Ağırlıkça %15 Kaolen içeren kompozisyonların spark plazma sinterleme metodu ile 1950°C sıcaklıkta, 10, 20 ve 30 dakika sinterleme süresi ile 10 kN basınç altında ve vakum ortamında sinterleme denemelerine ait Sıcaklık-Zaman-Piston Yer Değiştirme grafikleri verilmiştir. Basınç üretim boyunca sürekli ve sabit olarak uygulanmıştır. Şekil 3.25’te verilen grafiklere göre, sinterlemenin yaklaşık olarak 1100-1300°C aralığında başladığı görülmektedir. Sinterlemenin başlarında sıcaklığın artması ile termal genişmeden kaynaklı olarak numunelerde genişmeler meydana gelmiştir. K10 numunesinde bu genişme fazla olmakla birlikte uzun süreli olarak devam etmiştir. K20 numunesinde en az genişme olduğu görülmektedir. K30 numunesinde ise piston hareketlerinde genişmeye dair bir hareket görülmemektedir. Sinterleme denemelerinin ilk 20 dakika sonra gerçekleşen çekmeler incelendiğinde K10 numunesinde çekme 1100°C’de başlamaktadır ve bu sıcaklıktaki çekme miktarı yaklaşık olarak 2 mm

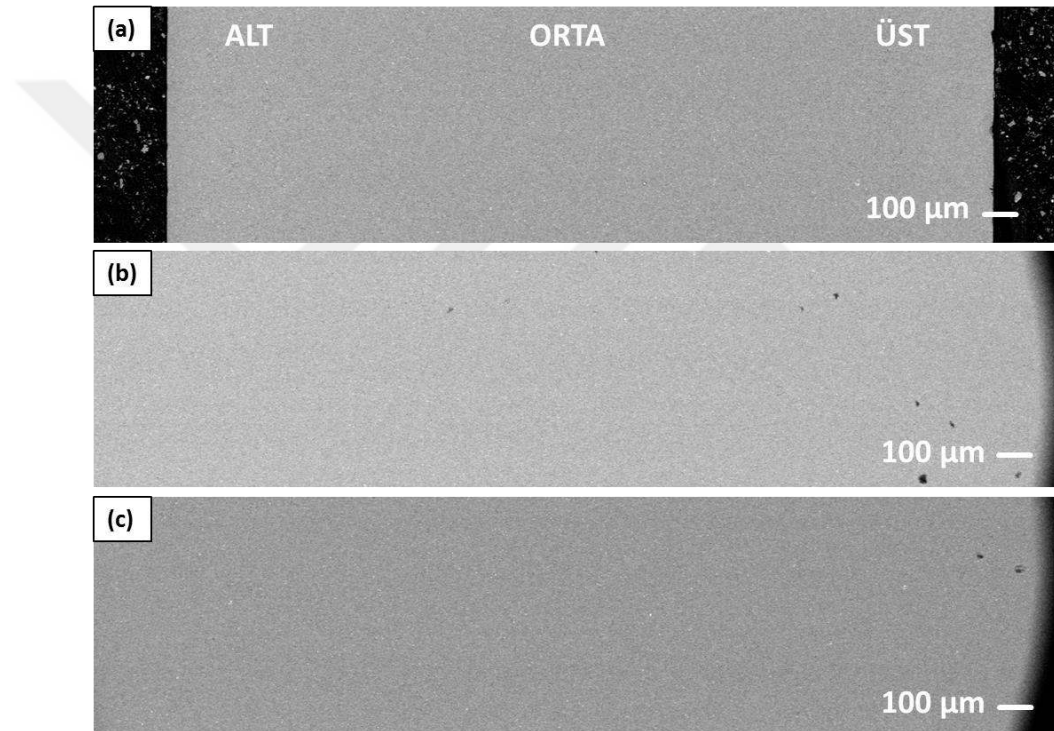
şeklindedir. K20 numunesinde çekme yaklaşık 1300°C’de başlamaktadır ve yaklaşık 3 mm çekme görülmektedir. K30 numunesinde çekme yaklaşık 1300°C’de başlamaktadır ve yaklaşık 3 mm olarak tespit edilmiştir. Sinterleme süreci boyunca gerçekleşen toplam pistonların yer değiştirme miktarları incelendiğinde, en az yer değiştirme K10 numunesine aittir. Pistonların en fazla yer değişimi ise K20 ve K30 numunelerinde eşit olacak şekilde görülmektedir ve bu durum en fazla çekmenin bu numunede olduğunu söylemektedir. K20 numunesinde ise K30 numunesindeki piston hareketine çok yakın bir değişim görülmüştür. Sinterleme süresinin 20 dakikadan 30 dakikaya çıkarılması, piston hareketlerinde fazla bir yer değiştirmeye sebep olmamıştır.





Şekil 3.25. 1950°C'de SPS yöntemi ile sinterlenen SiC + Kaolen seramiklerinin SPS sıcaklık-zaman-piston yer değiştirme grafikleri (a) 10 dk (b) 20 dk (c) 30 dk

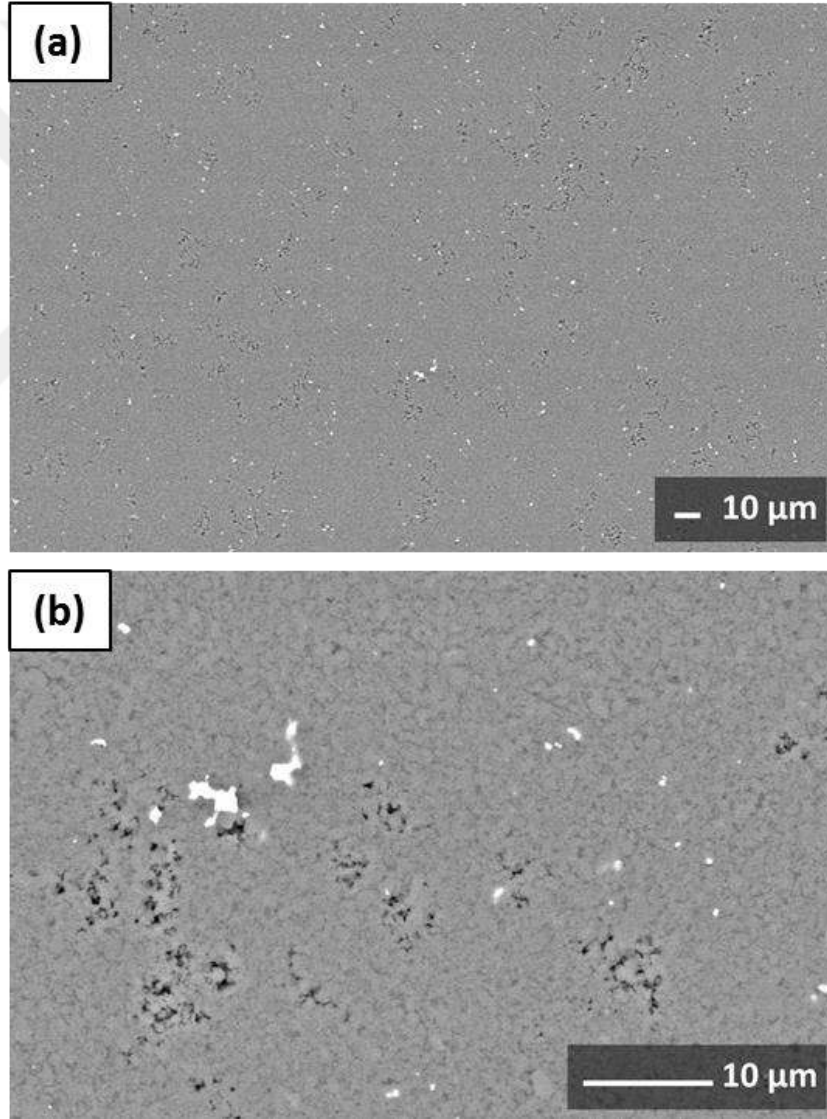
SiC + Kaolen seramiklerinin SPS metodu ile 1950°C sıcaklıkta, 10 kN basınç altında 10, 20 ve 30 dakika sinterleme süresi ile vakum altında üretim çalışmaları sonucu elde edilen seramiklerin mikroyapı incelemeleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile 1000X ve 5000X büyütmede numunelerin parlak yüzeyinden gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.26'da yer alan SPS ile sinterlenen bu numunelerin düşük büyütmede parlak yüzey SEM görüntüleri incelendiğinde, SiC + Y₂O₃ + MgAl₂O₄ + HfO₂ ve SiC + Al₂O₃ + Sc₂O₃ kompozisyonlarında görülen bölgesel farklılıkların bu kompozisyonda yer almadığı görülmüştür.



Şekil 3.26. 1950°C'de SPS yöntemi ile sinterlenen SiC + Kaolen seramiklerinin SEM görüntüleri (a) 10 dk (b) 20 dk (c) 30 dk

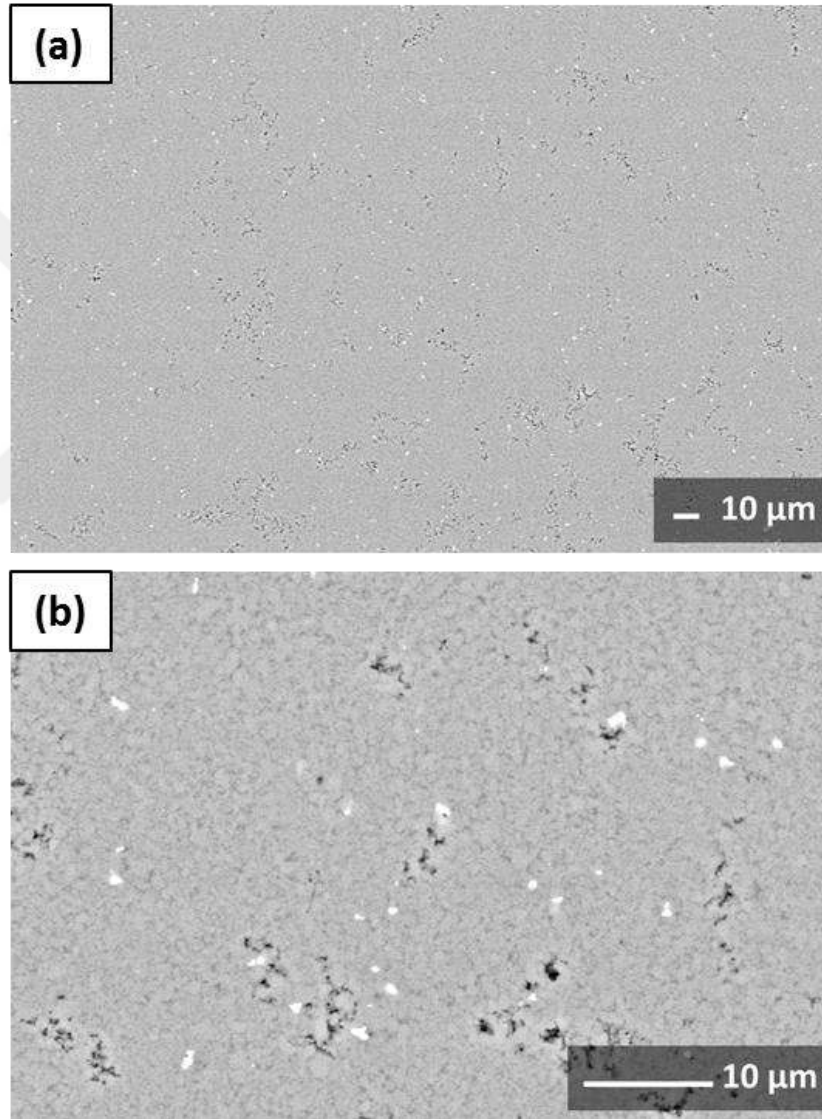
SPS metodu ile 1950°C sıcaklıkta, 10 kN basınç altında 10, 20 ve 30 dakika sinterleme süresi ile vakum altında üretim çalışmaları sonucu elde edilen seramiklerin SEM analizlerinde yapılan mikroyapı incelemelerinde, açık gri ince kılcal yapıların sıvı fazı, koyu gri taneler ise SiC tanelerini göstermektedir. Mikroyapıda görülen beyaz taneler, kompozisyona bağlı olarak sinterleme esnasında oluşan sıvı fazları göstermektedir. Mikroyapıda görülen bir başka yapı ise birbiri ile bağlantılı gibi görülen küçük koyu gri tanelerdir. Bunlarda numune hazırlama sürecinde numunelerin yüzeylerinde gerçekleşen tane dökülmeleri olarak düşünülmektedir.

K10 numunesinin SEM analizinde yaklaşık 100X büyütmede görülen sinterleme sonrası mikroyapı, 1000X ve 5000X büyütmede incelenmiştir. Şekil 3.27’de yer alan SEM görüntülerine göre yapıda sıvı fazın varlığı açık gri ince kılcal yapılar olarak görülmektedir. Sinterleme esnasında oluşan sıvı fazlar beyaz taneler şeklinde yapı içerisinde dağılmış şekilde görülmektedir. Kaolen katkılı numunelerde de parlatma işlemi sırasında yüzeyde meydana gelen tane dökülmeleri sonucu oluşan boşlukların olduğu düşülen yapılar yer almaktadır. Tanelerin boyutlarının genellikle küçük olmakla birlikte homojen olmaması ve tane sınırları arasında sıvı fazın yer alması yoğunlaşmanın tamamlanarak tane büyümesi aşamasının tamamlanmadığını gösterdiği düşünülmektedir.



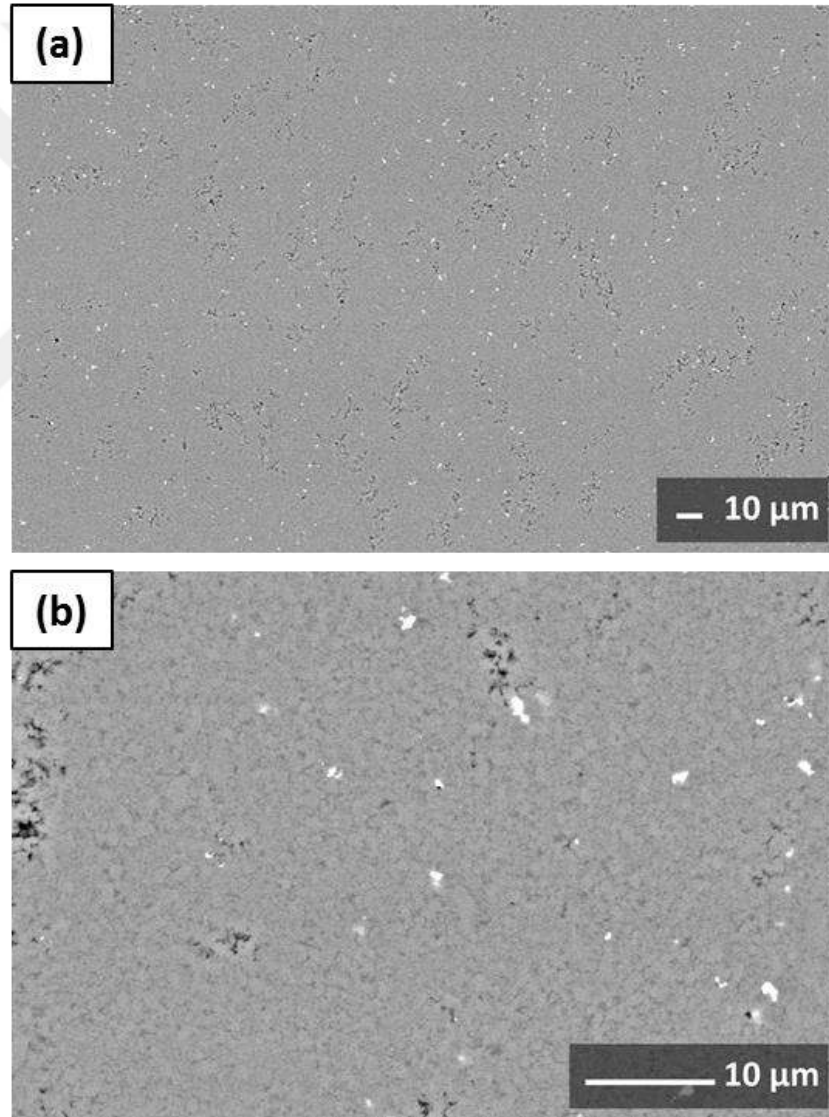
Şekil 3.27. 1950°C’de SPS yöntemi ile 10 dk sinterlenen SiC + Kaolen seramiklerinin SEM görüntüleri
(a) 1000X (b) 5000X

K20 numunesinin SEM analizinde yaklaşık 100X büyütmede görülen sinterleme sonrası mikroyapılar, 1000X ve 5000X büyütmede incelenmiştir. Şekil 3.28’de yer alan SEM görüntülerine göre, 1000X büyütmedeki görüntüde K10 numunesine göre daha az ve küçük beyaz taneler görülmektedir. 5000X büyütmede ise tanelerin K10 numunesine göre daha büyük olduğu görülmektedir. Taneler arasında kalan sıvı fazın daha az olması ve sadece tane sınırlarında ince kılcallar olarak yer alması bu bölgede yoğunlaşmanın daha iyi olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.28. 1950°C’de SPS yöntemi ile 20 dk sinterlenen SiC + Kaolen seramiklerinin SEM görüntüleri
(a) 1000X (b) 5000X

K30 numunesinin SEM analizinde yaklaşık 100X büyütmede görülen sinterleme sonrası mikroyapılar, 1000X ve 5000X büyütmede incelenmiştir. Şekil 3.29’da yer alan SEM görüntülerinde, beyaz tanelerin 1000X büyümede sayısı az olarak görülse de, 5000X büyütmede K10 ve K20 numunelerine göre bölgesel olarak daha fazla olduğu görülmüştür. K30 numunesinde daha homojen tane yapıları bir mikroyapı görülmektedir. Taneler şekil yönünden incelendiğinde eşeksenlinin yanı sıra ince uzun tanelere de rastlanmaktadır. Taneler arasındaki sıvı fazların da diğer numunelere göre az olduğu görülmüştür. K30 numunesinde sürenin uzaması ile SiC tanelerinde tane büyümesinin etkin hale geldiği anlaşılmaktadır.



Şekil 3.29. 1950°C’de SPS yöntemi ile 30 dk sinterlenen SiC + Kaolen seramiklerinin SEM görüntüleri
(a) 1000X (b) 5000X

K10, K20 ve K30 numunelerinin SEM analizleri sonucu elde edilen görüntülerine göre mikroyapıları incelendiğinde, diğer kompozisyonların sinterleme denemeleri sonucunda görülen homojen olmayan sinterleme görülmemiştir. Kaolen katkılı numunelerin sinterleme denemelerinde mikroyapısal olarak farklı bölgeler görülmemiştir. Ayrıca tane dökülmesinin neden olduğu yüzeysel boşluklar dışında mikroyapılar içerisinde sinterlemeden kaynaklı porozitelere rastlanmamıştır. K10 numunesinde hem gerçekleşen az çekme miktarından kaynaklı hem de mikroyapıdaki tanelerin küçük olması ve sıvı fazın geniş kılcallar olarak tanelerin etrafında yer alması sinterlemenin henüz tamamlanmadığını göstermektedir. K20 ve K30 numunelerinde sıvı fazın tane sınırlarında daha ince kılcallar olarak yer alması sinterlemenin devam ettiğini ve yoğunlaşmaya katkıda bulunduğunu göstermektedir. Sinterleme süresinin uzaması ile K30 numunesinde tane büyümesinin görülmesi ile tane şekillerinde de değişim olduğu anlaşılmaktadır. K20 ve K30 numunelerinde K10 numunesine göre daha başarılı bir sinterleme olduğu anlaşılmaktadır. K20 ve K30 numunelerinin mikroyapıları arasında ciddi farklar olmaması benzer sinterleme davranışları sergilemeleri sinterleme süresinin 20 dakikadan 30 dakikaya çıkarılmasının yoğunlaşmada ve mikroyapıda ciddi farklara neden olmadığını göstermektedir.

Misra ve arkadaşlarının çalışmasında SiC tozuna yapılan Al_2O_3 katkısının ve SiC tozlarının yüzeyinde bulunan SiO_2 tabakasının sinterlemeye olan etkisi araştırılmıştır. Bu çalışma kapsamında SiC tozlarının Al_2O_3 ve SiO_2 katkıları arasında gerçekleşen tepkimeler termodinamik açıdan incelenmiştir. Bunun sonucu olarak bu katkıların sıcak presleme metodu ile üretimde sinterleme sıcaklığı olarak belirlenen $1950^{\circ}C$ 'den daha düşük sıcaklıklarda sıvı faza geçmelerinin sinterlemenin başarılı olmasında önemli bir etken olduğu belirtilmiştir. Sinterlemeye yakın sıcaklıklarda oluşan Al_2O_3 ve SiO_2 ergiyiğinin SiC tanelerinin çözünme ve tekrar çökelme evrelerinde yardımcı olduğu açıklanmıştır. Ayrıca oluşan bu ergiyik, tane sınırlarında bulunması ile anormal tane büyümesine engel olacak bir etken olarak yapıda bulunduğu belirtilmiştir [62].

3.4.3 EDX analizleri ve değerlendirilmesi

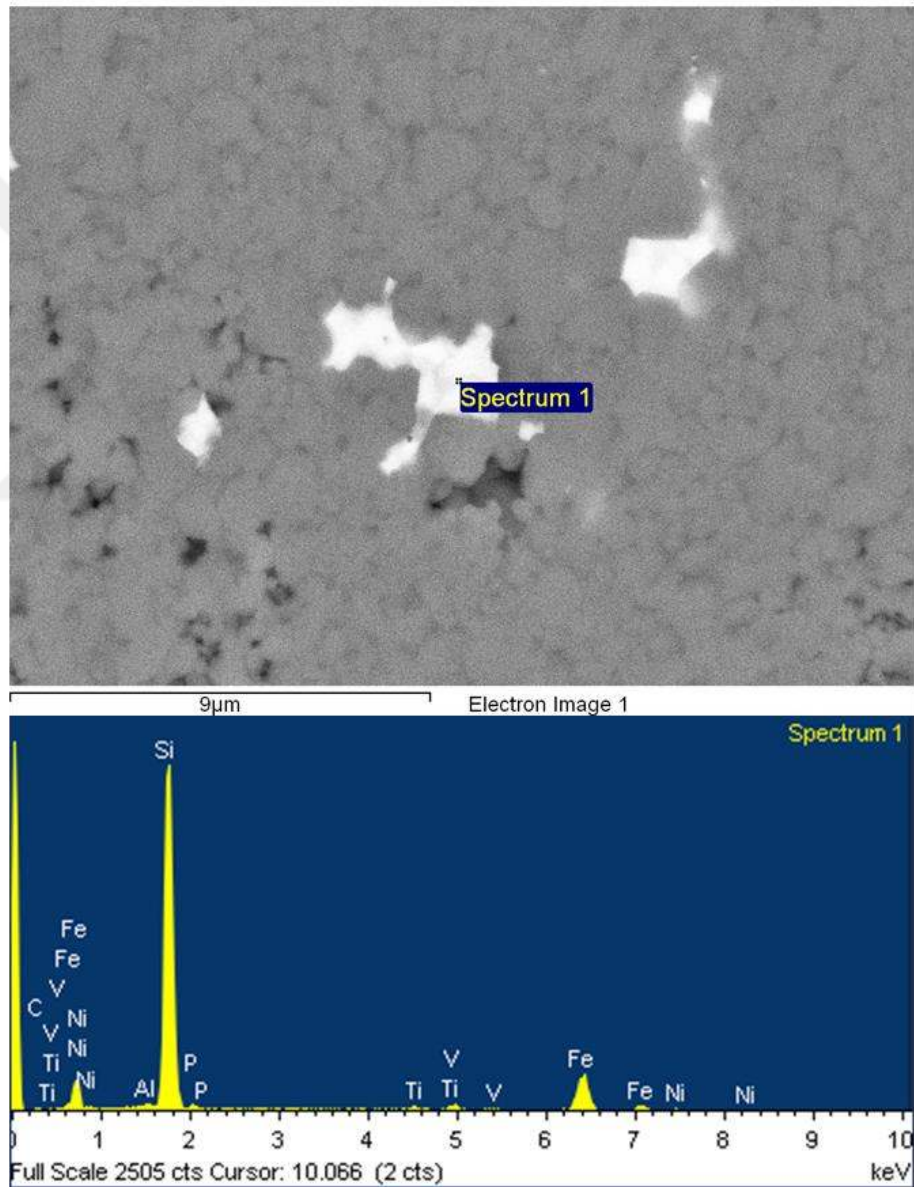
SiC tozlarının sinterleme çalışmaları kapsamında sıvı faz oluşturarak sinterleme yardımcı katkı olarak Kaolen kullanılmıştır. Kullanılan Kaolen, Seramik Araştırma Merkezi A.Ş. bünyesinde bulunan CC31 kodlu kaolendir. Kaolen, granit kayalardan elde edilen bir kil türüdür. Doğadan direkt olarak çıkarılan bir malzeme olmasından kaynaklı Şekil 3.30’da yer alan XRF analizinde içerisindeki bulunan oksitlerin varlığı saptanmıştır. Bu oksitlerin son üründe etkileri olup olmadığı ise EDX analizleri ile araştırılmıştır.

SQX Calculation Result							
Sample : CC-31				Date analyzed : 2019- 8- 6 07:00			
Application : GENEL PROGRAM		Model :	Bulk	Balance :			
Flux: Li2B4O7		Ratio:	10.0000	Matching library:		CC-31	
				File :			
No.	Component	Result	Unit	Det limit	El line	Intensity	w/o normal
1	MgO	0.3190	mass%	0.07990	Mg-KA	0.1744	0.3392
2	Al2O3	36.5318	mass%	0.21215	Al-KA	65.1284	38.8513
3	SiO2	47.8876	mass%	0.08244	Si-KA	79.8855	50.9281
4	P2O5	0.0906	mass%	0.01106	P -KA	0.4225	0.0963
5	SO3	0.0261	mass%	0.01665	S -KA	0.0859	0.0277
6	K2O	2.2957	mass%	0.01406	K -KA	24.5402	2.4415
7	CaO	0.0388	mass%	0.01538	Ca-KA	0.3408	0.0413
8	TiO2	0.0932	mass%	0.03322	Ti-KA	0.3498	0.0991
9	Fe2O3	0.8923	mass%	0.01149	Fe-KA	23.9103	0.9489
10	A.Z.	11.8250	mass%				11.8250

Şekil 3.30. Kaolen XRF analiz sonuçları

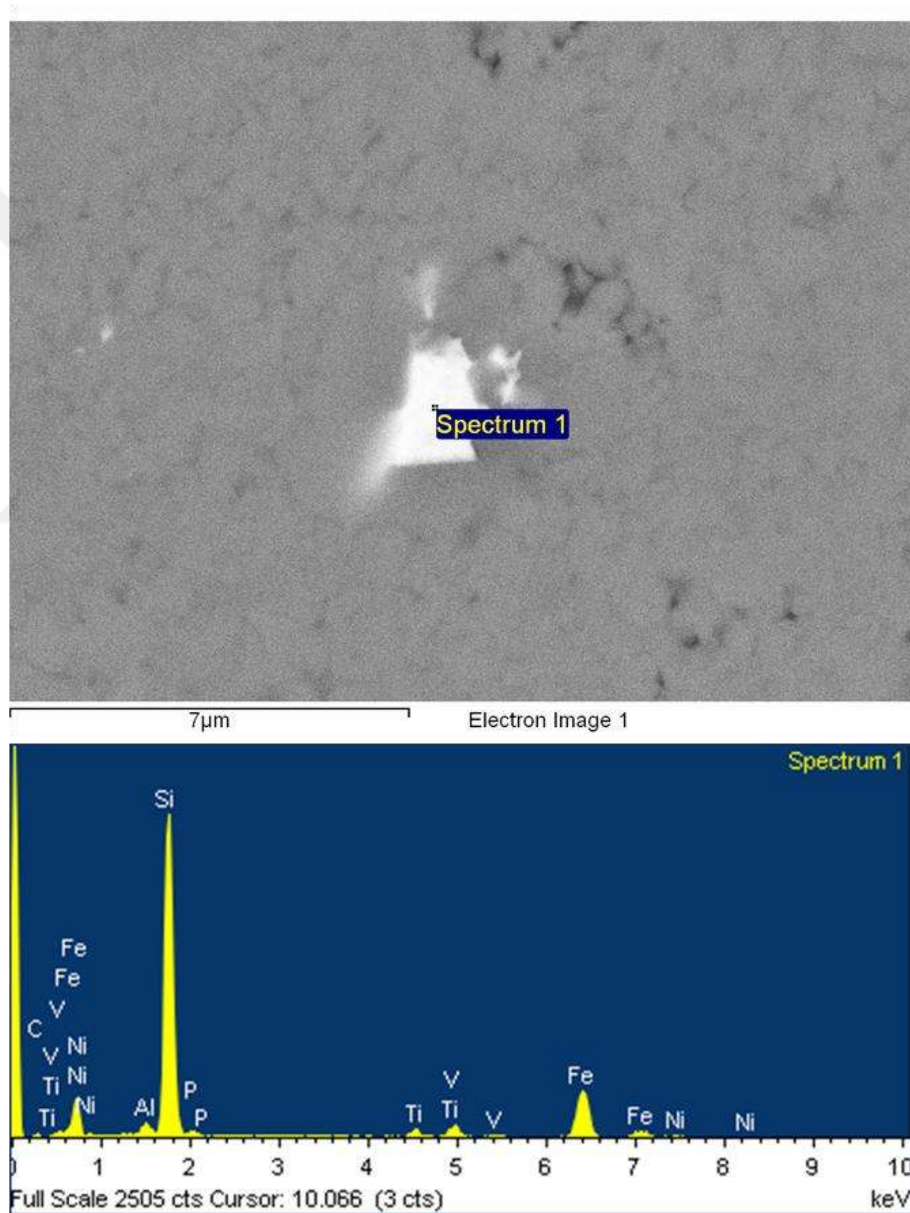
K10 ve K30 numunelerinin SEM görüntülerinde dağınık bir şekilde küçük tane boyutuna sahip beyaz tanelerin kimyasal kompozisyonlarının tespiti için yapılan EDX analiz sonuçları Şekil 3.31 ve 3.32’de yer almaktadır.

Şekil 3.31’de yer alan K10 numunesine ait EDX analiz sonuçlarına göre yapı içerisinde bulunan küçük beyaz tanelerin kimyasal kompozisyonunda yüksek miktarda Si elementi yer aldığı görülmektedir. Bunun yanı sıra EDX analizi sonucunda görülen Fe, Ti ve P elementlerinin, Şekil 3.30’da yer alan XRF analizi sonucunda da görüldüğü üzere, kaolen içerisinde yer alan Fe_2O_3 , TiO_2 ve P_2O_5 oksitlerin varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca EDX analizinde yer alan Ni ve V elementlerinin üretim süreçlerinden gelen kirlilik olarak yapı içerisinde kaldığı düşünülmektedir.



Şekil 3.31. 1950°C’de SPS yöntemi ile 10 dk sinterlenen SiC + Kaolen seramiklerinin EDX analizi

Şekil 3.32’de görüldüğü üzere, K30 numunesine ait EDX analiz sonuçlarına göre yapı içerisinde bulunan beyaz tanelerin kimyasal kompozisyonunda SiC + Kaolen içeriğinden gelen Si ve Al elementlerinin yer aldığı anlaşılmaktadır. Bunun yanı sıra, Kaolenin kimyasal kompozisyonunda yer alan Fe_2O_3 , TiO_2 ve P_2O_5 oksitlerinin, K10 numunesindeki benzer durum gibi K30 numunesinde bulunan beyaz tanelerin içeriğinde de bulunmaktadır. Ayrıca bu numunede de kirlilikten geldiği düşünülen Ni ve V elementlerine rastlanmıştır.



Şekil 3.32. 1950°C’de SPS yöntemi ile 30 dk sinterlenen SiC + Kaolen seramiklerinin EDX analizi

3.4.4 Vickers sertlik değerlerinin belirlenmesi ve değerlendirilmesi

Numunelerin plastik deformasyona karşı gösterdikleri direncin tayini için EMCOTEST markasının M1C 010 modelli cihazı ile 1 kg (HV1) yük altında 3 saniye boyunca yük uygulanarak st-Orta-Alt şeklinde belirlenen bölgelerin 3 farklı yerinden Vickers sertlik ölçümleri yapılmıştır.

Spark plazma sinterleme metodu ile sinterlenen bu numunelerin düşük büyütmede parlak yüzey SEM görüntüleri incelendiğinde, SiC + Y₂O₃ + MgAl₂O₄ + HfO₂ ve SiC + Al₂O₃ + Sc₂O₃ kompozisyonlarında görülen bölgesel farklılıkların bu kompozisyonda yer almadığı görülmüştür. Bölgesel mikroyapı farklılıklarının görülmese de Vickers sertlik ölçümleri st-Orta-Alt olmak üzere 3 farklı bölgeden yapılmıştır.

SPS ile 1950°C sıcaklıkta, 10 kN basınç altında 10, 20, 25 ve 30 dakika sinterleme süresi ve 1950°C sıcaklıkta vakum altında ağırlıkça %15 Kaolen içeren kompozisyonların üretim çalışmaları sonucu elde edilen Vickers sertlik değerleri Tablo 3.10'da yer almaktadır.

Tablo 3.10. SiC + Kaolen seramiklerinin vickers sertlik değerleri

Numune Tanımı	Vickers Sertlik Alt Bölge (GPa)	Vickers Sertlik Orta Bölge (GPa)	Vickers Sertlik st Bölge (GPa)
K10	14,85±0,10	14,92±0,18	15,02±0,25
K20	15,67±0,12	15,45±0,20	15,89±0,20
K30	16,83±0,15	16,95±0,13	17,10±0,22

SPS metodu ile yapılan denemelerde elde edilen Vickers sertlik değerleri de bağlı yoğunluk değerlerini doğrulayacak neticede ve birbirleri arasında çok farklar olmayan sonuçlar elde edilmiştir. SPS ile 1950°C'de, 10 kN basınç altında 10 dakika bekleme süresi ile yapılan deneme sonucunda üretilen numuneye ait Vickers sertlik değeri en yüksek 15,02±0,25 GPa olarak bulunurken, aynı sıcaklık ve basınç değerleri ile bekleme süresinin 20 dakikaya çıkarılması sonucunda hesaplanan Vickers sertlik değeri 15,89±0,20 GPa'dır. Sinterleme süresinin 30 dakikaya çıkarılması ile önceki denemelere göre en yüksek sonuç elde edilmiştir ve bu değer 17,10±0,22 GPa'dır. Aynı sıcaklık ve basınç değerleri ve farklı sinterleme süreleri ile yapılan denemeler sonucunda Kaolen katkılı SiC seramiklerinin bağlı yoğunluk ve Vickers sertlik değerlerinde farkların fazla olmadığı görülmüştür. Kaolen katkılı SiC seramiklerinin üretimi sonucunda elde edilen

numunelere ait mikroyapılarda bölgesel farklılıkların görülmediği gibi Vickers sertlik değerlerinde de farklılıklar ile karşılaşılmamıştır.

Zhou ve arkadaşlarının çalışmasında, α -SiC ağırlıkça % 2,64 Al_2O_3 ve %1,76 Y_2O_3 katkılarıyla SPS yöntemiyle 1700 °C’de 47 MPa basınç altında 10 dakika boyunca sinterlenmiştir. Bu sinterleme çalışmasında kullanılan Al_2O_3 ve Y_2O_3 oksitlerinin 2000 °C gibi sıcaklıklarda ergimekte ya da SiC tozunda bulunan ince SiO_2 tabakasıyla reaksiyona girerek daha düşük sıcaklıklarda sıvı faz oluşturmaktadır. Bu sıvı faz SiC partiküllerini çözerek çözelti-çökme mekanizmasıyla yoğunlaşmayı sağlamaktadır. Kütle akış hızının bu mekanizmayla artmasından dolayı artan yoğunlukla mikrosertliklerde artma gözükmemektedir [63]. Bu tez kapsamında SiC + Kaolen kompozisyonu ile gerçekleştirilen sinterlemede, içeriğinde ağırlıkça Al_2O_3 ve SiO_2 fazla olan Kaolenin ergiyerek SiC tozunda bulunan ince SiO_2 tabakasıyla da reaksiyona girerek daha düşük sıcaklıklarda sıvı faz oluşturmaktadır. Gerçekleşen bu durum literatürde yer alan farklı çalışmalar ile benzerlik göstermektedir. Vickers sertlik sonuçlar incelendiğinde ise benzer artış davranışı görülmektedir.

3.4.5 Kırılma tokluğu değerlerinin belirlenmesi ve değerlendirilmesi

SiC + Kaolen seramiklerinin SPS metodu ile 1950°C sıcaklıkta, 10 kN basınç altında 10, 20 ve 30 dakika sinterleme süresi ve 1950°C sıcaklıkta vakum altında üretim çalışmaları sonucu elde edilen kırılma tokluğu değerleri Tablo 3.11’de yer almaktadır.

Kırılma tokluğu değerleri (K1C) indentasyon yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Her numuneye 1 kg (HV1) yük altında 3 saniye boyunca yük uygulanarak Üst-Orta-Alt şeklinde belirlenen bölgelerin 3 farklı yerinden indentasyon ölçümleri yapıp ortalamaları alınarak ve Eşitlik 2.3 ile verilen formül ile hesaplanarak bulunmuştur.

Tablo 3.11. SiC + Kaolen seramiklerinin kırılma tokluğu değerleri

Numune Tanımı	Kırılma Tokluğu	Kırılma Tokluğu	Kırılma Tokluğu
	Alt Bölge (MPa.m ^{1/2})	Orta Bölge (MPa.m ^{1/2})	Üst Bölge (MPa.m ^{1/2})
K10	4,60±0,11	4,65±0,14	4,72±0,19
K20	5,98±1,10	5,85±0,90	5,91±1,00
K30	4,74±0,20	4,82±0,30	4,95±0,13

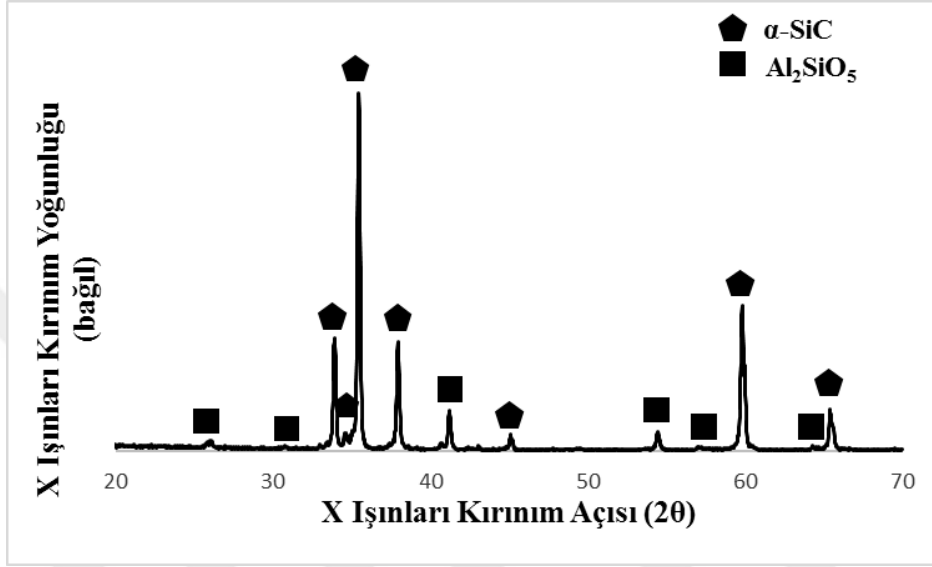
Yapılan sinterleme çalışmaları sonucunda, SPS ile yapılan sinterlemelerde en düşük kırılma tokluğu değerine 1950°C’de, 10kN basınç altında, 10 dakika sinterleme süresi ile yapılan deneme de $4,60 \pm 0,11 \text{ MPa.m}^{1/2}$ değeri ile ulaşılmıştır. SPS ile yapılan sinterlemelerde ise en yüksek kırılma tokluğu değerine 20 dakika sinterleme süresi ile yapılan deneme de $5,91 \pm 1,00 \text{ MPa.m}^{1/2}$ değeri ile ulaşılmıştır. SPS ile aynı sıcaklık, basınç değerleri ve farklı sinterleme süreleri ile yapılan sinterleme denemelerinde, sinterleme süresinin artması ile bağlı yoğunluk ve Vickers sertlik değerlerinde ciddi değişimler gözlenmezken, kırılma tokluğu değerleri geniş bir aralık içerisinde dağılım göstermiştir.

Zhou ve arkadaşlarının çalışmasında α -SiC ağırlıkça % 2,64 Al_2O_3 ve %1,76 Y_2O_3 katkılarıyla SPS yöntemiyle 1700 °C’de 47 MPa basınç altında 10 dakika boyunca sinterlenmiştir. Elde edilen kırılma tokluğu değeri $4,6 \pm 0,4 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ’dır [63].

Oksit katkılı seramiklerde kırılma tipinin büyük oranda taneler arası ve az miktarda da tane içinden olduğu gözlemlenmiştir. Taneler arası kırılma zayıf arayüzeyleri işaret etmektedir. Tane sınırı kimyasındaki farklılıklar tane sınırı fazlarının termoelastik özellikleri ve SiC taneleri ve tane sınırı fazları arasındaki kimyasal bağ dayanımlarının değişimine neden olmaktadır. SiC seramiklerinde toklaştırma mekanizmasını arttırmak için sadece tane şekli ve boyutuan bağlı olmadığı, asıl ara yüzey kimyasının etkili olduğu belirtilmiştir [63].

3.4.6 X-Işınları difraksiyonu (XRD) analizi

Ağırlıkça %15 Kaolen içeren kompozisyonların spark plazma sinterleme metodu ile 1950°C sıcaklıkta, 10 kN basınç altında 30 dakika sinterleme süresi ile vakum altında üretim çalışmaları sonucu elde edilen numunelerin sinterleme esnasında oluşan fazların tayini için gerçekleştirilen XRD analiz patterni Şekil 3.33'te yer almaktadır.



Şekil 3.33. 1950°C'de SPS yöntemi ile 30 dk sinterlenen SiC + Kaolen seramiklerinin XRD analizi

Şekil 3.33'te yer alan X-ışını difraksiyon (XRD) analizleri sonucunda, SPS ile 1950°C sıcaklıkta, 30 dakika sinterleme süresi ile sinterlenen numunenin yapısında büyük oranda başlangıç tozunun α -SiC olması nedeniyle hekzagonal α -SiC kristal yapıya rastlanmıştır. Sinterlemeye yardımcı katkı olarak kullanılan Kaolen içerisinde yer alan Al_2O_3 ve SiC arasında herhangi bir tepkime meydana gelmediği görülmektedir. Kaolen içerisinde yer alan Al_2O_3 ve SiO_2 oksitlerinin sinterleme esnasında tepkimesi sonucu alüminyum silikat Al_2SiO_5 bileşiğinin oluştuğu görülmektedir.

3.5 SiC - Kaolen – Y₂O₃ Seramikleri

3.5.1 Yoğunluk ölçümü ve değerlendirilmesi

Ağırlıkça %85 SiC + %8 Kaolen + %7 Y₂O₃ içeren kompozisyonların gaz basınçlı sinterleme metodu ile 1950°C’de, 10 bar basınç altında 2 saat boyunca sinterleme çalışmaları yapılan ve spark plazma sinterleme metodu ile 1950°C sıcaklıkta, 10 kN basınç altında 10, 20 ve 30 dakika sinterleme süresi ile vakum altında üretim çalışmaları sonucu elde edilen bağıl yoğunluk değerleri Tablo 3.12’de yer almaktadır.

Tablo 3.12. SiC + Kaolen + Y₂O₃ seramiklerinin bağıl yoğunluk değerleri

Numune Tanımı	Sinterleme Metodu	Sıcaklık (°C)	Basınç	Süre (dk)	Bağıl Yoğunluk (%)
KY-G	SPS	1950	10 bar	120	95,9
KY10	SPS	1950	10 kN	10	96,5
KY20	SPS	1950	10 kN	20	98,9
KY30	SPS	1950	10 kN	30	97,6

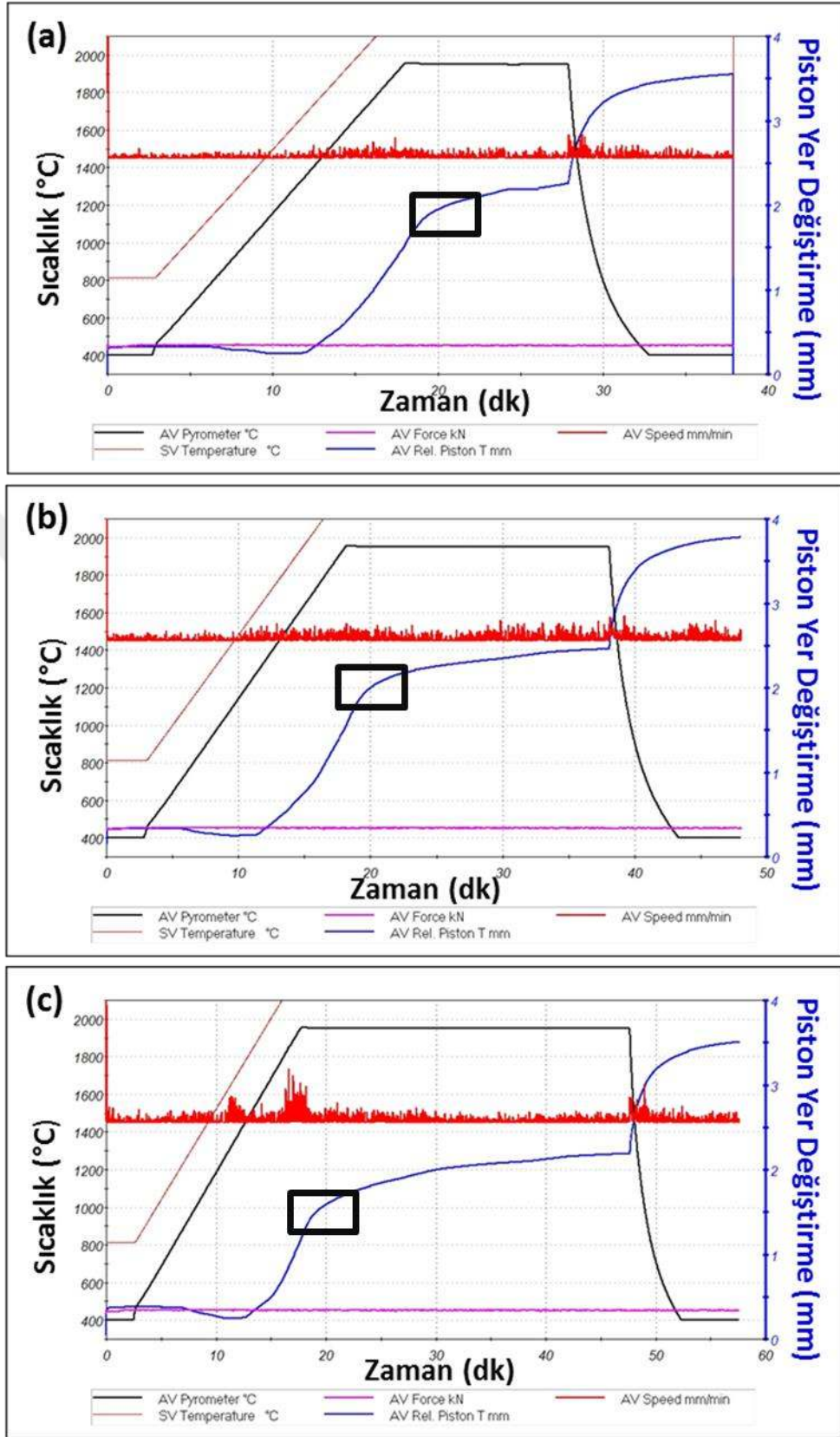
SiC - Kaolen - Y₂O₃ tozlarının belirli oranlarda karıştırılması ile oluşturulan kompozisyon, SPS metodu ile aynı sıcaklıkta ve basınç altında sinterlenmiştir. Sinterleme sonrası yapılan yoğunluk ölçümleri ile elde edilen bağıl yoğunluk değerleri hesaplandığında en yüksek bağıl yoğunluk değerine %98,9 ile 20 dakika sinterlenen numune ile ulaşılmıştır. Sinterleme süresi 30 dakikaya çıkarıldığında bağıl yoğunluk değeri %97,6 olarak bulunmuştur. GPS ile yapılan sinterleme denemesinde ise bağıl yoğunluk değeri %95,9 ile elde edilen en düşük yoğunluk değeri olmuştur.

3.5.2 Mikroyapı analizleri ve değerlendirilmesi

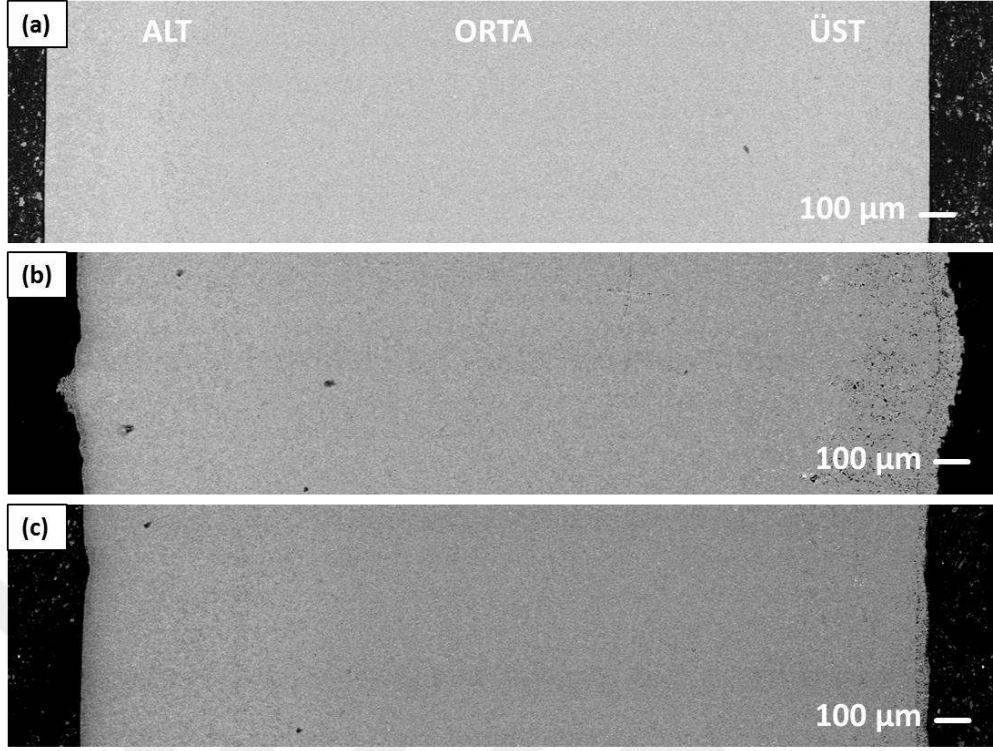
Ağırlıkça %8 Kaolen + %7 Y₂O₃ içeren kompozisyonların spark plazma sinterleme metodu ile 1950°C sıcaklıkta, 10, 20 ve 30 dakika sinterleme süresi ile 10 kN basınç altında ve vakum ortamında sinterleme denemelerine ait Sıcaklık-Zaman-Yer Değiştirme grafikleri verilmiştir. Basınç üretim boyunca sürekli ve sabit olarak uygulanmıştır. Şekil 3.34’te verilen grafiklere göre, sinterlemenin yaklaşık olarak 1000-1200°C aralığında başladığı görülmektedir. Sinterlemenin başlarında sıcaklığın artması ile termal genişmeden kaynaklı olarak numunelerde genişmeler meydana gelmiştir. Her üç sinterleme denemesinde de benzer genişme davranışlarını görülmüştür. Sinterleme denemelerinin ilk 20 dakika sonra gerçekleşen çekmeler incelendiğinde KY10 numunesinde çekme 1200°C’de başlamaktadır ve bu sıcaklıktaki çekme miktarı yaklaşık

olarak 2 mm şeklindedir. KY20 numunesinde çekme yaklaşık 1200°C’de başlamaktadır ve yaklaşık 2 mm çekme görülmektedir. KY30 numunesinde çekme yaklaşık 1000°C’de başlamaktadır ve yaklaşık 1,5 mm olarak tespit edilmiştir. Sinterleme süreci boyunca gerçekleşen toplam pistonların yer değiştirme miktarları incelendiğinde, en az yer değiştirme KY30 numunesine aittir. Pistonların en fazla yer değişimi ise KY10 ve KY20 numunelerinde aynı sıcaklıkta benzer çekmeler şeklinde görülmektedir.





SiC + Kaolen + Y₂O₃ seramiklerinin SPS metodu ile 1950°C sıcaklıkta, 10 kN basınç altında 10, 20 ve 30 dakika sinterleme süresi ile ve gaz basınçlı sinterleme metodu ile 1950°C’de, 10 bar basınç altında 2 saat boyunca vakum altında gerçekleşen üretim çalışmaları sonucu elde edilen seramiklerin mikroyapı incelemeleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile 1000X ve 5000X büyütmede numunelerin parlak yüzeyinden gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.35’te yer alan SPS ile sinterlenen bu numunelerin düşük büyütmede parlak yüzey SEM görüntüleri incelendiğinde, SiC + Y₂O₃ + MgAl₂O₄ + HfO₂ ve SiC + Al₂O₃ + Sc₂O₃ kompozisyonlarında görülen bölgesel farklılıkların bu kompozisyonda da yer aldığı görülmüştür. SiC + Kaolen + Y₂O₃ kompozisyonuna ait sinterleme denemeleri socunda oluşan bölgesel mikroyapı farklılıklarının Üst-Orta-Alt olmak üzere yer aldığı görülmüştür. Sinterlenmiş numunelerde oluşan bölgesel mikroyapı farklılıklarının sebebi, sinterlemeye yardımcı olarak kullanılan oksitlerin sinterleme esnasında sıvı faza geçmesi ve yer çekiminin etkisi ile sıvı fazın numunelerin alt yüzeyinde numunelerin üst yüzeyine göre daha fazla olması düşünülmektedir. Şekil 3.35’te görülen SEM görüntülerine göre, numunelerin alt bölgelerinde görülen açık renkli bölgeler sıvı fazın taşınımı sonrası sıvı fazca zengin bölgelerdir. Numunelerin üst bölgelerinde ise sıvı fazın taşınımı sonrası, sıvı faz sinterlemesinin tam olarak gerçekleşmemesi sonucunda oluşan poroziteler yer almaktadır. KY10 numunesinde bu poroziteler oldukça küçük iken sürenin artması ile porozitelerin boyutlarının büyüdüğü ve bu bölgenin daha da genişlediği görülmektedir. Sinterleme süresinin artması, sinterleme esnasında meydana gelen sıvı fazın bölgeler arası transferinin ve buharlaşmanın artmasına sebep olmuştur. KY30 numunesinde oluşan porozitelerin oldukça fazla olması ve birbirleri ile birleşmesi ile daha büyük poroziteler meydana gelmiştir.



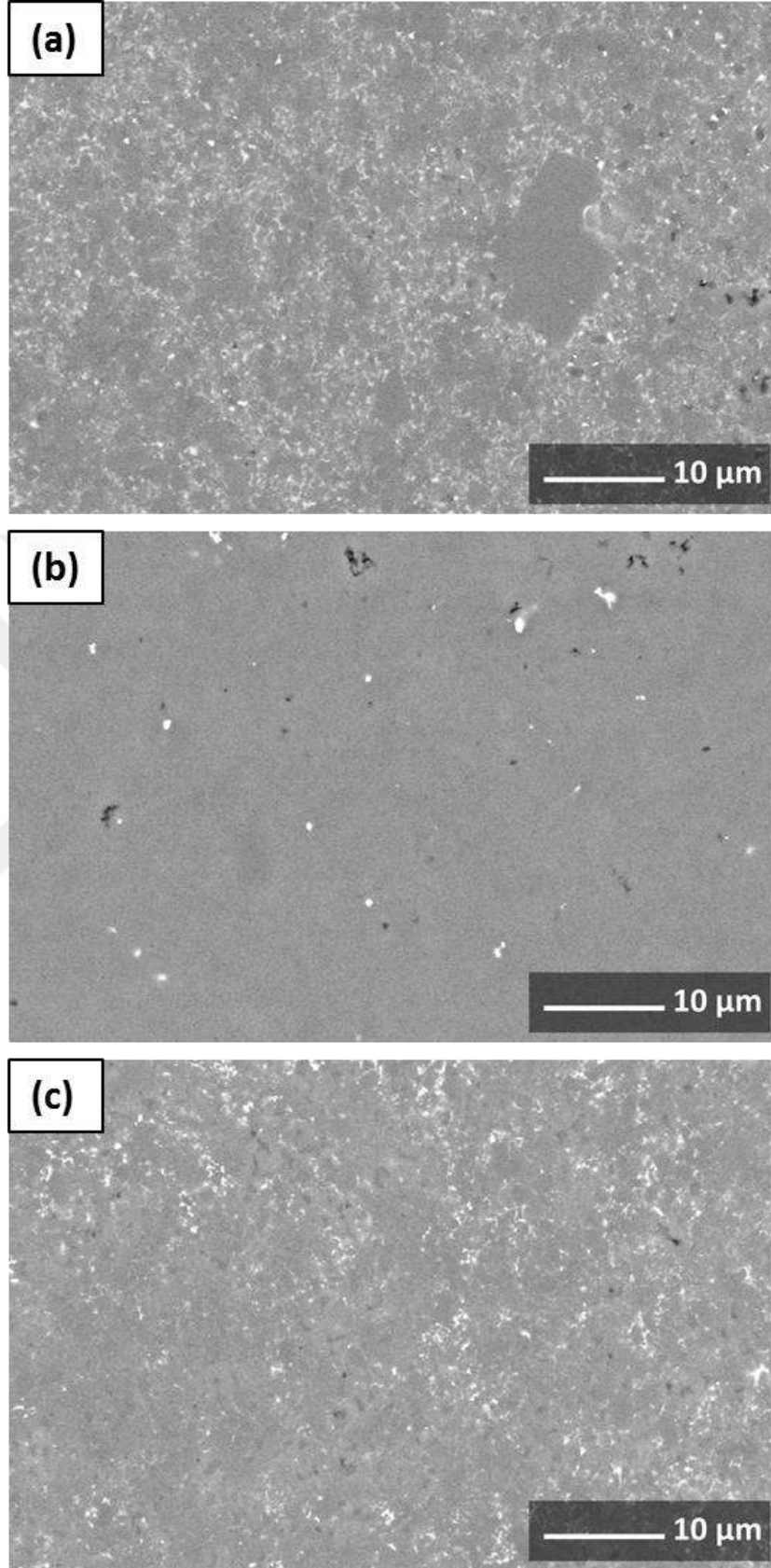
Şekil 3.35. 1950°C'de SPS yöntemi ile sinterlenen SiC + Kaolen + Y₂O₃ seramiklerinin SEM görüntüleri
(a) 10 dk (b) 20 dk (c) 30 dk

SPS metodu ile 1950°C sıcaklıkta, 10 kN basınç altında 10, 20 ve 30 dakika sinterleme süresi ile vakum altında üretim çalışmaları sonucu elde edilen seramiklerin SEM analizlerinde yapılan mikroyapı incelemelerinde, açık gri ince kılcal yapıların sıvı fazı, koyu gri taneler ise SiC tanelerini göstermektedir. Mikroyapıda görülen beyaz taneler, kompozisyona bağlı olarak sinterleme esnasında oluşan sıvı fazları göstermektedir. Mikroyapıda görülen bir başka yapı ise birbiri ile bağlantılı gibi görülen küçük koyu gri tanelerdir. Bunlarda numune hazırlama sürecinde numunelerin yüzeylerinde gerçekleşen tane dökülmeleri olarak düşünülmektedir.

KY10 numunesinin SEM analizinde yaklaşık 100X büyütmede görülen sinterleme sonrası mikroyapı, 5000X büyütmede Üst-Orta-Alt olmak üzere bölgelere ayrılarak incelenmiştir. Şekil 3.36'da yer alan SEM görüntülerine göre yapıda sıvı fazın varlığı açık gri ince kılcal yapılar olarak görülmektedir. Sıvı fazın alt ve üst bölgede oldukça fazla miktarda taneler etrafında yer aldığı görülmektedir. Alt ve üst bölge tane boyut ve dağılımı açısından incelendiğinde, üst bölgede daha büyük tanelerin yer aldığı görülmektedir. Orta bölgede ise diğer iki bölgeye göre daha iyi bir yoğunlaşma görülmektedir. Taneler arasında yer alan sıvı faz oldukça azdır. Orta bölgede ise sinterleme esnasında oluşan sıvı fazların beyaz taneler şeklinde yapı içerisinde dağıldığı

görülmektedir. KY10 numunesi tüm bölgeleri ile birlikte değerlendirildiğinde iyi bir sinterlemenin olmaması ile homojen olmayan bir yoğunlaşma ve mikroyapının oluştuğu tespit edilmiştir.

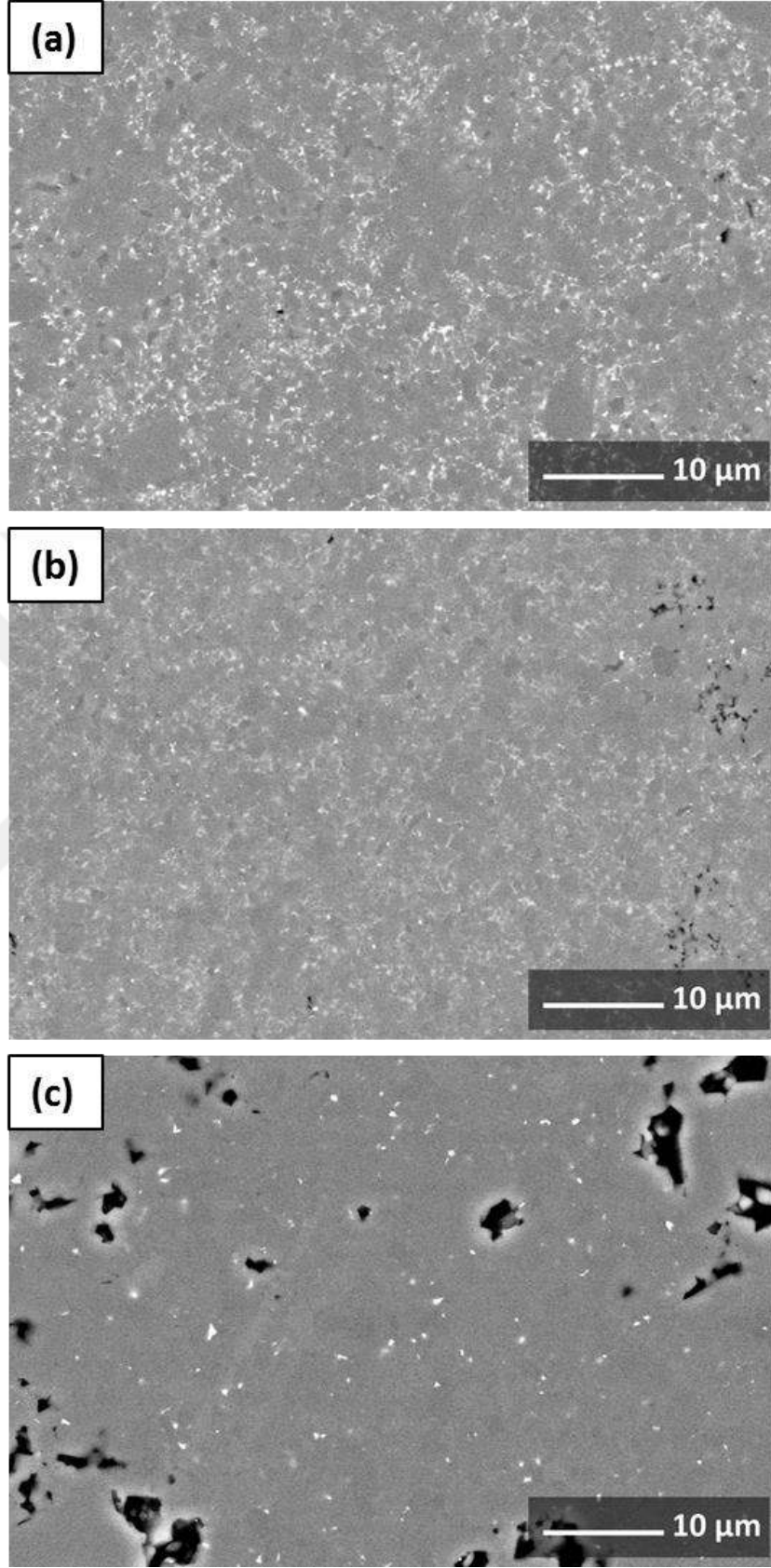




Şekil 3.36. 1950°C’de SPS yöntemi ile 10 dk sinterlenen SiC + Kaolen + Y₂O₃ seramiklerinin SEM görüntüleri (5000X) (a) üst (b) orta (c) alt

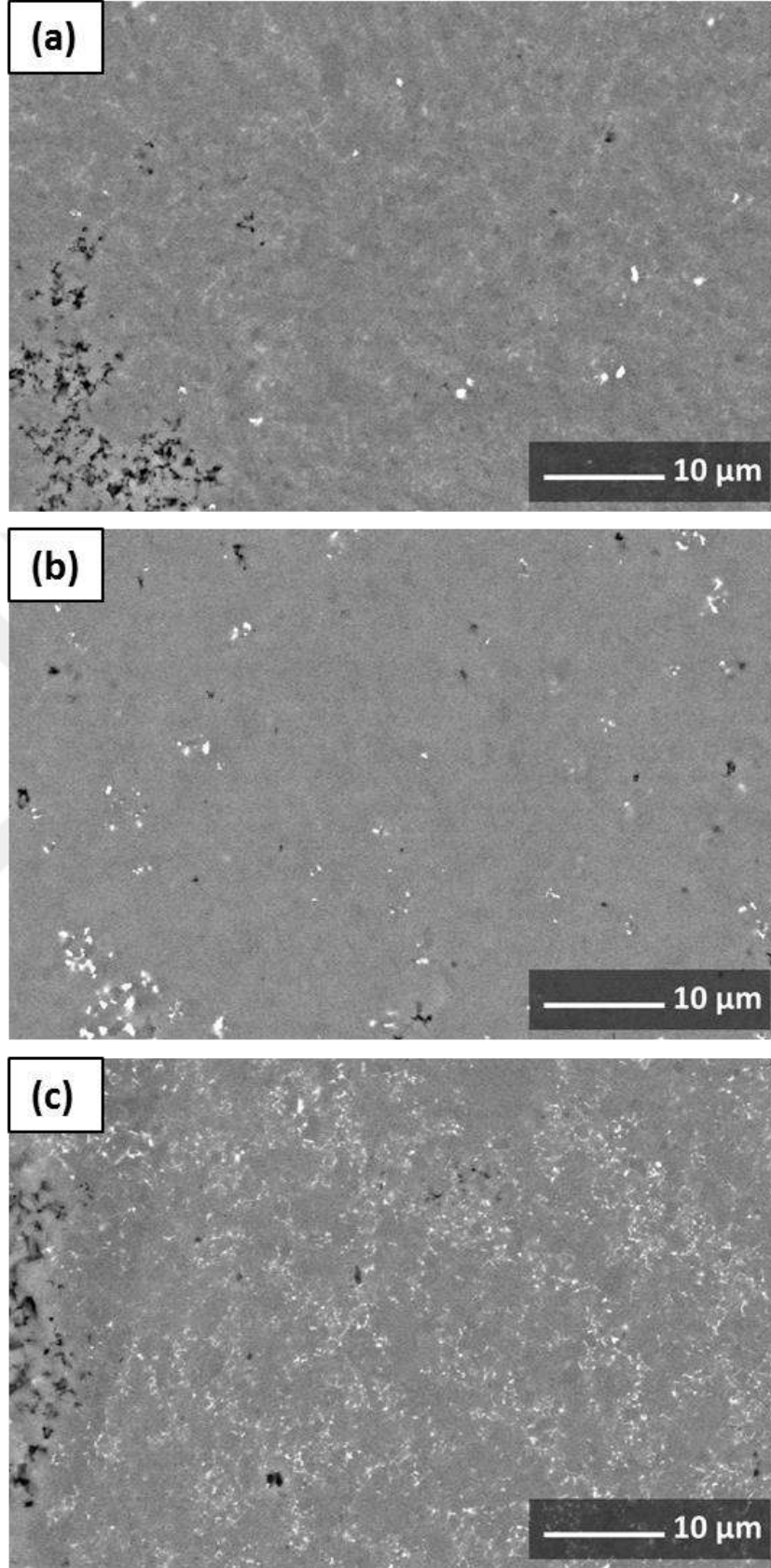
KY20 numunesinin SEM analizinde yaklaşık 100X büyütmede görülen sinterleme sonrası mikroyapılar, 5000X büyütmede Üst-Orta-Alt olmak üzere bölgelere ayrılarak incelenmiştir. Şekil 3.37’de yer alan SEM görüntülerine göre, taneler arasında yer alan beyaz kılcallar sinterleme esnasında oluşan sıvı fazdır. Sıvı fazın diğer bölgeler arası taşınımı sonucunda alt bölgede diğer bölgelere göre oldukça fazla miktarda sıvı faz olduğu görülmektedir. Taneler boyut ve şekil açısından incelendiğinde üst bölgede tanelerin boyutları ve şekillerinin diğer bölgelere göre daha homojen olduğu anlaşılmaktadır. Üst bölgede sinterleme esnasında oluşan sıvı fazların beyaz küçük taneler şeklinde yapıda yer almaktadır. SEM görüntülerinde yer alan bölgesel farklılıklar içerisinde en iyi sinterlenmiş bölgenin üst bölge olduğu düşünülmektedir.





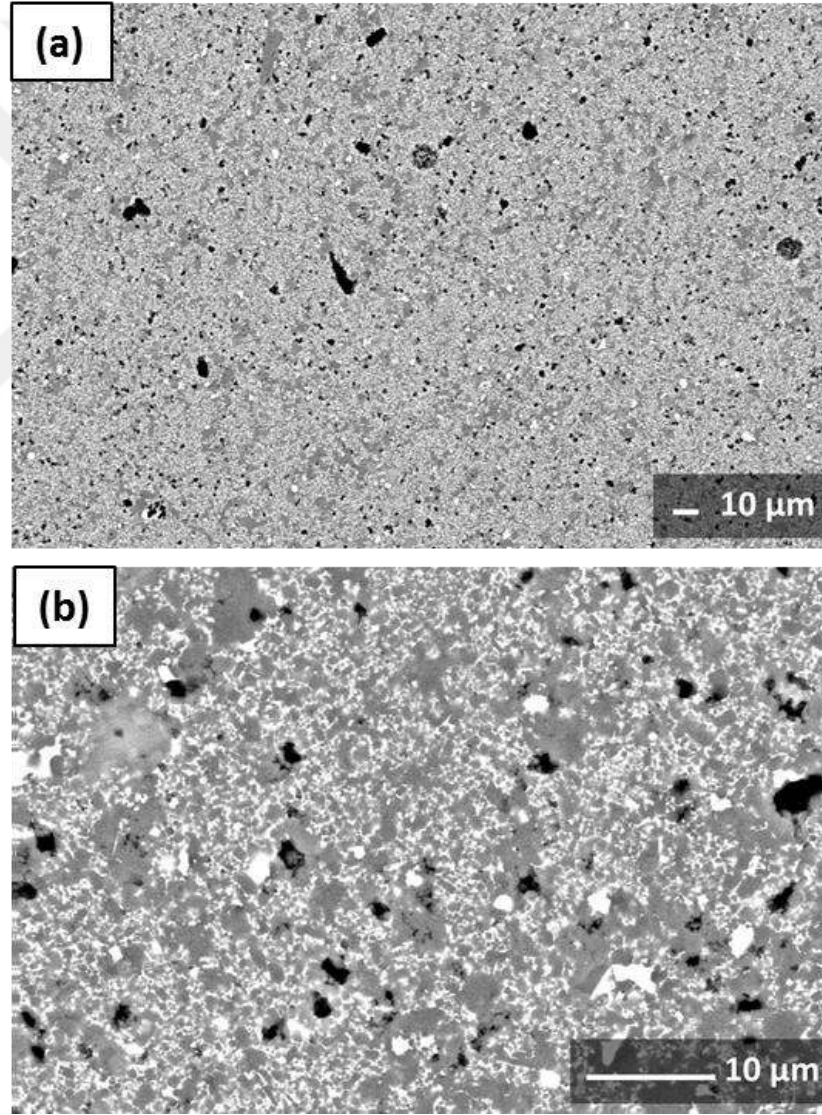
Şekil 3.37. 1950°C'de SPS yöntemi ile 20 dk sinterlenen SiC + Kaolen + Y_2O_3 seramiklerinin SEM görüntüleri (5000X) (a) üst (b) orta (c) alt

KY30 numunesinin SEM analizinde yaklaşık 100X büyütmede görülen sinterleme sonrası homojen olmayan bölgeler ve mikroyapılar, 5000X büyütmede Üst-Orta-Alt olmak üzere incelenmiştir. Şekil 3.38’de yer alan SEM görüntülerinde, oluşan sıvı fazın alt bölgede toplanması ve üst bölgede sıvı fazın taşınımı ve sonrasında gerçekleşen buharlaşma ile oluşan büyük poroziteler görülmektedir. Sıvı fazın taşınımı sonrasında alt bölgedeki sıvı faz miktarı diğer bölgelere göre oldukça fazladır. Tüm bölgelerde sinterleme esnasında oluşan sıvı fazlar beyaz taneler şeklinde görülmektedir. Orta bölgede tanelerin daha homojen dağıldığı, tanelerin de şekil ve boyut açısından alt ve üst bölgeye göre daha homojen olduğu görülmektedir. Alt bölgede homojen olmayan tane şekil ve boyut dağılımı mevcuttur. Orta ve üst bölgede taneler şekil ve boyut açısından benzer özelliktedirler. KY30 numunesinde sürenin uzaması ile KY20 numunesine göre tane büyük tanelerin oluşmasına ve porozitelerin meydana gelmesine sebep olmuştur.



Şekil 3.38. 1950°C’de SPS yöntemi ile 30 dk sinterlenen SiC + Kaolen + Y_2O_3 seramiklerinin SEM görüntüleri (5000X) (a) üst (b) orta (c) alt

Gaz basınçlı sinterleme metodu ile 1950°C’de, 10 bar basınç altında 2 saat boyunca vakum altında gerçekleşen KY-G numunesine ait mikroyapılar incelendiğinde bölgesel sinterleme farklılıkları görülmemiştir. Şekil 3.39’daki SEM görüntülerinde, KY-G numunesinde siyah taneler sinterleme esnasında oluşan poroziteleri, beyaz büyük taneler sinterleme esnasında oluşan sıvı fazları göstermektedir. SiC taneleri, homojen olmayan taneler şeklinde yapı içerisinde bulunmaktadır. Sıvı fazları içeren büyük taneler, poroziteler ve anormal tane büyüklüğe erişen SiC taneleri ile KY-G numunesi SPS ile sinterlenen numunelere göre iyi bir sinterleme ve yoğunlaşma davranışı göstermemektedir.

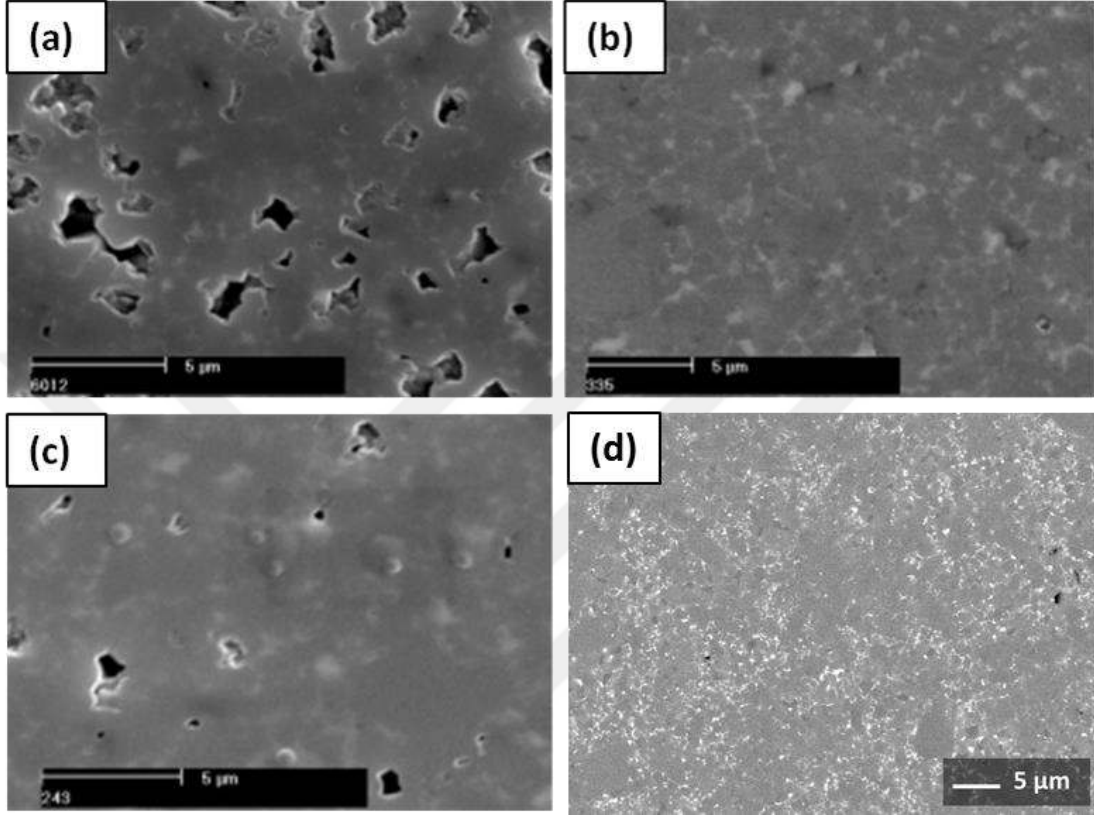


Şekil 3.39. 1950°C’de GPS yöntemi ile 120 dk sinterlenen SiC + Kaolen + Y₂O₃ seramiklerinin SEM görüntüleri (a) 1000X (b) 5000X

KY10, KY20, KY30 ve KY-G numunelerinin SEM analizleri sonucu elde edilen görüntülerine göre mikroyapıları incelendiğinde, sinterleme denemeleri sonucunda görülen homojen olmayan sinterleme bölgeleri görülmüştür. Tüm sinterleme denemelerinde sıvı fazın alt bölgeye doğru nüfuz ettiği anlaşılmıştır. KY10 numunesinde tüm bölgelerde sıvı fazın geniş kılcallar olarak tanelerin etrafında yer alması sinterlemenin henüz tamamlanmadığını göstermektedir. KY20 ve KY30 numunelerinde sıvı fazın tane sınırlarında daha ince kılcallar olarak yer alması sinterlemenin devam ettiğini ve yoğunlaşmaya katkıda bulunduğunu göstermektedir. Sinterleme süresinin uzaması ile KY30 numunesinde tane büyümesinin görülmesi ile tane şekillerinde de değişim olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca sürenin uzaması KY30 numunesinde üst bölgede kalan sıvı fazın buharlaşmasına ve bundan kaynaklı porozitelerin oluşmasına sebep olduğu ortaya çıkmıştır. KY20 numunesinde KY10 numunesine göre daha başarılı bir sinterleme olduğu ve KY30 numunesine göre de daha homojen tane boyutu ve dağılımı olduğu görülmüştür. KY-G numunesine ait mikroyapı, SPS ile sinterlenen numunelerin mikroyapıları ile karşılaştırıldığında, genel yapı içerisinde bulunan fazla porozite, homojen dağılım göstermeyen sıvı faz ve oluşan son tanelerin boyut ve şekilsel dağılımının homojen olmaması ile iyileştirilmesi gereken zayıf bir sinterleme ve yoğunlaşma davranışı sergilediğini göstermektedir.

“Sintering of Silicon Carbide Ceramics with Additives Based on the ($Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$) System” adlı çalışmada ağırlıkça %10 oranında $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ katkılarıyla $1950^{\circ}C$ 'de, 1 saat sinterleme süresi ile basınçsız sinterleme yöntemi argon ortamında ile sinterlenmiştir. Y_2O_3/Al_2O_3 mol oranı sabit tutularak SiO_2 mol oranı % 60, 33 ve 20 mol SiO_2 olacak şekilde değiştirilerek aynı parametreler ile sinterlenmiştir. Bu sinterleme sonuçlarına göre oluşan sıvı fazın taneler etrafında kesintisiz ve geniş bir şekilde devam ettiği ifade edilmektedir. SiO_2 mol oranının azalması ile sıvı faz miktarının arttığı görülmektedir. Üç farklı kompozisyon ile yapılan sinterleme sonucunda aynı ikincil kristal fazların oluştuğu belirtilmiştir. Elde edilen mikroyapılarda anormal tane büyümesi görülmediği ifade edilmiştir. Şekil 3.40'ta yer alan mikroyapıların, basınçsız sinterleme yöntemi ile üretilen $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ kompozisyonlarının değişen SiO_2 miktarına göre daha homojen ve porozitesiz hale geldiği görülmektedir. Bu tez kapsamında Kaolen- Y_2O_3 kompozisyonu ile üretilen numunenin mikroyapısı literatürdeki $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ numuneleri ile karşılaştırıldığında, daha homojen dağılmış sıvı faz ile homojen tane boyutuna sahip olduğu görülmektedir. Bunun sebebi benzer kompozisyonlar olmasına

rağmen üretim yönteminden kaynaklandığı düşünülmektedir. SPS üretim metodunda elektrik akımı ve basıncın sinterlemedeki olumlu katkılarının mikroyapı üzerindeki etkileri görülmektedir [64].



Şekil 3.40. (a, b, c) $\text{SiC} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ seramiklerinin SEM görüntüleri (SPS-1950°C-60 dk, %60, 33, 20 mol SiO_2) [64] (d) $\text{SiC} + \text{Kaolen} + \text{Y}_2\text{O}_3$ seramiklerinin SEM görüntüleri (SPS-1950°C-20 dk-üst -5000X)

3.5.3 EDX analizleri ve değerlendirilmesi

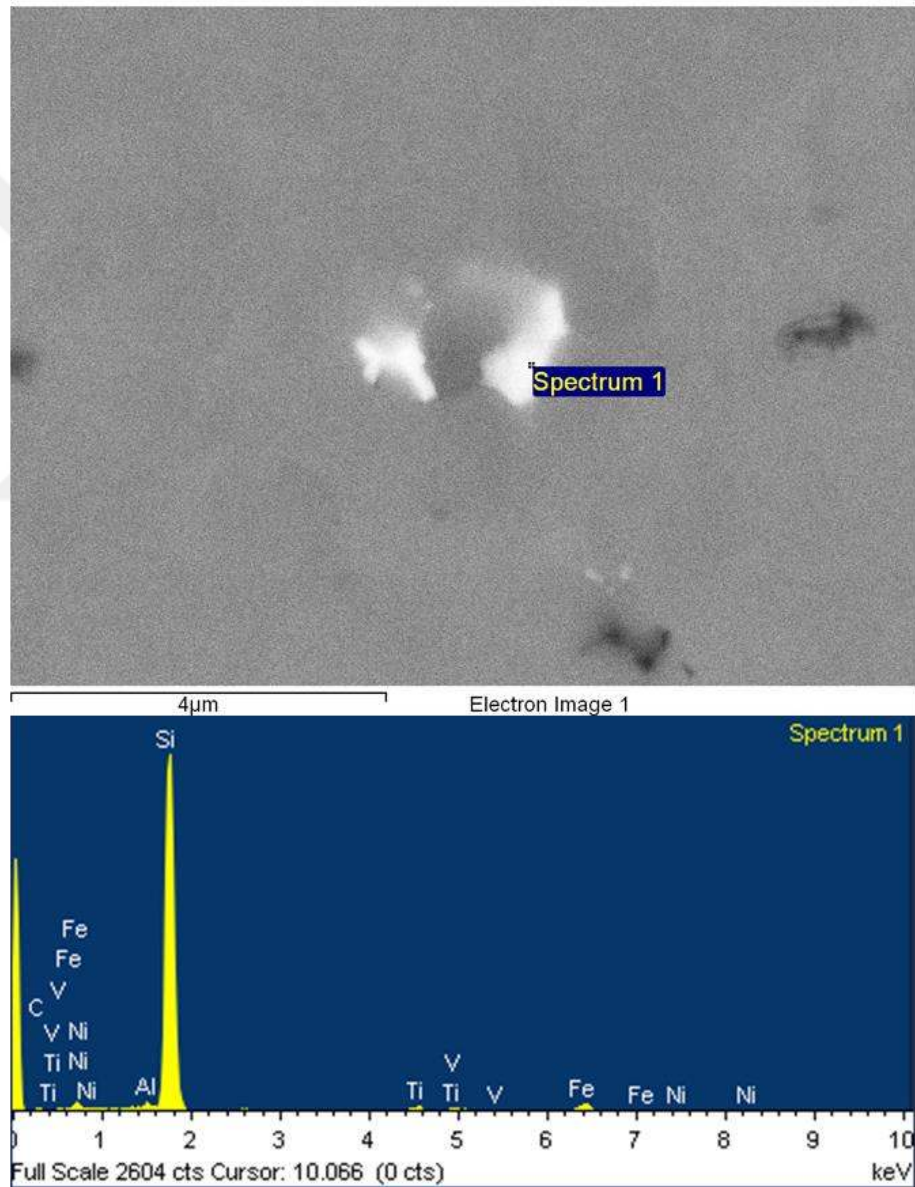
SiC tozlarının sinterleme çalışmaları kapsamında sıvı faz oluşturarak sinterleme yardımcı katkı olarak Kaolen ve Y_2O_3 kullanılmıştır. Kullanılan Kaolen, Seramik Araştırma Merkezi A.Ş. bünyesinde bulunan CC31 kodlu kaolendir. Kaolen, granit kayalardan elde edilen bir kil türüdür. Doğadan direkt olarak çıkarılan bir malzeme olmasından kaynaklı Şekil 3.41’de yer alan XRF analizinde içerisindeki bulunan oksitlerin varlığı saptanmıştır. Bu oksitlerin son üründe etkileri olup olmadığı ise EDX analizleri ile araştırılmıştır.

SQX Calculation Result							
Sample : CC-31				Date analyzed : 2019- 8- 6 07:00			
Application : GENEL PROGRAM Model : Bulk				Balance :			
Flux: Li2B4O7 Ratio: 10.0000				Matching library: CC-31			
File :							
No.	Component	Result	Unit	Det limit	El line	Intensity	w/o normal
1	MgO	0.3190	mass%	0.07990	Mg-KA	0.1744	0.3392
2	Al2O3	36.5318	mass%	0.21215	Al-KA	65.1284	38.8513
3	SiO2	47.8876	mass%	0.08244	Si-KA	79.8855	50.9281
4	P2O5	0.0906	mass%	0.01106	P -KA	0.4225	0.0963
5	SO3	0.0261	mass%	0.01665	S -KA	0.0859	0.0277
6	K2O	2.2957	mass%	0.01406	K -KA	24.5402	2.4415
7	CaO	0.0388	mass%	0.01538	Ca-KA	0.3408	0.0413
8	TiO2	0.0932	mass%	0.03322	Ti-KA	0.3498	0.0991
9	Fe2O3	0.8923	mass%	0.01149	Fe-KA	23.9103	0.9489
10	A.Z	11.8250	mass%				11.8250

Şekil 3.41. Kaolen XRF analiz sonuçları

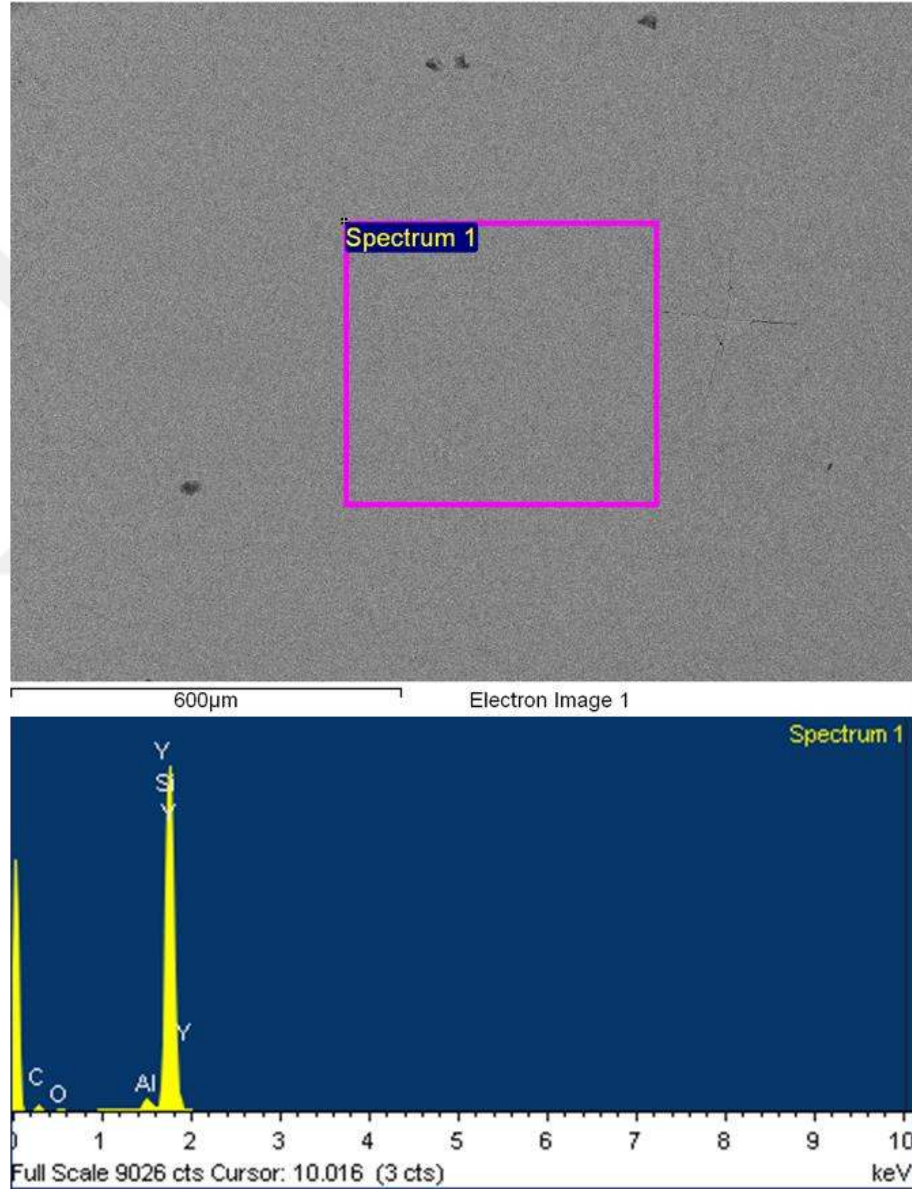
KY10 numunesinin SEM görüntülerinde dağınık bir şekilde küçük tane boyutuna sahip beyaz tanelerin ve KY20, KY30 ve KY-G numunelerinin alansal kimyasal kompozisyonlarının tespiti için yapılan EDX analiz sonuçları Şekil 3.42, 3.43, 3.44 ve 3.45’te yer almaktadır.

Şekil 3.42’de yer alan KY10 numunesine ait EDX analiz sonuçlarına göre yapı içerisinde bulunan küçük beyaz tanelerin kimyasal kompozisyonunda yüksek miktarda Si elementi yer aldığı görülmektedir. Bunun yanı sıra EDX analizi sonucunda görülen Fe, Ti ve P elementlerinin, Şekil 3.41’de yer alan XRF analizi sonucunda da görüldüğü üzere, kaolen içerisinde yer alan Fe_2O_3 , TiO_2 ve P_2O_5 oksitlerin varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca EDX analizinde yer alan eser miktardaki Ni ve V elementlerinin üretim süreçlerinden gelen kirlilik olarak yapı içerisinde kaldığı düşünülmektedir.



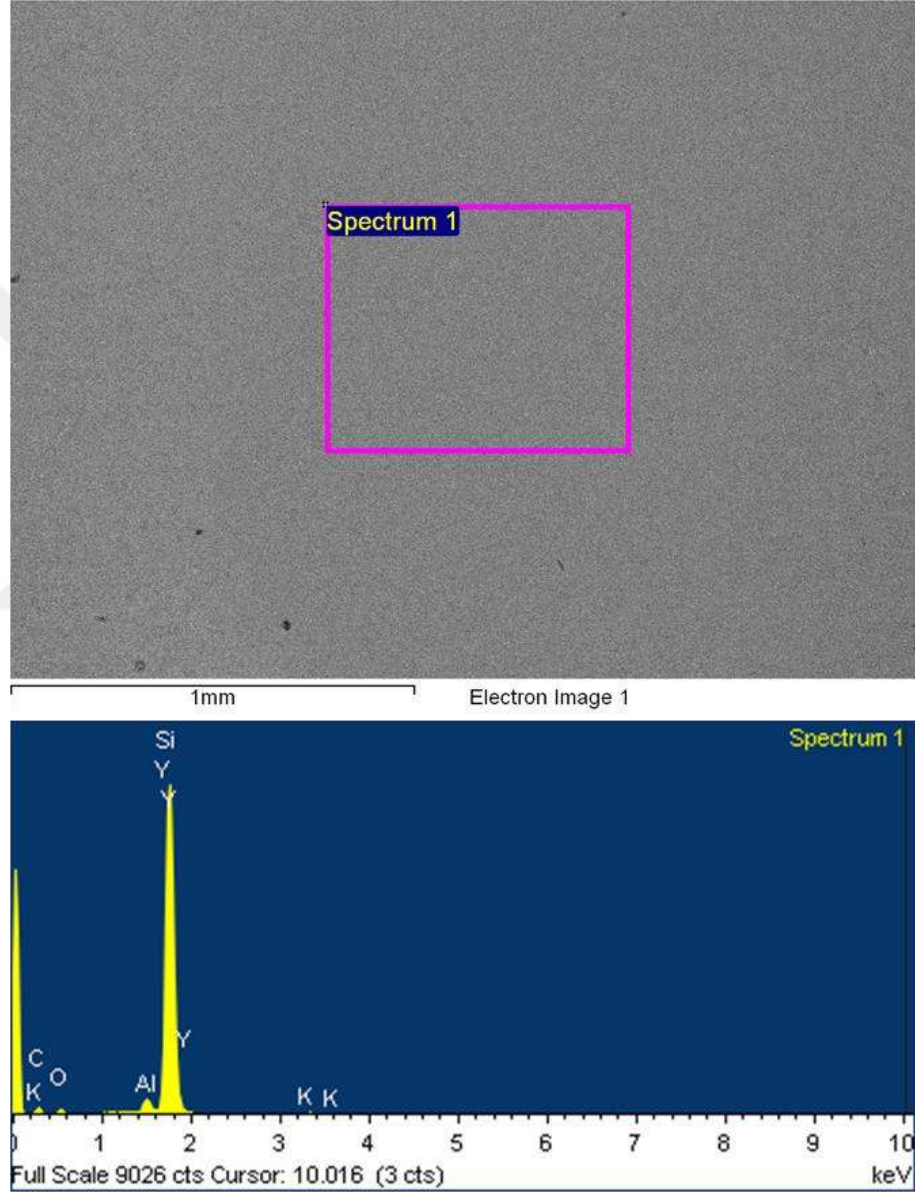
Şekil 3.42. 1950°C’de SPS yöntemi ile 10 dk sinterlenen SiC + Kaolen + Y_2O_3 seramiklerinin EDX analizi

Şekil 3.43'te, KY20 numunesine ait alansal EDX analiz sonuçlarına göre yapı içerisindeki herhangi bir bölgenin kimyasal kompozisyonunda SiC + Kaolen + Y_2O_3 içeriğinden gelen Si, Y ve Al elementlerinin yer aldığı anlaşılmaktadır. Bunun yanı sıra, Kaolenin kimyasal kompozisyonunda yer alan ve KY10 numunesindeki beyaz tanelerin içeriğinde bulunan eser miktardaki Fe_2O_3 , TiO_2 ve P_2O_5 oksitlerinin KY20 numunesindeki alansal EDX analizinde görülmediği anlaşılmıştır.



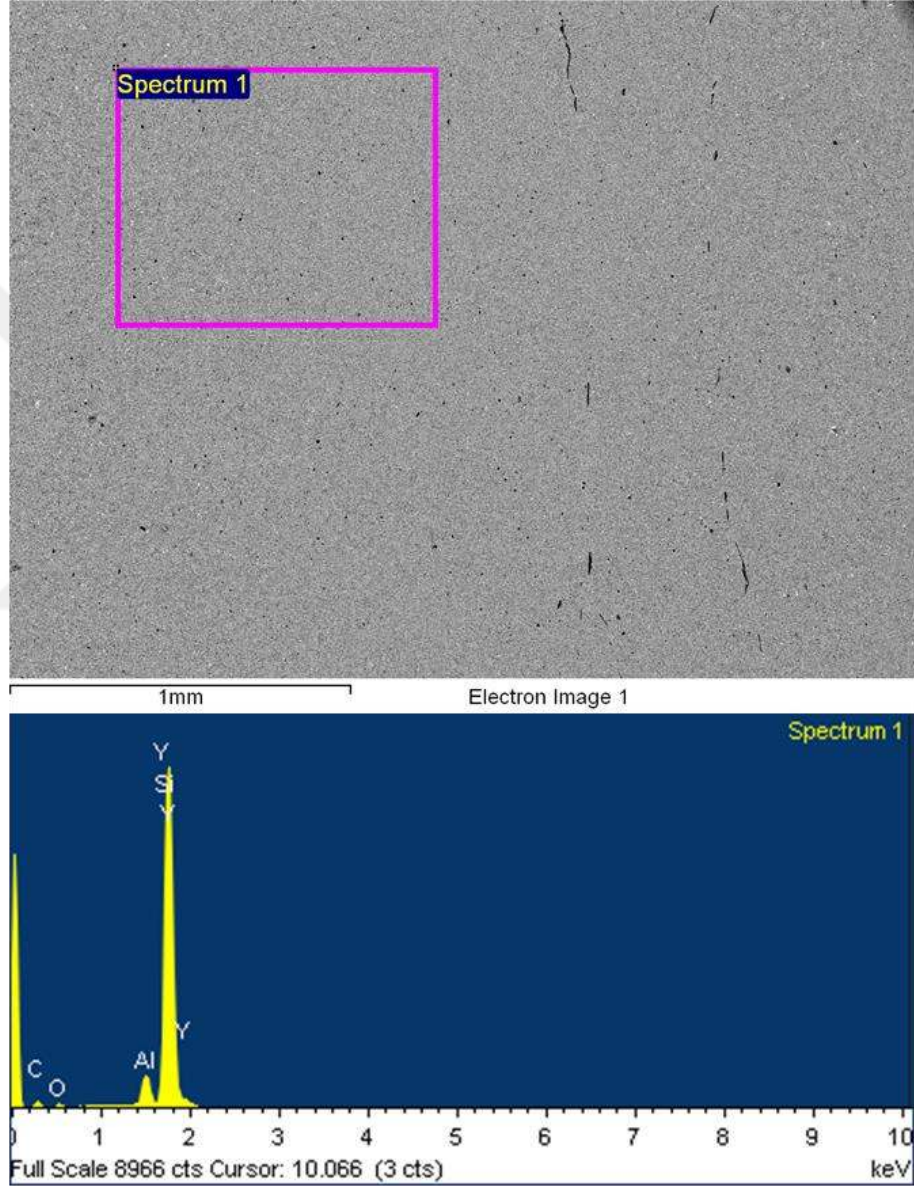
Şekil 3.43. 1950°C'de SPS yöntemi ile 20 dk sinterlenen SiC + Kaolen + Y_2O_3 seramiklerinin EDX analizi

Şekil 3.44'te yer alan KY30 numunesinde belirlenen bir alandan yapılan EDX analiz sonuçlarına göre yapı içerisinde bulunan beyaz tanelerin kimyasal kompozisyonunda SiC + Kaolen + Y_2O_3 içeriğinden gelen Si, Y ve Al elementlerinin yer aldığı anlaşılmaktadır. KY30 numunesine ait alansal EDX analizinde Kaolenin içeriğinde bulunan K_2O oksitinden gelen K elementine rastlanmıştır.



Şekil 3.44. 1950°C'de SPS yöntemi ile 30 dk sinterlenen SiC + Kaolen + Y_2O_3 seramiklerinin EDX analizi

Şekil 3.45'te yer alan KY-G numunesinde belirlenen bir alandan yapılan EDX analiz sonuçlarına göre yapı içerisinde bulunan beyaz tanelerin kimyasal kompozisyonunda SiC + Kaolen + Y_2O_3 içeriğinden gelen Si, Y ve Al elementlerinin yer aldığı anlaşılmaktadır. KY-G numunesine ait alansal EDX analizinde Kaolenin içeriğinde bulunan oksitlerden veya kirlilikten kaynaklanan elementlere rastlanmamıştır.



Şekil 3.45. 1950°C'de GPS yöntemi ile 120 dk sinterlenen SiC + Kaolen + Y_2O_3 seramiklerinin EDX analizi

KY20, KY30 ve KY-G numunelerine ait alansal EDX analizleri sonusunda görülen elementlerin ağırlıkça yüzdeleri Tablo 3.13'te verilmiştir. Buna göre sinterleme esnasında sıvı faz oluşturmak amacı ile aynı miktarda kullanılan Kaolen + Y_2O_3 oksitlerinin sinterleme sonrası yapı içerisinde bulunan sıvı faz içeriği hakkında bilgi vermektedir. Buna göre sinterleme süresinin uzaması ile sıvı faz içeriğindeki oksitlerin miktarları arasında fazla farklı bir durum ile karşılaşılmaz iken KY-G numunesinde bu değerlerin oldukça farklı olduğu görülmüştür. Sinterleme sonrası numunelerin içeriğindeki kimyasal kompozisyon içeriğindeki miktarsal farklılıkların yoğunlaşmaya etki ettiği düşünülebilir.

Tablo 3.13. KY20, KY30 ve KY-G numunelerinin sinterleme sonrası elementel karşılaştırması

Ağırlıkça (%)	KY20	KY30	KY-G
Al	2,15	2,60	5,66
Si	93,49	92,58	82,32
Y	4,36	4,08	12,02

3.5.4 Vickers sertlik değerlerinin belirlenmesi ve değerlendirilmesi

Numunelerin plastik deformasyona karşı gösterdikleri direncin tayini için EMCOTEST markasının M1C 010 modelli cihazı ile 1 kg (HV1) yük altında 3 saniye boyunca yük uygulanarak Üst-Orta-Alt şeklinde belirlenen bölgelerin 3 farklı yerinden Vickers sertlik ölçümleri yapılmıştır.

Spark plazma sinterleme metodu ile sinterlenen bu numunelerin düşük büyütmede parlak yüzey SEM görüntüleri incelendiğinde, $SiC + Y_2O_3 + MgAl_2O_4 + HfO_2$ ve $SiC + Al_2O_3 + Sc_2O_3$ kompozisyonlarında görülen bölgesel farklılıkların bu kompozisyonda da yer aldığı görülmüştür. Bölgesel mikroyapı farklılıklarından dolayı Vickers sertlik ölçümleri Üst-Orta-Alt olmak üzere 3 farklı bölgeden yapılmıştır.

SPS ile 1950°C sıcaklıkta, 10 kN basınç altında 10, 20 ve 30 dakika sinterleme süresi ve gaz basınçlı sinterleme metodu ile 1950°C’de, 10 bar basınç altında 2 saat boyunca vakum ortamında sinterleme çalışmaları yapılan ağırlıkça %8 Kaolen, %7 Y₂O içeren kompozisyonların üretim çalışmaları sonucu elde edilen Vickers sertlik değerleri Tablo 3.14’te yer almaktadır.

Tablo 3.14. SiC –Kaolen - Y₂O₃ seramiklerinin vickers sertlik değerleri

Numune Tanımı	Vickers Sertlik Alt Bölge (GPa)	Vickers Sertlik Orta Bölge (GPa)	Vickers Sertlik Üst Bölge (GPa)
KY-G	15,05±0,61	15,29±0,55	15,27±0,48
KY10	16,24±0,20	16,39±0,14	16,78±0,10
KY20	18,15±0,09	18,89±0,12	19,25±0,15
KY30	18,01±0,12	18,24±0,23	18,75±0,18

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde SPS metodu ile yapılan denemelerde bağıl yoğunluk değerleri ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. SPS ile 1950°C’de, 10 kN basınç altında 10 dakika bekleme süresi ile yapılan deneme sonucunda üretilen numuneye ait Vickers sertlik değeri 16,78±0,10 GPa olarak bulunurken, aynı sıcaklık ve basınç değerleri ile bekleme süresinin 20 dakikaya çıkarılması sonucunda hesaplanan Vickers sertlik değeri 19,25±0,15 GPa’dır. Aynı sıcaklık ve basınç değerleri ile sinterleme süresinin 30 dakikaya çıkarılması ile elde edilen sertlik değeri KY20 numunesinin sertlik değerine göre daha düşüktür. SPS ile aynı sıcaklık, basınç değerleri ile yapılan sinterleme denemelerinde en yüksek Vickers sertlik değerine 20 dakika sinterleme süresi ile erişilmiştir. GPS ile yapılan sinterleme denemesinde ise mikroyapılar arası bölgesel farklılıklar olmadığı gibi bu bölgelere ait sertlik sonuçlarını birbirine oldukça yakın değerler olup en yüksek 15,29±0,55 GPa elde edilmiştir.

“Effects of passing a direct current on densification of SiC ceramics with 10 wt.% Al₂O₃ - Y₂O₃ as an additive” adlı çalışmada β-SiC tozlarının ağırlıkça %10 oranında Al₂O₃ ve Y₂O₃ oksit katkıları ile SPS metodu ile 1700-1900°C sıcaklıkta sinterleme denemeleri gerçekleştirilmiştir. Sinterleme esnasında oluşan Y-Al-Si-O içeren sıvı fazın SiC’in yoğunlaşma davranışına olumlu yönde katkı sağladığı belirtilmiştir. Sinterleme sonucunda homojen ve küçük tane boyutuna sahip bir mikroyapı elde edilmiştir. Al₂O₃ ve Y₂O₃ oksitlerinin SiC tane yüzünde bulunan SiO₂ oksidi ile tepkimeye girerek Al₂O₃-Y₂O₃-SiO₂ üçlü faz diyagramında yer alan 1400°C’deki ötektik noktasında sıvı faz

oluşması daha düşük sıcaklıkta sinterlemenin gerçekleşmesini sağlamıştır. Bu durum sayesinde 1700°C’de en yüksek yoğunluk değerlerine ulaşılmıştır. Sinterlenmiş numuneye ait Vickers sertlik değeri ise $23,8 \pm 1,5$ GPa olarak bulunmuştur. 1700°C’de gerçekleştirilen sinterlemeye ait mikroyapıda yer alan homojen ikincil faz dağılımı ve porozitelerin olmaması bu sertlik değerini de doğrulamaktadır [65]. Bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmada sinterleme sıcaklığının daha yüksek olması sıvı fazın sistemden uzaklaşmasına sebep olabileceği bu yüzden de daha düşük sertlik değerlerine sahip olduğu düşünülmektedir.

3.5.5 Kırılma tokluğu değerlerinin belirlenmesi ve değerlendirilmesi

SPS ile 1950°C sıcaklıkta, 10 kN basınç altında 10, 20 ve 30 dakika sinterleme süresi ve gaz basınçlı sinterleme metodu ile 1950°C’de, 10 bar basınç altında 2 saat boyunca vakum ortamında sinterleme çalışmaları yapılan ağırlıkça %8 Kaolen, %7 Y₂O içeren kompozisyonların üretim çalışmaları sonucu elde edilen kırılma tokluğu değerleri Tablo 3.15’te yer almaktadır.

Kırılma tokluğu değerleri (K1C) indentasyon yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Her numuneye 1 kg (HV1) yük altında 3 saniye boyunca yük uygulanarak Üst-Orta-Alt şeklinde belirlenen bölgelerin 3 farklı yerinden indentasyon ölçümleri yapıp ortalamaları alınarak ve Eşitlik 2.3 ile verilen formül ile hesaplanarak bulunmuştur.

Tablo 3.15. SiC + Kaolen + Y₂O₃ seramiklerinin kırılma tokluğu değerleri

Numune Tanımı	Kırılma Tokluğu Alt Bölge (MPa.m ^{1/2})	Kırılma Tokluğu Orta Bölge (MPa.m ^{1/2})	Kırılma Tokluğu Üst Bölge (MPa.m ^{1/2})
KY-G	5,02±1,06	4,98±0,95	5,10±0,80
KY10	4,68±0,25	4,75±0,30	4,35±0,24
KY20	4,32±0,15	4,29±0,20	4,04±0,35
KY30	4,62±0,22	4,24±0,30	4,20±0,33

SPS metodu ile yapılan sinterlemelerde ise en düşük kırılma tokluğu değerine 1950°C’de, 10kN basınç altında, 20 dakika sinterleme süresi ile yapılan deneme de 4,04±0,35 MPa.m^{1/2} değeri ile ulaşılmıştır. SPS ile yapılan sinterlemelerde ise en yüksek kırılma tokluğu değerine 1950°C’de, 10 kN basınç altında, 10 dakika sinterleme süresi ile yapılan deneme de 4,75±0,30 MPa.m^{1/2} değeri ile ulaşılmıştır. SPS ile aynı sıcaklık, basınç değerleri ve farklı sinterleme süreleri ile yapılan sinterleme denemelerinde, sinterleme süresinin artması ile kırılma tokluğu değerlerinin 4-5 MPa.m^{1/2} aralığında

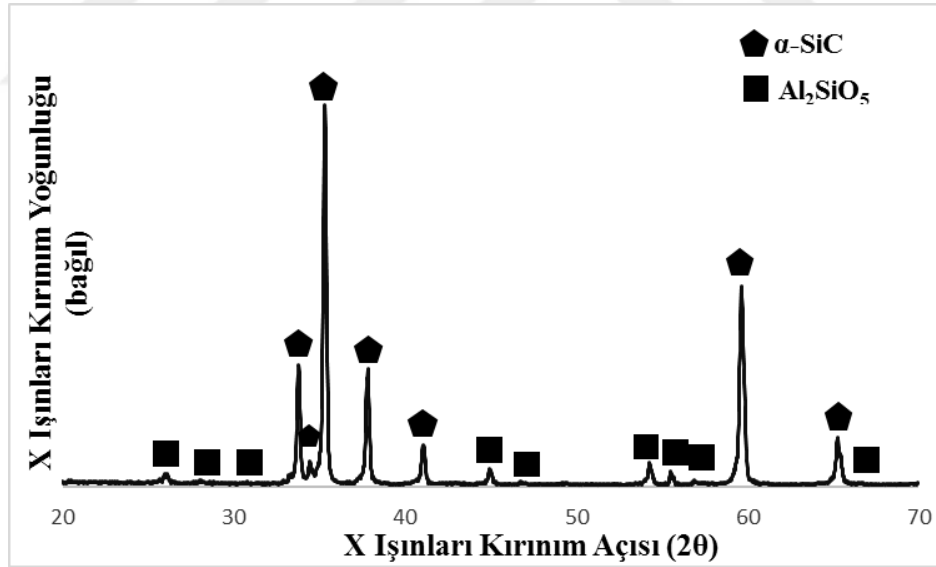
değiştii gör÷lmektedir. GPS ile yapılan sinterleme denesinde ise en yüksek kırılma tokluğu değeri ulaşıldığı gör÷lmektedir. GPS numunesi, bu kompozisyon ile yapılan sinterleme denemelerinden en düşük sertlik değeri sahiptir. Bu durum yüksek kırılma tokluğunu da beraberinde getirmiştir.

Effects of passing a direct current on densification of SiC ceramics with 10 wt.% Al_2O_3 - Y_2O_3 as an additive” adlı çalışmada β -SiC tozlarının ağırlıkça %10 oranında Al_2O_3 ve Y_2O_3 oksit katkıları ile SPS metodu ile 1700-1900°C sıcaklıkta sinterleme denemeleri gerçekleştirilmiştir. Sinterleme sonrası 1700°C’de en yüksek yoğunluk ve sertlik değeri ulaşılmıştır. Sinterlenmiş numuneye ait kırılma tokluğu değeri ise $3,88 \pm 0,51 \text{ MPa.m}^{1/2}$ olarak bulunmuştur. 1700°C’de gerçekleştirilen sinterlemeye ait mikroyapıda yer alan homojen ikincil faz dağılımı ve porozitelerin olmaması bu sertlik değeri artırırken kırılma tokluğu değeri de düşürmüştür. Bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmada elde edilen en yüksek kırılma tokluğu değeri ise $4,75 \pm 0,30 \text{ MPa.m}^{1/2}$ olarak elde edilmiştir. Daha yüksek kırılma tokluğu değeri, mikroyapıda tanelerin boyutlarının ve dağılımının literatürde yer alan bu çalışmaya göre daha büyük olması ve sertlik değerinin daha düşük olması ile açıklanabilir [65].

3.5.6 X-Işınları difraksiyonu (XRD) analizi

Ağırlıkça %8 Kaolen + %7 Y_2O_3 içeren kompozisyonların spark plazma sinterleme metodu ile $1950^\circ C$ sıcaklıkta, 10 kN basınç altında 30 dakika sinterleme süresi ile vakum altında üretim çalışmaları sonucu elde edilen numunelerin sinterleme esnasında oluşan fazların tayini için gerçekleştirilen XRD analiz patterni Şekil 3.46'da yer almaktadır.

Şekil 3.46'da yer alan X-ışını difraksiyon (XRD) analizleri sonucunda, SPS ile $1950^\circ C$ sıcaklıkta, 30 dakika sinterleme süresi ile sinterlenen numunenin yapısında büyük oranda başlangıç tozunun α -SiC olması nedeniyle hekzagonal kristal yapıya rastlanmıştır. Sinterlemeye yardımcı katkı olarak kullanılan Kaolen içerisinde yer alan Al_2O_3 ve SiC arasında herhangi bir tepkime meydana gelmediği ve ara fazların oluşmadığı görülmektedir. Kaolen içerisinde yer alan Al_2O_3 ve SiO_2 oksitlerinin sinterleme esnasında tepkimesi sonucu alüminyum silikat Al_2SiO_5 bileşiğinin oluştuğu görülmektedir. Kompozisyon içerisinde yer alan Y_2O_3 katkısının ara bileşiklerde yer almadığı görülmüştür.



Şekil 3.46. $1950^\circ C$ 'de SPS yöntemi ile 30 dk sinterlenen SiC + Kaolen + Y_2O_3 seramiklerinin XRD analizi

4. GENEL SONUÇLAR

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda amaç, silisyum karbür seramiklerinin ağırlıkça %15 oranında çeşitli oksit bileşiklerle katkılanarak gaz basınçlı sinterleme ve spark plazma sinterleme yöntemleri ile üretilerek fiziksel ve mekanik özelliklerinin araştırılmasıdır.

Silisyum karbür, kovalent bağ yapısına sahip olmasından kaynaklı olarak düşük sıcaklıklarda yüksek yoğunluklarda sinterlenmesi oldukça zor olan bir seramiktir. Silisyum karbür seramiklerini daha düşük sıcaklıklarda sinterlemek için sıvı faz sinterleme mekanizmasından faydalanılmıştır. Sinterleme çalışmalarında, gaz basınçlı sinterleme ve spark plazma sinterleme metotları ile farklı oksit katkılarının, sinterleme süresinin ve basıncın son ürüne etkileri incelenmiştir. Sinterleme sonrası kompozit silisyum karbür seramiklerinin yoğunlaşma davranışları irdelenmiştir. Analiz çalışmaları kapsamında, üretilen numunelerin bağıl yoğunluk değerleri ölçülmüş, sinterleme sonrası meydana gelen mikroyapı ve fazlar incelenmiştir. Ayrıca bu numunelere ait Vickers sertlik ve kırılma tokluğu değerleri elde edilmiştir.

Yapılan sinterleme çalışmaları sonrasinde elde edilen sonuçlar aşağıda yer almaktadır.

1. SPS ile gerçekleştirilen sinterleme denemelerinde, sinterlenen numunelerin düşük büyütme ölçeklerinde parlak yüzey SEM görüntüleri incelendiğinde Üst-Orta-Alt olmak üzere farklı bölgelerin varlığı görülmüştür. Sinterlenmiş numunelerde oluşan bölgesel mikroyapı farklılıklarının sebebi, sinterlemeye yardımcı olarak kullanılan oksitlerin sinterleme esnasında sıvı faza geçmesi ve yer çekiminin etkisi ile sıvı fazın numunelerin alt yüzeyinde numunelerin üst yüzeyine göre daha fazla olması düşünülmektedir.
2. SPS ile gerçekleştirilen sinterleme denemelerinde, sıvı fazın sinterleme esnasında numune içerisindeki homojen olmayan dağılımı mikroyapıda tespit edilen bölgesel sıvı fazca zengin ve porozite yönünden zengin olan bölgelerin oluşmasına sebep olmuştur.
3. SPS ile gerçekleştirilen sinterleme denemeleri sonucunda mikroyapıda tespit edilen bölgesel farklılıkların Vickers sertlik ve kırılma tokluğu değerlerinde de farklılıklara sebep olduğu anlaşılmıştır.
4. Aynı sıcaklık ve basınç altında farklı sinterleme süreleri ile gaz basınçlı sinterleme ve spark plazma sinterleme metodu ile üretilen oksit katkılı SiC seramiklerinin mikroyapı ve mekanik özelliklerinin incelemeleri yapılmıştır. SPS ile üretilen seramiklerin bağıl

yoğunluk, Vickers sertliği değerlerinin GPS ile üretilen seramiklere göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

5. SPS metodu ile üretilen SiC - Al₂O₃ - Sc₂O₃ ve SiC - Y₂O₃ - MgAl₂O₄ - HfO₂ seramiklerinin aynı sıcaklık ve basınç altında artan sinterleme süresi ile yapılan denemelerinde, sinterleme süresi artışının difüzyon hızını arttırdığı için SiC seramiklerinin sinterleme davranışlarının iyileştiği görülmüştür.

6. Ağırlıkça %8 Al₂O₃ ve %7 Sc₂O₃ katkı malzemeleri içeren silisyum karbür seramiklerinin GPS ve SPS yöntemleri ile gerçekleştirilen sinterleme çalışmaları sonucunda en yüksek %99,1 bağıl yoğunluk değerine SPS ile gerçekleştirilen 1950°C’de, 10 kN basınç altında 30 dakika sinterleme süresi ile ulaşılmıştır. Yüksek bağıl yoğunluk değeri beraberinde 20,15±0,26 GPa gibi yüksek Vickers sertlik değerini, homojen tane boyut ve şekil dağılımını ve düşük porozite miktarını da getirmektedir. En yüksek kırılma tokluğu değerine GPS ile 1950°C’de, 10 bar basınç altında, 120 dakika sinterleme süresi ile üretim denemesi gerçekleştirilen numuneye ait 5,16±0,68 MPa.m^{1/2} değeridir.

7. Ağırlıkça %85 SiC + %3,6 Y₂O₃ + %6,6 MgAl₂O₄ + %4,8 HfO₂ içeren seramiklerin SPS metodu ile yapılan sinterleme çalışmaları neticesinde en yüksek bağıl yoğunluk ve Vickers sertlik değerlerine 1950°C sıcaklıkta, 10 kN basınç altında 30 dakika sinterleme süresi ile yapılan çalışmada %98,9 bağıl yoğunluk ve 20,80±0,40 GPa Vickers sertlik değerleri ile ulaşılmıştır. Aynı sıcaklık ve basınç değerleri ve artan sinterleme süresi ile yapılan denemeler sonucunda, sinterleme süresinin artması ile bağıl yoğunluk ve Vickers sertlik değerlerinin arttığı görülmüştür.

8. Ağırlıkça %85 SiC + %15 Kaolen şeklinde hazırlanan kompozisyonların SPS yöntemi ile yapılan yoğunlaştırma işlemleri sonucunda en yüksek bağıl yoğunluk değerine 1950°C’de, 10 kN basınç altında, 20 dakika sinterleme süresi ile üretilen numunede %98,11 ile ulaşılmıştır. En yüksek Vickers sertlik değeri ise 30 dakika sinterleme süresi ile yapılan deneme sonucunda 17,10±0,22 GPa ile elde edilmiştir.

9. Ağırlıkça %85 SiC + %8 Kaolen + %7 Y₂O₃ içeren kompozisyonların sinterleme çalışmaları GPS ve SPS yöntemleri ile yapılmıştır. Denemeler sonucunda en yüksek %98,9 bağıl yoğunluk değerine ve 19,25±0,15 GPa Vickers sertlik değerine 1950°C’de, 10 kN basınç altında 20 dakika sinterleme süresi ile yapılan çalışma sonucunda ulaşılmıştır. Sinterleme süresinin artması ile bağıl yoğunluk ve sertlik değerlerinde düşüş görülmüştür.

10. Farklı sinterlemeye yardımcı oksit katkıları ile yapılan denemeler sonucunda en yüksek yoğunluk ve mekanik özelliklere; ağırlıkça %8 Al_2O_3 ve %7 Sc_2O_3 içeren kompozisyonun SPS ile 1950°C 'de, 10 kN basınç altında 30 dakika sinterleme süresi ile üretimi sonucunda ulaşılmıştır. Yapılan analizler sonucunda %99,1 bağıl yoğunluğa, $20,15 \pm 0,26$ GPa Vickers sertliğine erişilmiştir.

11. Spark plazma sinterleme metodu ile 1950°C sıcaklıkta, 10kN basınç altında, 30 dakika sinterleme süresi ile yapılan numune üretimlerine XRD analizi yapılmıştır. %85 SiC + %3,6 Y_2O_3 + %6,6 MgAl_2O_4 + %4,8 HfO_2 içeren kompozisyona ait numunenin XRD analizinde majör faz olan α -SiC fazına ek olarak, yüksek sıcaklıkta grafit kalıptan karbon difüzyonun hızlanması ve/veya SiC partikülleri içerisinde yer alan serbest halde karbon yapısı ile HfO_2 arasında meydana gelen minör HfC fazına rastlanmıştır. XRD patterninde yer alan fazlar değerlendirildiğinde major faz olan α -SiC yanısıra sinterlemeye yardımcı katkıların oluşturduğu yitrium disilikat ($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) ve alüminyum silikat (Al_2SiO_5) ara fazlarının oluştuğu görülmüştür. %85 SiC + %8 Al_2O_3 + %7 Sc_2O_3 içeren kompozisyona ait numunenin XRD patterninde yer alan fazlar değerlendirildiğinde major faz olan α -SiC yanı sıra sinterlemeye yardımcı katkıların oluşturduğu $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ve ScAlO_3 ara fazlarının oluştuğu görülmüştür. %85 SiC + %15 Kaolen ve %85 SiC + %8 Kaolen + %7 Y_2O_3 kompozisyonlarına ait numunelerin XRD analizinde majör α -SiC fazı ve minör Al_2SiO_5 fazına rastlanmıştır. Kaolen içerisinde yer alan Al_2O_3 ve SiO_2 oksitlerinin sinterleme esnasında tepkimesi sonucu alüminyum silikat Al_2SiO_5 bileşiğinin oluştuğu düşünülmektedir. Bu tez kapsamında sinterleme denemeleri yapılan tüm numunelerin XRD analizlerinde görülen patternlerin EDX analizi sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmektedir.

KAYNAKÇA

- [1] Çakır T., Yıldırım O. ve Ögel B. (2004). Zırhlı Araçlarda 7.62 AP Mermilerine Karşı Seramik Ön Yüzlü Zırhların Kullanımı, *OTEKON'04, Otomotiv Teknolojileri Kongresi*.
- [2] Cavallaro, P.V. (2011). Soft Body Armor: An Overview of Materials, Manufacturing, Testing, and Ballistic Impact Dynamics, *Naval Undersea Warfare Center Division Newport*.
- [3] Hansen, J.G.R. and Frame, B.J. (2012). Composite treatment of ceramic tile armor, *U.S. Patent 8087340*.
- [4] Carberry, J., Norwood, J., Leighton, K.T., Hoff, K. and Cline, C. (2012). Ceramic ballistic armor product, *U.S. Patent, 8101535*.
- [5] https://www.ceramtec.com/files/et_armor_systems.pdf
- [6] <http://technical-ceramics.3mdeutschland.de/en.html>
- [7] Munro, R., G. (1997). Material Properties of sintered α -SiC, *Ceramics Divisions, National Institute of Standards and Technology*, 20899.
- [8] Elliot, R.P. (1965). Constitution of Binary Alloys, *McGraw-Hill, New York*, 227.
- [9] Tairov, Y. M, Vodakov, Y. A. (1977). Group IV materials (mainly SiC). In J. I. *Topics of applied physics, Vol. 17, Electroluminescence. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, with permission from Springer Science Business Media*, 31-61.
- [10] Ögünç, H. (2006). Sıcak Presleme Sinterlenmiş alfa SiC Matriksli B₄C Kompozitlerinin Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*.
- [11] Tanaka, H. (1991). Silicon Carbide Ceramics – 1, *Elsevier Applied Science, New York*, 231-238.
- [12] Tang W., Zheng Z., Wu Y., Xu G., Lü J., Liu J., Wang J. (2008). Structural evolution of Si-50 % C powder during mechanical alloying and heat treatment, *Trans. Nonferrous Met. Soc.*, **18**, 865-871.
- [13] Li Y., Ishigaki T. (2007). Synthesis and structural Characterization of CoreShell Si-SiC Composite Particles by Thermal Plasma In-Flight Carburization of Silicon Powder, *Journal of the Ceramic Society of Japon*, **115**, 717-723.

- [14] Weimer, A.W. (1997). Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing, Colorado, *Chapman&Hall*.
- [15] Dressler, W., Riedel, R. (1997). Progress in Silicon-Based non-oxide structural Ceramics, *Int. J. Of Refractory Materials & Hard Materials*, **15**, 13-47.
- [16] Føreland, S. (2012). Improved retrospective exposure assessment of dust and selected dust constituents in the Norwegian silicon carbide industry from 1913 to 2005, *PhD Thesis, University of Oslo, Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences*.
- [17] Özgen S. (2006). Seramik Endüstrisinde Silisyum Karbür Fırın Refrakter Malzemeleri, *Metalurji Dergisi*, **23**, 121.
- [18] Saritas, S., Turker, M., Durlu, N. (2007). Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri, Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing, German, R. M., *Türk Toz Metalurjisi Derneği*, 235-246.
- [19] Kingery, W. D., Bowen, N. K., and Uhlmann, D. R. (1976). Introduction to Ceramics, *A Willem Inter Science Publication. New York*.
- [20] Izhevskiy, V. A., Genova, L. A., Bressiani, A.H.A., Bressiani, J. C. (2001). Microstructure and properties tailoring of liquid-phase sintered SiC, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **19**, 409-417.
- [21] Rahaman, M. R. (2008). Sintering of Ceramics, *CRC Press Taylor&Francis Group, ABD*, 46.
- [22] Anstis, G.R., Chantikul, P., Lawn, B.R., Marshall D.B. (1981). A critical evaluation of indentation Techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements, *J. American Ceramic Society*, **64**, 533-538.
- [23] Chan R. W., Haasen P., Kramer E. J. (1994). Materials Science and Technology (A Comprehensive Treatment), *Structure and Properties of Ceramics*, **11**, 119-173.
- [24] Carter B. C., Norton M. G. (2007). Ceramic Materials, Springer, New York, USA.
- [25] Cura, M.E. (2002). Sıcak preslenmiş WC-Co/B₄C kompozitlerinin mekanik, manyetik ve mikroyapısal incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*.
- [26] Akın, İ. (2010). ZrB₂ Esaslı Kompozitlerin Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu, *Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*.

- [27] Upadhyaya, G. S. (1998). Cemented Tungsten Carbides: Production, Properties and Testing, *Noyes Publications*, New Jersey.
- [28] <https://www.plasticstoday.com/content/sintering-critical-step/2402302922337>
- [29] Ögünç, H. (2006). Sıcak Presleme Sinterlenmiş alfa SiC Matriksli B4C Kompozitlerinin Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- [30] German, R. M. (1996). Sintering Theory and Practice, *John Wiley and Sons, Inc.*, New York.
- [31] Çalışkan F., Demir A. (2010). Seramik Malzemeler Dersi, *Ders notları*, Sakarya Üniversitesi.
- [32] Laptev, A. V., Ponomarev, S. S. and Ochkas, L. F. (2000). Structural Features and Properties of Alloy 84% WC – 16% Co, obtained by Hot Pressing in the solid and Liquid Phases I: Effect of the Temperature at Which the Specimens are Prepared on their Density and Structure, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **39**, 11-12, 607-617.
- [33] Wen, G., Li, S. B., Zhang, B. S. and Guo, Z. X. (2000). Processing of in situ toughened B-W-C composites by reaction hot pressing of B4C and WC, *Scripta Materialia*, **43**, 853-857.
- [34] Göller G. (1992). Bor Karbür Oluşum Koşullarının Belirlenmesi ve Toz Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul.
- [35] Groza, J.R and Zavaliangos, A. (2003). Nanostructured bulk solids by field activated sintering, *Reviews on Advanced Materials Science*, **5**, 24-33.
- [36] Salamon, D., Shen, Z., Sajgalik, P. (2007). Rapid formation of α -sialon during spark plasma sintering: Its origin and implications, **27, 6**, 2541- 2547.
- [37] Orru, R., Licheri, R., Locci, A.M., Cincotti, A., Cao, G. (2009). Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering, *Materials Science and Engineering*, **63**, 127-287.
- [38] Tokita M. (1999). Trends in Advanced SPS Systems and FGM Technology, Masao Tokita, *Proceedings of NEDO International Symposium on Functionally Graded Materials*, Tokyo.
- [39] Carlson, T., A. (2013). Processing, Microstructure, and Properties of Carbon Nanotube and Silicon Carbide Composites, *Thesis of Master Degree, University of Illinois*.

- [40] Chen, I. W., and Rosenflanz A. (1997). A tough SiAlON ceramic based on α -Si₃N₄ with a whisker-like microstructure, *Nature*, 389(6652), 701-704.
- [41] Kingery, W. D. (1959). Densification during sintering in the presence of a liquid phase, *Journal of Applied Physics*, **30** (3), 301-306.
- [42] Açıkbaş, N. Ç., and Demir, O. (2013). The effect of cation type, intergranular phase amount and cation mole ratios on z value and intergranular phase crystallization of SiAlON ceramics, *Ceramics International*, **39**(3), 3249-3259.
- [43] Calis Acikbas N., Acikbas, G., Yaman B., Soylu Ş. (2017). Talaşlı imalatla kullanılan SiAlON esaslı kesici uçların mikroyapı tasarımı”, 2. *Uluslararası Mimarlık ve Tasarım Kongresi*, 350-351.
- [44] Açıkbaş, N. Ç., and Mandal H. (2016). The fluorine effect on the grain-growth of Al: Bi-SiAlON ceramics”, *Anadolu University Journal of Science and Technology A-Applied Sciences and Engineering*, **17**(5), 895-904.
- [45] Açıkbaş, N. Ç. (2009). Tribolojik Uygulamalara Yönelik SiAlON Seramiklerinin Geliştirilmesi, *Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- [46] Zhou, Y., Kiyoshi H., & Toriyama, M. (2007). Silicon carbide ceramics prepared by pulse electric current sintering of β -SiC and α -SiC powders with oxide and nonoxide additives, *Materials Science and Engineering A*, **440**, 25-32.
- [47] Noviyanto, A. & Yoon, D.H. (2012). Metal oxide additives for the sintering of silicon carbide: Reactivity and densification, *Current Applied Physics*, 5, 1-6.
- [48] Alfian Noviyanto, A., Yoon, D. H., (2013). Rare-earth oxide additives for the sintering of silicon carbide, *Diamond & Related Materials*, **38**, 124–130.
- [49] Gang, W. (1999). Densification and machanical properties of β -SiC with alumina and yttria additions, Queen’s University, Metallurgy and Material Science Faculty, Kingston.
- [50] Al-Nasrawy, D., K., Dahham, N., A., Judran, A., K. (2010). Study the effect of kaolin addition on some physical and mechanical properties of α -SiC powder, *Tikrit Journal of Pure Science*, **15**, No.(1).
- [51] Manoj Kumar, B., V., Roh, M., Kim, Y., Kim, W., Park, S. (2010). Mechanical Properties of SiC Ceramics Sintered with RE₂O₃ (RE: Sc, Lu, Y) and AlN Additives, *Met. Mater. Int.*, **16**, 2, 229-233.

- [52] Gubernat, A., Stobierski, L., Łabaj, P. (2007). Microstructure and mechanical properties of silicon carbide pressureless sintered with oxide additives, *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 781–789.
- [53] Kim, Y-H., Kim, Y-W., Lim, K-Y., Lee, S-J., Mechanical and thermal properties of silicon carbide ceramics with yttria-scandia-magnesia, *Journal of the European Ceramic Society*, xxx (xxxx) xxx–xxx (Article in Press).
- [54] Zharikov, E., V., Kapustin, V., V., P P Faikov, P., P., N A Popova, N., A., Barmin, A., A., Ivanov, A., V., Rizakhanov, R. N. (2017). Preparation of SiC–MgAl₂O₄–Y₃Al₅O₁₂ MWCNTs nanocomposites by spark plasma sintering, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **175**, 012065.
- [55] Roh, M-H., Kim, Y-W., Kim, W., Nishimura, T., Seo, W-S., Ko, S-II., Lee, S-J. (2009). Effect of Aluminum Nitride-Scandia Content on the Microstructural and Mechanical Properties of Sintered Silicon Carbide Ceramics, *Met. Mater. Int.*, **15**, 6, 937-941.
- [56] She, J. H., Ueno, K. (1999). Effect of Additive Content on Liquid-Phase Sintering on Silicon Carbide Ceramics, *Materials Research Bulletin*, **34**, 10/11, 1629–1636.
- [57] Uysal, G. (2013). Determination of Liquid Phase Content and Composition on the Densification Behaviour of Silicon Carbide, *Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği*, Eskişehir.
- [58] Foster, D., Thompson, D. P. (1999). The Use of MgO as a Densification Aid for α -SiC, *Journal of the European Ceramic Society*, **19**, 2823-2831.
- [59] Yeom, H., J., Kim, Y., W., Kim, K. J. (2014). Electrical, thermal and mechanical properties of silicon carbide–siliconnitride composites sintered with yttria and scandia, *Journal of the European Ceramic Society*, **35**, 77–86.
- [60] Loretta, C., Reau, A., Briottet, L. (2013). Mechanical properties of nanostructured silicon carbide consolidated by spark plasma sintering, *Journal of European Ceramic Society*, **33**, 147-156.
- [61] Kim, K. H., Chae, J. H., Park, J. S., Ahn, J. S. ve Shim, K. B. (2009). Sintering behavior and mechanical properties of B₄C ceramics fabricated by spark plasma sintering, *Journal of Ceramic Processing Research*, **10(6)**, 716-720.
- [62] Misra, A.K., (1991). Thermochemical Analysis of the Silicon Carbide - Alumina Reaction with Reference to Liquid-Phase Sintering of Silicon Carbide, *Journal of American Ceramic Society*, **74**, 345-51.

- [63] Zhou, Y., Kiyoshi H., & Toriyama, M. (2007). Silicon carbide ceramics prepared by pulse electric current sintering of β -SiC and α -SiC powders with oxide and nonoxide additives, *Materials Science and Engineering A*, **440**, 25-32.
- [64] Marchi, J., Bressiani, J. C., Bressianic, A. H. A. (2006). Sintering of Silicon Carbide Ceramics With Additives Based On The (Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2) System, *Advances in Science and Technology*, **45**, 1739-1744.
- [65] Liu, L., Zhong, L., Geng, G., Ye, F., Zhou, Y. (2015). Effects of passing a direct current on densification of SiC ceramics with 10 wt.% Al_2O_3 - Y_2O_3 as an additive, *Materials Chemistry and Physics*, **165**, 8-13.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Gamze UYSAL SAPANCI

Yabancı Dil: İngilizce

Doğum Yeri ve Yılı: Eskişehir/1989

E-Posta: gamzeuysal2@gmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2014-2019, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı
- 2008-2013, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü
- 2017-Günümüz, Balistik Koruma Ürünleri Tasarım Mühendisi, ROKETSAN A.Ş. Malzeme ve Balistik Koruma Teknolojileri Müdürlüğü
- 2015-2017, Özel Proses Kalite Mühendisi, TUSAŞ TEI Motor Sanayi A.Ş. Özel Proses Kalite ve NDT Müdürlüğü

Ödülleri:

- 2013, Birincilik Ödülü, TÜBİTAK Destekli Proje Fuarı ve Yarışması, Eskişehir