

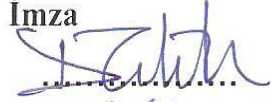
**α/β -SiAlON SERAMİKLERİNİN SÜRÜNME
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

Alper ULUDAĞ
Doktora Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Sivil Havacılık Anabilim Dalı
Haziran, 2010

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Alper ULUDAĞ'ın " α/β -SiAlON Seramiklerinin Sürünme Davranışlarının İncelenmesi" başlıklı Sivil Havacılık Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 11/05/2017 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Yard. Doç. Dr. Dilek TURAN	
Üye	: Yard. Doç. Dr. Akile TANATMIŞ	
Üye	: Doç. Dr. Gürsoy ARSLAN	
Üye	: Doç. Dr. Ali Osman KURT	
Üye	: Prof. Dr. Ferhat KARA	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

α/β -SiAlON SERAMİKLERİNİN SÜRÜNME DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Alper ULUDAĞ

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Sivil Havacılık Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç. Dr. Dilek TURAN
2010, 198 sayfa

SiAlON seramikleri sahip oldukları iyi ısıl-mekanik ve kimyasal özellikleri sebebiyle yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilme potansiyeli olan malzemelerdir, fakat bugüne kadar yüksek sıcaklık uygulamalarındaki kullanımları sınırlı düzeyde kalmıştır. SiAlON seramiklerinin güvenilirlik özelliklerinden biri olan sürünme performansları bu malzemelerin yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilirliğini belirlemektedir. Bu çalışmada, α/β -SiAlON seramiklerinin yüksek sıcaklık eğilme sürünme davranışlarının incelenmesi amaçlanmıştır. SiAlON seramiklerinin sürünme davranışları 1300-1400 °C sıcaklık, 50-150 MPa gerilme aralıklarında, hava ortamında, 72 saat süreli dört nokta eğilme sürünme deneyleri ile incelenmiştir. Isıl işlemin ve farklı sinterleme katkılarının (Y_2O_3 , Er_2O_3) ve SiC ilavesinin SiAlON seramiklerinin sürünme performansları üzerindeki etkileri ele alınmıştır. Sonuç olarak mevcut test koşulları altında taneler arası amorf faz kristalizasyon derecesinin ve malzemenin yoğunlaştırılmasında kullanılan sinterleme katkı malzemesine bağlı olarak taneler arası faz kimyasının sürünme performanslarını etkileyen en önemli parametreler olduğu belirlenmiştir. SiAlON seramiklerinin Si_3N_4 ile benzer sürünme özelliklerine sahip olması göz önüne alındığında bu malzemelerin Si_3N_4 seramiklerine nazaran yüksek sıcaklık uygulamalarında daha fazla kullanılabilme potansiyeli vaat etmektedir. Çünkü SiAlON seramikleri Si_3N_4 seramiklerine nazaran daha ucuz ve kolay bir şekilde üretilebilmekte ve kompozisyonlarındaki değişiklik ve ısıl işlem uygulamaları ile yüksek sıcaklık uygulamaları için çok daha fazla geliştirilebilme serbestliği sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: SiAlON, Sürünme, Yüksek Sıcaklık Özellikleri,
Sinterleme Katkıları, Isıl işlem

ABSTRACT**PhD Dissertation****THE CREEP BEHAVIOR STUDY OF α/β -SiAlON CERAMICS****Alper ULUDAĞ****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Civil Aviation Program****Supervisor: Assist. Prof. Dr. Dilek TURAN,
2010, 198 pages**

SiAlON ceramics are potential materials to be used for high temperature applications due to their good thermo-mechanical and chemical properties, but their uses have been limited so far. Creep performance of SiAlON will finally determine its use as high temperature components. The aim of the study was to investigate the high temperature bending creep behavior of α/β -SiAlON ceramics. The creep behavior of α/β -SiAlON ceramics was investigated by four-point bending creep tests under stresses from 50 to 150 MPa at temperatures from 1300°C to 1400°C in air. The role of the heat treatment, using different sintering additives (Y_2O_3 , Er_2O_3) and addition of SiC particles on the creep performance of SiAlON ceramics were studied. Consequently, the degree of crystallization of grain boundary amorphous phases and intergranular phase chemistry depending on the type of sintering additive used for densifying of material have been found as the most important parameters effecting creep performance of these materials under existing test conditions. Considering SiAlON ceramics have similar creep properties as Si_3N_4 , these materials promise more applicability than Si_3N_4 ceramics as high temperature components, because SiAlON ceramics can be fabricated easier and cheaper and offer more freedom than Si_3N_4 for tailoring to high temperature applications through changes in composition and heat treatment.

Keywords: SiAlON, Creep, High Temperature Properties,
Sintering Additives, Heat Treatment

TEŞEKKÜR

Bu tezi hazırlamamda değerli görüşleriyle beni yönlendiren, akademik ve manevi her türlü yardımı ve anlayışı sağlayan, cesaretlendirici ve yapıcı bir şekilde destekleyen değerli hocam tez danışmanım Yard. Doç. Dr. Dilek TURAN'a,

Görüşlerinden, yönlendirmelerinden dolayı değerli hocalarım Prof. Dr. Servet TURAN'a, Yard. Doç. Dr. Akile TANATMIŞ ve Doç. Dr. Gürsoy ARSLAN'a,

Görüşlerinden, yönlendirmelerinden ve tezin gerçekleşmesindeki maddi ve manevi katkılarından dolayı değerli hocalarım, Prof. Dr. Ferhat KARA, Doç. Dr. Alpagut KARA ve Prof. Dr. Hasan MANDAL'a,

Karakterizasyon çalışmaları, temel bilgi ve uygulamalardaki yardımlarının yanı sıra arkadaşlıklarını ve dostluklarını esirgemeyen Arş. Gör. Hilmi YURDAKUL, Öğr. Grv. Orkun TUNÇKAN, Arş. Gör. Dr. Erhan AYAS ve Yard. Doç. Dr. Ayşe KALEMTAŞ'a,

Geliştirilen malzemelerin hazırlanmasında büyük desteklerini gördüğüm Yard. Doç. Dr. Nurcan ÇALIŞ AÇIKBAŞ ve Ali ÇELİK başta olmak üzere tüm MDA İleri Teknoloji Seramikleri çalışanlarına,

Deneyisel çalışmaların yapılabilmesi için bölüm olanaklarını sunan Malzeme Bilimi ve Mühendisliği çalışanlarına ve daha rahat çalışma doğrultusunda izin ve olanak sağlayan Prof. Dr. Mustafa CAVCAR'a,

Fedakârlıkları, maddi-manevi destekleri ve sabırları ile hayatımın her aşamasında varlıklarını hissettiğim ve yeri asla doldurulamayacak olan, değerli annem ve babama tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Haziran 2010
Alper ULUDAĞ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xx
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxii

1. GİRİŞ	1
2. SİLİSYUM NİTRÜR ve SiAlON SERAMİKLERİ	8
2.1. Kristal Yapı ve Faz Özellikleri	8
2.1.1. Silisyum nitrür	8
2.1.2. SiAlON	10
2.1.2.1. SiAlON sistemlerinin gösterilmesi	12
2.1.2.2. Faz dönüşümleri	13
2.2. Yoğun Silisyum Nitrür Seramiklerinin Üretimi	14
2.2.1. Sıvı Faz Sinterleme	15
2.2.2. Sinterleme Yöntemleri	16
2.3. Si ₃ N ₄ ve SiAlON Seramiklerinin Mikro Yapı Özellikleri	18
2.4. Si ₃ N ₄ ve SiAlON Seramiklerinin Mekanik Özellikleri	24
2.4.1. Oda Sıcaklığındaki Mekanik Özellikler	24
2.4.2. Yüksek Sıcaklık Mekanik Özellikleri	27
2.4.3. Silisyum Nitrür Seramiklerinin Yüksek Sıcaklık Özelliklerini Geliştirme Yaklaşımları	29
2.4.3.1. Sinterleme katkı malzemelerinin seçimi	30
2.4.3.2. Geçici Sıvı Faz Sinterlemesi	36
2.4.3.3. Taneler arası camı fazın sinterleme sonrası ısıtıl işlemlerle kristalizasyonu	36
2.4.3.4. Mikro ve nano boyutta ikincil faz/parçacıkların mikro yapıya katılması	42

3. Si₃N₄ ve SiAlON SERAMİKLERİN SÜRÜNME DAVRANIŞI	43
3.1. Eğilme sürünme testi ve elde edilen verilerin analizi.....	47
3.2. Silisyum nitrür seramiklerinin sürünme mekanizmaları	53
3.3. Silisyum nitrür ve SiAlON mikro yapılarının sürünme davranışına etkileri	64
3.4. Sürünme Deney Verilerindeki Değişkenlik	76
3.5. Tezin Amacı ve Önemi.....	78
 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	 80
4.1. Sürünme Test Numunesi Hazırlama Aşamaları	80
4.1.1. Kompozisyon seçimi ve toz karışımının hazırlanması.....	82
4.1.2. Toz karışımının preslenerek bar biçiminde şekillendirilmesi	82
4.1.3. Soğuk izostatik basınç uygulama işlemi	83
4.1.4. Bağlayıcı uzaklaştırma işlemi	84
4.1.5. Sinterleme işlemi.....	84
4.1.6. Yoğunluk ölçümü.....	85
4.1.7. Yüzey işlemleri	85
4.2. Isıl İşlem Uygulanması.....	87
4.3. Sinterlenmiş ve Isıl işlem Uygulanmış 25A SiAlON Seramiklerinin Karakterizasyon Çalışmaları	88
4.3.1. Faz karakterizasyonu.....	88
4.3.2. Mikro yapı karakterizasyonu.....	89
4.4. Sertlik ve Tokluk Özelliklerinin Belirlenmesi	92
4.5. Oda Sıcaklığı ve Yüksek Sıcaklık Mukavemet Testleri.....	93
4.6. Sürünme Deneyleri.....	94
4.6.1. Sürünmüş numunelerin karakterizasyonu	97
 5. BULGULAR	 99
5.1. Bağlayıcı Uzaklaştırma ve Yoğunluk Ölçümleri	99
5.2. Sertlik ve Tokluk Özellikleri.....	102
5.3. Malzemelerin Sürünme Testi Öncesindeki Faz Karakterizasyonu Sonuçları.....	102

5.4. Malzemelerin Sürünme Testi Öncesindeki Mikro yapı	
Karakterizasyonu Sonuçları	104
5.5. Sürünme Test Sonuçları ve Analizi.....	109
5.6. Malzemelerin Sürünme Testi Sonrasındaki Faz Karakterizasyonu	
Sonuçları.....	136
5.7. Malzemelerin Sürünme Testi Sonrasındaki Mikro Yapı	
Karakterizasyonu Sonuçları	138
5.8. Farklı Sinterleme Katkı Malzemeleri Kullanılmış SiAlON	
Seramiklerinin Sürünme Test Sonuçları	153
5.8.1. Sinterlenmiş malzemelerin sürünme davranışları	154
5.8.2. Isıl işlem uygulanmış malzemelerin sürünme davranışları	156
6. TARTIŞMA	166
6.1. Yoğunluk, Mikro Yapı ve Faz Özellikleri.....	166
6.2. Oda ve Yüksek Sıcaklardaki Mekanik Özellikler	167
6.3. Y-Sm-Ca Sistemindeki 25A SiAlON Seramiklerinin Sürünme	
Davranışları ve Mekanizmaları	169
6.4. Oksidasyonun Sürünme Davranışına Etkisi	179
6.5. Farklı Sinterleme Katkı Malzeme Kullanımının Sürünme	
Davranışına Etkisi	181
6.6. Taneler arası Camsı Faz Kristalizasyonunun Sürünme Davranışına	
Etkisi	186
6.7. Mikro Yapıya SiC İkincil Faz İlavesinin Sürünme	
Davranışına Etkisi	190
7. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER	196
7.1. Genel Sonuçlar	196
7.2. Öneriler.....	198
KAYNAKLAR	199

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Si_3N_4 seramik malzemelerin bazı uygulamaları; Metal malzeme işleme aletleri (a-c) Otomobil motor parçaları (d-h;roller, piston başı, segman, buji ve turbo-şarj rotoru)	2
1.2. Seramik türbin nozzle parçası (a-c), Araştırma geliştirme çalışmalarındaki çeşitli gaz türbinli jet motor parçaları (d-g, radyal, eksenel türbin rotor, nozzle)	5
2.1. Si_3N_4 kristal yapısı.....	8
2.2 Si_3N_4 'de a) AB ve b) CD tabakaları, c) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'de ABCDABCD... şeklindeki, d) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'de ABAB... şeklindeki tabaka dizilimi	9
2.3. $\alpha\text{-SiAlON}$ 'da birim hücrede kristal yapıya giren metal ya da lantanit iyonu	11
2.4. $\alpha\text{-SiAlON}$ 'da bazı modifiye edici katyonların çözünürlük x (m/val) ve iyon yarıçapı arasındaki bağıntı	12
2.5. Y-Si-Al-O-N sisteminin Janecke prizması ile gösterilmesi	13
2.6. Sıvı faz sinterleme aşamaları	16
2.7. Sıvı faz sinterlenmiş Si_3N_4 seramiklerinin tipik mikro yapısı	19
2.8. Üçlü noktalarda ve Si_3N_4 taneleri arasında oluşan nano boyutlardaki amorf fazın yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu görüntüleri	20
2.9. Farklı $\alpha\text{-SiAlON}:\beta\text{-SiAlON}$ oranlarına sahip SiAlON seramiklerinin geri yansıyan elektron mikroskobu mikro yapı görüntüleri	21
2.10. Üçlü noktalarda kristal faz oluşmuş $\alpha\text{-SiAlON}$ 'un geçirimli elektron mikroskobu görüntüsü	22
2.11. Si_3N_4 seramiklerinde mukavemet ile tokluk arasındaki ilişki.....	25
2.12. Silisyum nitrür seramiklerinde tokluk mekanizmalarından a) tane ayrılması ve yön değiştirmesi, b) çatlak köprüsü mekanizması ve taneler arası camsı film tabakasının gösterildiği taramalı ve geçirimli elektron mikroskobu görüntüleri	26

2.13. Silisyum nitrür seramiğinin sertlik değerinin ölçülmesinde (a) konik sert ucun (b) malzemeye batırılması ile malzeme üzerinde oluşturduğu iz	27
2.14. Silisyum nitrür seramiklerinde eğilme yükü altında sıcaklığa bağlı olarak değişen hasar mekanizmaları	28
2.15. Eşdeğer olarak % 56 Si, % 16 Al, % 82 N sabit katyon oranına sahip Ca-, Mg-, Nd- ve Y-Si-Al-O-N sisteminde N/O oranının cam geçiş sıcaklığına etkisi	32
2.16. Eşdeğer olarak % 28Y, % 56 Si, % 16 Al, % (100-x) O, % x N (x = 0, 10 ve 17) kompozisyonundaki Y-Si-Al-O-N sisteminde N/O oranının cam geçiş sıcaklığına etkisi	33
2.17. Katyon alan mukavemet değerinin fonksiyonu olarak farklı Ln-SiAlON (Ce, Sm, Dy, Y, Ho, Er, Lu) camlarında cam geçiş sıcaklıklarının değişimi	34
2.18. Y ve Ln-SiAlON cam kompozisyonları için viskozitenin sıcaklığa bağlı olarak değişimi	34
2.19. Silisyum nitrür seramiklerinde (a) Sinterleme sonrasında üçlü nokta ve tane sınırında oluşan amorf fazın, (b) Isıl işlem sonrasında kristalleşen üçlü noktanın şematik resmi	38
2.20. (a) Ötektik altı sıcaklık (BET) ve (b) Ötektik üstü sıcaklıkta (AET) uygulanan ısıtım sonucunda üçlü noktada meydana gelen camsı faz kristalizasyonu	40
2.21. Y ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ sinterleme katkı malzemelerinin kullanılarak üretile silisyum nitrür malzemesinde yüksek sıcaklıkta meydana gelen oksidasyon	40
2.22. a) Monolitik Si ₃ N ₄ mikro yapısı b) Taneler arasında SiC nano-kompozit parçacıklar bulunan Si ₃ N ₄ nano-kompozit	43
3.1. Çok kristalli alüminanın 1600 °C sıcaklık, 40 MPa çekme gerilmesi altında üç bölgeden oluşan sürünme deformasyonu	45
3.2. Seramik malzemelerin sürünme davranışlarının değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılan tek eksenli a) eğilme, b) basma ve c) çekme testlerinde numuneler ve test yükünün uygulanışı	47

3.3. Üç nokta ve dört nokta eğilme testleri	48
3.4. Dört nokta eğilme testindeki yükleme durumu	50
3.5. Sürünme testi sırasında uygulanan yükün etkisiyle zamanla meydana gelen eğilme deformasyonu (δ)	50
3.6. Sürünme testinde numunede meydana gelen eğilme deformasyonunu (δ) ölçmek için test sırasında kullanılan farklı yöntemler (a-e)	51
3.7. Sürünme uzaması-zaman (ϵ -t) grafiğinde (a), grafiğin eğimi olan sürünme hızının sürünme uzaması ($\dot{\epsilon}$ - ϵ), (b) ve zamanla olan ilişkisi ($\dot{\epsilon}$ -t) (c)	52
3.8. a) Sabit sıcaklık, farklı gerilmeler altında yapılan testler b) Sabit gerilme, farklı sıcaklıklar altında yapılan testler	53
3.9. Si_3N_4 seramiğinde sürünme öncesinde taneler arası camsı film kalınlığı; a) şematik b) HREM görüntüsü. Sürünme sonrasında taneler arası camsı film kalınlığı c) şematik, d) HREM görüntüsü	55
3.10. a) Düşük sıcaklıkta tane hareketinin gözlenmediği durum, b) Tane sınır kaymasının viskoz akış ile, c) Tane sınır kaymasının yayılım ile beraber meydana gelmesi durumu	57
3.11. Sıcak preslenmiş Si_3N_4 seramiğinde sürünme deformasyonunda tane sınır kaymasının meydana geldiği yer	57
3.12. Y- α - β SiAlON seramiğinde sürünme sonucunda oluşan kavitasyonlar	59
3.13. Sıcak preslenmiş Si_3N_4 seramiğinde çekme testi sonucunda taneler arasında ve üçlü noktalarda meydana gelen kavitasyonlar	59
3.14. Sıcak preslenmiş silisyum nitrür seramiğinde çekme testi sonucunda taneler arasındaki camsı faz içinde meydana gelen kavitasyonlar	60
3.15. Üçlü noktalarda (a) ikili noktalarda (b) oluşan kavitasyonların geçirimli elektron mikroskobu görüntüleri	60
3.16. Çekme, basma ve eğilme sürünme test yöntemlerinin Si_3N_4 'ün sürünme hızları üzerindeki etkisi	61
3.17. Eğilme sürünme test yönteminde numune üzerinde oluşan gerilmelerin etkelediği bölgeler; Çekme gerilmesine maruz kalan bölge (1), Basma gerilmesine maruz kalan bölge (2), Mikro yapı karakterizasyon çalışmaları için incelenen bölge (3)	62

3.18. α faz içeriğinin silisyum nitrür seramiğinin sürünme davranışına etkisi.....	64
3.19. α faz içeriğinin α/β -SiAlON seramiğinin sürünme davranışına etkisi, a) % 30 α -SiAlON fazı, b) % 60 α -SiAlON fazı bulunan α/β -SiAlON seramiğinin sürünme eğrileri	65
3.20. Al_2O_3 ve CaO ilave edilmesinin Si_3N_4 malzemesinin sürünme davranışına etkileri	66
3.21. Farklı miktarlarda katkı malzemeleri kullanılarak sıcak preslenmiş Si_3N_4 malzemelerin 1400 °C sıcaklık, 100 MPa koşulları altında sürünme eğrileri	68
3.22. a) Nd_2O_3 ve b) Y_2O_3 sinterleme katkı malzemeleri kullanılan α/β -SiAlON seramiklerinin sürünme davranışları	69
3.23. 100 saat süreli ısıtıl işlem uygulanmış % 100 β -SiAlON seramiğinin ve Y_2O_3 ve Sm_2O_3 katkılı a) 24 ve b) 100 saat ısıtıl işlem uygulanmış α/β -SiAlON seramiklerinin 1350 °C sıcaklık, 77 MPa gerilme koşullarındaki sürünme testlerinden elde edilen sürünme eğrileri	70
3.24. Farklı sıcaklık ve sürelerde ısıtıl işlem uygulamasının silisyum nitrür malzemesinin sürünme davranışına etkisi	72
3.25. Farklı sinterleme katkı malzemelerinin Si_3N_4 malzemesinin sürünme davranışına etkileri	74
3.26. Si_3N_4 seramiği ile yapısına nano boyutta SiC parçacık ilave edilmiş Si_3N_4 seramiğinin sürünme davranışlarının karşılaştırılması	75
3.27. Mikro yapısında farklı miktarlarda SiC whisker bulunan SiAlON seramiklerinin 1200°C sıcaklıkta farklı gerilmeler altındaki sürünme eğrileri (a) % 0 SiC - 400MPa, (b) % 0 SiC - 500 MPa, (c) % 5 SiC - 400 MPa, (d) % 5 SiC – 500 MPa, (e) % 10 SiC– 400 MPa, (f) % 10 SiC – 500 MPa	76
3.28. NC132 Si_3N_4 seramiğinin a) 1300 °C sabit sıcaklık, farklı gerilme koşullarındaki sürünme uzama-zaman, b) sürünme hızı-zaman grafikleri ..	77
4.1. Sürünme deney numunesi boyutları ve biçimi	80
4.2. Sürünme test numunesi hazırlama süreci	81
4.3. a) Otomatik presleme cihazı, b) Bar biçimli numune üretiminde kullanılan kalıp, c) SiAlON başlangıç toz karışımının preslenmesi	

sonucunda elde edilen bar biçimindeki numuneler	83
4.4. Gaz basınçlı sinterleme fırını.....	85
4.5. a) Yüzey Satış Taşlama cihazı b) ve c) taşlama taşının numune yüzeyinden numunenin boyuna paralel doğrultuda talaş kaldırması.....	86
4.6. a) Numune parlatma cihazı, b) Numune yüzeylerinin parlatılması işlemi	87
4.7. Basınçsız sinterleme fırını	87
4.8. Taramalı elektron mikroskop incelemesi için numune hazırlama aşamaları	90
4.9. Numuneye gelen elektron demeti ve numune arasındaki etkileşim sonucu oluşan ve a) Taramalı ve b) Geçirimli elektron mikroskoplarında farklı tekniklerde kullanılan sinyallerin bazıları.....	90
4.10. Geçirimli elektron mikroskobu incelemesi için numune hazırlama aşamaları	91
4.11. Malzemenin sertlik değerinin ölçülmesi için kullanılan a) Sertlik ölçme cihazı, b) Malzemeye batırılan elmas piramit uç, c) Elmas piramit ucun malzeme üzerinde oluşturduğu iz	92
4.12. Üniversal mekanik test cihazı.....	93
4.13. 1400 °C sıcaklık için eğilme mukavemet testinde yük-sıcaklık parametrelerinin test sırasında uygulanması	94
4.14. Instron 5581 test cihazında a) Yüksek sıcaklık test düzeneği ve testte kullanılan diğer üniteler, b) Yüksek sıcaklık fırın ünitesi, c) ve d) SiC dört nokta eğilme sürünme test düzeneği	95
4.15. 1400 °C sıcaklık için eğilme sürünme testinde yük-sıcaklık parametrelerinin test sırasında uygulanması	96
5.1. Presleme sırasında yüksek basınç uygulamasından kaynaklanan çatlama, tabaka ayrılması	100
5.2. Başlangıç toz karışımının preslenerek bar biçiminde şekillendirilmesinde kullanılan kalıp ve preslenmiş numunelerin sinterleme öncesinde BN potaya yerleştirilmesi.....	101
5.3. Sinterlenmiş ve ısıtma işlemi uygulanmış 25A seramiğinin	

difraksiyon patterni (β :beta SiAlON fazı, α :alfa SiAlON fazı, M: Melilit fazı ($\text{Ln}_2\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{4-x}$))	103
5.4. Sinterlenmiş 25A SiAlON sürünme test numunesinin kesitinden a) 10000 X ve b) 20000 X'ten elde edilen geri yansıyan SEM görüntüleri	104
5.5. Isıl işlem uygulanmış 25A SiAlON sürünme test numunesinin kesitinden a) 10000 X ve b) 20000 X'ten elde edilen geri yansıyan SEM görüntüleri.....	105
5.6. a) Sinterlenmiş ve b) Isıl işlem uygulanmış 25A SiAlON sürünme test numunesinin kesitinden 10000X'ten elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri	106
5.7. 25A SiAlON malzemesinin mikro yapısındaki a) α tanesi, b) β tanesi ve üçlü noktadan elde edilen STEM görüntüleri	107
5.8. 25A SiAlON malzemesinden elde edilen HREM görüntüsü ve FFT paternleri	108
5.9. a) ve b) Isıl işlem uygulanmış SiAlON numunesinde üçlü noktaların HREM görüntüleri.....	109
5.10. 25A SiAlON malzemesinin oda sıcaklığı ve sırasıyla 1000, 1100, 1200, 1300 ve 1400 °C sıcaklıklarında yapılan kırılma test sonuçları	110
5.11. Başlangıç parametreleri ile sinterlenmiş 25A SiAlON seramiğinin 1100, 1200, 1300 ve 1400 °C sıcaklık ve 150 MPa eğilme gerilmesi altında, hava ortamında, 24 saat süreli testlerden elde edilen sürünme eğilme uzaması-zaman grafiği	112
5.12. 1400 °C sıcaklık ve 150 MPa eğilme gerilmeli sürünme testinde sürünme deney parametrelerinin deney sırasında uygulanması ve sürünme testinde test uygulanması ile ilgili dört farklı zaman birimi	112
5.13. Sürünme deney parametrelerinin değişimine bağlı olarak Şekil 4.23'deki a) ve b noktalarına karşılık gelen zamandaki sürünme eğilme uzaması (%) -zaman (saat) grafiğinin Bluehill yazılımındaki görünümü	113

5.14. a) ve b) Sürünme deney parametrelerinin değişimine bağlı olarak Şekil 5.12'deki c) ve d) noktalarına karşılık gelen zamandaki sürünme eğilme uzaması (%) -zaman (saat) grafiğinin Bluehill yazılımındaki görünümü.....	114
5.15. Sürünme eğilme uzaması-zaman grafiği ile gösterilen sürünme eğrisi, sürünme eğrisinin bölgeleri ve sürünme hızının belirlenmesi.....	116
5.16. Sinterlenmiş 25A SiAlON seramiğinin a) 1100 ve b) 1200 °C sıcaklık ve 150 MPa eğilme gerilmesi altında yapılan sürünme testinde ikincil ya da kararlı sürünme bölgesinin eğimi ($\Delta\epsilon/\Delta t$) ile kararlı sürünme hızı değerinin belirlenmesi.....	117
5.17. Sinterlenmiş 25A SiAlON seramiğinin a) 1300 ve b) 1400 °C sıcaklık ve 150 MPa eğilme gerilmesi altında yapılan sürünme testinde ikincil ya da kararlı sürünme bölgesinin eğimi ($\Delta\epsilon/\Delta t$) ile kararlı sürünme hızı değerinin belirlenmesi	118
5.18. Sinterlenmiş SiAlON seramiğinin 1400 °C sıcaklık ve 150 MPa eğilme gerilmesi altında yapılan deneyinden elde edilen sürünme eğilme uzaması - zaman grafiğindeki a) Sürünme eğrisinden sürünme hızının, $\dot{\epsilon}$, belirlenmesi (b) her bir saat için sürünme hız değerlerinin belirlenmesinde kullanılan yöntem.....	119
5.19. 1100 °C sıcaklık ve 150 MPa eğilme gerilmesi altında, hava ortamında, 24 saat süreli deneyinden elde edilen sürünme eğilme uzaması-zaman grafiğinin 2. saatinde Bluehill yazılımı orijinal görünümündeki sürünme uzamasındaki dalgalanmalar.....	122
5.20. Sinterlenmiş 25A SiAlON seramiğinin 1400 °C sıcaklık ve 150 MPa eğilme gerilmesi altında, hava ortamında, test yüküne dakikada 10 N ve 100 N'luk artış hızı uygulanarak yapılan 24 saat ve 72 saat süreli deneylerden elde edilen sürünme eğilme uzaması (%) - zaman (saat) grafiği	124
5.21. Sinterlenmiş 25A SiAlON seramiğinin sabit 100 MPa eğilme gerilmesi 1300, 1350 ve 1400 °C üç farklı sıcaklık değerleri için sürünme eğrileri.....	125

5.22. Sinterlenmiş SiAlON seramiğinin sabit 1400 °C sıcaklık 50, 100 ve 150 MPa üç farklı eğilme gerilmesi için sürünme eğrileri	126
5.23. Sinterlenmiş SiAlON seramiğinin sabit 100 MPa eğilme gerilmesi 1300, 1350 ve 1400 °C üç farklı sıcaklık değerleri için sürünme eğrileri	126
5.24. Isıl işlem uygulanmış SiAlON seramiğinin sabit 1400 °C sıcaklık 50, 100 ve 150 MPa üç farklı eğilme gerilmesi için sürünme eğrileri	127
5.25. Isıl işlem uygulanmış ve sinterlenmiş SiAlON seramiğinin 1400 °C sıcaklık, 50 MPa eğilme gerilmesi için sürünme eğrileri	127
5.26. Isıl işlem uygulanmış ve sinterlenmiş SiAlON seramiğinin 1400 °C sıcaklık, a) 100 MPa ve b) 150 MPa eğilme gerilmeleri için sürünme eğrileri	128
5.27. Isıl işlem uygulanmış ve sinterlenmiş SiAlON seramiğinin 100 MPa eğilme gerilmesi altında a) 1300 ve b) 1350 °C sıcaklıkları için sürünme eğrileri	129
5.28. Sinterlenmiş 25A SiAlON seramiğinin sürünme testi sırasında sürünme hız değerlerinin zamanla değişimi: 100 MPa sabit gerilme (a) 1300, (b) 1350, (c) 1400 °C sıcaklık	131
5.29. Sinterlenmiş 25A SiAlON seramiğinin sürünme testi sırasında sürünme hız değerlerinin zamanla değişimi: 1400°C sabit sıcaklık (a) 50, (b) 100, (c) 150 MPa gerilme	132
5.30. Isıl işlem uygulanmış 25A SiAlON seramiğinin sürünme testi sırasında sürünme hız değerlerinin zamanla değişimi: 100 MPa sabit gerilme (a) 1300, (b) 1350, (c) 1400 °C sıcaklık	133
5.31. Isıl işlem uygulanmış 25A SiAlON seramiğinin sürünme testi sırasında sürünme hız değerlerinin zamanla değişimi: 1400°C sabit sıcaklık (a) 50, (b) 100, (c) 150 MPa gerilme	134
5.32. Sinterlenmiş ve ısıtıl işlem uygulanmış 25A SiAlON seramiklerinin eğilme sürünme gerilme katsayıları grafiği	135
5.33. Sinterlenmiş ve ısıtıl işlem uygulanmış 25A SiAlON seramiklerinin eğilme sürünme aktivasyon enerjisi grafiği	135
5.34. Sürünmüş-sinterlenmiş ve sinterlenmiş 25A seramiğinin difraksiyon patternleri (β :beta SiAlON fazı, α :alfa SiAlON fazı,	

M: Melilit fazı ($\text{Ln}_2\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{4-x}$)	136
5.35. Sürünmüş-ısıtıl işlem uygulanmış ve ısıtıl işlem uygulanmış 25A seramiğinin difraksiyon patternleri (β :beta SiAlON fazı, α :alfa SiAlON fazı, M: Melilit fazı ($\text{Ln}_2\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{4-x}$))	137
5.36. a) Sinterlenmiş 25A SiAlON seramiğinin, b) Sürünmüş 25A SiAlON seramiğinin görünümü	138
5.37. a) Sinterlenmiş 25A seramiğinin 3000X ve b) 1400 °C sıcaklıkta 72 saat sürünmüş numunelerinin 1300X'ten elde edilen geri yansıyan SEM görüntüleri	139
5.38. Sinterlenmiş 25A seramiğinin 1400 °C sıcaklıkta 72 saat sürünmüş numunelerinin a) 2400'X'ten (Şekil 5.37, 3 numaralı bölge) b) 5000'X'ten (Şekil 5.37, 2 numaralı bölge) elde edilen geri yansıyan SEM görüntüleri	140
5.39. Sinterlenmiş 25A seramiğinin 1400 °C sıcaklıkta 72 saat sürünmüş numunesinde oksit tabakasının) 15800' X'ten elde edilen geri yansıyan SEM görüntüsü (Şekil 5.37, 1 numaralı bölge)	141
5.40. Isıl işlem uygulanmış 25A seramiğinin 1400 °C sıcaklıkta 72 saat sürünmüş numunesinin 500X'ten elde edilen geri yansıyan SEM görüntüleri.....	141
5.41. Isıl işlem uygulanmış 25A seramiğinin 1400 °C sıcaklıkta 72 saat sürünmüş numunelerinin a) kesit yüzeyine yakın bölgeden 1000X ve b) geçiş bölgesinden 3000' X'ten elde edilen geri yansıyan SEM görüntüleri	142
5.42. Isıl işlem uygulanmış 25A seramiğinin 1400 °C sıcaklıkta 72 saat sürünmüş numunelerinin a) kesit iç kısmından 10000'X'ten b) oksit tabakasından 7460X'ten elde edilen geri yansıyan SEM görüntüleri.....	143
5.43. Sinterlenmiş ve ısıtıl işlem uygulanmış 25A SiAlON seramiği test numunelerinin 1300, 1350 ve 1400 °C de 72 saat süreli sürünme testleri öncesi ve sonrasında ağırlık ölçümleri ile elde edilen % ağırlık kazanımları.....	144
5.44. Sinterlenmiş 25A seramiğinin 1400 °C sıcaklıkta 72 saat	

sürünmüş numunesinin çekme gerilmesine maruz kalan kenar yüzeyinden a) oksit tabakasının, b) oksidasyondan etkilenen bölgenin kalınlığını gösteren geri yansıyan elektron görüntüleri	145
5.45. Isıl işlem uygulanmış 25A seramiğinin 1400 °C sıcaklıkta 72 saat sürünmüş numunesinin çekme gerilmesine maruz kalan kenar yüzeyinden a) oksit tabakasının, b) oksidasyondan etkilenen bölgenin kalınlığını gösteren geri yansıyan elektron görüntüleri	146
5.46. Sürünmüş 25A seramiği numunesinin EDX elementel haritalama yöntemiyle elde edilmiş, a) Y-Ca-Sm-Si-Al-O-N elementlerinin tümünün dağılımı, b) O, c) Si, d) Al, e) N, f) Y, g) Ca, h) Sm elementlerinin dağılımı	147
5.47. Sürünmüş ısıtılmış 25A seramiği numunesinin EDX elementel haritalama yöntemiyle elde edilmiş, a) Y-Ca-Sm-Si-Al-O-N elementlerinin tümünün dağılımı, b) O, c) Si, d) Al, e) N, f) Y, g) Ca, h) Sm elementlerinin dağılımı	148
5.48. Isıl işlem uygulanmış 25A seramiğinin 1400 °C sıcaklıkta 72 saat sürünmüş numunesinin üst yüzeyinden a) 75X, b) 2000X'te alınmış geri yansıyan ve c) ikincil elektron SEM görüntüleri	149
5.49. Isıl işlem uygulanmış 25A seramiğinin 1400 °C sıcaklıkta 72 saat sürünmüş numunesinin üst yüzeyinden EDX elementel haritalama yöntemiyle elde edilmiş a) Genel geri yansıyan elektron görüntüsü, b) Y-Ca-Sm-Si-Al-O-N elementlerinin dağılımı, c) O, d) Si, e) Al, f) N, g) Y, h) Ca, i) Sm elementlerinin dağılımı	150
5.50. Isıl işlem uygulanmış 25A seramiğinin 1400 °C sıcaklıkta 72 saat sürünmüş numunesinin üst yüzeyinin a) 2000X'te elde edilmiş geri yansıyan elektron görüntüsü, b) ok ile gösterilen oksit kristalinin nokta EDX analizi sonucu	151
5.51. (a) Taramalı geçirimli elektron mikroskobu (STEM) yüksek açılı dairesel karanlık alan (HAADF) tekniği, (Siyah noktalar) (b) Taramalı elektron mikroskobu (TEM) aydınlık alan teknikleri kullanılarak sürünme deformasyonunun varlığını gösteren kavitasyonlar (beyaz noktalar)	152

5.52. Çalışmada incelenen sinterlenmiş silisyum nitrür esaslı seramiklerin 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında sürünme eğrileri	154
5.53. Farklı miktarda SiC ilavesi ve sinterleme katkı malzeme kullanımının 25A SiAlON seramiğinin 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altındaki sürünme davranışına etkisi	155
5.54. Y-Sm-Ca sistemindeki 25A SiAlON seramiğin mikro yapısına ilave edilen farklı büyüklüklerdeki SiC ikincil faz parçacıklarının aydınlık alan görüntüsü	156
5.55. Isıl işlemin Er-Sm-Ca çoklu katyon sistemindeki 25A SiAlON seramiği için 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında sürünme davranışına etkisi	157
5.56. Sinterlenmiş, sürünmüş ve ısıl işlem sonrası sürünmüş 25A SiAlON (Er-Sm-Ca sistemi) seramiğinin difraksiyon patterni (β :beta SiAlON fazı, α :alfa SiAlON fazı, M: Melilit fazı ($\text{Ln}_2\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{4-x}$)).....	158
5.57. (a) Y-Sm-Ca ve (b) Er-Sm-Ca çoklu katyon sistemindeki ısıl işlem uygulanmış 25A SiAlON seramiklerinin HREM görüntüleri ...	159
5.58. Isıl işlem uygulanmış Y-Sm-Ca çoklu katyon sistemindeki 25A SiAlON seramiğinin farklı üretim koşulları ile üretilmiş 25A2 ve 25A3 kodlu numunelerinin 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında sürünme davranışları	160
5.59. Isıl işlem uygulanmış Y-Sm-Ca çoklu katyon sistemindeki 25A SiAlON seramiğinin farklı üretim koşulları ile üretilmiş ve 25A3 kodlu numunelerinin 1300 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında sürünme davranışları	161
5.60. Tez çalışmasında 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında sürünme testleri yapılan malzemeler için elde edilen sürünme eğrileri	162
5.61. Farklı sinterleme katkı malzemeleri ile üretilmiş Si_3N_4 malzemelerinin ve Er-Sm-Ca sistemindeki 25A SiAlON seramiğinin 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları	

altında sürünme davranışları	164
6.1. Si_3N_4 seramiklerinde sürünme deformasyonuna, özellikle kavitasyon oluşumuna yol açan mekanizmalar ve birbirleri ile etkileşimleri	174
6.2. Si_3N_4 seramiklerinde yüksek sıcaklık hava ortamında oksidasyon süreci..	179
6.3. Bazı ticari Si_3N_4 seramiklerin sürünme davranışlarının karşılaştırılması...	182
6.4. Şematik olarak (a) Üçlü noktaların tamamen kristalleştiği, ikili noktalarda camsı fazın bulunduğu mikro yapı, (b) Üçlü noktalardaki kristal fazın yüksek sıcaklıkta camsı tane sınır fazının yumuşaması sonunda maruz kalınan gerilme etkisiyle kayan taneleri engellemesi.....	188
6.5. Farklı kompozisyonlardaki Si_3N_4 seramiklerin farklı sıcaklıklarda gerilme büyüklüğüne ve tipine bağlı olarak gösterdikleri minimum sürünme hızı değerleri	193

ÇİZELGELER DİZİNİ

3.1.	Si ₃ N ₄ ve SiAlON seramiklerinin sürünme davranışlarının incelendiği bazı çalışmalarda belirlenmiş olan gerilme katsayı ve aktivasyon enerji değerleri	63
5.1.	Sinterlenmiş ve ısıtıl işlem uygulanmış 25A SiAlON seramiklerinin Vickers mikrosertlik yöntemiyle belirlenmiş olan sertlik ve tokluk özellikleri	102
5.2.	Sinterleme ve ısıtıl işlem sonrasında 25A SiAlON seramiğindeki faz oranları	103
5.3.	1100-1400 °C sıcaklıklarında sürünme eğilme uzaması ve zaman parametrelerinin her bir saat için aldığı değerler	115
5.4.	Sürünme Testi Yapılan 1200, 1300 ve 1400 °C Sıcaklıklardaki 16 saat ve 12 saatlik zaman aralıkları için kararlı sürünme bölgelerindeki meydana gelen sürünme hızı ($\dot{\epsilon} = \Delta\epsilon/\Delta t$, s ⁻¹) değerleri.....	119
5.5.	Sürünme testi yapılan 1200, 1300 ve 1400 °C sıcaklıklardaki her bir saatte meydana gelen sürünme hızı ($\dot{\epsilon} = \Delta\epsilon/\Delta t$, s ⁻¹) değerleri.....	121
5.6.	Sinterlenmiş ve ısıtıl işlem uygulanmış SiAlON seramiklerinin yapılan test koşulları altında göstermiş oldukları minimum sürünme hız değerleri (s ⁻¹)	130
5.7.	1400 °C sıcaklıkta 72 saat sürünme testi öncesi ve sonrasında sinterlenmiş ve ısıtıl işlem uygulanmış 25A SiAlON seramiğindeki faz oranları.....	137
5.8.	1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında sürünme testleri ile sürünme davranışları incelenen sinterlenmiş silisyum nitrür esaslı malzemeler	153
5.9.	1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında sürünme testleri ile sürünme davranışları incelenen sinterlenmiş silisyum nitrür esaslı malzemelerin minimum sürünme hızı değerleri ve sürünme deformasyonları	154
5.10.	1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında	

	sürünme testleri ile sürünme davranışları incelenen tüm malzemelerin minimum sürünme hızı değerleri ve toplam sürünme deformasyonları ..	163
6.1.	Sinterlenmiş ve ısıtıl işlem uygulanmış 25A SiAlON malzemelerinin farklı sıcaklık ve gerilme koşulları için belirlenen ikincil sürünme başlangıç zamanları	172
6.2.	Sinterlenmiş ve ısıtıl işlem uygulanmış 25A SiAlON seramikleri için sürünme testleri verilerinin analizi sonucunda belirlenmiş n, gerilme katsayısı ve Q, aktivasyon enerjisi değerleri.....	175
6.3.	Si ₃ N ₄ ve SiAlON malzemelerinin dört nokta eğilme sürünme test yöntemi ile sürünme davranışı incelenen bazı çalışmalardaki deneysel sonuçlar	178

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

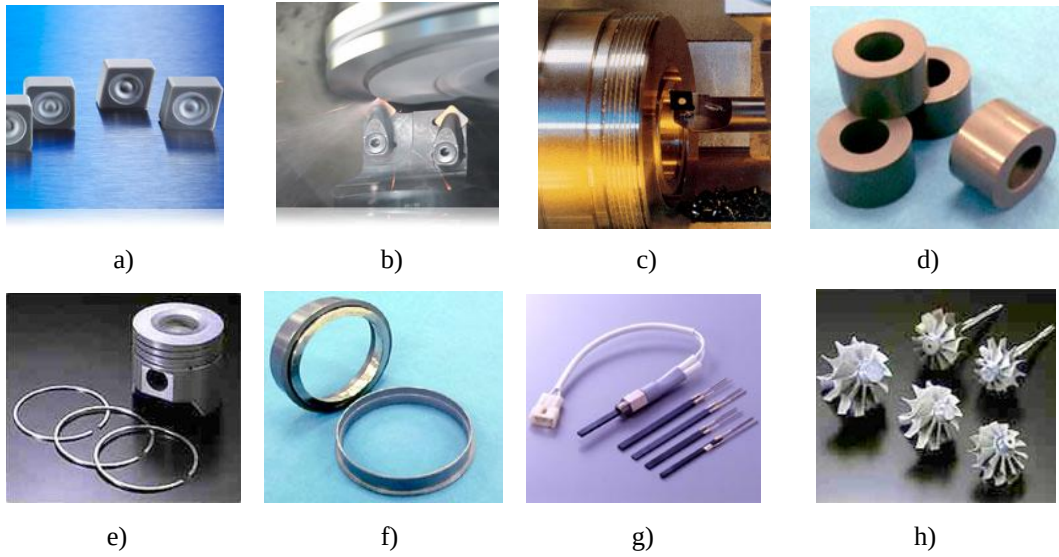
AET	: Ötektik üstü sıcaklık
Al ₂ O ₃	: Alümina
ASTM	: Amerikan malzeme ve test standardı
b	: Numune genişliği (mm)
BET	: Ötektik altı sıcaklık
c	: Kübik
CEN	: Avrupa ileri teknik seramikleri standardı
EDX	: Enerji dağılım X-Işını spektrometresi
h	: Numune kalınlığı (mm)
HRTEM	: Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
I	: Pik şiddeti
JISC	: Japonya Seramik konsülü standardı
K	: Eşitlik sabiti
K _c	: Kırılma tokluğu (MPa m ^{1/2})
L _i	: İç silindirler arasındaki uzunluk (mm)
L _o	: Dış silindirler arasındaki uzunluk (mm)
LVDT	: Doğrusal pozisyon sensörü
Lu ₂ O ₃	: Lütetiyum oksit
M	: Metal
MgO	: Magnezyum oksit
n	: Gerilme katsayısı
P	: Yük (N)
Q	: Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
R	: Üniversal gaz sabiti J K ⁻¹ mol ⁻¹
SiC	: Silisyum karbür
Si ₃ N ₄	: Silisyum nitrür
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
T	: Sıcaklık (°C)
T	: Mutlak sıcaklık (°K)
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu

W	: Ağırlık (gr)
XRD	: X-ışını difraktometresi
YAG	: İtiryum alüminyum garnet
α	: Alfa
β	: Beta
δ	: Eğilme deformasyonu (mm)
ε	: Sürünme uzaması (mm/mm)
$\dot{\varepsilon}$	: Sürünme hızı (s^{-1})
σ	: Gerilme (MPa)

1. GİRİŞ

İleri teknoloji malzemelerine olan gereksinim uygarlığın ilk zamanlarından beri bulunmakta ve bu malzemelere olan talep teknolojiye gelişmelerle beraber gitgide artmaktadır. 1970’lerde yaşanan enerji krizi, endüstrileşmiş ülkelerin enerji kaynaklarından etkin bir şekilde yararlanılması öneminin farkına varmasını sağlamıştır. 1980’lerden itibaren de enerji kaynaklarının etkin kullanımı ve doğanın korunması dünya çapında en önemli konu haline gelmiştir. Bu problemlere yönelik en umut verici çözümlerden biri olarak da özelliklerini yüksek sıcaklıklarda koruyabilmelerinden dolayı, ısı veriminde sağlayabilecekleri katkılar nedeniyle seramik malzemeler ilgi odağı olmuştur. Özellikle, metal malzemelerin kullanımını sınırlandıran sıcaklıklara kadar mukavemetlerini koruyabilen silisyum nitrür seramik malzemeleri yüksek sıcaklık komponentlerinde kullanımlarındaki potansiyelleri açısından en önemli seramik malzemeler olmuşlardır [1,2].

Silisyum Nitrür (Si_3N_4)’ün bulunuşu 1859 yılında olmasına rağmen kullanımı 1950’li yıllarda başlamıştır. Malzemenin sahip olduğu sertlik, mukavemet, ısı şok, oksidasyon dayanımı gibi üstün özellikler kolaylıkla fark edilmiştir. Düşük yoğunluk ve sahip olduğu üstün mekanik özellikleri yüksek sıcaklıklarda koruyabilmesi, Si_3N_4 ’ün otomotiv endüstrisindeki çeşitli makine parçalarında, metal işleme, aşınma parçalarında ve ekstrüzyon kalıpları gibi imalat endüstrisinde kullanılmalarını, yüksek sıcaklık komponentleri için de aday malzemeler olmalarını sağlamıştır [3-5]. Si_3N_4 malzemesinin kullanıldığı ve kullanımı için geliştirilme çalışmaları süren bazı uygulamalar Şekil 1.1’de verilmiştir. Bu malzemeler sahip oldukları sertlik ve aşınma dayanım özellikleri sayesinde metal malzeme işleme aletlerinde kesici uç ve aşındırıcı parçaları olarak (Şekil 1.1 a-d) ve piston başı, segman, buji ve turbo-şarj rotoru gibi (Şekil 1.1 e-h) otomobil motor parçalarında uygulama alanları bulmuşlardır.



Şekil 1.1. Si_3N_4 seramik malzemelerin bazı uygulamaları; Metal malzeme işleme aletleri (a-c)
Otomobil motor parçaları (d-h;roller, piston başı, segman, buji ve turbo-şarj rotoru) [6-10]

Si_3N_4 'ün sahip olduğu düşük yoğunluk ve üstün mekanik özellikleri, Si ile N arasındaki kovalent bağdan ve yüksek sıcaklıklarda dahi düşük yayınım değerlerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bu kuvvetli kovalent bağ ve düşük yayınım özelliği bu malzemelerin tam yoğun bir şekilde üretilmesini zorlaştıran bir etkidir. Si_3N_4 seramiklerin üstün mekanik özellikleri sadece tamamen yoğun yapılarda elde edilebilmesi, sinterleme sırasında çeşitli katkı malzemelerinin kullanımını gerekli kılmaktadır. Uygun sinterleme katkı malzemelerinin kullanımı; yoğun, ince taneli ve böylelikle yüksek mukavemetli bir yapı oluşmasını sağlamakta, fakat kullanılan katkı malzemelerine ve sinterleme sonrası soğuma koşullarına bağlı olarak tane sınırlarında amorf ve/veya kristal ikincil fazlar meydana gelmektedir. Tane sınırlarındaki özellikle amorf fazın yüksek sıcaklıklarda yumuşamaya başlamasıyla, malzemenin yüksek sıcaklık mukavemet özelliklerinde kayıp yaşanmaktadır. Yoğunlaşma miktarının yanı sıra, sinterleme sonrasında elde edilen mikro yapı ve mikro yapıya bağlı ısı ve mekanik özellikler kullanılan sinterleme katkı malzeme türü ve miktarına bağlı olduğundan, yüksek performanslı Si_3N_4 seramikleri için uygun sinterleme katkı malzeme bulma çalışmaları günümüzde hala devam etmektedir [4,11,12].

Si_3N_4 seramikleri için uygun sinterleme katkı malzeme bulma arayışları 1970'li yılların başında silisyum nitrür katı çözelti alaşımları olan SiAlON seramiklerinin keşfedilmesine yol açmıştır. Bu seramikler Si_3N_4 'de Si ve N ile O ve Al'un kısmi yer değiştirmesi sonucu oluşmaktadır ve bu yer değiştirme sonucu ilk olarak β -SiAlON ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$) elde edilmiştir. 1978 yılında yeni bir tür SiAlON tipi olan α -SiAlON bulunmuştur. α -SiAlON, yapısına sıvı fazdaki katyonları içine alabilmesi dolayısıyla tane sınır fazı miktarında azalma sağlaması nedeniyle yüksek sıcaklık özellikleri açısından büyük avantaj sağlamıştır [13-15].

Bu iki polimorfik formdan β -SiAlON'un en önemli avantajı yüksek tokluk sağlaması ve kolay yoğunlaşma özelliğidir. α -SiAlON ise daha yüksek sertliğe sahip olması ve sinterleme ilavesinin yapıya girerek daha az miktarda tane sınır fazı oluşumuna olanak vermesi nedeniyle ön plana çıkmaktadır. Ayrıca α/β SiAlON kompozit malzemeler, istenen farklı özelliklerin elde edilmesi açısından her iki fazın avantajını yapıda bir arada bulundurabilmeleri yönünden önem taşımaktadırlar. SiAlON seramiklerinin, Si_3N_4 'ün üstün özelliklerine benzer özelliklere sahip olmalarının yanı sıra daha kolay üretilebilmekte ve kompozisyonlarında yapılabilen değişiklikler ve ısı işlem ile farklı uygulamalar için daha fazla geliştirilebilme serbestliğine sahiptirler [16-19].

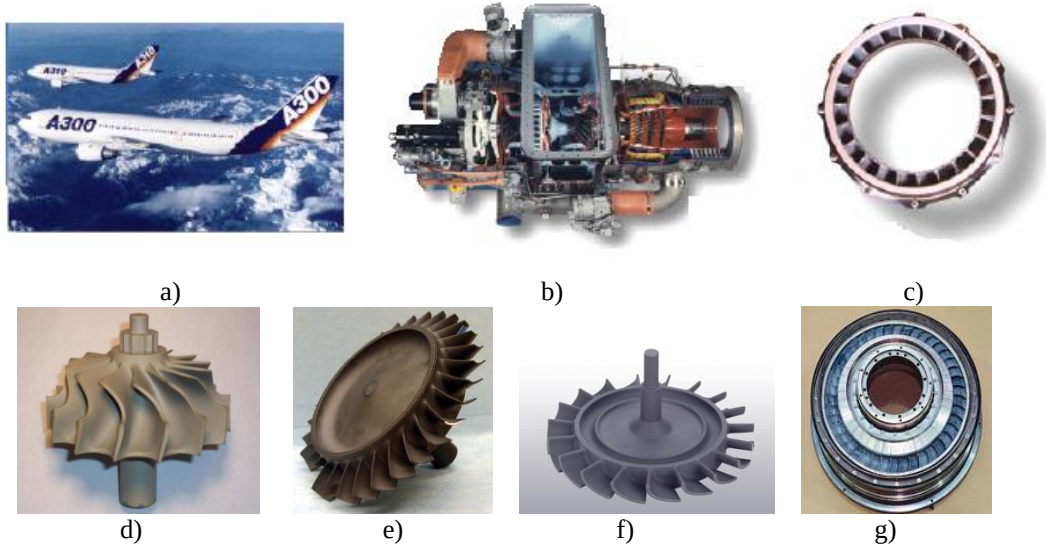
Sinterleme sonrasında oluşan tane sınır fazının kompozisyonu, miktarı, viskozitesi, refrakterliği, kristallik derecesi ve oksidasyon dayanımı; Si_3N_4 ve SiAlON seramiklerinin yüksek sıcaklık özelliklerini belirleyen en önemli parametrelerdir. Taneler arası fazın özellikle amorf fazın silisyum nitrür esaslı seramiklerin yüksek sıcaklıklardaki kimyasal ve mekanik özelliklerinin belirlenmesinde kritik önemi olduğundan, son 30 yılda, sürünme dayanımı gibi yüksek sıcaklık özelliklerini geliştirme doğrultusunda yapıdaki tane sınır fazına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar genel olarak Si_3N_4 esaslı seramiklerin yapısındaki yüksek sıcaklık özelliklerini olumsuz yönde etkileyen amorf/camsı tane sınır faz miktarını azaltmaya ve/veya refrakterlik özelliklerini arttırmaya yöneliktir [16,20,21].

Si_3N_4 ve SiAlON gibi sıvı faz sinterlenmiş seramiklerinde yüksek sıcaklık özelliklerini geliştirmeye yönelik yaklaşımlardan biri amorf tane sınır fazının kristalleştirilmesidir [22,23]. Amorf tane sınır fazının kristalleştirilmesi

kompozisyon tasarımına bağılı olarak sinterleme sonrasında yavaş soğuma ile meydana gelebileceği gibi daha sonra yapılan ısıl işlem uygulamaları ile de gerçekleştirilebilir. Bundan dolayı Si_3N_4 ve SiAlON seramiklerinin yüksek sıcaklık özelliklerinin iyileştirilmesi açısından kompozisyon tasarımında ele alınması gereken en önemli konulardan biri iyi bir sıvı faz sinterleme sağlayacak ve aynı zamanda sinterleme sonrasında iyi refrakter özelliklere sahip fazlara kristalleşmeyi sağlayacak şekilde sinterleme katkı malzemelerinin seçilmesidir. Tane sınırlarında daha iyi refrakter özelliklere sahip fazların oluşması ile daha iyi yüksek sıcaklık özelliklerine sahip SiAlON seramikleri elde edilebilecektir [22-24]. Amorf tane sınır fazına sahip SiAlON seramiklerinde daha iyi yüksek sıcaklık performanslarının elde edilmesinde kullanılan en yaygın yöntem 1100-1500 °C sıcaklık aralığında ısıl işlem uygulayarak amorf fazı kristal fazlara dönüştürmektir. Bu malzemelerin refrakterliğinin artırılmasındaki bir diğer ısıl işlem uygulaması ötektik üstü ısıl işlem uygulamasıdır. Bu uygulamada adından anlaşıldığı gibi ısıl işlem ötektik üstü sıcaklık üzerinde uygulanmakta; bu sıcaklıkta sıvı faz oluşmakta, sonrasında çözünme ve çökme ve kristalizasyon meydana gelmektedir. Böylelikle tane sınır fazının refrakterliği dolayısıyla malzemenin sürünme gibi yüksek sıcaklık özellikleri iyileştirilmektedir [22].

Si_3N_4 ve SiAlON seramiklerinin 1970'lerden itibaren en çok araştırılan ve geliştirilmeye çalışılan ileri teknoloji seramik malzemelerden biri olmasının temel nedeni bu malzemelerin sahip oldukları ısıl ve mekanik özellikler nedeniyle yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılma potansiyelleri ve bu uygulamalar için aday malzemeler olmalarıdır. Isıl şok, yüksek tokluk ve mukavemet özelliklerini artan sıcaklık ile koruyabilmelerinden dolayı bu malzemeler yüksek sıcaklık uygulamalarından bazı gaz türbinli motor parçalarında kullanılmakta ve bu yöndeki araştırma geliştirme çalışmaları günümüzde devam etmektedir. Şekil 1.2 a-c'de Airbus 300 uçağındaki yardımcı güç ünitesindeki gaz türbinli jet motorunda kullanılmak üzere 2000 yılından beri araştırılan seramik türbin nozzle parçası ve üretici firmalar tarafından yürütülen araştırma geliştirme çalışmalarındaki çeşitli gaz türbinli jet motor parçaları gösterilmektedir (Şekil 1.2 d-g). Si_3N_4 seramiklerinin gaz türbinli jet motor parçalarında kullanılmalarına yönelik yapılan araştırmaların nedeni bu malzemelerin, şu anda

bu parçalarda kullanılan süper alaşımların yerini almasıyla türbin giriş sıcaklığının 1350 °C sıcaklığa arttırılabilme potansiyelleridir. Böylelikle mevcut ısı verim yaklaşık % 20 oranında arttırılabilecektir [25].



Şekil 1.2. Seramik türbin nozzle parçası (a-c), Araştırma geliştirme çalışmalarındaki çeşitli gaz türbinli jet motor parçaları (d-g, radyal, eksenel türbin rotor, nozzle) [26-28]

Isıl verimde sağlanacak artışın yanı sıra seramik malzemelerin kullanılmasıyla soğutmanın elimine edilerek ağırlığın azaltılması, enerji uygulamalarında kullanılacak motorlar için daha az hava kirliliğine yol açan farklı alternatif yakıt kaynakları kullanılabilme imkânına sahip olunması amaçlanmaktadır. Fosil yakıt kaynaklarındaki azalmalar ve çevre kirlenmesine karşı tepkilerin arttığı günümüzde yüksek sıcaklık uygulamaları için yeni yüksek sıcaklık malzemelerinin geliştirilmesi ve mevcut malzemelerin yüksek sıcaklıktaki özelliklerinin iyileştirilmesi için yapılan çalışmalar hızla artmaktadır [2,3]. Yüksek sıcaklık koşulları altında çalışan parçaların veya komponentlerin imal edildiği malzemenin özellikleri sistemin maksimum çalışma sıcaklığını sınırlanmaktadır. Sıcaklığın artışıyla, düşük sıcaklıklara nazaran sürünme deformasyonu ve sürünme kırılması gibi farklı deformasyon ve kırılma mekanizmaları ortaya çıkmaktadır [1,4]. Sürünme bir malzemenin yüksek sıcaklıklarda sabit gerilme altında, zamana bağlı olarak oluşan kalıcı deformasyon şeklinde tanımlanmaktadır [29]. Sürünme deformasyonu özellikle malzemelerin

erime noktasının % 40'ından daha yüksek sıcaklıklara maruz kalmaları durumunda önemli hale gelmekte, parçanın çalışmasını, meydana gelebilecek tolerans dışı kalıcı deformasyonla ya da kırılma hasarı ile sınırlandırabilmektedir. Yüksek sıcaklık uygulamaları için en önemli kullanım ömrü belirleyici faktör, herhangi bir yüksek sıcaklık uygulaması için kullanılan ya da kullanımı için aday olan malzemelerin sürünme dayanımlarıdır. Yüksek sıcaklıklarda elastik sınır altındaki düşük yükler altında bile malzemeler zamana bağlı deformasyon davranışı ya da başka bir deyişle sürünme deformasyonu gösterebildiğinden, sürünme deformasyonunun sonucundaki kalıcı deformasyon yapının bütünlüğünü bozabilir, hatta devam eden deformasyon ile kırılma meydana gelebilir. Bundan dolayı yüksek sıcaklık uygulamalarında malzemelerin sürünme davranışlarının belirlenmesi yapı bütünlüğünün ve güvenilirliğin sağlanması açısından oldukça büyük önem arz etmektedir [29-32]. Yüksek sıcaklık komponentleri için daha iyi özelliklere sahip malzemelerin geliştirilmesi ile çalışma verimlerinde artış sağlanacağı gibi, yeni geliştirilen malzemelerin ve mevcut malzemelerin yüksek sıcaklık davranışlarının daha iyi anlaşılması bu malzemelerin kullanacağı yapıların emniyetini tehlikeye sokmadan daha fazla koruyucu tasarım imkânı sağlamaktadır [2]. Dolayısıyla malzemelerin sürünme davranışlarının anlaşılması ve sürünme dayanımlarının artırılması bu malzemelerden yüksek sıcaklık uygulamalarında ticari olarak daha yaygın olarak kullanımlarını sağlayacaktır [11,33,34].

Bu çalışmada α/β -SiAlON seramiklerinin mühendislik amaçlı yüksek sıcaklık uygulamaları için büyük önem teşkil eden sürünme davranışının incelenmesi amaçlanmıştır. Sürünme davranışı incelenecek olan α/β -SiAlON malzemesi yeni bir malzeme olup, şu anda ticari olarak kesici uç malzemesi olarak üretilip kullanılmakta ve bu malzemenin oda sıcaklığı ya da sürünme gibi yüksek sıcaklık mekanik davranışları ile ilgili henüz herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Sürünme konusunun sahip olduğu önem ve bu malzemelerin sürünme davranışlarının henüz incelenmemiş olması çalışma konusunun belirlenmesinde ana motivasyon kaynağını oluşturmuştur. Çalışmanın içeriğinde ilk önce silisyum nitrür ve SiAlON seramiklerinin kristal yapı ve faz özellikleri, üretilmeleri ve mikro yapı özellikleri, mekanik özellikleri ve sürünme özellikleri

açıklanmıştır. Daha sonra yapılan deneysel çalışmalar ve elde edilen bulgular ve tartışma bölümleri verilmiştir. Genel sonuçların verildiği bölümün ardından bundan sonra yapılacak çalışmalar için öneriler bölümü ise çalışmanın en son bölümünü oluşturmaktadır.

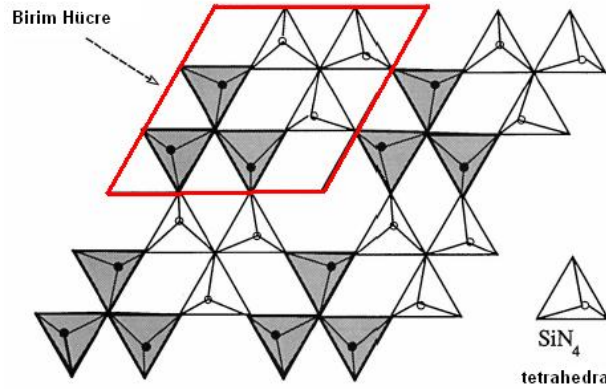
2. SİLİSYUM NİTRÜR ve SiAlON SERAMİKLERİ

Si_3N_4 ve SiAlON seramiklerinin mekanik özellikleri üretilmeleri sonrasındaki sahip olduğu mikro yapı özellikleri ile ilgilidir. Malzemelerin üretim süreçleri mikro yapı özelliklerini belirlediğinden, üretim sonrası oluşan mikro yapı ile de malzeme özelliklerinin kontrolü sağlanabilir [20]. Mühendislik uygulamaları için geliştirilen bu malzemelerin mekanik özelliklerinden önce kristal yapısı, faz ilişkileri, üretilmeleri ve mikro yapı özelliklerinin anlaşılması faydalı bir yaklaşımdır.

2.1. Kristal Yapı ve Faz Özellikleri

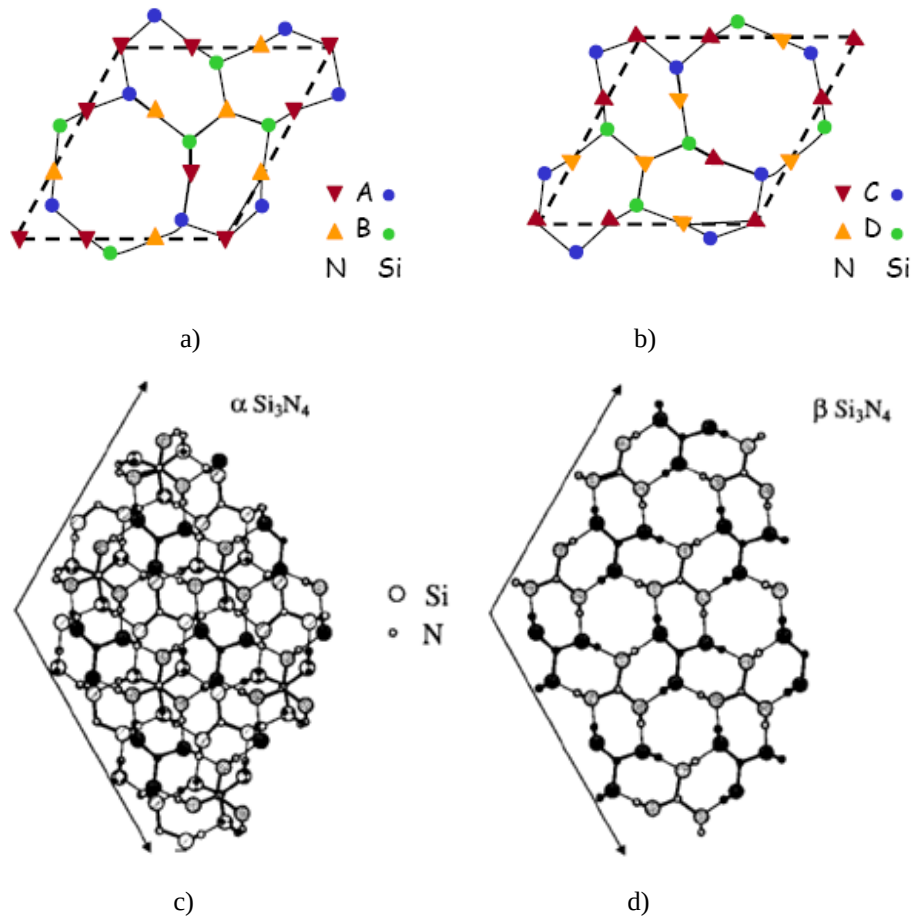
2.1.1. Silisyum nitrür

Si_3N_4 , α , β ve c olmak üzere üç ayrı kristal yapı modifikasyonuna sahiptir. α ve β yaygın olarak bilinen modifikasyonlar olup, normal azot basıncı altında oluşurken, c yüksek basınç ve sıcaklık gerektirmektedir. α ve β silisyum nitrür hekzagonal kafes yapısındadır. Son yıllarda bulunmuş olan c- Si_3N_4 ise kübik spinel kafes yapısındadır. α ve β kristal yapılarında, SiN_4 tetrahedral ünitelerinin bağlanmasından oluşan bir ağ yapısı vardır. Tetrahedral yapılar birbirlerine köşelerden bağlı olup, böylelikle her bir N atomu 3 tetrahedral yapı ile bağlantılı olmaktadır (Şekil 2.1) [4,35].



Şekil 2.1. Si_3N_4 kristal yapısı [4]

Tetrahedral yapıların bağlı yapısı; 4 Si ve 4 N atomunun oluşturduğu küçük halka yapısının ve 6 Si ve 6 N atomunun oluşturduğu büyük halka yapısının oluşmasını sağlamaktadır. Bu halkalar birleşerek ABAB... (β - Si_3N_4) ya da ABCD... (α - Si_3N_4) şeklinde dizilime sahip tabakaları oluşturmaktadır. Si_3N_4 'de AB ve CD şeklindeki Si-N tabakaları Şekil 2.2 a ve b'de gösterilmektedir. β yapısı, bu tabakaların ABAB.... şeklinde diziliminden oluşmaktadır. Bu yapıda c yönüne paralel yönde sürekli kanallar bulunmaktadır (Şekil 2.2 d). α yapısı ise düzlemlerin ABCDABCD... şeklinde diziliminden oluşmaktadır (Şekil 2.2 c). Bu dizilim, üstteki AB tabakasının yapıdan çıkıp 180° derece dönüp tekrar üst tabaka olarak yerleşmesi şeklindedir. AB tabakasının, CD tabakasından kayarak yerleşmesiyle kanallar kapanır [4-6,35].



Şekil 2.2. Si_3N_4 'de a) AB ve b) CD tabakaları, c) α - Si_3N_4 'de ABCDABCD... şeklindeki, d) β - Si_3N_4 'de ABAB... şeklindeki tabaka dizilimi [6,36]

2.1.2. SiAlON

Al_2O_3 'nın $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ yapısı içerisinde çözünebildiği 1970'li yılların başında İngiliz ve Japon araştırma gruplarının çalışmalarıyla keşfedilmiştir. Al_2O_3 ile diğer metal oksitlerin oluşturduğu Si_3N_4 katı çözelti alaşımları, bu 4 element simgelerinin bir araya getirilmesi ile “SiAlON” şeklinde tanımlanmaktadır. SiAlON da Si_3N_4 kristal yapısı üzerine kurulmuş bir malzemedir. Si_3N_4 'ün en iyi bilinen α ve β modifikasyonları SiAlON malzemelerinde de aynı isimde anılmaktadır [14].

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'de silisyum atomu ile alüminyum atomunun, silisyum miktarının üçte ikisine kadar yer değiştirmesi ve yük dengesinin korunabilmesi açısından eşit konsantrasyonda azotun oksijenle yer değiştirmesi ile $\beta\text{-SiAlON}$ oluşmaktadır. $\beta\text{-SiAlON}$ 'un genel formülü:

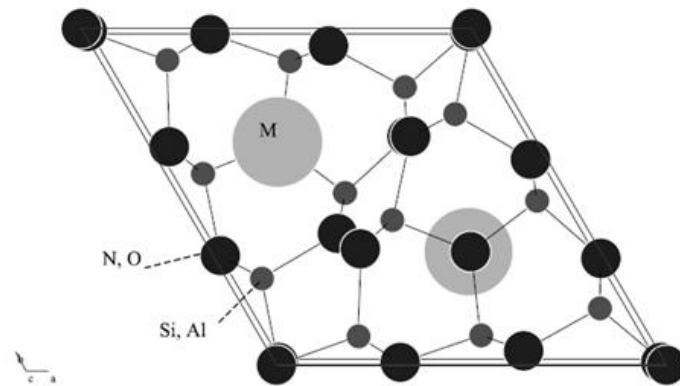
$$\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z} \quad (2.1)$$

şeklindedir. Burada z, Al ve O'nin yer değiştirme miktarlarını göstermektedir. Böylelikle z değeri kadar (Si-N) bağı aynı z değeri kadar (Al-O) bağı ile yer değiştirmiş olur. Bağ uzunlukları arasında farkın küçük olması nedeniyle (Si-N için 1.74 Å ve Al-O için 1.75 Å), meydana gelen latis gerinimi de küçük olur ve yer değişim büyük miktarda meydana gelir. z değeri 0-4.2 arasında değişmektedir. $\beta\text{-SiAlON}$ un keşfedilmesinden kısa bir süre sonra gözlemlenen $\alpha\text{-SiAlON}$ ise şu formülle ifade edilir:

$$\text{Me}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n} \quad (2.2)$$

Burada Me; Li, Na, Mg, Ca, Sr, Y ya da bir lantanit iyonu olabilir ki bu iyon $\alpha\text{-SiAlON}$ yapısını kararlı kılmalıdır. Burada x değeri m değerinin Me katyonunun yük değeri oranına eşittir. x minimum 0,3-0,5 maksimum 2 değerini alabilir. Bunun nedeni her bir birim hücre yapısında sadece iki ara yer boşluğun bulunmasıdır (Şekil 2.3). m ve n ise yer değiştirme katsayılarıdır. Genel kompozisyonda m (Si-N) bağı (1.74 Å), daha büyük bağ uzunluğuna sahip

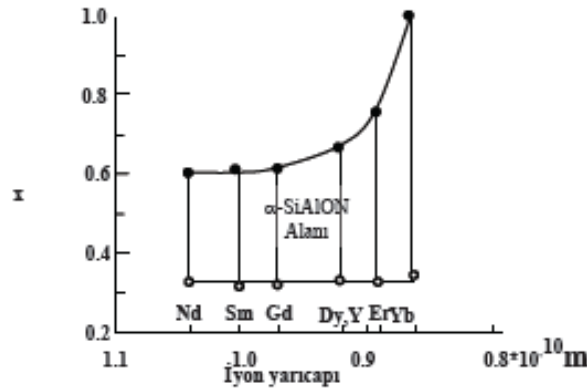
m (Al-N) bağı (1.87 Å) ile yer değiştirirken ve n (Si-N) bağı, benzer bağ uzunluğuna sahip n (Al-O) bağı (1.75 Å) ile yer değiştirir. Farklı bağ uzunluklarına sahip (Si-N) ve (Al-N) bağlarının yer değiştirmesi yapıda büyük latis gerinimi oluşmasına yol açtığından ve çözünüm miktarı yani m değeri β -SiAlON'a kıyasla sınırlı miktarda olur. n değeri de sınırlıdır. Bunun nedeni ise büyük n değerleri β -SiAlON oluşumuna yol açabilmektedir. Burada yük dengesinin korunabilmesi için ilave bir metal iyonu yapıya girebilmektedir [14-16].



Şekil 2.3. α -SiAlON'da birim hücrede kristal yapıya giren metal ya da lantanit iyonu [5]

$\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ birim hücresinde sonuç olarak ortaya çıkan iki büyük ara boşluk yapının korunması için kararlılık sağlayıcı katyonlar içerir. Bu boşlukların boyutu (0.13 nm), yapıyı kararlı hale getirecek katyonlara bir sınırlama getirmektedir. Yani yapıya girebilecek iyon boyutu önemlidir (Şekil 2.4). α -SiAlON yapısında tespit edilmiş olan ilk iyonlar Li ve Mg'dur. Daha sonra Na, Ca ve Y denenmiş ve lantanitlerin çoğunun da latise girebilecek özellikte olduğu saptanmıştır. Şekil 2.3'e göre, La, Ce, Pr ve Eu bu kararlılık sağlayıcı katyonların dışındadır, çünkü iyon boyutları ara boşluklara göre çok büyüktür [14-18,37]. Ancak son yıllarda yapılan çalışmalar daha küçük bir iyon boyutuna sahip iyonlarla beraber kullanılmaları durumunda bunların da yapıya girebildiğini göstermektedir. α -SiAlON sinterleme çalışmalarında tek başına α -SiAlON yapısına girebilen en büyük yarıçapa sahip nadir toprak elementinin Nd^{+3} olduğunu gözlenmiştir. Daha

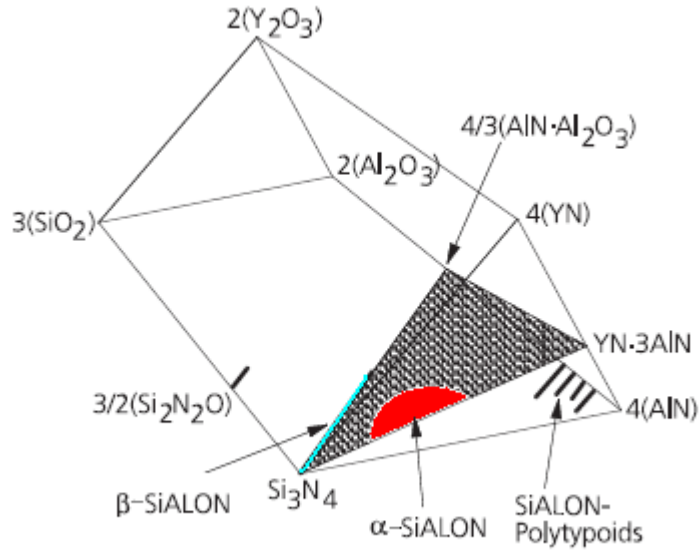
sonra biraz daha büyük iyonik yarıçapa sahip Ce^{+3} katyonunun daha küçük bir iyon boyutuna sahip Y^{+3} gibi bir iyonla beraber kullanılmaları durumunda bunların da yapıya girebildiğini gözlenmiştir. Benzer şekilde Sr^{+2} katyonunun sadece Ca^{+2} ve Y^{+3} katyonlarıyla α -SiAlON yapısına girebildiği, son zamanlarda yapılan başka bir çalışmada Ce^{+3} katyonunun da özel koşullar altında α -SiAlON yapısına girebildiği gözlenmiştir [38].



Şekil 2.4. α -SiAlON'da bazı modifiye edici katyonların çözünürlük x (m/val) ve iyon yarıçapı arasındaki ilişkisi [37]

2.1.2.1. SiAlON sistemlerinin gösterilmesi

α -SiAlON sistemlerindeki faz ilişkileri karmaşık yapıdadır. α fazının kararlılığını sağlamak amacıyla Si-Al-O-N sistemine üçüncü bir metal ilave edildiğinde, sistem M-Si-Al-O-N beşli sistemine dönüşür. Bu sistem Şekil 2.5'de Y-SiAlON sistemi için gösterilen Janecke Prizmasıyla açıklanabilir. SiAlON diyagramı prizmanın tabanını oluştururken, sisteme eklenen üçüncü metal miktarına eşdeğer olarak üçüncü boyutu meydana getirir. Prizmanın ön yüzü nitrürleri, arka yüzü ise oksitleri göstermektedir. Si_3N_4 köşesinden uzanan Si_3N_4 , $4/3(Al_2O_3-AlN)$ ve $YN-3AlN$ arasındaki taralı iki boyutlu bölge Şekil 2.5'deki gibi gösterilebilir. Bu bölgedeki α -SiAlON fazının oluştuğu kararlı bölge kırmızı renk ile β -SiAlON'un oluşum bölgesi ise Si_3N_4 köşesinden uzanan mavi renkli çizgi ile gösterilebilir [5].



Şekil 2.5. Y-Si-Al-O-N sisteminin Janecke prizması ile gösterilmesi [5]

2.1.2.2. Faz dönüşümleri

Si_3N_4 seramiklerin karakteristik özelliği, sinterleme sırasında gerçekleşen $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümüdür. Bu dönüşüm, sadece yoğunlaşmayı arttırmakla kalmayıp, aynı zamanda çubuksu biçime sahip, seramik malzemenin toklaşmasını ve yüksek mukavemetini sağlayan β tanelerinin oluşmasını sağlamaktadır. Silisyum nitrürde α fazının düşük sıcaklık, β fazının ise yüksek sıcaklık formu olduğu düşünülmektedir.

Günümüzde çoğu ticari üretim süreçlerinde başlangıç tozu olarak $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tercih edilen faz tipidir. Sinterleme sürecinde yüksek sıcaklıklarda sıvı fazın varlığı ile $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ başlangıç tozu kullanıldığında; $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta\text{-SiAlON}$ veya $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \alpha\text{-SiAlON}$ şeklinde 3 farklı faz oluşum reaksiyonundan bir ya da birkaçı meydana gelecektir [13]. Başlangıç tozu olarak $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ kullanıldığında ise; $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta\text{-SiAlON}$ veya $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \alpha\text{-SiAlON}$ faz oluşum reaksiyonlarından biri veya ikisi meydana gelecektir. Si_3N_4 'de α 'dan β 'ya olan bu dönüşüm, bağların kopması ve yeniden oluşması şeklinde gerçekleşmektedir. Yapıdaki bu yeniden düzenlenme kinetiği oldukça yavaştır ve dönüşümün kolaylaşması için genelde bir çözücüye ihtiyaç vardır [13].

α -SiAlON - β -SiAlON sisteminin α -Si₃N₄ - β -Si₃N₄'den farklı kılan önemli bir özellik $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümünün tamamen tersinir bir şekilde meydana gelebilmesidir [18]. $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON faz dönüşümünün 1450 °C'nin üzerinde β -Si₃N₄'ün daha kararlı olmasından kaynaklanan, yeniden yapılanmalı polimorfik dönüşümün aksine, kimyasal olarak kontrol edilebilen bir dönüşüm olduğu çözümlenmiştir. Bundan dolayı, başlangıç kompozisyonunu seçerken önemli bir parametre, ürünün α veya β -SiAlON olmasının, mutlaka sıcaklığa ve diğer proses parametrelerine bağlı olarak belirlenmesidir. Ancak, bu konu üzerinde yapılan son çalışmalarda, yüksek sıcaklıklarda α -SiAlON ürünü veren, belirli bir α -SiAlON kompozisyonunun, sinterleme sonrası düşük sıcaklıklardaki ısıtma işlemleriyle β -SiAlON dönüştürülebileceği gösterilmiştir [18,38,39]. Bu dönüşüm, SiAlON seramiklerinde, faz içeriğinin ve mikro yapının optimizasyonu için mükemmel bir mekanizma sağlar. β fazı çubuksu biçimli tane yapısıyla tokluk sağlarken, α fazı eş eksenli tane yapısına sahiptir. Böylelikle bu malzemelerin mekanik özellikleri α -SiAlON: β -SiAlON oranına bağlı olarak kontrol edilebilir. Fakat bu dönüşüm özellikle yüksek sıcaklık koşullarına maruz kalan SiAlON seramiklerinde büyük önem taşımaktadır. Çünkü sıcaklık değişimiyle beraber dönüşümün meydana gelmesi, malzemenin kimyasal ve mekanik özelliklerini değiştirecektir [17].

2.2. Yoğun Silisyum Nitrür Seramiklerinin Üretimi

Silisyum nitrür seramiklerinin sahip olduğu üstün özelliklerden yararlanılabilmesi ancak yoğun bir şekilde üretilmeleri ile mümkündür. Yoğun silisyum nitrür seramiklerinin klasik sinterleme yöntemleri ile üretilmesi çok zordur. Bunun nedeni silisyum ve azot atomları arasındaki bağın kovalent karakterde olmasıdır [4,5].

Silisyum ve azot atomları arasındaki kovalent bağ bu atomlar arasındaki yayının çok yavaş olmasına, dolayısıyla yoğunlaşma için gerekli olan kütle taşınım hızının yavaş olmasına yol açmaktadır. Sıcaklık atomlar arası yayına izin verecek derecelere yükseltildiğinde; silisyum nitrür, azotun buharlaşmasıyla birlikte bozunuma uğramaya başlamaktadır. Yoğun silisyum nitrür üretiminin en

iyi yolunun sıvı faz sinterlemesi içeren üretim yöntemlerinin kullanılması olduğu kabul edilmektedir [4,5,15,40].

2.2.1. Sıvı faz sinterleme

Sıvı faz sinterleme, Si_3N_4 başlangıç tozlarındaki yüzey silikasının ve metal oksit gibi katkı malzemelerinin kullanımıyla sinterleme sıcaklığında oluşturulan oksinitrür sıvısının yardımıyla yoğunlaşma için gerekli olan kütle taşınım hızının artırılması ile gerçekleştirilir. Sıvı faz sinterlemenin üç aşamada gerçekleştiğini ifade edilmiştir (Şekil 2.6) [41].

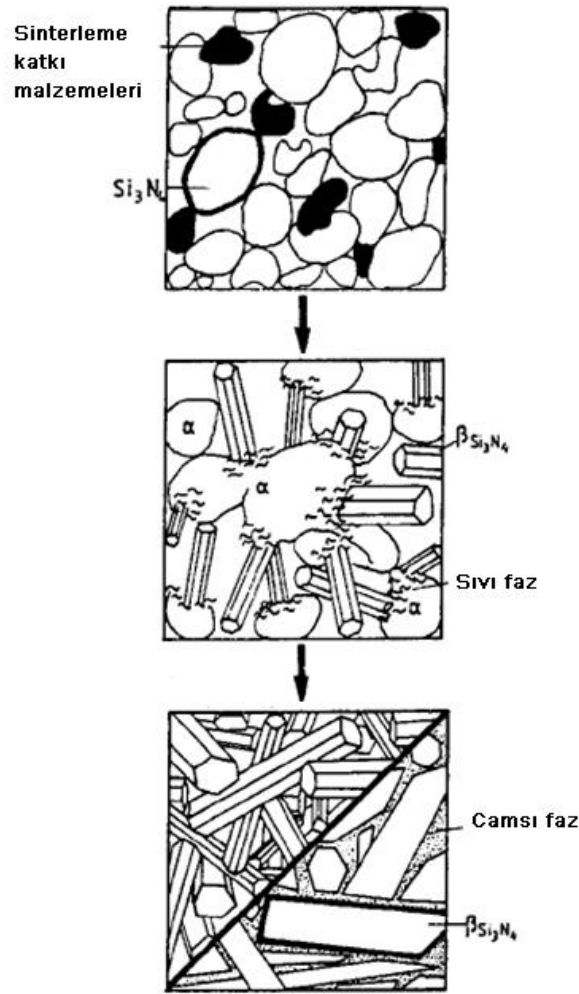
Bu aşamalar:

a) Parçacıkların yeniden düzenlenmesi: Sıvı fazın oluşumundan hemen sonra her bir katı parçacığın kılcal kuvvetlerin etkisi altında hareketleriyle meydana gelir.

b) Çözeltinin çökmesi: Sıvı ortamın atomik taşınım veya difüzyon ile belirli bölgelerde yeniden çökmesini içerir. α 'dan β 'ya dönüşüm bu aşama süresince meydana gelir.

c) Tane büyümesi: Bu kademe birleşme veya kapalı porların giderilmesi olarak açıklanır.

Sıvı fazda yayınmanın hızı kompozisyonuna ve sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklık ayrıca silisyum nitrürün sıvı içerisinde çözünmesini, sıvının viskozitesini, ıslatma miktarını da etkiler. Viskozitenin azalması ve düşük ıslatma açıları sıvının katı taneler arasında ilerlemesini, yayınımlarını hızlandırır. Böylece çözünme ve tanelerin yeniden düzenlenmesi desteklenmiş olur. Sıvı faz sinterlemede kullanılan birçok katkı malzemesi (örneğin MgO , Y_2O_3 , Ln_2O_3) Si_3N_4 taneleri arasında çözünmemekte, ancak sinterleme sonrasında tane sınırlarında kristalin veya amorf faz olarak kalmaktadır. Fakat Al_2O_3 ve BeO gibi bazı katkı malzemeleri sinterleme esnasında silisyum nitrür içerisinde çözünebilmektedir [41]. Sinterleme davranışındaki bu değişiklik sinterlenmiş malzemelerin mekanik ve termal özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir [11].



Şekil 2.6. Sıvı faz sinterleme aşamaları [11]

2.2.2. Sinterleme yöntemleri

Sinterleme paketlenmiş toz parçacıklarının yüksek sıcaklıkta kütle transferi ve malzeme yayınımları vasıtasıyla birbirlerine bağlanması olarak tanımlanır. Silisyum nitrür seramiklerini yoğunlaştırmak için değişik sinterleme yöntemleri kullanılabilir. Bu yöntemler, reaksiyon bağlama, sıcak presleme, izostatik presleme ve gaz basınçlı sinterleme yöntemleri şeklinde sıralanabilir.

Reaksiyon bağlamalı sinterlemede silisyum nitrür genelde, izostatik preslenmiş, enjeksiyon kalıplanmış veya alçı dökümle şekillendirilmiş yaş peletler 1200-1450 °C arasında azot gazı atmosferinde üretilir. Bu metodun avantajı, nitrürleme işleminde malzemenin az çekmesi ve karmaşık şekillerin kabul edilebilir ölçülerde herhangi bir pahalı işleme tekniğine gerek kalmadan

üretilebilmeleridir. Ancak bu tekniğin dezavantajı, yüksek poroziteli (%20-30 oranında) son ürünün, düşük mukavemete sahip olmasıdır. Ancak bu yöntemle üretilmiş malzemede göz ardı edilebilir ölçüde amorf tane sınır fazı bulunduğundan bu mukavemet değerini 1200 °C sıcaklıklarına kadar korur. Ayrıca malzemenin oksidasyona karşı direnci de yüksektir.

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

Sıcak izostatik presleme yöntemi silisyum nitrür için geliştirilmiş bir diğer üretim yöntemidir. Bu yöntemde, öncelikle malzeme geleneksel tekniklerle (izostatik presleme, enjeksiyon kalıplama) şekillendirilir, daha sonra metal veya cam kapsül içine alınarak, basınç uygulama cihazının içerisine bırakılır. Burada genelde kimyasal olarak tepkimeye girmeyen gaz, özellikle argon gazı, basıncı arttırıcı olarak kullanılır. Tipik olarak 200 MPa basınçta ve 2000 °C sıcaklıkta sinterleme gerçekleşir. Karmaşık şekilli parçacıklar sıcak izostatik preslemeyle üretilebilirler. Çünkü bu yöntemde çok az sinterleme katkı malzemesi kullanılır veya hiç kullanılmaz.

Sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme yöntemlerinin kullanımı pahalı olduğu için, silisyum nitrür bazlı seramiklerin büyük çapta üretimi için en ilgi çeken yöntem basınçsız sinterleme yöntemidir. Bu yöntemde, toz karışımlarına sıkıştırma yoluyla istenen şekil verilir. Tipik sinterleme sıcaklıkları azot atmosferinde 1600-1800 °C arasındadır. Ancak bu yöntemle malzemeyi tam yoğunluğuna ulaştırmak için büyük miktarda katkı maddesine ihtiyaç duyulur, çünkü Si_3N_4 'ün ayrışması problemi yüksek sinterleme sıcaklıklarına çıkılmasını engeller.

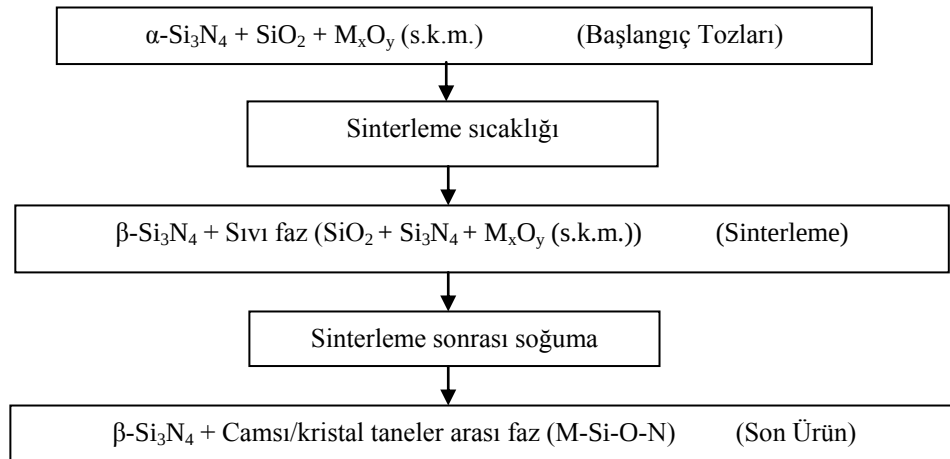
Silisyum nitrürün ayrışması problemi yüksek azot basınçlarında ısıtmayla

giderilebilir. Bu doğrultuda gaz basınçlı sinterleme (GPS) yöntemi kullanılabilir. Bu yöntemle, daha yüksek sıcaklıklarda, sinterleme katkı malzeme miktarı azaltılarak yüksek yoğunluklara ulaşmak mümkündür [42].

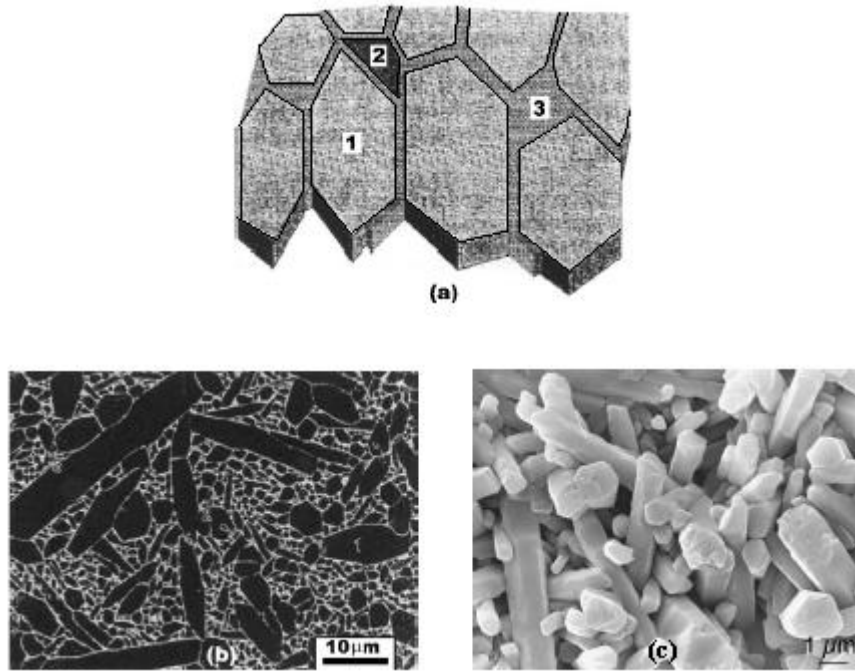
2.3. Si_3N_4 ve SiAlON Seramiklerinin Mikro Yapı Özellikleri

Mikro yapı, malzemenin mikron düzeyindeki fiziksel görüntüsü olarak tanımlanmaktadır. Mikro yapı incelemedeki amaç, malzeme performansını arttırmak için yeni malzeme geliştirme, üretilen malzemelerin kalite-kontrol amacıyla incelenmesi, kaza ve hataların sebeplerinin belirlenmesi şeklindedir. Mikro yapı incelenerek, malzemede mevcut fazlar, miktarı ve dağılımı, tane boyutu, şekli ve dağılımı, çatlak, porozite, segregasyon, kalıntılar gibi yapı kusurları tespit edilebilir. Malzemelerin üretim prosesleri mikro yapı özelliklerini belirlediğinden, üretim sonrası oluşan mikro yapı ile de malzeme özelliklerinin kontrolü sağlanabilir [20].

Sıvı faz sinterlenmiş Si_3N_4 seramiklerinin tipik mikro yapısı amorf ya da kısmen kristal tane sınır fazlarının oluşturduğu matris yapının içine gömülü Si_3N_4 tanelerinden oluşmaktadır. Sıvı faz sinterleme sırasında, başlangıç tozlarının yüzeyinde bulunan silika tabakası ile sinterleme katkı malzemelerinin (s.k.m.) sinterleme sıcaklıklarında reaksiyona girmesiyle oksinitrür sıvısını oluşturur. Bu oksinitrür sıvı çözünme-çökelme mekanizması ile malzemenin yoğunlaşmasını sağlamaktadır. Günümüzde çoğu ticari üretim süreçlerinde başlangıç tozu olarak tercih edilen faz tipi olan $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ bu oksinitrür sıvı içerisinde çözünür ve faz değişimine uğrayarak $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ olarak çökelir. Oluşan $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ taneleri çubuksu şekilde birbirlerine temas edene kadar büyüyerek birbirlerine kilitlenmiş görüntüsüne sahip mikro yapıyı oluştururlar. Sinterleme sırasında oluşan sıvı faz ise sinterleme sonrasında soğuma koşullarına bağlı olarak kısmi olarak kristal ve/veya çoğunlukla amorf fazı meydana getirmektedir [5,6,12]. Bu süreç aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

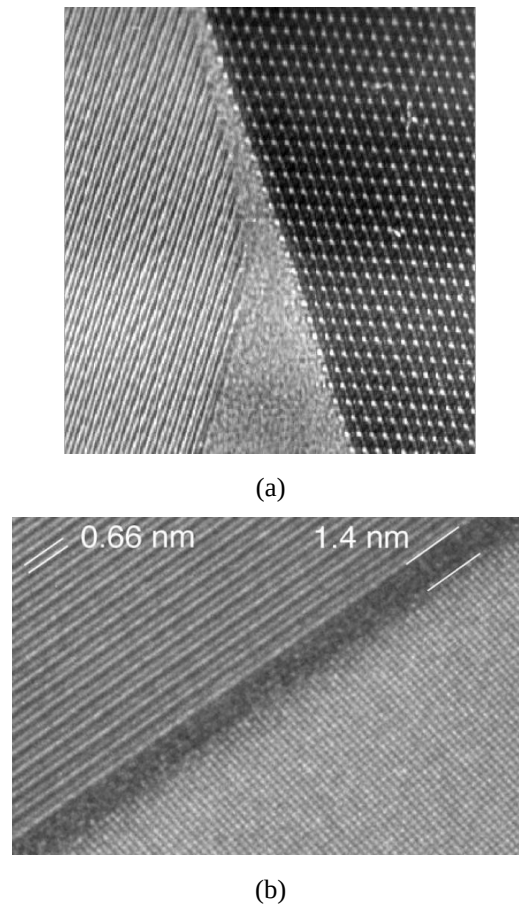


Sıvı faz sinterleme ve soğuma sonrasında yoğun Si₃N₄'ün mikro yapısındaki Si₃N₄ taneleri (1), üçlü noktalar ve taneler arasındaki amorf (3) ya da kısmen kristal (2) ikincil fazlar Şekil 2.7 a'daki gibidir. Şekil 2.7 b'de genel mikro yapı, Şekil 2.7 c'de ise kimyasal dağlama işlemi sonrasında uzamış, çubuksu β-Si₃N₄ tanelerinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri verilmiştir.



Şekil 2.7. Sıvı faz sinterlenmiş Si₃N₄ seramiklerinin tipik mikro yapısı, a) Şematik mikro yapı, b) Genel mikro yapının taramalı elektron mikroskop görüntüsü, c) Çubuksu β-Si₃N₄ tanelerinin taramalı elektron mikroskop görüntüsü [12,43]

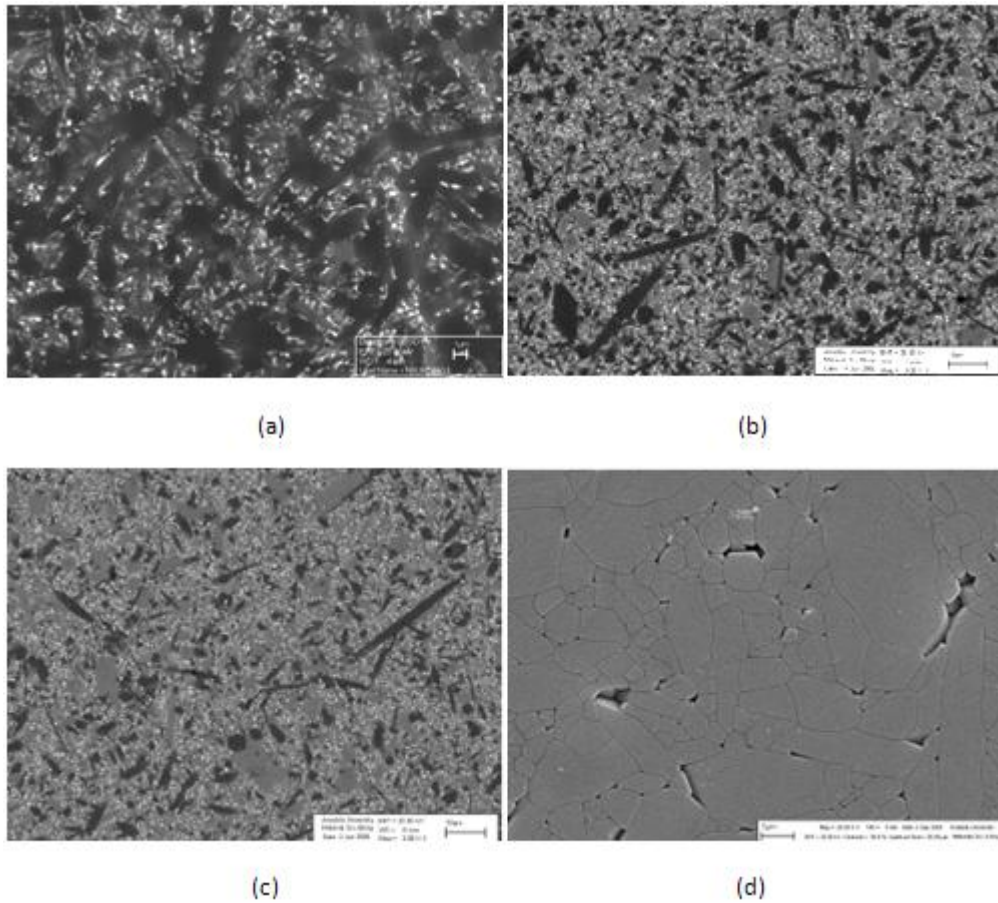
Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (High resolution transmission electron microscopy, HRTEM) görüntüleri silisyum nitrür seramiklerinde β - Si_3N_4 taneleri arasında ve üçlü noktalarda oluşan nano boyutlardaki amorf fazın yapısı hakkında bilgiler vermektedir. Si_3N_4 taneleri arasında ve üçlü noktalarda oluşan nano boyutlardaki amorf fazın yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu görüntüsü Şekil 2.8’de verilmiştir. Tane sınırlarının kalınlığı sinterleme katkı malzemelerinin kimyasal kompozisyona bağlı olup, kalınlıkları genellikle 0,5-2 nm aralığındadır [44].



Şekil 2.8. Üçlü noktalarda (a) ve Si_3N_4 taneleri arasında (b) oluşan nano boyutlardaki amorf fazın yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu görüntüleri [43,44]

Silisyum nitrürden farklı olarak SiAlON seramiklerinde $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü tamamen tersinir bir şekilde gerçekleşmektedir. α ve β fazları farklı morfolojilere sahiptir. β - SiAlON fazı β - Si_3N_4 ’a benzer uzun, çubuksu görünümlü olmakla beraber α - SiAlON fazı daha küçük ve eşbiçimli yapıdadır. Şekil 2.9’da

farklı α -SiAlON: β -SiAlON oranlarına sahip SiAlON seramiklerinin geri yansıyan elektron mikroskobu mikro yapı görüntüleri verilmiştir. Atom numarasına göre karışıklık veren bu görüntü alma tekniğine göre yüksek atom ağırlığına sahip tane sınır fazı beyaz renkte görünürken, ortalama atom ağırlığı daha düşük olan α -SiAlON taneleri gri renkli, β -SiAlON taneleri ise siyah renkte görünmektedir. Farklı α -SiAlON: β -SiAlON oranı ile malzemenin termal ve mekanik özellikleri de değişmektedir.

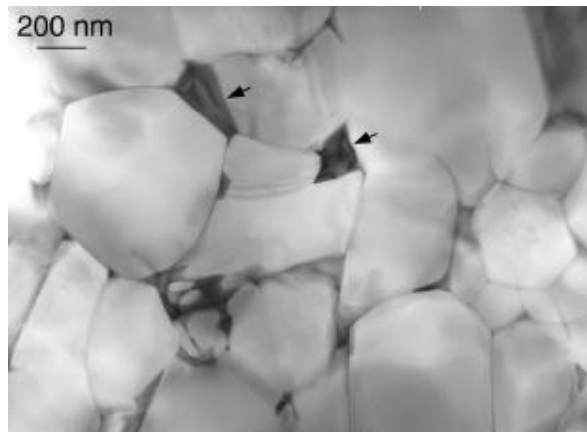


Şekil 2.9. Farklı α -SiAlON: β -SiAlON oranlarına sahip SiAlON seramiklerinin geri yansıyan elektron mikroskobu mikro yapı görüntüleri a) 25 α -SiAlON:75 β -SiAlON, b) 50 α -SiAlON:50 β -SiAlON, c) 70 α -SiAlON:30 β -SiAlON, d) 100 α -SiAlON [45]

Silisyum nitrür ve SiAlON seramiklerinde mikro yapı; başlangıç toz özellikleri, sinterleme katkı malzeme tipi, miktarı, sinterleme yöntemi, koşulları ve sinterleme sonrasındaki soğuma koşullarına bağlıdır. Bu koşullara bağlı olarak sonuçta farklı tane boyutuna, biçimine ve dağılımına sahip, amorf ve/veya kısmen

kristal yapıda tane sınır faz(lar)ına sahip Si_3N_4 seramikleri elde edilebilir. Bu mikro yapı özellikleri malzemenin mekanik özelliklerini doğrudan etkilemektedir [5,11,20,46].

Sinterleme sırasında kullanılan katkı malzemelerinin tipi, miktarı ve sinterleme koşulları yapıda oluşan tane morfolojisini, taneler arası fazın özellikle amorf fazın miktarını ve kimyasal yapısını belirlemektedir. Tane morfolojisi ve amorf fazın miktarı, kimyasal yapısı ise malzemenin kırılma tokluğu, oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklık mukavemetini, sürünme, oksidasyon dayanımı gibi özelliklerini belirlemektedir [44]. Taneler arası oksinitrür amorf faz yapısındaki ağ düzenleyici şeklinde görev yapan bazı sinterleme katkı malzemeleri çubuksu β tanelerinin uzamasını sağlamaktadır. Örneğin sinterleme katkı malzemesi olarak Y_2O_3 , Al_2O_3 kullanılması durumunda, molar oranı daha yüksek $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ kompozisyon kullanıldığında aspekt oranı daha büyük mikro yapı elde edilmektedir. Y_2O_3 yerine Yb_2O_3 kullanıldığında ise aspekt oranı daha da artmaktadır [47]. Benzer etki MgO ya da CaO sinterleme katkı malzemesinin kullanıldığı silisyum nitrür seramiklerinde de görülmektedir. Üçlü noktalarda kristal faz oluşmuş α -SiAlON'un geçirimli elektron mikroskobu görüntüsü Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10. Üçlü noktalarda kristal faz oluşmuş α -SiAlON'un geçirimli elektron mikroskobu görüntüsü [47]

Şekil 2.10'da ki üçlü noktalarda kristal faz oluşmuş α -SiAlON'un geçirimli elektron mikroskobu görüntüsünün verildiği Bu SiAlON, samaryum

oksit (Sm_2O_3), katkı malzemesi ilave edilerek üretilmiş olup, üçlü noktalarda oluşan ikinci kristal fazın samaryum melilit ($\text{Sm}_2\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{4-x}$) olduğu belirlenmiştir [47].

Mikro yapıdaki ikincil kristal fazlar kullanılan başlangıç kompozisyonuna bağlı olarak sinterleme sırasında oluşabileceği gibi sinterleme sonrasında ısıtılma uygulamaları ile de oluşabilir. Sinterleme sırasında oluşan kristal ikincil fazların çoğu yüksek sinterleme sıcaklığından dolayı kararlı yapıda olamamaktadır. Bunun için yapıdaki amorf faz miktarının azaltan ikincil kristal faz oluşturulması çoğu zaman sinterleme sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda yapılan ısıtılma uygulamalarını gerektirmektedir. Kimyasal olarak dikkatli tasarlanmış başlangıç kompozisyonlarının kullanılması durumunda bile genellikle malzeme yapısındaki mevcut amorf fazın tamamen kristalleştirilmesi çok zordur [47]. Fakat özellikle üçlü noktalardaki mevcut amorf fazın tamamen kristalleştirildiği ifade edilen çalışmalar bulunmaktadır [48-50]. Isıtılma uygulamaları sonrasında önemli miktarda kristalleşme sağlanmasına rağmen özellikle ikili tane aralarında ince amorf film tabakasında kristalleştirme sağlanamamaktadır. Bu amorf film tabakasının kalınlığı kompozisyonadaki sinterleme katkı malzeme seçimine bağlı olmaktadır. Daha büyük katyonlar bu film kalınlığını artırma yönünde eğilim göstermektedirler. Ayrıca amorf film tabakasının kalınlığı mikro yapı içinde konumuna göre farklılık göstermektedir. Bu yüzden M-Si-O-N ve M-Si-Al-O-N cam özelliklerinin ve sistemleri arasındaki faz ilişkilerinin daha iyi anlaşılması, istenen mikro yapı dolayısıyla malzeme özelliklerinin elde edilmesi açısından faydalı olacaktır [44]. Tane morfolojisinin ve tane sınır fazı özelliklerinin Si_3N_4 esaslı seramiklerin oda sıcaklığındaki kırılma tokluğu ve kırılma mukavemeti özellikleri üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır. Oda sıcaklığında yüksek mukavemetli bir malzeme için küçük taneli, bağ mukavemeti kuvvetli tane sınırına sahip mikro yapı istenirken, kırılma tokluğu yüksek bir malzeme için büyük taneli ve çubuksu biçimli tane yapısının yanı sıra tane sınır fazında bağ mukavemetinin zayıf olması istenmektedir. Yüksek sıcaklıkta ise tane sınırı faz özelliklerinin önemi daha da artmaktadır [11,20,46].

2.4. Si₃N₄ ve SiAlON Seramiklerinin Mekanik Özellikleri

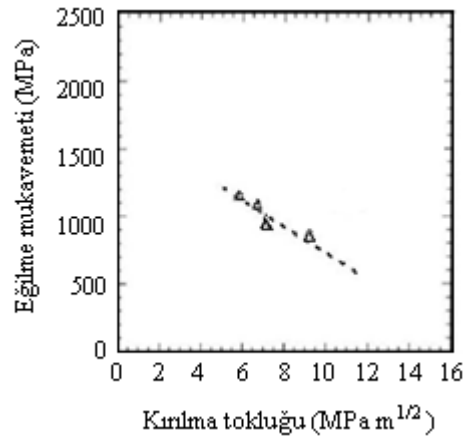
Si₃N₄ ve SiAlON seramiklerin mikro yapı özelliklerinin malzemenin mekanik özelliklerini doğrudan etkilediği uzun zamandan beri bilinmektedir. Bu malzemelerin mekanik özellikleri ve hasar mekanizmaları sıcaklığa bağlı olarak değişen değişmektedir. Özellikle yapısında taneler arası amorf faz bulunduran silisyum nitrür seramiklerinde amorf fazın yumuşamaya başladığı cam geçiş sıcaklığı mekanik özelliklerin önemli miktarda değişim göstermeye başladığı kritik bir sıcaklık parametresi değeridir. Bu sıcaklıktan daha düşük sıcaklık değerlerinde, yoğun malzemeler için mekanik özellikler aspekt oranı amorf fazın tipi, miktarı, bağ mukavemeti ve tane morfolojisi ile kontrol edilirken, daha yüksek sıcaklıklarda tane sınırı faz özelliklerinin önemi daha da artmaktadır [5,11,20,46].

2.4.1. Oda sıcaklığındaki mekanik özellikler

Düşük sıcaklıklarda Si₃N₄ esaslı seramikler kırılgan yapıya sahiptir ve kırılmaları genellikle yapılarında ihtiva ettikleri porlar, çatlaklar gibi üretim hatalarının yük altında ilerlemesi ile meydana gelir. Yapılarında ihtiva ettikleri porlar, çatlaklar gibi üretim hatalarına bağlı olarak Si₃N₄ esaslı seramiklerin kırılma mukavemetleri 600-1400 MPa arasında değişmektedir. Maruz kalınan hızlı yüklemelerde yapıdaki hataların kararsız bir şekilde ilerlemesi kırılmaya yol açmaktadır. Sabit ya da çevrimsel yükler altında yapıdaki hatalar yavaş bir şekilde kritik bir boyuta kadar ilerler, bu kritik çatlak boyutundan sonra kararsız çatlak ilerlemesi meydana gelir. Poroziteler, yüzey çatlakları gibi hataların varlığı bölgesel gerilme yığılmalarına neden olur. Bu gerilme yığılmalarından oluşan çatlak hızla ilerleyerek malzemenin kırılmasına yol açar [5,20,46,51].

Malzemelerin önemli mekanik özelliklerinden bir diğeri olan kırılma tokluğu (K_{IC}), malzemenin çatlak ilerlemesine karşı göstermiş oldukları direnç olarak tanımlanmaktadır. Kırılma mukavemeti ve kırılma tokluğu gibi mekanik özelliklerin korelasyonu açısından günümüze kadar birçok çalışma yapılmıştır [1,11,20,46,51-53]. Silisyum nitrür seramiklerinin kırılma tokluk değerleri

3-12 MPa m^{1/2} aralığında değişmektedir. Silisyum nitrür seramiklerinde küçük tanelere sahip mikro yapılar ile yüksek kırılma mukavemetleri elde edilirken, yüksek kırılma tokluğu, daha kaba taneli çubuksu taneli yapıya sahip malzemelerde elde edilmektedir. Yüksek tokluk için taneler arasında ilerleyen çatlak tipi istenmektedir. Taneler arası çatlak ilerlemesi tane sınır fazı boyunca bağların ayrılması ile meydana geldiğinden bu şekilde çatlak ilerlemesi zayıf ara yüzey bağ mukavemetini gerektirir. Tane sınır fazının kimyasal kompozisyonu ve kristallik derecesi taneler arasındaki ara yüzey mukavemetini belirlemektedir. Kırılma mukavemeti ile kırılma tokluğu ters orantılı bir ilişkiye sahip olduğundan, yapısında aynı büyüklükte hata bulunduran bir seramik malzemede hem yüksek mukavemet hem de yüksek tokluk özellikleri elde edilememektedir [1,5,20,46]. Şekil 2.11 mukavemet ile tokluk arasındaki ilişkiyi göstermektedir.



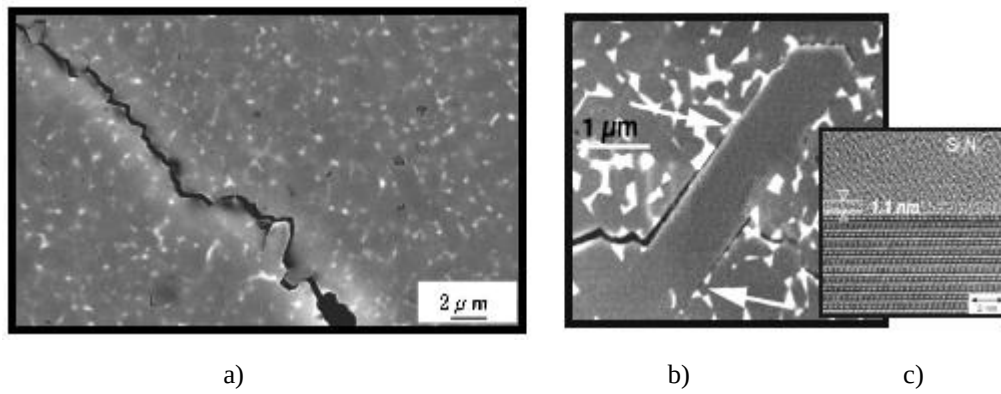
Şekil 2.11. Si₃N₄ seramiklerinde mukavemet ile tokluk arasındaki ilişki [1]

Yapısal seramiklerin kullanım alanlarını kısıtlayan en önemli engellerden biri kırılma tokluk özelliklerinin yeterli düzeyde olmamasıdır. Silisyum nitrür seramiklerinde kırılma tokluğunun artırılması, bu seramiklerin kırılma tokluk problemini aşmak için gereklidir. Yüksek uzunluk ve en oranlarında (anizotropik tane) tane morfolojisine sahip malzemelerde yüksek kırılma tokluğu değerlerine ulaşılmaktadır. Silisyum nitrür esaslı seramikler için çeşitli kırılma tokluğu mekanizmaları önerilmiştir. Bunlar; tane ayrılması, çatlak köprüsü ve çatlağın yön değiştirmesidir [11,20].

Tane Ayrılması: matris malzeme içinde tane ayrılması ile oluşan sürtünme enerjisi ile gerinim enerjisinin dağıtılması şeklinde tokluk sağlanır (Şekil 2.12 a).

Çatlak köprüsü: uzamış tanelerin çatlakın ilerlemesini zorlaştırmasıyla kırılmaya karşı olan dayanımın artmasıyla tokluk artırılır (Şekil 2.12 b).

Çatlak yön değiştirmesi: çatlak ilerlerken, yönü uygulanan gerilmenin yönüne doğru değıştikçe, çatlakın ilerlemesi zorlaşır. Si_3N_4 esaslı seramiklerde uzamış $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerinin varlığı, çatlakın yönünü değıştirebildiğinden dolayı, kırılma tokluğunu artırır (Şekil 2.12 a) [11,20].

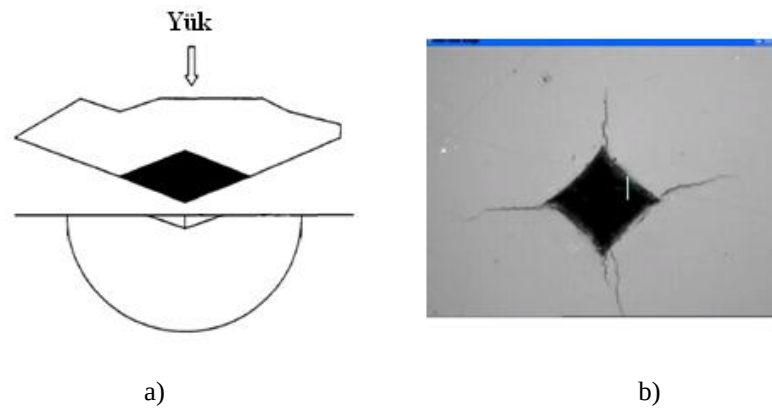


Şekil 2.12. Silisyum nitrür seramiklerinde tokluk mekanizmalarından a) tane ayrılması ve yön değıştirmesi, çatlak köprüsü mekanizması ve taneler arası amorf film tabakasının gösterildiği taramalı ve geçirimli elektron mikroskobu görüntüleri (b ve c) [44,50]

Özellikle aşındırıcı ve kesici uç uygulamaları için malzeme seçiminde en önemli kriter olan sertlik malzemenin plastik deformasyona karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanır [20]. Sertlik özelliği genellikle, konik veya küresel standart bir ucun malzemeye batırılmasına karşı malzemenin gösterdiği direncin ölçülmesi ile belirlenmektedir. Uygun olarak seçilen sert ucun, tatbik edilen bir yük altında malzemeye batırılması durumunda malzeme üzerinde bir iz bırakmaktadır (Şekil 2.13).

Malzemenin sertliği, bu izin büyüklüğü ile ters orantılıdır. Bundan dolayı, direncin artışı ile uca verilen yükten etkilenen kısmın hacmi azaltır. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün sertliği $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'e göre daha düşük değerlerdedir. Bunun nedeni

β - Si_3N_4 'de Burger vektörünün uzunluğunun α - Si_3N_4 'e göre daha kısa olmasına ve farklı bir kayma sistemine sahip olmasına atfedilmiştir. β - Si_3N_4 'de dislokasyonlar a eksenine nazaran daha çok c ekseninde gözlenmektedir. c eksenindeki Burger vektörünün uzunluğu 2,911 Å iken a eksenindeki Burger vektörünün uzunluğu 7,608 Å'dur. α - Si_3N_4 'ün birim hücresi c eksenini boyunca β - Si_3N_4 'e göre iki kat daha büyük olduğundan α - Si_3N_4 'ün c ekseninde dislokasyon oluşturmak için gereken enerji β - Si_3N_4 'e göre daha fazla olacaktır. Bu yüzden α - Si_3N_4 'ün sertlik değerlerinin daha büyük olduğu düşünülmektedir [20,46].



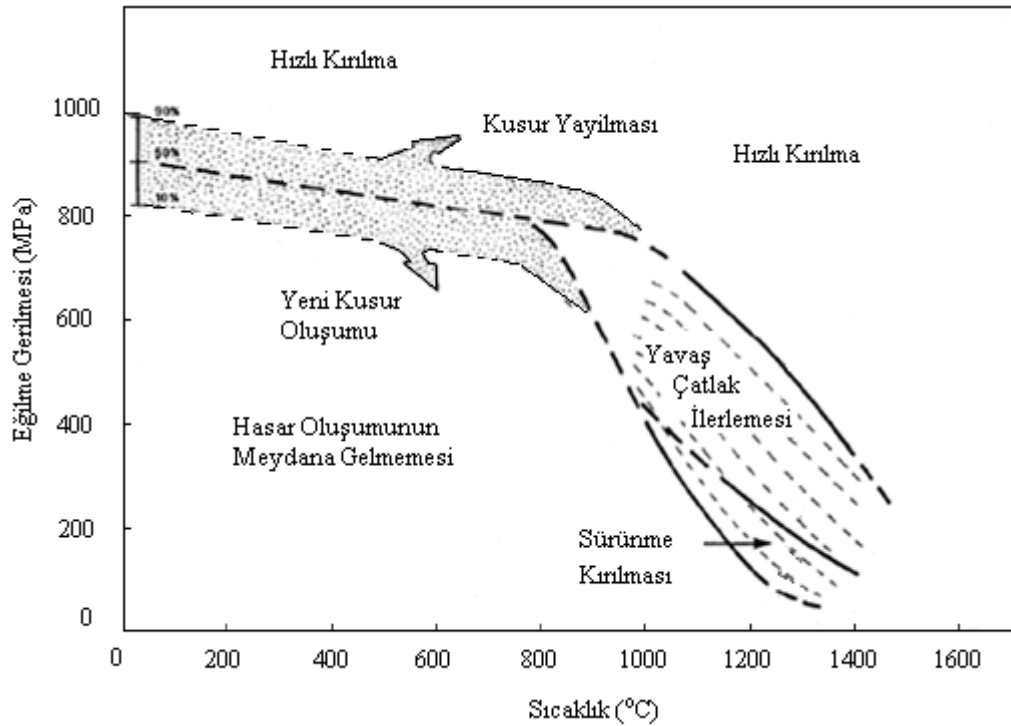
Şekil 2.13. Silisyum nitrür seramiğinin sertlik değerinin ölçülmesinde (a) konik sert ucun (b) malzemeye batırılması ile malzeme üzerinde oluşturduğu iz

Bu ilişki α/β -SiAlON seramikleri için de geçerlidir. Bunun nedeni α/β SiAlON seramiklerinin α/β - Si_3N_4 ile benzeş kristal yapıya sahip olmalarıdır. α/β -SiAlON seramiklerinde β fazı çubuksu biçimli tane yapısıyla malzemeye tokluk sağlarken, α fazı ile malzemenin sertlik özellikleri kontrol edilebilir. $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümünün tamamen tersinir bir şekilde gerçekleşebilmesinden dolayı α -SiAlON: β -SiAlON oranı ile malzemenin termal ve mekanik özellikleri kontrol edilebilir [38].

2.4.2. Yüksek sıcaklık mekanik özellikleri

Silisyum nitrür esaslı seramiklerin mekanik özellikleri oda sıcaklığı ile taneler arası amorf fazın yumuşama sıcaklığı arasında porozite, aspekt oranı amorf

fazın miktarı ve tane büyüklüğü ile kontrol edilmektedir. Bundan dolayı yaklaşık 1000 °C sıcaklıklara kadar mekanik özelliklerin tane sınırı bağ mukavemeti derecesi ve yüksek uzunluk-genişlik oranına sahip, küçük taneli mikro yapı ile kontrol edildiği söylenebilir [5,6,11,20]. Fakat seramik malzemeler sıcaklığa bağlı olarak değişen mekanik özelliklere ve hasar mekanizmalarına sahiptir. Si_3N_4 seramiklerinde sıcaklığın fonksiyonu olarak meydana gelen hasar mekanizmaları Şekil 2.14'deki gibi gösterilebilir.



Şekil 2.14. Silisyum nitrür seramiklerinde eğilme yükü altında sıcaklığa bağlı olarak değişen hasar mekanizmaları [51]

Oda sıcaklığında ya da düşük sıcaklıklarda bu malzemeler gevrek özellikte olup elastik yük altında zamana bağlı olmayan davranış gösterirler. Meydana gelen kırılma genellikle yapıda bulunan kusur veya çatlaklardan kaynaklanır. Şekilde görüldüğü gibi 1000 °C'nin üzerinde malzeme özelliklerinde belirgin bir zayıflama meydana gelmektedir. Sıcaklık arttıkça hasar mekanizması yapıdaki hata ve kusurlara bağlı olmakla beraber yavaş çatlak ilerlemesi ya da başka bir deyişle kritik altı çatlak ilerlemesi, sürünme kırılması ve sürünme deformasyonu şeklinde değişmektedir. Malzemenin hasara uğramasına yol açan baskın

mekanizma maruz kalınan sıcaklık ve gerilmenin büyüklüklerine göre değişmektedir. Düşük sıcaklıklarda hızlı kırılma şeklinde malzemenin hasara uğraması için gerekli olan gerilme değerleri sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda hızlı kırılmaya yol açan gerilme değerleri düştüğünde malzemenin hasara uğramasına yol açan mekanizmalarda yavaş çatlak ilerlemesi ile oluşan kırılma ve sürünme kırılması şeklinde değişmektedir. Yüksek sıcaklıklarda kırılmaya yol açmayacak büyüklükteki düşük yükler altında bile bu malzemeler zamana bağlı deformasyon davranışı ya da başka bir deyişle sürünme deformasyonu gösterirler. Meydana gelen sürünme deformasyonu malzeme özelliklerine, maruz kalınan gerilme ve sıcaklık koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Sürünme deformasyonunun sonucunda malzemede kalıcı deformasyon meydana gelir, oluşan kalıcı deformasyon yapının bütünlüğünü bozabilir, hatta ilerleyen zamanlarda kırılmasına bile neden olabilir. Bundan dolayı yüksek sıcaklık uygulamalarında sürünme davranışının belirlenmesi yapı bütünlüğü ve güvenilirliğinin sağlanması açısından oldukça büyük önem arz etmektedir [11,20,51].

Sıvı faz sinterlemesi yöntemiyle sinterlenmiş Si_3N_4 seramikleri, azot, metal silikat ve ilave katkı maddelerinin oluşturduğu, taneler arası bir faz ihtiva ederler. Silisyum nitrür seramiklerinde oksidasyon yüksek sıcaklıkta kırılma mukavemeti ve sürünme gibi yüksek sıcaklık özellikleri taneler arasındaki amorf fazın özellikleri ile ilgili olduğundan, tane sınırı amorf faz özelliklerinin geliştirilmesi malzemenin yüksek sıcaklık özelliklerini de doğrudan etkilemektedir [11,20].

2.4.3. Silisyum nitrür seramiklerinin yüksek sıcaklık özelliklerini geliştirme yaklaşımları

Taneler arası fazın özellikle amorf fazın silisyum nitrür esaslı seramiklerin yüksek sıcaklıklardaki kimyasal ve mekanik özelliklerinin belirlenmesinde kritik önemi olduğundan, son 30 yılda silisyum nitrür esaslı seramiklerin sürünme dayanımı gibi yüksek sıcaklık özelliklerini geliştirmeye yönelik çalışmalar yapılmıştır [5,11,20-24,51-54]. Silisyum nitrür esaslı

seramiklerin yapısındaki amorf tane sınır faz miktarını azaltmaya ve refrakterlik özelliklerini arttırmaya yönelik bu çalışmalar en genel anlamda;

- Yüksek viskozitelere ve yüksek sıcaklıklarda kararlı katı hallere sahip sıvılar oluşturabilen sinterleme katkı malzemelerinin seçilmesi,
- HIP veya GPS gibi daha etkili sinterleme yöntemleri kullanarak sinterleme ilave maddelerinin miktarını azaltılması ve ayrıca başlangıç tozlarının saflığının artırılması,
- Geçici faz sinterlemesi ile Si_3N_4 hücre yapısının içersinde çözünebilen sinterleme katkı malzemeleri kullanılması,
- Yapıdaki amorf fazın sinterleme sonrası ısı işlemlerle kristalleştirilmesi, Si_3N_4 mikro yapısında mikro ve/veya nano boyutta ikincil refrakter faz/parçacıkların kullanılması şeklinde sıralanabilir [5,11,20-24,44,51-54].

2.4.3.1. Sinterleme katkı malzemelerinin seçilmesi

Yoğun Si_3N_4 seramikleri, sinterleme katkı malzemelerinin ilave edildiği sıvı faz sinterleme ile elde edilmektedir. Yoğunlaşma, sinterleme sonrasında oluşan mikro yapı ve sonuçta malzemenin ısı, mekanik özellikleri sinterleme sırasında kullanılan katkı malzemeleri ve miktarı ile ilgili olduğundan, yüksek performanslı Si_3N_4 seramikleri için en iyi katkı malzemeleri arayışları ve optimizasyonu konusunda günümüze kadar süregelen birçok araştırma yapılmıştır ve devam etmektedir. Günümüze kadar yoğun Si_3N_4 seramikleri üretilmesi doğrultusunda sıvı faz sinterlemede metal oksitler, AlN gibi nitrürler ve nadir toprak element oksitleri denenmiştir [4,12,55,56]. Sinterleme katkı malzemesi olarak kullanılacak etkin bir metal oksitin sinterleme sırasında Si_3N_4 'ün bozunmasına yol açmaması ve ortamdaki Si_3N_4 ile kimyasal reaksiyonu devam etmemelidir. Bu koşulları sağlayan metal oksitler MgO , Al_2O_3 , Sc_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , Ce_2O_3 , Li_2O , Y_2O_3 , La_2O_3 , CaO , BeO , HfO_2 , ve SrO şeklinde sıralanabilir. Mn_3O_4 , MoO , FeO , Li_2O_2 ve Cr_3O_3 sinterleme sırasında Si_3N_4 ile kimyasal reaksiyona girdikleri için bu koşulları sağlamamaktadırlar. Diğer yandan Nd_2O_3 , Pr_2O_3 ve Sm_2O_3 'un yanı sıra Ac_2O_3 gibi lantanit oksitlerin Si_3N_4 seramiklerinin

sinterlenmesinde kullanılabileceği yönünde deneysel çalışmalar bulunmaktadır. Sıvı faz sinterleme sırasında kullanılan tüm katkı malzemeleri, Si_3N_4 başlangıç tozlarının üzerinde her zaman bulunan SiO_2 ile yüksek sıcaklıkta reaksiyona girerek sinterleme sonrasında yapıda malzemenin yüksek sıcaklık özelliklerini olumsuz yönde etkileyen kalıntı taneler arası amorf faz oluşumuna neden olurlar [4,5,12,55,56].

Silisyum nitrür seramiklerinin farklı katkı malzemeler ile sinterlenmesi konusunda çok sayıda araştırma yapılmaktadır. İstenen özellikleri elde etme açısından en uygun sinterleme katı malzemesi arayış araştırmaları hala devam etmektedir. Yüksek sıcaklık özelliklerinin geliştirilmesi açısından sinterleme sonrasında amorf fazın kristalleşmesini arttıracak sinterleme katkı malzemesi bulma çalışmaları da yaygın olarak araştırılan bir diğer konudur.

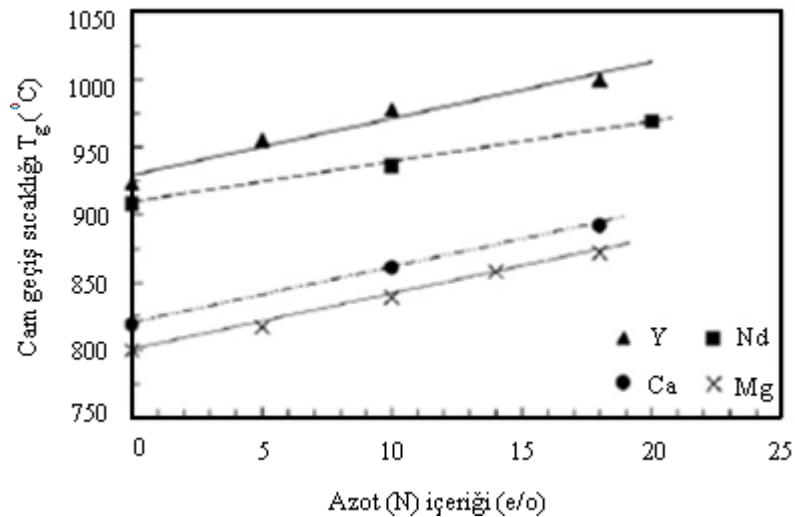
Etkili bir sinterleme sağlamak ve refrakter özellikleri artırma doğrultusunda ve tane sınırı fazını azaltmak için, sinterleme ilave maddelerinin seçiminde etkili olan faktörler aşağıdaki gibi belirtilmiştir. Bu faktörler;

- Yüksek kimyasal kararlılığa ve sinterleme ortamında taneler arasında oluşan M-Si-(Al)-O-N oksinitrür sıvısının viskozitesini artırıcı özelliğe sahip olması,
- Sıvı fazın Si_3N_4 'ün çözünürlüğünü, yüksek yumuşama sıcaklığına sahip bir amorf faz oluşturulması ve oksitlemeye dayanıklı fazın içerisinde kristalleşebilme kolaylığını artırma modifikasyonunu sağlaması şeklindedir [57].

Sıvı faz sinterleme sırasında, katkı malzemelerinin, Si_3N_4 başlangıç tozlarının üzerinde bulunan SiO_2 ile yüksek sıcaklıkta reaksiyona girmesiyle, sinterleme sonrası soğuma sonucunda silisyum nitrür esaslı seramiklerin taneleri arasında ve üçlü noktalarda silikat ya da alümina-silikat oksinitrür amorf fazlar oluşmaktadır. Bu taneler arası fazdaki katkı malzemelerinden gelen katyonların içeriği ve amorf fazın miktarı malzemenin mekanik özelliklerini kontrol etmektedirler. Katyon olarak Y ile Al'un bulunduğu bir alümina-silikat amorf faz kompozisyonu için Y:Al oranının artışı kırılma tokluğunu arttıracaktır. Aynı

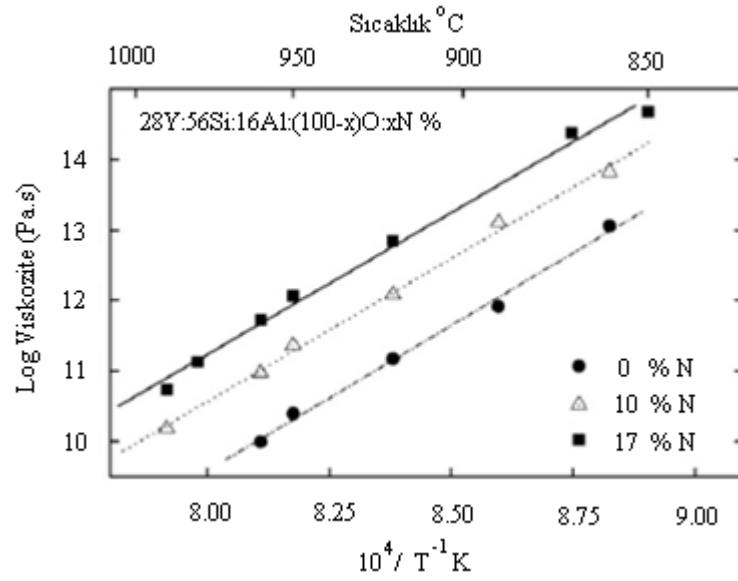
kompozisyonda oksijen atomlarının yaklaşık 5'te birinin azot ile yer değiştirilmesi durumunda elastik modül değeri yaklaşık % 25 değerinde artış gösterecektir. Sertlik, viskozite ve cam geçiş sıcaklığı gibi diğer özellikler de kompozisyondaki azot içeriğinin artmasıyla, artacaktır [58].

Metal katyonların viskoziteye etkilerinin % 28 eşdeğer M (M=Mg, Ca, Y, Nd), %56 eşdeğer Si, %16 eşdeğer Al, %82 eşdeğer N kompozisyonuna sahip cam kullanarak araştırıldığı bir çalışmada, 950 °C'nin üzerinde itriyum SiAlON camının viskozitesinin büyüklük olarak neodmiyum SiAlON camının viskozitesinden bir kat, kalsiyum camından 2,5 kat yüksek viskozitede olduğu ve magnezyum SiAlON camının viskozite büyüklüğünden 4 kat fazla olduğunu bulunmuştur [58]. Çalışmada ayrıca, cam geçiş sıcaklığı, T_g 'nin de aynı dizilimle, yani, $Y>Nd>Ca>Mg$ olarak değiştiğini gösterilmiştir (Şekil 2.15).



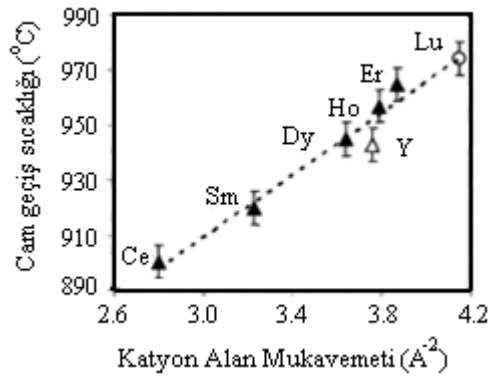
Şekil 2.15. Eşdeğer olarak % 56 Si, % 16 Al, % 82 N sabit katyon oranına sahip Ca-, Mg-, Nd- ve Y-Si-Al-O-N sisteminde N/O oranının cam geçiş sıcaklığına etkisi [58]

1981 yılında yapılan bir çalışmada, değişen N:O oranlarında oksinitrür camlarının özelliklerinin değiştiğini, viskozitelerinin, cam geçiş sıcaklıklarının ve refraktif indekslerinin artan azot içeriğiyle birlikte arttığı sonucuna varılmıştır [59]. Y-Si-Al-O-N sistemi için değişen N:O oranlarının viskoziteye etkisi Şekil 2.16'da gösterildiği gibidir. Şekil 2.16'dan da görüldüğü gibi oksijen içeriğinin, atomik bazda % 17 azotla yer değiştirildiğinde viskozite değeri yaklaşık 3 kat artmıştır [60].

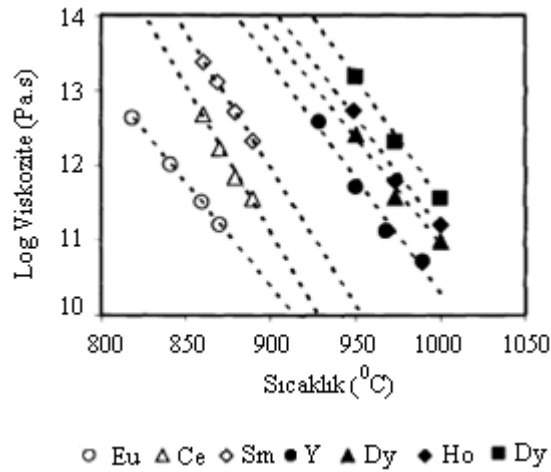


Şekil 2.16. Eşdeğer olarak % 28Y, % 56 Si, % 16 Al, % (100-x) O, % x N (x = 0, 10 ve 17) kompozisyonundaki Y-Si-Al-O-N sisteminde N/O oranının cam geçiş sıcaklığına etkisi [60]

Kasyon alan mukavemet değerinin fonksiyonu olarak farklı Ln-SiAlON (Ce, Sm, Dy, Y, Ho, Er, Lu) camlarında cam geçiş sıcaklıklarının değişiminin incelendiği bir çalışmanın sonuçları Şekil 2.17’de verilmiştir. Burada tüm cam kompozisyonları aynı Ln:Si:Al = 28:56:16 kasyon oranına sahiptir. Ce-SiAlON camı için yaklaşık 900 °C olan cam geçiş sıcaklığı, Er-SiAlON camı için yaklaşık 965 °C olmaktadır. Lu-SiAlON camı için, doğrusal ekstrapolasyon yapıldığında ise tam geçiş sıcaklığı yaklaşık olarak 975 °C olarak tahmini belirleme yapılmıştır [60]. Şekil 2.18’de ise aynı Y ve Ln-SiAlON cam kompozisyonları için viskozitenin sıcaklığa bağlı olarak değişimi verilmiştir. Viskozite değişiminin $Er > Ho \geq Dy > Y > Sm > Ce > Eu$ şeklinde olduğu belirtilmiştir.



Şekil 2.17. Katyon alan mukavemet değerinin fonksiyonu olarak farklı Ln-SiAlON (Ce, Sm, Dy, Y, Ho, Er, Lu) camlarında cam geçiş sıcaklıklarının değişimi [60]



Şekil 2.18. Y ve Ln-SiAlON cam kompozisyonları için viskozitenin sıcaklığa bağlı olarak değişimi [61]

Er, Ho, ve Dy SiAlON camlarının viskozite değerleri arasında küçük bir farklılık olmasıyla beraber Y camı bu camlardan biraz daha küçük viskozite değerine sahiptir. Bu yüksek viskozite değerleri bu grup nadir toprak elementi katyonlarının benzer küçük iyonik yarıçapa sahip olmasına atfedilmiştir. Ln-SiAlON camlarında nadir toprak elementi katyonlarının küçük iyonik yarıçapa, dolayısıyla yüksek katyonik alan mukavemetine sahip olması ile cam geçiş sıcaklığı, viskozite özellikleri de daha iyi olmaktadır (Katyon alan mukavemeti = v / r^2 , v = valans değeri ve r = iyonik yarıçap). Lantanitlerin atom numarası arttıkça katyonik alan mukavemeti arttığından cam geçiş sıcaklığı, viskozite,

elastik modül ve sertlik değerleri artacaktır. Ln katyonun alan mukavemeti arttıkça, Ln iyonu ile etrafındaki ağ yapısındaki birimler arasındaki çekim kuvveti artacaktır. Bu, katyonik alan mukavemeti ile cam geçiş sıcaklığı, viskozite özellikleri arasındaki ilişkiyi açıklamaktadır [61-63].

Diğer taraftan nadir toprak elementi katyonunun +2 yerine,+3 değerlikli olması ile katyonun iyon yarıçapı azalmaktadır. Sm, Ce, Eu, katyonları Y'a göre daha büyük iyon yarıçapına sahip olduklarından bu katyonların bulunduğu RE-Si-Al-O-N sıvı viskoziteleri Y-Si-Al-O-N sıvı viskozitesinden daha düşük olacaktır. Fakat bu özellik silisyum nitrür seramiklerinde sinterleme kolaylığı sağlarken, yüksek sıcaklık özelliklerini olumsuz yönde etkiler. Y'dan daha küçük iyon yarıçapına sahip Lu, Er, Ho, Dy, Yb gibi katyonları içeren sıvı ve camların viskoziteleri Y-Si-Al-O-N sıvı viskozitesinden daha yüksek olacağından daha yüksek yumuşama sıcaklığına sahip tane sınır fazları oluşacaktır. Ayrıca silisyum nitrür seramiklerinde +2 yerine,+3 değerlikli metal oksit kullanımı sonucunda tane sınırlarında daha az miktarda amorf faz meydana gelmektedir, bu yüksek sıcaklık özelliklerini olumlu etkileyen bir özelliktir.

Sonuç olarak silisyum nitrür seramiklerinde taneler arasında oluşan M-Si-Al-O-N oksinitrür amorf fazdaki oksijen içeriğinin, atomik bazda %17 azotla yer değiştirildiğinde viskozite değeri yaklaşık 3 kat artmakta, yoğunlaştırma için kullanılan katyon malzemesi için daha küçük iyon yarıçapa sahip element seçimi ile amorf fazın cam geçiş sıcaklığı ve viskozite değerleri daha da arttırılabilmektedir [61-63].

Tane sınırlarındaki amorf faz miktarını azaltma açısından kullanılan bir diğer yaklaşım sinterleme katkı malzemelerinin ve başlangıç tozlarındaki safsızlıkların azaltılarak, sinterlemede sıcak izostatik ve gaz basınçlı sinterleme yöntemlerinin kullanılmasıdır. Bu sinterleme yöntemiyle üretilen silisyum nitrür seramiklerinde sinterleme sırasında daha az katkı malzemesi kullanıldığından, elde edilen ürünlerin tane sınırlarında daha az miktarda amorf faz meydana gelir. Ayrıca başlangıç tozlarında safsızlıkların azaltılması meydana gelen amorf faz viskozitesini ve refrakterliğini arttırmaktadır [5,11,20].

2.4.3.2. Geçici sıvı faz sinterlemesi

Geçici sıvı faz sinterlemesi, sinterlemenin başlangıcındaki yoğunlaştırıcı sıvı fazın daha sonra silisyum nitrür taneleri içersinde katı çözelti oluşturacak şekilde çözünmesi prosesi şeklinde tanımlanmaktadır. Geçici sıvı faz sinterlemesi ile sinterleme sırasında yoğunlaşmanın artırılması için kullanılan ve sinterleme sonrasında tane sınırlarında amorf fazın oluşumuna sebebiyet veren sıvı faz silisyum nitrür yapısına girerek tane sınırlarındaki amorf faz miktarını azaltmaktadır [64,65]. Böylelikle Si_3N_4 katı çözeltileri oluşturulabilir. Si_3N_4 katı çözelti oluşturmak için Al_2O_3 ile metal oksitler kullanılmaktadır. Al_2O_3 ile diğer metal oksitlerin oluşturduğu Si_3N_4 katı çözelti alaşımları, bu 4 element simgelerinin bir araya getirilmesi ile “SiAlON” şeklinde tanımlanmaktadır. SiAlON seramikleri Si_3N_4 seramiklerinin bir üyesidir. Si_3N_4 ve Al_2O_3 ile oluşan katı çözeltiye ilave edilen bazı oksitler ile SiAlON seramikleri oluşur. Sistemde Si-N ile Al-O yer değişimi gözlenir. SiAlON seramikleri, Si_3N_4 seramikleri ile benzer özellikler sahip olup, tane sınırlarındaki amorf fazın azaltılması yoluyla yüksek sıcaklıklarda sağladığı özelliklerden dolayı yapısal ileri teknoloji seramikler arasında ilgi odağı oluşturmıştır [64,65].

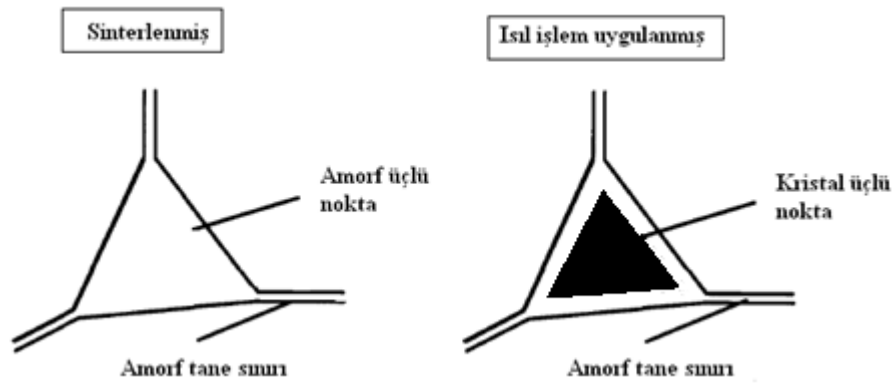
2.4.3.3. Taneler arası amorf fazın sinterleme sonrası ısıt işlemlerle kristalizasyonu

Silisyum nitrür esaslı seramiklerde sıvı faz sinterleme sonrasında soğuma koşullarına, kullanılan katkı malzemelerine bağlı olarak taneler arasında ve üçlü noktalarda amorf ve/veya kısmi kristal yapıda ikincil faz(lar) meydana gelmektedir. Taneler arasında ve üçlü noktalarda kristal yapıda ikincil faz(lar)’ın oluşumu sinterleme sonrasında ısıt işlem uygulamaları ile de gerçekleştirilebilir. Bu süreçte oluşan kristal faz(lar)’ın tipi ve miktarı sinterleme sırasında kullanılan katkı malzemelerinin kompozisyonuna ve miktarına olduğu kadar uygulanan ısıt işlemin sıcaklığı, bekleme süresi, ortam gibi uygulama koşullarına da bağlıdır [22-24].

Taneler arası amorf fazın sinterleme sonrası ısıtma işlemleriyle kristalizasyonu silisyum nitrür esaslı seramiklerin yüksek sıcaklık özelliklerinin geliştirilmesi yönünde yaygın olarak kullanılan stratejilerden biridir. Tane sınırı yapısının modifiye edildiği ısıtma işlem uygulamalarında amaç, taneler arası amorf fazdan, kristalin faz(lar)ı oluşturmaktır. Böylelikle, Si_3N_4 esaslı seramiklerin sürünme gibi yüksek sıcaklık mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkileyen tane sınırı amorf fazını, ısıtma işlemleriyle kristalin faz(lar)a dönüştürerek, malzemenin kullanım sıcaklığını daha yükseklerle çıkarılabilir [22-24].

Silisyum nitrür ve SiAlON seramiklerinde ısıtma işlemin farklı mikro yapı ve mekanik özelliklerine etkilerinin araştırıldığı çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda ısıtma işlem uygulamaları sıcaklık, süre ve ortam bakımından farklılık göstermektedir. Sıcaklık olarak 1100-1700 °C, süre olarak 1 ile 100 saati aşan, ortam olarak ise hava, azot ya da argon gazının kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda ısıtma işlemin mikro yapı, tokluk, oda-yüksek sıcaklığı mukavemeti, sürünme deformasyonu gibi özelliklere etkileri araştırılmıştır. Tokluk, oda sıcaklığı mukavemeti özelliklerine ısıtma işlemin etkisinin incelendiği çalışmalarda sinterleme katkı malzemesinin tipi, miktarı, ısıtma işlemin uygulama sıcaklığı ve süresi gibi parametrelerin etkisi altında olumlu, olumsuz ya da etkisinin olmadığı gibi sonuçlar elde edilmesine karşın yüksek sıcaklık mukavemeti ya da sürünme davranışına etkilerinin incelendiği çalışmalarda genellikle olumlu sonuçlar elde edilmiştir [20,66-73]

Silisyum nitrür ve SiAlON seramiklerinin çoğunda ısıtma işlem, taneler arası amorf faz sisteminin ötektik sıcaklıklarının altındaki 1200 ile 1400 °C sıcaklık seviyelerinde uygulanmaktadır. Bu işlem sırasında çoğu zaman düşük yoğunluklu katı faz camdan, yüksek yoğunluklu katı kristal faz(lar)a olan bir faz dönüşümü söz konusudur [22-24]. Silisyum nitrür seramiklerinde üçlü noktadaki amorf fazın ısıtma işlem uygulanması sonrasında kristalleşmesi şematik olarak Şekil 2.19'da gösterilmektedir. Şematik resimden görüldüğü gibi amorf fazın miktarı kristalleşme sonucunda azalmıştır.



Şekil 2.19. Silisyum nitrür seramiklerinde (a) Sinterleme sonrasında üçlü nokta ve tane sınırında oluşan amorf fazın, (b) Isıl işlem sonrasında kristalleşen üçlü noktanın şematik resmi [20]

Bu faz dönüşümü sonucunda sıklıkla ısıtılma sonrasında meydana gelen hacim azalması sonucunda ara yüzeylerde küçük porlar oluşabilmektedir. Bu yöntemin diğer bir sınırlaması ise oluşacak kristal faz kompozisyonunun iyi tasarlanması gerekliliğidir. Isıl işlem sıcaklığına bağlı olmasına rağmen sistem kendisi için kararlı olan fazı oluşturmaktadır [20,22,65]. Y-Si-Al-O-N sistemi için oluşabilecek kristal fazlar müllit, $Y_2Si_2O_7$, YAG gibi oksit ya da yüksek O:N oranına sahip oksinitrürlerdir. Literatürde farklı kristal tane sınır fazları araştırılmış olmasına rağmen, yüksek sıcaklık uygulamaları açısından kritik bir sıcaklık olan 1350 °C'nin üzerindeki sıcaklıklar için refrakterlik, kimyasal ve çevresel kararlılık açısından tatmin edici başarılı bir sonuç alınamamıştır [23].

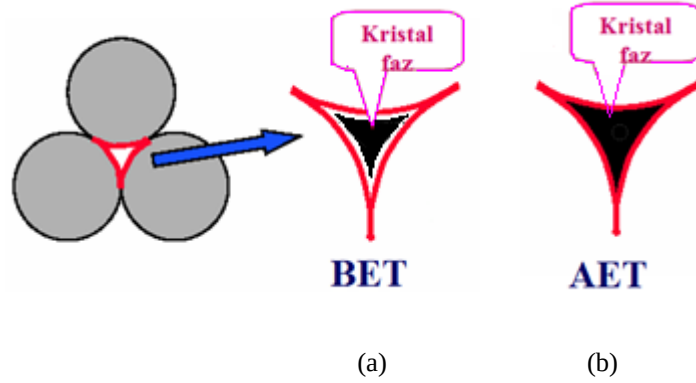
Bu malzemelerin refrakterliğini arttırmada ki diğer bir yaklaşım ısıtılma sonucunda oluşan oksit/oksinitrür fazların yerine N:O oranı yüksek olan fazların meydana getirilmesidir. N:O oranı yüksek oksinitrürler konusundaki araştırmalar son zamanlarda artış göstermektedir. Bu tip faz için en uygun faz M-Si-Al-O-N sistemindeki melilit fazıdır. Melilit fazının formülü $M_2Si_{3-x}Al_xO_{3-x}N_{4-x}$ olmakla beraber M, Y ve Ln elementlerini temsil etmekte, x; 1'e eşit ve 1'den küçük değerler almaktadır. Dikkatli hazırlanmış bir başlangıç kompozisyonu ile sinterleme sırasında tane sınırlarında bu sıvı fazı ve sinterleme sonrasında bu fazın kristalleşebildiği SiAlON seramikleri hazırlanabilmektedir. 1992 yılında Newcastle Üniversitesi'nde yapılan çalışmalarda düşük atom numaralı nadir

element oksitleri (Nd, Sm) ile yoğunlaştırılmış SiAlON seramiklerin literatürde ilk defa ötektik sıcaklığının üzerinde yapılan ısıtıl işlem (Above Eutectic Temperature-AET) sonrasında tane sınırlarında Al-içeren melilit kristalin fazı gözlemlenmiştir. SiAlON seramiklerinin refrakterlik özelliğini iyileştirmeye yönelik ötektik sıcaklığının üzerinde yapılan ısıtıl işleminde, ısıtıl işlem sırasında oluşan, olası oksit/oksinitrür kristalin fazlarının, N:O oranını, ötektik üstü sıcaklıklara çıkarak, alternatif fazlara dönüştürerek arttırabilmektedir. Bu yöntemin, diğer ısıtıl işlem yöntemlerinden farkı, tane sınırlarındaki kristalin faz(lar)ın ötektik sıcaklığının üzerinde uygulanmasıdır. Böylelikle atomların yüksek sıcaklıklarda kolay yer değiştirmelerinden ve SiAlON tanelerindeki azotun çözünüp tane sınırlarındaki kristalin faz(lar)ın içersine difüzyonuyla, tane sınırlarında mekanik özellikleri daha iyi kristalin fazlar oluşturarak, malzemenin yüksek sıcaklık özelliklerinin iyileştirilmesi sağlanmaktadır [23,65].

Melilit fazının azot miktarı M-Si-Al-O-N sistemlerinde çözülebilecek maksimum değeri içermektedir (25 atom%, $x=1$). Bu fazın en önemli özelliği ergime sıcaklığının yüksek olmasından $>1750\text{ }^{\circ}\text{C}$ dolayı SiAlON matris ile oluşturacağı ötektik sıcaklığı $1650\text{--}1750\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında olmasıdır. Ötektik sıcaklığın üzerinde yapılan ısıtıl işlem sonuçları bu kristalin fazın $1450\text{--}1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında ve çok kısa sürede kristalleştirilebileceğini göstermiştir. Ayrıca AET tekniği kullanılarak yapılan ısıtıl işlemin ötektik sıcaklığının altında (Below Eutectic Temperature-BET) yapılan ısıtıl işlem tekniği ile karşılaştırıldığında bazı avantajlar da sağladığı gözlemlenmiştir. AET tekniğinin ötektik sıcaklığının üzerinde yapıldığından, kristalleşme tane sınırlarındaki amorf fazın sıvı hale geçmesinden dolayı çok kolay gerçekleşmektedir. Ayrıca ısıtıl işlem esnasında tane sınır fazı sıvı halde olduğundan kristale dönüşüm işlemi daha hızlı gerçekleşmesi ve oluşan yapıda önemsenemeyecek kadar az kalıntı amorf faz bulunması bu ısıtıl işlem yönteminin sağladığı avantajlar olmaktadır (Şekil 2.20) [23,65].

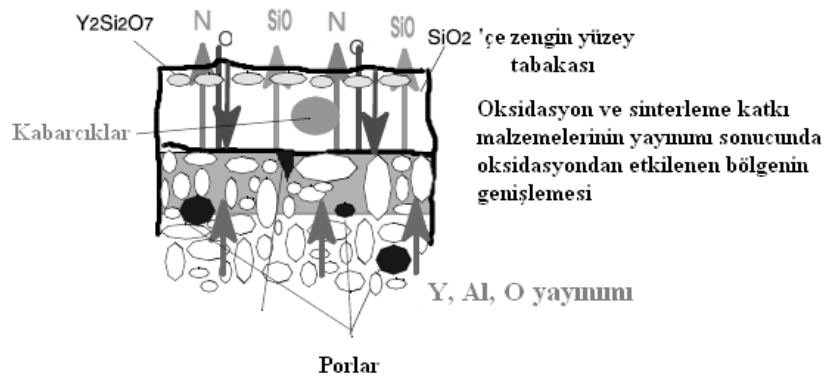
YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) fazı β -SiAlON ve α/β -SiAlON malzemeleri için en iyi tane sınır fazlarından biridir. YAG tane sınır fazına sahip β -SiAlON malzemelerinde sürünme özellikleri amorf tane sınır fazına sahip β -SiAlON malzemelerine göre $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklara kadar geliştirilmiştir. Fakat bu sıcaklıktan yüksek sıcaklıklarda meydana gelen oksidasyon nedeniyle sürünme

özellikleri zarar görmekte, malzemenin kullanım sıcaklığı 1350 °C ile sınırlanmaktadır [23].



Şekil 2.20. (a) Ötektik altı sıcaklık (BET) ve (b) Ötektik üstü sıcaklıkta (AET) uygulanan ısı işlem sonucunda üçlü noktada meydana gelen amorf faz kristalizasyonu

Silisyum nitrür seramiklerinde taneler arası amorf fazın yüksek sıcaklıklarda yumuşayarak sürünme dayanımı gibi yüksek sıcaklık özelliklerini olumsuz yönde etkilemesinin yanı sıra oksidasyon dayanımı da göz önüne alınması gereken bir konudur [5,11]. Taneler arasındaki amorf faz yumuşayarak viskoz haline gelerek malzemenin sürünme dayanımına olduğu kadar oksidasyon dayanımına da zarar vermektedir. Şekil 2.21’de Y_2O_3/Al_2O_3 sinterleme katkı malzemelerinin kullanılarak üretilen silisyum nitrür malzemesinde yüksek sıcaklıkta meydana gelen oksidasyonun şematik resmi verilmiştir.



Şekil 2.21. Y_2O_3/Al_2O_3 sinterleme katkı malzemelerinin kullanılarak üretilen silisyum nitrür malzemesinde yüksek sıcaklıkta meydana gelen oksidasyon [5]

Silisyum nitrür seramiklerinin oksidasyon davranışları malzeme yüzeyi ile kütlesi arasındaki elementler arasındaki konsantrasyon farklılığından kaynaklanan yayılım mekanizma süreci ile ilgili olmaktadır. Bu süreç sırasında malzeme yüzeyinde SiO_2 ve/veya oksinitrür fazında koruyucu film tabakası oluşmaktadır. Bu oksit tabakası ve amorf taneler arası faz yayılım ikilisi oluşturmakta; taneler arası amorf faz katkı malzemeleri katyonları, azot ve safsızlık katyonlarında malzemelerin yüzeyi yönünde yayılım hattı sağlarken oksijene iç kısımlara doğru yayılım hattı sağlamaktadır. Silisyum nitrür seramiklerinde oksijenin malzeme iç kısımlarına doğru yayılımı önemli bir faktör olmaktadır. Oksidasyon süreci tane sınırlarında ötektik sıcaklığı düşük olan bileşiklere ve daha fazla miktarda amorf tane sınır fazı bulunan silisyum nitrür seramiklerinde çok daha hızlı bir şekilde meydana gelmektedir [5,11,74].

Oksijenin malzeme iç kısımlarına doğru hareket etmesi sonucunda oksijen ile silisyum nitrür taneleri ve tane sınır fazındaki malzemeler ile reaksiyona girmekte ve bu reaksiyon sonucunda azot gazı meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlar sonucunda oluşan azot gazının yayılımı daha yavaş meydana geldiğinden malzeme yüzeyindeki koruyucu oksit tabakasında ve yüzeyin hemen alt kısımlarında porlar, boşluklar ve kabarcıklar şeklinde hasar oluşmasına yol açmaktadır. Malzeme yüzeyindeki koruyucu oksit tabakasında kabarcıklar ve boşlukların oluşması, koruyucu tabakanın zarar görmesi ile oksidasyon süreci artarak devam edecektir [11,74].

Malzemede meydana gelen oksidasyon hızı farklı sinterleme katkı malzemeleri göz önüne alındığında iyonik yarıçap ile doğru orantılı olarak azalmaktadır ($\text{La}, \text{Ce} > \text{Y} > \text{Yb} > \text{Lu}$). Ayrıca oksidasyon hızı tane sınırlarındaki amorf faz miktarına ve kristallik derecesine bağlı olmaktadır. Bir diğer parametre ise sinterleme katkı malzemesi miktarının SiO_2 'ye oranıdır. Bu oran arttıkça oksidasyon hızı artacaktır [5].

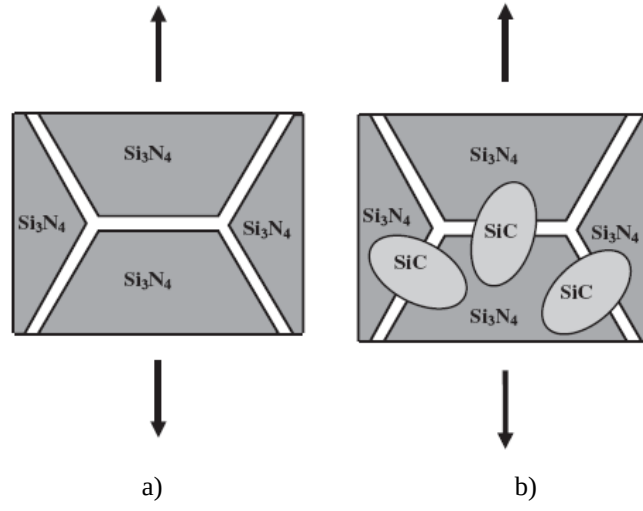
Oksidasyonun katastrofik boyutta oluşması, malzemenin yüksek sıcaklık özelliklerini olumsuz yönde etkileyecektir. Tane sınırlarındaki amorf fazın tamamen elimine edilmesiyle bu sürecin oluşması engellenebilir. Oksidasyon sonucunda malzeme yüzeyinde sadece silikanın varlığı ile silikanın viskozitesini 1600'ü aşan sıcaklıklara kadar koruyabilmesi nedeniyle, bu sıcaklıklara kadar

malzemenin sahip olduğu mekanik özellikleri korunabilir [23]. Silisyum nitrür seramiklerinin, tane sınırlarındaki kristal fazların, fazlar arası ilişkilerin ve reaksiyon kimyasının daha iyi anlaşılması ve uygun ısı işlem uygulamaları ile yüksek sıcaklık mekanik özelliklerinin ve oksidasyon dayanımının iyileştirilmesi mümkün olabilir [22,23].

2.4.3.4. Mikro ve nano boyutta ikincil faz/parçacıkların mikro yapıya katılması

Silisyum nitrür esaslı seramikleri yüksek sıcaklık özelliklerinin geliştirilmesi açısından uygulanan bir diğ er yaklaşım mikro ve nano boyutta ikincil faz/parçacıkların mikro yapıya katılmasıdır. Seramik nano-kompozit kavramı ilk olarak 1991 yılında ortaya atılmış, silisyum nitrür matris yapıyı oluşturmak üzere nano boyuttaki SiC parçacıkların yapıya katılmış olan kompozit yapının monolitik silisyum nitrüre göre daha iyi yüksek sıcaklık mukavemetinin ve sürünme dayanımının olduğu gösterilmiştir [75]. Bu gelişmenin tane büyüklüğü, morfoloji, SiC parçacıklarının dağılımı, taneler arası faz kimyası ve yapısındaki değişimlerle ilgili olduğu belirtilmiştir [54]. Mikro ve nano boyutta ikincil faz/parçacıkların mikro yapıda oluşturulmasında diğ er bir yaklaşım Si ve/veya N esaslı polimer katkı malzemelerinin başlangıç tozlarına katılması ya da malzemenin katkı malzemesi kullanılmadan Si-C-N, Si-B-C-N sistemleri ile üretilmesidir. Oksikarbür (Si-O-C, Si-Al-O-C polimer sistemleri) sinterleme katkı malzemeleri kullanılarak üretim yöntemine göre yapıda SiC ikincil faz ya da viskozitesi yüksek tane sınır fazlarına sahip silisyum nitrür seramikleri elde etme çalışmaları yapılmaktadır [5,54].

Taneler arasında bulunan SiC parçacıklarının silisyum nitrür seramiklerinde yüksek sıcaklık özelliklerinin geliştirilmesindeki etkisi şematik olarak Şekil 2.22 ile açıklanabilir. Şekil 2.22’den de görüldüğü gibi taneler arasında bulunan SiC nano-kompozit parçacıklar tane büyümesini önlemekte ve şeklini değiştirmektedir. Ayrıca tane sınır faz kimyasını değiştirmekte, amorf fazın yüksek sıcaklıklarda yumuşaması ile meydana gelen tane sınır kaymasını sınırlayarak yüksek sıcaklık özelliklerini olumlu yönde etkilemektedir [54].



Şekil 2.22. a) Monolitik Si_3N_4 mikro yapısı b) Taneler arasında nano boyutta SiC parçacıklar bulunan Si_3N_4 nano-kompozit [54]

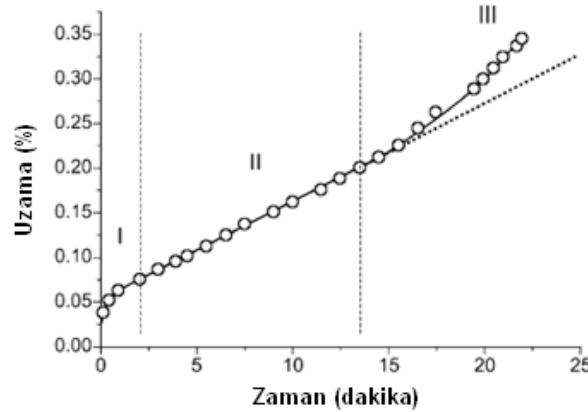
3. SİLİSYUM NİTRÜR ESASLI SERAMİKLERİN SÜRÜNME DAVRANIŞLARI

Seramik malzemeler sahip oldukları yüksek mukavemet, sertlik, oksidasyon direnci ve kimyasal kararlılık özelliklerini geniş bir sıcaklık yelpazesi boyunca koruyabilmeleri bu malzemeleri yüksek sıcaklık uygulamaları için aday malzemeler haline getirmiştir [1-6,11]. Yüksek sıcaklık uygulamaları için en önemli kullanım ömrü belirleyici faktör malzemenin sürünme dayanımıdır. Sürünme bir malzemenin yüksek sıcaklıklarda sabit gerilme altında, zamana bağlı olarak oluşan kalıcı deformasyon şeklinde tanımlanmaktadır. Sürünme deformasyonu özellikle malzemelerin erime noktasının % 40'ından daha yüksek sıcaklıklara maruz kalmaları durumunda önemli hale gelmekte, kullanıldığı parçanın çalışmasını, meydana gelebilecek tolerans dışı kalıcı deformasyonla ya da kırılma hasarı ile sınırlandırabilir [29,30].

Sürünme deformasyonu, dislokasyon hareketleri ve yayınma sonucundaki plastik deformasyonunun oluşturduğu metal malzemelerin aksine, seramik malzemelerde farklı mekanizmalarla gerçekleşmektedir. Seramik malzemelerde sürünme deformasyonu ve hasar mekanizmaları ile ilgili önemli nokta malzemedeki taneler arası amorf fazın bulunup bulunmamasıdır. Si_3N_4 seramiklerinde taneler arasındaki ince amorf film tabakası ve üçlü noktadaki amorf faz malzemenin yüksek sıcaklık özelliklerini kontrol etmektedir. Bazı silisyum karbür ve alümina gibi tek fazlı seramikler, amorf faz bulunduran malzemelere nazaran daha iyi sürünme dayanımı gösterirler. Fakat bu malzemelerin sinterlemesi zordur ve mikro yapı kontrolleri sınırlı olmasından dolayı mukavemet ve kırılma tokluk değerleri düşüktür [76].

Çoğu malzeme için sürünme testi sonucunda genellikle üç farklı aşamadan oluşan deformasyon gözlenmektedir. Bu aşamalar deformasyonun giderek azaldığı birincil sürünme bölgesi, sürünme hızının sabit bir değere ulaştığı ikincil sürünme bölgesi ve sürünme hızının giderek artıp kırılmanın meydana geldiği üçüncül sürünme bölgesidir [76]. Bu davranış Şekil 3.10 ile gösterilebilir. Şekil 3.10'da çok kristalli alüminanın üç aşamadan oluşan çekme sürünme eğrisi görülmektedir. Seramik malzemelerin oda sıcaklığında kırılma oluşuncaya kadar

meydana gelen toplam deformasyon miktarı küçük olmakla beraber genellikle % 2'den azdır. Fakat yüksek sıcaklık gibi uygun koşullar altında bazı ince taneli seramikler süper plastisite özelliği gösterebilir ve kırılmaya kadar önemli miktarda plastik deformasyon meydana gelebilir [76-78].



Şekil 3.1. Çok kristalli alüminanın 1600 °C sıcaklık, 40 MPa çekme gerilmesi altında üç bölgeden oluşan sürünme deformasyonu [76]

Seramik malzemelerin çoğu ideal üç aşamalı sürünme davranışı göstermemesine rağmen kararlı sürünme bölgesine yaklaşan iki bölgeyi davranış gösterirler. Silisyum nitrür seramikleri çoğunlukla Şekil 3.1'de kesikli çizgilerle gösterildiği gibi birincil ve ikincil sürünme bölgelerinden oluşan sürünme davranışı gösterirler [76,78]. İkincil ya da kararlı sürünme bölgesi en çok araştırılan ve çalışılan sürünme bölgesidir. Bunun nedeni diğer iki bölgenin geçiş bölgeleri olması ve birçok farklı faktöre bağlı olarak değişkenlik göstermesidir.

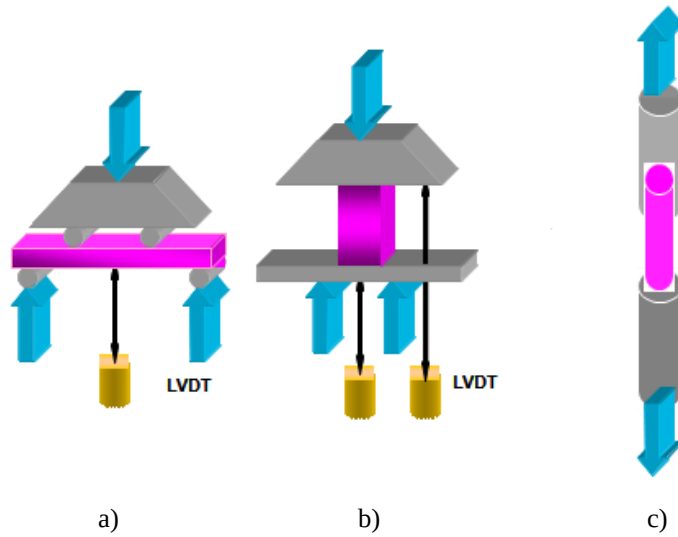
İkincil sürünme hızı ($\dot{\epsilon}$) bir sürünme testinde en fazla analiz edilen parametredir ve grafiğin eğimine eşittir. $\dot{\epsilon}$ kararlı sürünme hızı, n gerilme katsayısı Q aktivasyon enerjisi değişkenleri arasında ilişki mevcuttur ve bu ilişki sabit sıcaklık farklı gerilmeler ve sabit gerilme farklı sıcaklıklar altında yapılan bir dizi sürünme testleriyle belirlenebilmekte ve bu değişkenlerin aldığı değerler aktif sürünme mekanizması hakkında veri sağlamaktadır [76,77].

Sürünme testlerinde meydana gelen aktif sürünme mekanizmasının belirlenmesi iki ya da daha fazla sürecin aynı anda veya ardı ardına oluşmasından dolayı karmaşık olabilir. Aktif sürünme mekanizmasının belirlenmesi ile mikro yapısal tasarımla geliştirilen malzeme özellikleri sonucunda sürünme performansı arttırılabilir. Silisyum nitrür ve SiAlON malzemelerinin sürünmesine yol açan mekanizmalar malzemeye uygulanan gerilme durumuna, çekme ya da basma yönünde olmasına, malzemenin mikro yapı özelliklerine bağlıdır. Si_3N_4 seramiklerinin sürünmesine yol açan mekanizmalar SiAlON malzemeleri içinde geçerlidir [76]. Yoğun Si_3N_4 seramiklerinin üretimi genellikle sinterleme katkı malzemelerinin kullanımını gerektirdiğinden sıvı faz sinterleme sonrasında soğuma koşullarına bağlı olarak genellikle amorf fazın oluşması kaçınılmazdır. Basitlik açısından silisyum nitrürde tek bir amorf ikincil faz olduğu kabul edilirse, üçlü noktalar da ve taneler arasında bulunan bu amorf faz bu malzemelerin yüksek sıcaklık sürünme davranışında çok önemli rol oynar (Şekil 2.8) [11,20,79]. Tane sınırlarında amorf fazın varlığı meydana gelen sürünme deformasyonunu viskoz akış, tane sınır kayması, çözünme-çökelme ve kavitasyon mekanizmaları ile etkilemektedir [11,20,77,79-81]. Fakat bu mekanizmaların sürünme deformasyonu sırasında birbirinden ayrı olarak değil, iki ya da daha fazla mekanizmanın aynı anda meydana geldiği bu mekanizmalar ile yapılan modellemelerin çoğunda kabul edilmektedir. Birbirleriyle ilişkili olan sürünme mekanizmalarını analitik çözümlenmesi oldukça güçtür. Bu yüzden metallerin sürünmesiyle ilgili bilinen çözümlerlerin kullanımına yönelik bir eğilim bulunmaktadır. Sabit gerilme-sıcaklık altında kararlı sürünme bölgesinden elde edilen minimum sürünme hızı $d\epsilon/dt$ olduğunda Norton – Arrhenius eşitliği olarak da bilinen güç kanunu seramik malzemelerin sürünme davranışlarını tanımlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır [76-78].

Aktif sürünme mekanizması bir dizi sürünme testi, elde edilen verilerin analizi ve mikro yapısal analizle belirlenebilmektedir. Sürünme testleri genellikle bir test numunesinin yüksek sıcaklık fırınına konulması, tek eksenli sabit çekme, basma veya eğilme gerilmesi uygulanması ve saatler hatta aylar süren zaman süresince numunedeki deformasyonun ölçülmesiyle gerçekleştirilir.

3.1. Eğilme Sürünme Testi ve Elde Edilen Verilerin Analizi

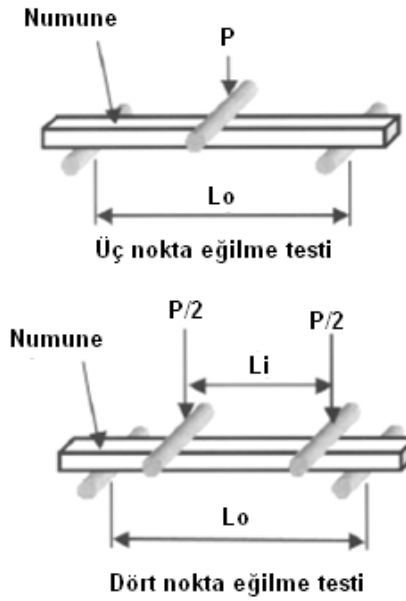
Seramik malzemelerin sürünme davranışlarının değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılan tek eksenli sürünme test yöntemleri çekme, basma ve eğilme testleri şeklinde üç tipte sıralandırılabilir (Şekil 3.2). Metal malzemelerde sürünme testlerinde çoğunlukla tek eksenli çekme testi uygulanırken, seramik malzemelerin çekme numunelerinin üretilmesindeki zorluk nedeniyle seramik malzemelerin sürünme verileri genellikle basma ya da eğilme testleriyle toplanır. Mühendislik açısından değerlendirildiğinde seramik malzemelerin sürünme davranışlarının çekme deneyleriyle değerlendirilmesi tercih edilebilir. Fakat çekme deneyinde gerilme uygulamasındaki denge problemi ve test düzeneğindeki zorluklar ve test düzeneklerinin oldukça maliyetli olması, bu deneylerin kullanılmasını sınırlandırmıştır.



Şekil 3.2. Seramik malzemelerin sürünme davranışlarının değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılan tek eksenli a) eğilme, b) basma ve c) çekme testlerinde numuneler ve test yükünün uygulanışı

Eğilme testleri basit ve maliyeti düşük olan testlerdir. Deney numunesi ve düzeneğinin hazırlanması oldukça kolaydır. Numune üzerinde test sırasında oluşan gerilme dağılımının düzgün olmaması, uygulanan gerilmenin ve sonuçta meydana gelen deformasyonun dolaylı olarak belirlenmesi, maksimum gerilmenin numune üzerinde küçük bir bölgeye etkide bulunması bu test yöntemde

karşılaşılan dezavantajlardır. Test numunesinde doğrusal elastik davranışın meydana geldiği kabulü elde edilen deney sonuçlarında hatalı verilerin elde edilmesine yol açabilmektedir. Yaygın olarak kullanılan 2 tip eğilme yükü bulunmaktadır. Bunlar eğilme yükünün numune üzerine 3 nokta ve 4 noktadan uygulanmasına göre adlandırılan testleridir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Üç nokta ve dört nokta eğilme testleri [1]

Dört nokta eğilme testlerinde kayma gerilmesi olmaksızın saf eğilme momenti oluştuğundan mukavemet hesaplamasında kiriş teorisi 3 nokta eğilme testine göre daha uygun bir şekilde uygulanabilir. Ayrıca 4 nokta eğilme testinde aynı ölçülerdeki numuneler için 3 nokta eğilme testine göre daha büyük etkin hacim ve yüzey bulunmaktadır. Bu özellik yüksek sıcaklık sıcaklıkları altında yapılan deneylerde numunenin boyutu küçük olduğundan oldukça önem kazanmaktadır. Eğilme testinde karmaşık gerilme ve deformasyon durumu söz konusudur. Bu karmaşıklık seramik malzemelerin çekme ve basma yönünde farklı davranışlar göstermesi, eğilme deneyinde numune üzerinde her iki gerilmenin de etkide bulunmasından kaynaklanmaktadır. Sürünme sırasında basma ve çekme gerilmelerinin değişimi ile yük dengesinin sağlanması ile nötral eksenin hareketine ve değişimine neden olabilmektedir [1]. Son zamanlarda seramik

malzemelerin sürünme testlerinin standart hale getirilmesi için önemli miktarda çaba sarf edilmektedir. Çeşitli komitelerce yayınlanmış olan yüksek sıcaklık mukavemet ve sürünme testlerinde uygulanabilecek standartlar aşağıdaki gibi sıralanabilir.

ASTM, C28 komitesi “İleri teknoloji seramikleri” (Amerika)

- C1291-00: ileri teknoloji seramiklerinin yüksek sıcaklıklarda çekme sürünme test standardı
- C1337-96:seramik kompozitlerin yüksek sıcaklıklarda çekme sürünme test standardı

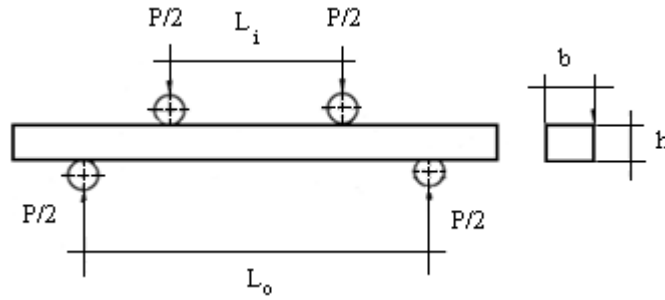
CEN, TC184 komitesi “İleri teknik seramikleri” (Avrupa)

- ENV820-1: Yüksek sıcaklıklarda eğilme mukavemetinin belirlenmesi
- ENV820-4: Yüksek sıcaklıklarda eğilme sürünme deformasyonunun belirlenmesi

JISC, Seramik konsülü (Japonya)

- R1612: Yüksek performanslı seramiklerinin eğilme sürünme test yöntemi
 - R1631: Yüksek performanslı seramiklerinin çekme sürünme test yöntemi
- [1]

Bu standartlarda, ilgili testlerin nasıl yapıldığı, test ve numune özellikleri ilgili veriler bulunmaktadır. Bu çalışmada ENV820-4: Yüksek sıcaklıklarda eğilme sürünme deformasyonunun belirlenmesi, şeklinde tanımlanan Avrupa standardı [82] temin edilmiş, sürünme test çalışmaları bu standart doğrultusunda gerçekleştirilmiştir. Standard daki bilgiler doğrultusunda dört noktalı eğilme sürünme testinde Şekil 3.4’deki gibi bir yükleme söz konusudur.

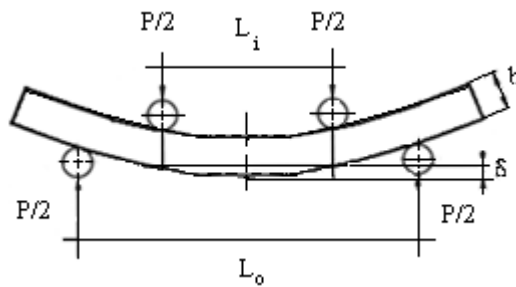


Şekil 3.4. Dört nokta eğilme testindeki yükleme durumu [82]

Söz konusu yükleme durumunda iç silindirler arasında oluşan maksimum gerilmenin büyüklüğü;

$$\sigma = \frac{3 P (L_o - L_i)}{(2 b h^2)} \quad (3.1)$$

(3.1) eşitliği ile bulunabilir. Bu eşitlikteki σ , numunede iç silindirler arasında oluşan maksimum gerilmeyi, P numuneye uygulanan yükü, L_o dış silindirler arasındaki uzunluğu, L_i iç silindirler arasındaki uzunluğu, b numunenin genişlik, h ise kalınlık ölçüsünü ifade etmektedir. Sürünme testi sırasında yüksek sıcaklık ortamında iç silindirler tarafından yük uygulanması ile numunede, uygulanan yükün etkisiyle zamanla meydana gelen eğilme deformasyonu (δ) meydana gelecektir (Şekil 3.5).

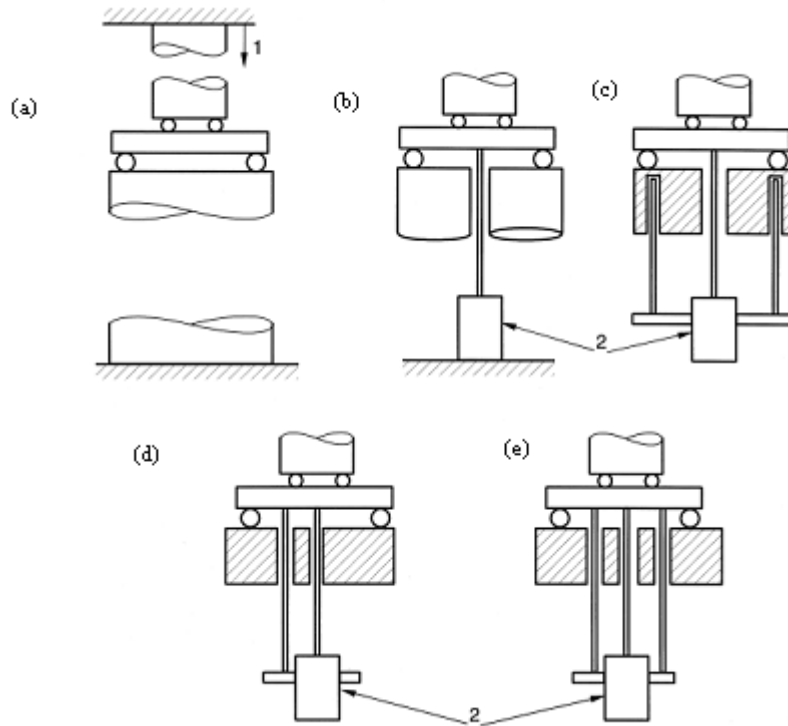


Şekil 3.5. Sürünme testi sırasında uygulanan yükün etkisiyle zamanla meydana gelen eğilme deformasyonu (δ) [82].

Meydana gelen eğilme deformasyonu (δ)'nunun fonksiyonu olarak ε sürünme uzaması ise;

$$\varepsilon = \left[\frac{12h}{(3L_0^2 - 4a^2)} \right] \delta \quad (3.2)$$

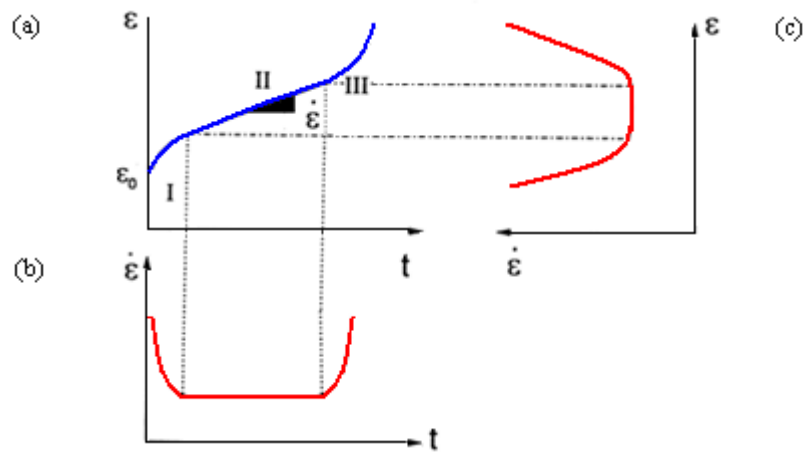
(3.2) eşitliği ile bulunabilir. Eşitlikteki $a = (L_0 - L_i) / 2$ 'ye eşittir. Malzemelerin sürünme davranışlarının incelenmesinde temel veri olan sürünme hızının belirlenmesinde kullanılan ε , sürünme uzaması; sürünme testlerinde uygulanan yükün etkisiyle meydana gelen eğilme deformasyonunun (δ) zamanla olan değişimi kaydedilmektedir. ε , sürünme uzaması kaydedilen eğilme deformasyonunun (δ) farklı yazılımlar kullanılarak işlenmesiyle belirlenmektedir. Sürünme testinde numunede meydana gelen eğilme deformasyonu (δ) test sırasında kullanılan farklı yöntemlerle ölçülmektedir. Bu yöntemler Şekil 3.6 ile gösterilmektedir.



Şekil 3.6. Sürünme testinde numunede meydana gelen eğilme deformasyonunu (δ) ölçmek için test sırasında kullanılan farklı yöntemler (a-e) [82]

Sürünme testinde numunede meydana gelen eğilme deformasyonu (Şekil 3.6) yükleme düzeneğinin hareketinin izlenmesi ile (a), merkezi kısma yerleştirilen bir uzama ölçer ile (b), merkezi kısma yerleştirilen bir uzama ölçerin yanı sıra destekleme çubuklarının altına da yerleştirilen uzama ölçer ile (c), merkezi kısma yerleştirilen bir uzama ölçerin yanı sıra bir yükleme çubuğunun altına yerleştirilen uzama ölçer ile (d), merkezi kısma yerleştirilen bir uzama ölçerin yanı sıra iki yükleme çubuğunun altına yerleştirilen altına da yerleştirilen uzama ölçer ile (e) ölçülebilir. Sürünme testinde sırasında numunede meydana gelen eğilme deformasyonunun (δ) bu yöntemlerden biri ile ölçülmesi sonucunda elde edilen veriler bir yazılım kullanılarak zamana bağlı eğri şeklinde sürünme uzaması verilerinden (ϵ) oluşan sürünme eğrisi elde edilmiş olacaktır (Şekil 3.1).

Bu sürünme eğrisinin eğimi sürünme hızı verilerinin ($\dot{\epsilon}$) elde edilmesini sağlayacaktır. Sürünme eğrisinin her bir noktasındaki eğimler hesaplandığında Şekil 3.7'deki gibi sürünme hızının sürünme uzaması ($\dot{\epsilon}$ - ϵ) ve zamanla olan ilişkisi ($\dot{\epsilon}$ - t) belirlenecektir. Şekil 3.7 incelendiğinde sürünme uzaması-zaman (ϵ - t) grafiği ve grafiğin ve eğimi olan sürünme hızı-zaman ($\dot{\epsilon}$ - t) grafiğinin 3 farklı bölgeden meydana geldiği görülebilir. I. bölgede sürünme hızı zamanla giderek azalmakta, II. bölgede minimum değerine ulaşmakta, III. bölgede ise giderek artmaktadır.

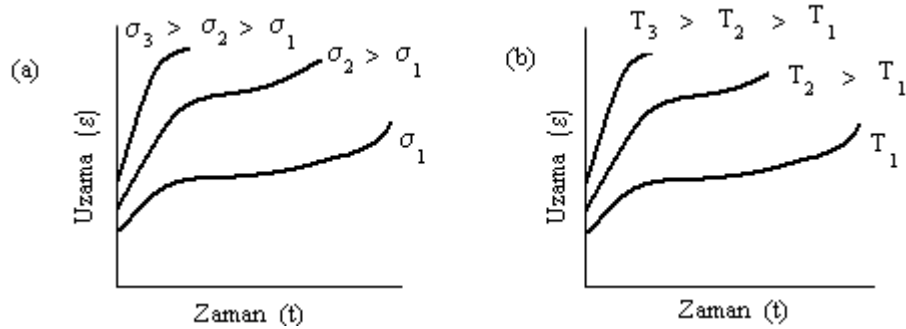


Şekil 3.7. Sürünme uzaması-zaman (ϵ - t) grafiğinde (a), grafiğin eğimi olan sürünme hızının sürünme uzaması ($\dot{\epsilon}$ - ϵ), (b) ve zamanla olan ilişkisi ($\dot{\epsilon}$ - t) (c) [83]

İkincil bölgedeki sürünme hızı sıcaklık (T), gerilme (σ) ve aktivasyon enerjisi (Q)'nın fonksiyonel olarak (3.3) numaralı deneysel eşitlikle modellenmektedir [119].

$$\dot{\epsilon}_{\min} = A \sigma^n \exp(-Q/RT) \quad (3.3)$$

Burada $\dot{\epsilon}$ kararlı sürünme hızı, A malzemeye bağlı deneysel sabit, σ gerilme, n gerilme katsayısı, R üniversal gaz sabiti, T mutlak sıcaklıktır. Bu deneysel eşitlikteki n ve Q değişkenleri aynı sıcaklık farklı gerilmeler ve aynı gerilme farklı sıcaklıklar altında yapılan bir dizi sürünme testleriyle belirlenebilmektedir. Aktif sürünme mekanizmalarının belirlenmesi açısından gerekli olan n ve Q değerlerinin hesaplanması açısından farklı gerilme ve sıcaklıkları için en az 5 farklı koşulda sürünme testinin yapılması gerekmektedir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. a) Sabit sıcaklık, farklı gerilmeler altında yapılan testler

b) Sabit gerilme, farklı sıcaklıklar altında yapılan testler [83]

3.2. Silisyum Nitrür Seramiklerinin Sürünme Mekanizmaları

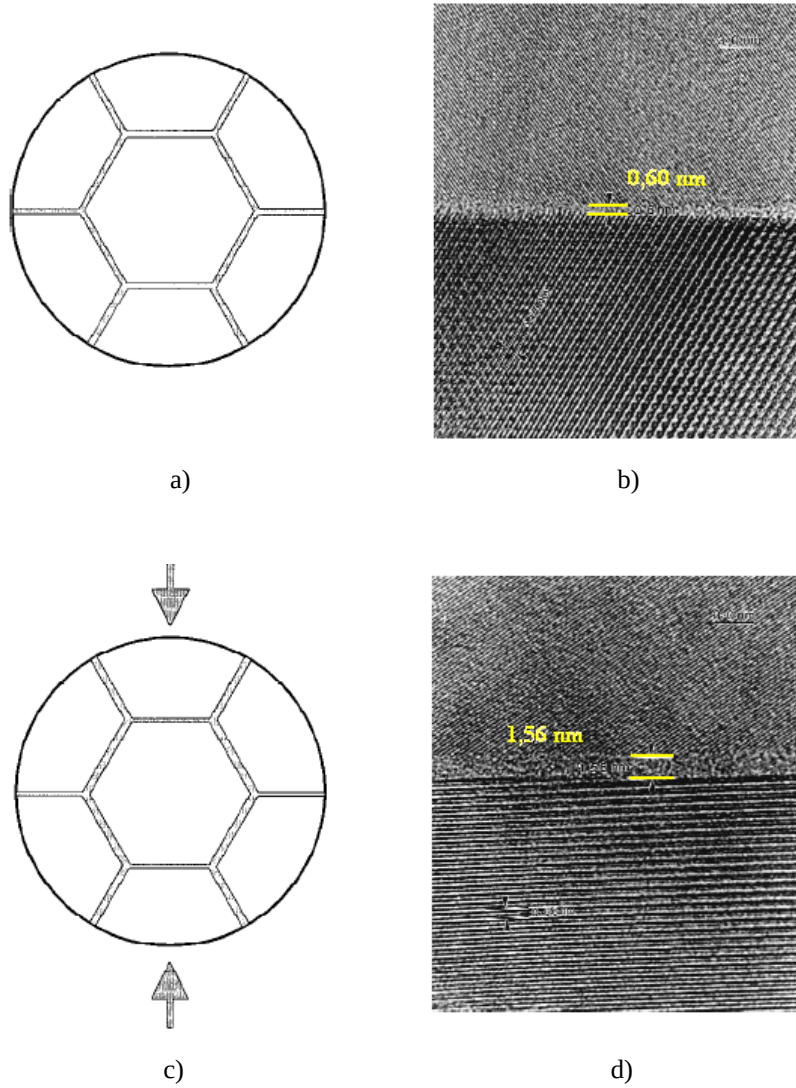
Si_3N_4 seramikleri için geçerli sürünme mekanizmaları viskoz akış, tane sınırı kayması, çözünme-çökme ve kaviteasyon mekanizmalarıdır. Viskoz akış mekanizması taneler arasındaki amorf fazın bir yağlayıcı olarak davrandığı mekanizmadır. Amorf fazın yüksek sıcaklıklarda yumuşaması ve viskoz hareket etmesi - tane sınır kayması ile ilgili mekanizmayı oluşturmaktadır. Çözünme-çökme mekanizması taneler arasındaki amorf fazın varlığında tane sınırları, bu

amorf fazın olmaması durumuna göre daha yüksek yayılım alanları oluşturduğundan bu bölgelerde malzeme yayılım hızının artmasından kaynaklanmaktadır. Yayılım ile tane sınırlarındaki çözünme ve çökeltme reaksiyonları ve amorf faz boyunca kütle transferi meydana gelmektedir. Kaviteasyon mekanizmasında ise viskoz akış ile amorf fazın deformasyon sırasında kaviteasyonların oluşumunun ve ilerlemesinin meydana geldiği yerler olmaları ile ilgilidir. Silisyum nitrür seramikleri için geçerli sürünme mekanizmaları viskoz akış, tane sınırı kayması, çözünme-çökeltme ve kaviteasyon mekanizmalarıdır [77,79-81].

Viskoz akış sürünmesi: Amorf taneler arası faza sahip seramik malzemelerde amorf fazın viskoz şekilde hareketi yüksek sıcaklıklarda makroskobik düzeyde deformasyona sebep olabilmektedir. Bunun nedeni amorf faz viskozitesinin yüksek sıcaklıklarda düşmesidir. Bu sıcaklıklarda amorf fazın ötektik sıcaklığına bağlı olarak sıvı hale bile gelebilir ve amorf fazın viskoz akışı kalıcı deformasyonun sebebi olabilmektedir. Viskoz akış mekanizmasının baskın sürünme mekanizması olarak göz önüne alınmadığı, bu mekanizmanın geçiş niteliğinde olduğu ve sadece birincil sürünme bölgesine neden olduğu düşünülmektedir. Bu mekanizma ile sürünme deformasyonu sırasında başlangıçta neredeyse sabit bir hızda artan bir sürünme hızı varken, ilerleyen zaman sürecinde sürünme hızında ani bir azalma gözlenmekte ve bu şekildeki sürünme davranışı ‘‘tükenme sürünmesi’’ şeklinde tanımlanmıştır [77,81,84,85].

Viskoz akış mekanizması ile meydana gelen sürünme deformasyonunun; Si_3N_4 taneleri rijit kalırken, yüksek sıcaklıklarda viskozitesi azalan tane sınırlarındaki amorf fazın maruz kalınan yükün etkisiyle basma gerilmesi altındaki tane sınırlarından çekme gerilmesi altındaki tane sınırlarına doğru akışı ile taneler arasındaki amorf fazın yeniden düzenlenmesi şeklinde gerçekleştiği belirtilmektedir. Taneler arasındaki amorf fazın yeniden düzenlenmesi amorf faz kalınlıklarının değişmesine neden olacağından, bu şekildeki yaklaşım malzemedeki taneler arası amorf film tabaka kalınlıklarının sürünme öncesi ve sonrasında belirlenmesini gerektirmektedir [77,81,84,85]. Bu konuda yapılan bir çalışmada Si_3N_4 malzemesinin 1400 °C, 200 MPa basma gerilmesi ile 20 saat süreli sürünme testi öncesinde (Şekil 3.9 a ve b) ve sürünme testi sonrasında

HREM ile basma gerilmesine dik yönde taneler arası amorf film tabakalarının kalınlıkları ölçülmüş, sürünme sonrasında (Şekil 3.9 c ve d) basma gerilmesi ile açı yapan tane sınırlarında amorf film takalarının kalınlığının arttığı belirlenmiştir. Çalışmada sürünme deformasyonunun birincil sürünmesi sırasında viskoz akış mekanizmasının etkin olduğu, tükenme sürünme davranışı sonrasında sürünme deformasyonunun çözünme-çökelme mekanizması ile devam ettiği sonucuna varılmıştır [86].



Şekil 3.9. Si_3N_4 seramiğinde sürünme öncesinde taneler arası amorf film kalınlığı; a) şematik, b) HREM görüntüsü. Sürünme sonrasında taneler arası amorf film kalınlığı c) şematik, d) HREM görüntüsü [86].

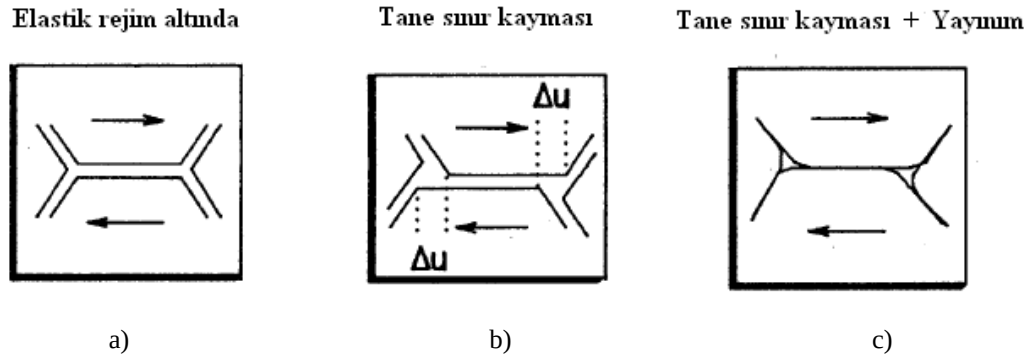
Viskoz akış süreci geçiş niteliğinde olmasına rağmen viskoz akış nedeniyle meydana gelen maksimum deformasyon amorf ikincil fazın miktarına bağlı olduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Amorf ikincil fazın hacmi bazı malzemelerde yüzde onbeşe kadar miktarlarda olabileceğinden amorf ikincil fazı fazla sahip seramikler bu mekanizma sayesinde önemli miktarda deformasyona uğrayabilmektedir [77,81,84].

Çözünme-çökelme sürünmesi: Tek fazlı çok kristalli malzemelerde yayınma sürünmesi yaygın olarak çalışılmıştır. Bu mekanizma yayınma dikkate değer seviyelere çıktığı malzemenin erime sıcaklığının yarısından büyük sıcaklıklarda yapılan deneysel gözlemlerde gerçekçi bilgi sağlamaktadır. Daha düşük sıcaklıklarda yayınma sürünmesi mümkün olabilen diğer deformasyon mekanizmalarıyla karşılaştırıldığında ihmal edilebilir düzeydedir. Fakat taneler arası amorf fazın varlığı ile durum farklı bir hal almaktadır.

Çoğu sistemde amorf faz, yayınımın fark edilebilir derecede aktif hale geldiği sıcaklıklardan daha düşük sıcaklıklarda eriyebilmektedir. Bu, kristal yapının en azından ikincil faz içinde kısmen çözünebilmesine neden olabilmekte ve sürünme deformasyonu meydana gelebilmektedir. Bu mekanizma ile gerçekleşen sürünme deformasyonu, basma gerilmesine maruz kalan bölgelerdeki tane sınırlarındaki sıvı fazda kristalin çözünmesi, sıvı faz boyunca yayınımın meydana gelmesi ve son olarak kristalin malzemenin çekme bölgesine maruz kalan bölgelerde çökmesi şeklindedir. Bu mekanizmada meydana gelen olaylar sıvı faz sinterlemede malzemenin yoğunlaşması sırasında oluşan sürece benzer yapıdadır. Çözünme-çökelme sürünmesi silisyum nitrür esaslı seramiklerin basma sürünme davranışını açıklamak için yaygın olarak kullanılan mekanizmadır. Bu mekanizmada iki kinetik süreç bulunmaktadır. Bunlar tane sınırlarındaki çözünme ve çökelme reaksiyonları ve amorf faz boyunca kütle transferi şeklindedir. Basma sürünmesinde çözünme-çökelme mekanizması genellikle tane sınır kayması ile beraber meydana gelmektedir [77,81,84,85].

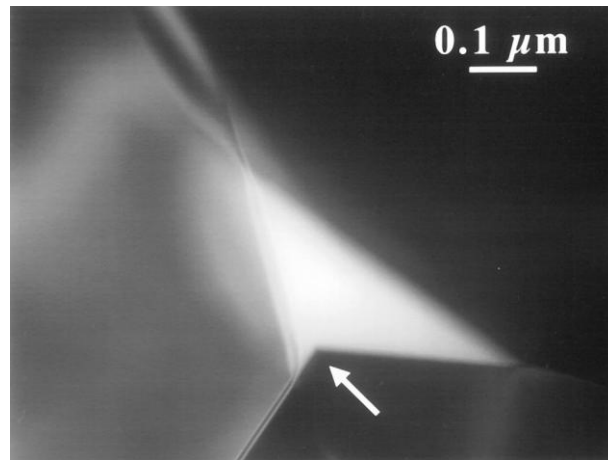
Tane sınırı kayması: Yüksek sıcaklıkta amorf tane sınır fazının yumuşaması ile bir yağlayıcı gibi görev yaparak yük altında tanelerin kaymasına yol açmaktadır. Tanelerin kayarak yapının deformasyonuna sebep olması tane sınır kayması olarak tanımlanmaktadır. Tane sınır kayması yayınım ile beraber

meydana gelerek tanelerin şeklinde değişikliğe yol açarak sürünme deformasyonuna yol açabileceği gibi (Şekil 3.10 c), yayınım olmaksızın yani tane şekilleri değişmeksizin viskoz akış ile taneler yerlerini değiştirerek (Şekil 3.10 b) toplam deformasyonu arttırabilir.



Şekil 3.10. a) Düşük sıcaklıkta tane hareketinin gözlenmediği durum, b) Tane sınır kaymasının viskoz akış ile, c) Tane sınır kaymasının yayınım ile beraber meydana gelmesi durumu [87]

Şekil 3.11’de sıcak preslenmiş silisyum nitrür seramiğinin 1600 °C’de 24 saat süreli basma yönünde sürünme testi sonucunda sürünmüş numunenin geçirimli elektron mikroskobu ile elde edilmiş mikro yapı görüntüsü verilmiştir. Çalışmada aktif sürünme mekanizması olarak çözünme-çökelme ve tane sınır kayması mekanizmasının olduğu belirlenmiştir [88].

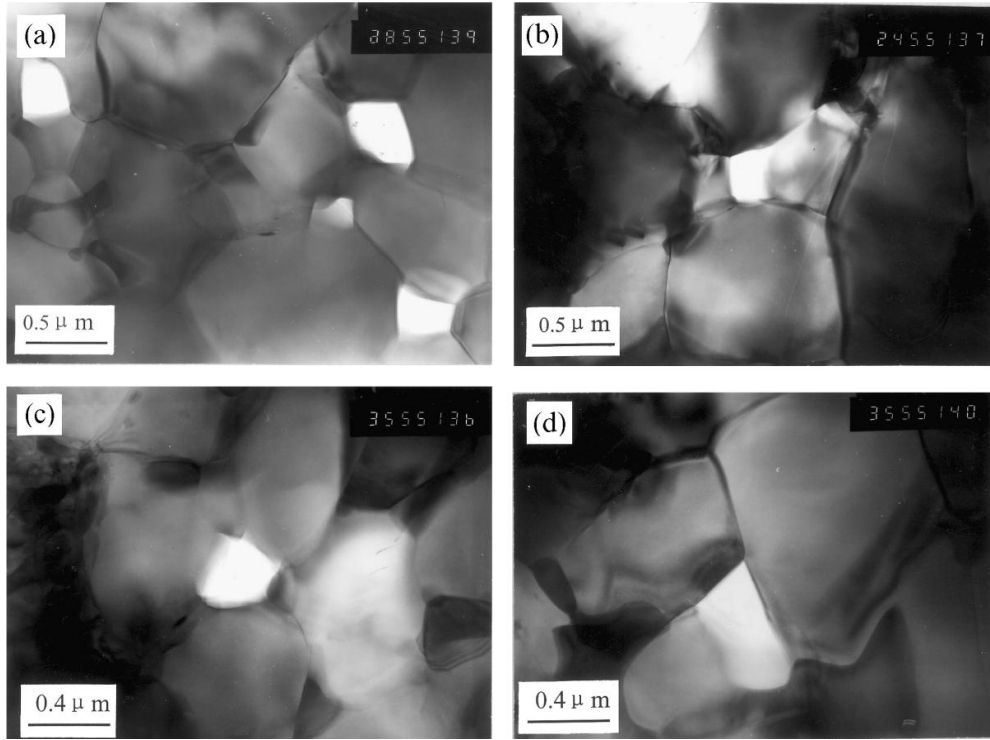


Şekil 3.11. Sıcak preslenmiş Si_3N_4 seramiğinde sürünme deformasyonunda tane sınır kaymasının meydana geldiği yer [88]

Kavitasyon sürünmesi: Taneler arası amorf fazın yumuşama sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda tane sınır kayması, tane sınırının viskoz akışı ya da çözünme-çökelme mekanizması ile beraber meydana gelebilmektedir. Tane sınırı kayması ve çözünme çökelme mekanizmaları daha çok basma sürünmesinde aktif hale gelirken, tane sınır kayması ve viskoz akış mekanizmaları daha çok çekme sürünmesinde ortaya çıkmaktadır. Çekme sürünmesinde meydana gelen deformasyon yüksek sıcaklıklarda yumuşayan amorf fazın viskoz akışı ile beraber rijit tanelerin kayması sonucunda yapının açılması ile açıklanmaktadır. Maruz kalınan yük altında oluşan deformasyonun tane sınır kayması ve viskoz akış mekanizmaları ile karşılanamaması durumunda üçlü noktalarda ve taneler arasında kavitasyon oluşumuna neden olmaktadır [81,84,89-92]. Kavitasyonların oluşumu genellikle üçlü noktalarda ya da daha fazla tanenin birleşim noktalarında meydana gelmektedir, fakat özellikle sıcaklık ve gerilmelerin artışıyla taneler arasındaki amorf fazda da meydana gelebilmektedir [92].

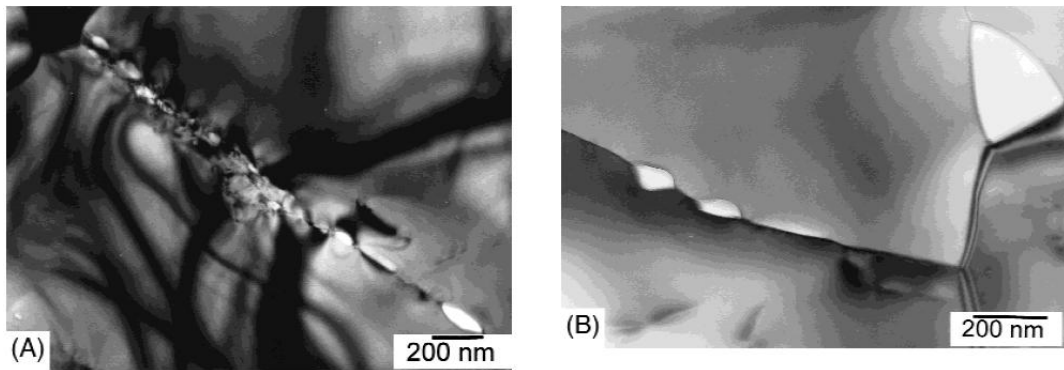
Tane sınır kayması ve kavitasyon çok kristalli seramiklerin sürünme ömrünü sınırlayan etkenlerdir. Yüksek gerilmeler altında amorf tane sınır fazı kavitasyonların oluşacağı bölgesel hasar yerlerini oluşturmaktadır. Oluşan kavitasyonlar mikro yapısal kusurların arttırmış olduğu gerilme bölgeleri vasıtasıyla büyüyebilir. Oluşan ve büyüyen kavitasyonlar birleşerek mikro çatlakları meydana getirirler. Mikro çatlakların ilerlemesi ve tane sınırlarında birleşmesiyle oluşan kritik boyutta çatlak ilerleyerek yapının katastrofik olarak kırılmasına yol açabilmektedir [77].

Şekil 3.12’de Y- α - β SiAlON seramiğinin 1250 °C sıcaklıkta 235 MPa eğilme gerilmesi altında 100 saatlik sürünme testi sonucunda sürünmüş numunenin geçirimli elektron mikroskobu ile elde edilmiş mikro yapı görüntüsünde belirlenmiş üçlü noktalarda meydana gelen kavitasyonlar gösterilmektedir.



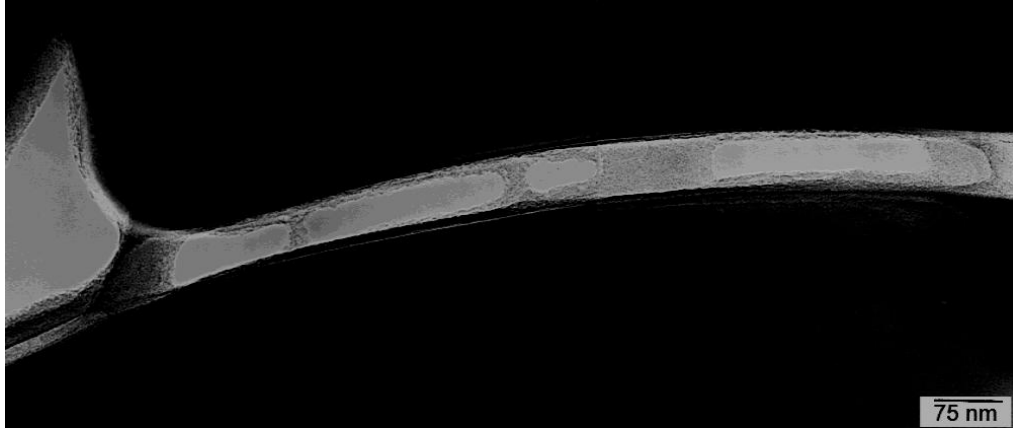
Şekil 3.12. Y-α-β SiAlON seramiğinde sürünme sonucunda oluşan kaviteasyonlar [93]

Şekil 3.13’de sıcak preslenmiş silisyum nitrür seramiğinde 1250 °C’de 150 MPa çekme gerilmesi altında 10000 saatten fazla sürdürülen testte sürünmüş numunenin geçirimli elektron mikroskobu ile elde edilmiş mikro yapı görüntüsünde belirlenmiş taneler arasında meydana gelen kaviteasyonlar gösterilmektedir.



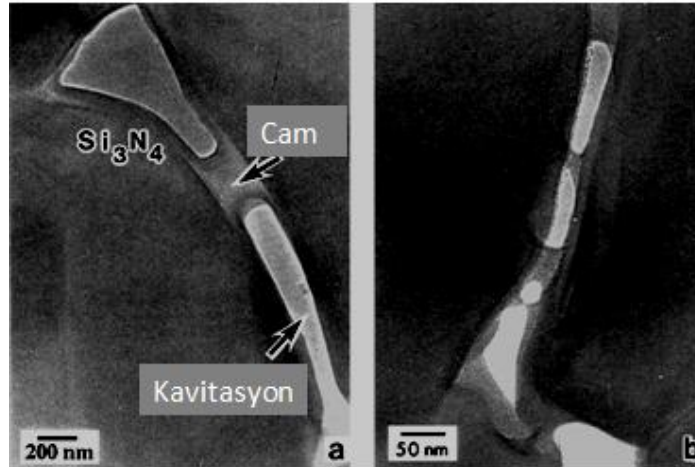
Şekil 3.13. Sıcak preslenmiş Si_3N_4 seramiğinde çekme testi sonucunda taneler arasında ve üçlü noktalarda meydana gelen kaviteasyonlar [94]

Şekil 3.14’de sıcak preslenmiş silisyum nitrür seramiğinde 1250 °C’de 180 MPa çekme gerilmesi altında 1000 saate yakın sürdürülen testte sürünmüş numunenin geçirimli elektron mikroskobu ile elde edilmiş mikro yapı görüntüsünde belirlenmiş taneler arasındaki amorf faz içinde meydana gelen kavitasyonlar gösterilmektedir.



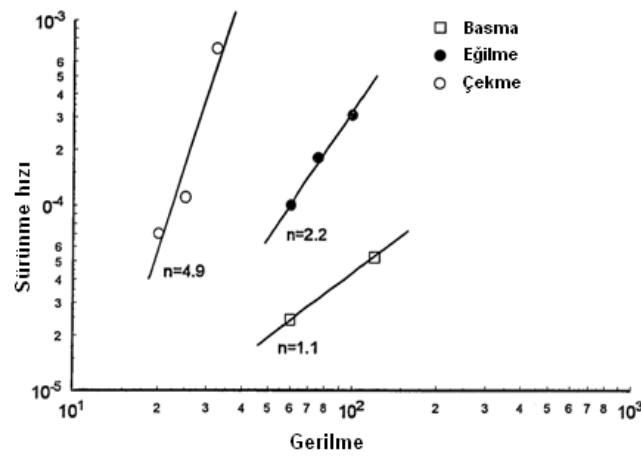
Şekil 3.14. Sıcak preslenmiş silisyum nitrür seramiğinde çekme testi sonucunda taneler arasındaki amorf faz içinde meydana gelen kavitasyonlar [94]

Benzer şekilde üçlü noktalarda ve ikili noktalarda sürünme deformasyonu sonucunda meydana gelen kavitasyonlar Şekil 3.15’de gösterilmektedir.



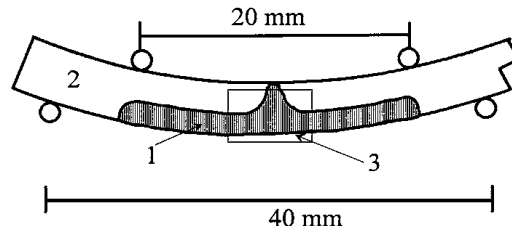
Şekil 3.15. Üçlü noktalarda (a) ikili noktalarda (b) oluşan kavitasyonların geçirimli elektron mikroskobu görüntüleri [95]

Kavitasyon oluşumu genellikle çekme sürünmesinde meydana gelirken bazı basma sürünmesi çalışmalarında kavitasyon oluşumunun meydana geldiği gözlenmiştir. Fakat kavitasyon oluşum yoğunluğu çekme testine nazaran çok daha az olduğu belirlenmiştir [77,92,96]. Aynı gerilme ve sıcaklık koşulları altında çekme gerilmesi altındaki sürünme hızı basma gerilmesi altındaki sürünme hızına göre yüzlerce kat büyük olabilmektedir [89,92]. Çekme, eğilme ve basma sürünme test yöntemlerinin Si_3N_4 'ün sürünme hız değerleri üzerindeki etkisi Şekil 3.16 ile gösterilebilir.



Şekil 3.16. Çekme, basma ve eğilme sürünme test yöntemlerinin Si_3N_4 'ün sürünme hızları üzerindeki etkisi [97]

Burada çekme ve eğilme testlerinde elde edilen sürünme hızı değerleri basma deneyine göre daha büyük değerlerdedir. Bunun nedeni çekme gerilmesinden etkilenen hasar bölgesinin büyüklüğü ile ilgilidir [1]. Şekil 3.17'de eğilme sürünme testinde numune üzerinde oluşan gerilmelerin etkilediği bölgeler gösterilmektedir. Eğilme test yönteminde numune üzerinde 3.17'de 2 numaralı bölgede basma gerilmeleri etkin iken, 1 numaralı bölgede çekme gerilmeleri etkin olmaktadır. Eğilme test yönteminin kullanıldığı sürünme çalışmalarında malzemelerin sürünme mekanizmalarının belirlenmesi doğrultusunda mikro yapı karakterizasyon incelemeleri için genellikle çekme gerilmelerine maruz kalan bölgede 3 numaralı bölgeden kesit örnekleme alınmaktadır [95].



Şekil 3.17. Eğilme sürünme test yönteminde numune üzerinde oluşan gerilmelerin etkilediği bölgeler; Çekme gerilmesine maruz kalan bölge (1), Basma gerilmesine maruz kalan bölge (2), Mikro yapı karakterizasyon çalışmaları için incelenen bölge (3) [95].

Silisyum nitrür seramikleri kristalli yapıda malzemeler olduğundan kararlı sürünme bölgesi için dislokasyon kontrollü mekanizma, gerinim sertleşmesi ile meydana geldiği düşünülebilir. Fakat silisyum nitrürlerde dislokasyon hareketleri oluşumunun 1700 °C sıcaklıklarının altında beklenmediğini gösterilmiştir [77,98,99]. Bu sonuç silisyum nitrür seramiklerinin sürünme davranışını kontrol eden ana deformasyon mekanizmalarından dislokasyon hareketlerini saf dışı bırakmıştır. Silisyum nitrürlerde yayınma çok yavaş olduğundan deformasyonun çoğu kısmının nedeni olmamaktadır. Yoğun silisyum nitrürlerde taneler arasında sıvı faz sinterleme sonrasında oluşan camsı/amorf faz yüksek sıcaklıklarda yumuşaması ile oluşan mekanizmalar sürünmede meydana gelen deformasyonun en büyük kaynağını oluşturmaktadır [77].

Gerilme katsayısı (n) farklı sürünme mekanizmalarına göre farklı değerler almaktadır. Basma sürünme testinde çözünme-çökelme mekanizması için n değeri 1 değerini alırken, mikro yapı analizinde kaviteasyon oluşumunun gözlemlendiği bazı çalışmalarda 1,5 ile 2,5 arasında değerler almıştır. Uygulanan çekme gerilmesinin büyüklüğe bağlı olarak çoğunlukla kaviteasyon mekanizmasının etkin olduğu çekme testlerinde 2 ile 7 arasında ve eğilme testlerinde ise 1 ile 3 arasında değişen değerler almıştır [76-78,89,93,96,100,].

Aktivasyon enerjisi (Q), silisyum esaslı seramiklerin sürünme deformasyon mekanizmalarının belirlenmesinde kullanılan gerilme katsayısı gibi temel bir parametre olmadığı, fakat benzer gerilme katsayılarına sahip malzemelerin karşılaştırılması durumunda sürünme mekanizmaları ile ilgili

bilgiler verdiği ifade edilmektedir [93,96]. Silisyum nitrür seramiklerinin eğilme ve basma sürünme davranışlarının incelendiği çalışmaların çoğunluğunda 750 kJ/mol değerini aşan aktivasyon enerjisi değerinin bulunduğu belirtilmemiş olmasına rağmen, çekme sürünme davranışlarının incelendiği çalışmaların çoğunda 750 kJ/mol'den daha büyük değerlerde aktivasyon enerjisi değerleri bulunmuştur [76,78,101]. Çizelge 3.1'de literatürde yapılan bazı sürünme çalışmalarında elde edilen gerilme katsayısı ve aktivasyon enerji değerleri verilmektedir. Çizelge 3.1'de görüldüğü gibi silisyum nitrür esaslı seramiklerde ilgili sürünme çalışmaları için n gerilme katsayısı 1 ile 6 arasında, Q aktivasyon enerjisi 390 ile 850 kJ/mol arasında değişen değerler almıştır.

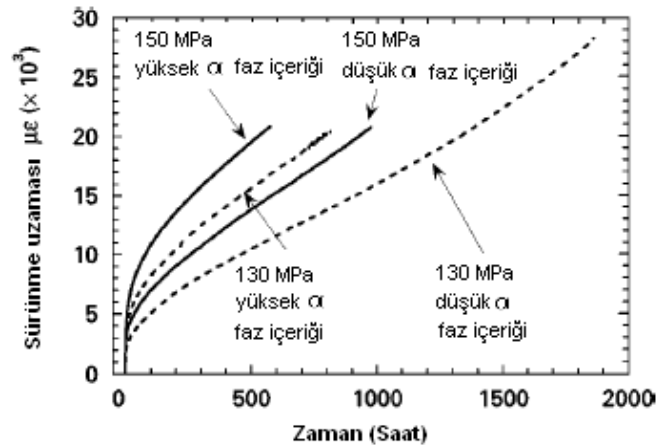
Çizelge 3.1. Si₃N₄ ve SiAlON seramiklerinin sürünme davranışlarının incelendiği bazı çalışmalarda belirlenmiş olan gerilme katsayı ve aktivasyon enerji değerleri

Malzeme	Test yöntemi	Aktivasyon enejisi (kJ/mol)	Gerilme Katsayısı	Kaynak
Si ₃ N ₄	Çekme	535<Q<630	2<n<5	[99]
Si ₃ N ₄	Çekme	1260	6.9	[102]
Si ₃ N ₄ +SiC	Çekme	703<Q<877	1,7<n<3,5	[103]
Si ₃ N ₄ +SiC	Çekme	596	4<n<6	[104]
Si ₃ N ₄	Basma	489.2±62,0	0,997±0,128	[100]
Si ₃ N ₄	Basma	650	1,5	[96]
Si ₃ N ₄ +SiC	Basma	520	1,3	[105]
Si ₃ N ₄	Eğilme	Belirtilmemiş	1,6-2,0	[106]
Si ₃ N ₄	Eğilme	692±25	2,00±0.15	[107]
Si ₃ N ₄	Eğilme	586	1,7	[108]
Si ₃ N ₄ +SiC	Eğilme	680-100	2-16	[109]
SiAlON	Eğilme	677±25	1,31-1,62	[93]
SiAlON	Eğilme	507-708	1,2-2,4	[110]
SiAlON+SiC	Eğilme	Belirtilmemiş	1,1-1,3	[111]
SiAlON	Çekme	394<Q<639	1<n<1,75	[112]
SiAlON	Basma	730<Q<850	2,1<n<2,4	[112]
SiAlON	Basma	340-545	1	[113]
SiAlON	Basma	717±57	1	[114]

3.3. Silisyum Nitrür ve SiAlON Mikro Yapı Özelliklerinin Sürünme Davranışına Etkileri

α/β -SiAlON oranı, tane morfolojisi, tane büyüklüğü, tane sınır fazı kompozisyonu miktarı ve kristallik derecesi gibi mikro yapı özellikleri Si_3N_4 ve SiAlON seramiklerinde sürünme deformasyonuna farklı etkileri olan mikro yapı özellikleridir [76,77].

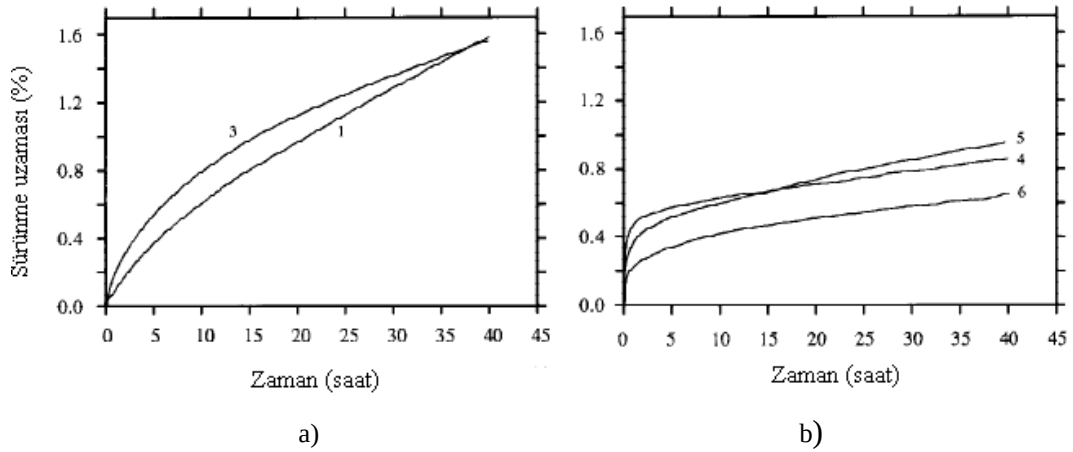
$\alpha:\beta$ faz oranının bu malzemelerin sürünme davranışına etkisinin araştırıldığı bir çalışmada Y_2O_3 katkılı Si_3N_4 seramiğinde mikro yapıdaki α faz miktarının etkisi 1370 °C sıcaklık, 130 ve 150 MPa çekme gerilmesi koşulları altında yapılan uzun süreli çekme sürünme testleriyle araştırılmıştır [91]. Bu çalışmada elde sürünme eğrileri Şekil 3.18’de verilmiştir.



Şekil 3.18. α faz içeriğinin silisyum nitrür seramiğinin sürünme davranışına etkisi [91]

Çalışmada yapısında daha fazla miktarda α fazı içeren malzemenin, yapısında daha fazla miktarda β fazı içeren malzemeye göre daha az sürünme direnci olduğu ifade edilmiştir. Bunun nedeninin β fazı tane morfolojisinin yani çubuksu biçime sahip tane yapısına sahip olması böylelikle yapısında daha fazla α fazı bulunan mikro yapıya sahip malzemeye göre tane sınır kaymasına daha fazla direnç göstermesi şeklinde açıklanmıştır [91]. Şekil 3.18’deki sürünme eğrilerinden de görüldüğü gibi 1370 °C sıcaklıkta 130 ve 150 MPa çekme gerilme koşullarının ikisinde de yapıda düşük α faz içeriği yani yüksek β faz içeriği bulunan malzemeler sürünme deformasyonu ve sürünme hızı bakımından daha iyi

sürünme dayanımı göstermişlerdir. Aynı konu ile ilgili başka bir çalışmada Y_2O_3 katkılı α/β -SiAlON kompozit seramiğinde α -SiAlON miktarının bu malzemenin sürünme davranışına etkisi 1400 °C sıcaklık, 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında yaklaşık 40 saat süreli sürünme testleri ile araştırılmıştır [74]. Yapılan sürünme testleri sonucunda elde edilen sürünme eğrileri Şekil 3.19’da verilmiştir.



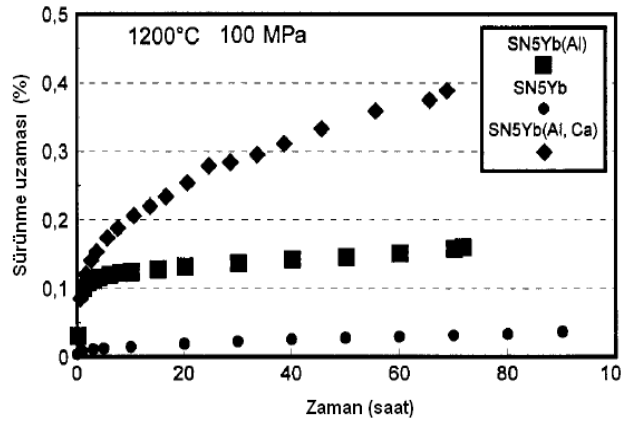
Şekil 3.19. α faz içeriğinin α/β -SiAlON seramiğinin sürünme davranışına etkisi, a) % 30 α -SiAlON fazı, b) % 60 α -SiAlON fazı bulunan α/β -SiAlON seramiğinin sürünme eğrileri [74]

Şekil 3.19 a ve b'deki sürünme eğrilerinden de görüldüğü gibi 1400 °C sıcaklıkta 100 MPa eğilme gerilme koşulları altında yapısında daha fazla α -SiAlON fazı bulunan malzemeler (Şekil 3.19 b) daha küçük sürünme hızı ve sürünme deformasyonu şeklinde tanımlanabilecek daha iyi sürünme dayanımı göstermiştir. Bunun nedeni α -SiAlON fazı oluşumunda sinterleme katkı malzemelerini yapısına katmasından dolayı taneleri arasındaki amorf faz miktarının daha az miktarda olması böylelikle tane sınırının daha ince olmasına ve yapının sürünmeye daha dayanıklı olması şeklinde açıklanmıştır [74].

Mikro yapı özelliklerinden biri olan tane büyüklüğünün bu malzemelerin sürünme davranışları üzerinde sınırlı bir etkisi bulunmaktadır. Bu konu ile ilgili yapılan bir çalışmada tane boyutunun azalması ile basma sürünme hızında küçük bir artış gözlemlenmiştir [115]. Bunun nedeni küçük tane boyutlu yapıda çözünme çökeltme mekanizması için yayının meydana geldiği bölgenin azalmasıyla açıklanmıştır. Bu konuda yapılan başka bir çalışmada tane büyüklüğünün 2 kat

artışının Yb katkılı Si_3N_4 katkılı seramiğinin sürünme hızına etkisi olmadığını gösterilmiştir. Bu çalışmanın sonuçlarında Si_3N_4 seramiklerinin sürünme hızında tane büyüklüğünden çok, taneler arası fazın kimyasal yapısının çok daha fazla etkili olduğu belirtilmiştir [116].

Si_3N_4 seramiklerinde, yapıda bulunan safsızlıklar sürünme performansına önemli etkilerde bulunabilmektedir. Yapıya küçük miktarlarda CaO eklenmesinin sıcak preslenmiş silisyum nitrürün yüksek sıcaklık mukavemeti ve sürünme dayanımını önemli miktarda azalttığı bir çalışmada gösterilmiştir [117]. Ayrıca çalışmada alkali katkı malzemelerinin kullanılmasının yüksek sıcaklık mukavemetini azalttığı belirtilmiştir. Bunun nedenini bu safsızlıkların taneler arası amorf fazın viskozitesini düşürmesi ve tane sınır kaymasını arttırması olarak açıklamışlardır. Bu konuda yapılan bir çalışmada Yb_2O_3 sinterleme katkı malzemesi ile birlikte Al_2O_3 ve Al_2O_3 -CaO sinterleme katkı malzemeleri ilave edilmesinin Si_3N_4 seramiğinin sürünme davranışına etkileri araştırılmıştır. Çalışmada ısıtıl işlem uygulanmış bu üç kompozisyonun 1200 °C sıcaklık, 100 MPa gerilme koşulları altında yaklaşık 70 saat süre ile yapılan sürünme testlerinden elde edilen sürünme eğrileri Şekil 3.20’de verilmiştir.

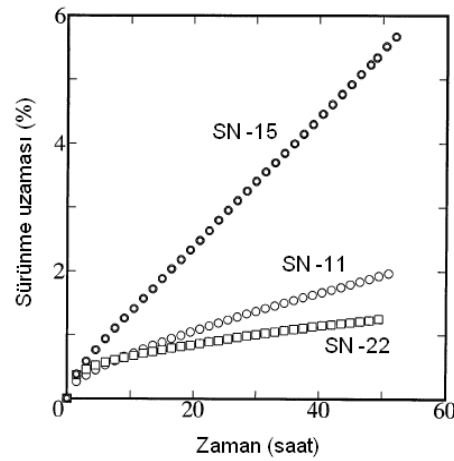


Şekil 3.20. Al_2O_3 ve CaO ilave edilmesinin Si_3N_4 malzemesinin sürünme davranışına etkileri [20]

Isıl işlem uygulanması sonucunda Si_3N_4 malzemesinde tane sınırlarında İterbiyum disilikat $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ kristal fazı oluşturulmuş ve bu malzemenin sürünme davranışı sırasıyla Al_2O_3 ve Al_2O_3 -CaO sinterleme katkı malzemeleri ilave

edilmesiyle Şekil 3.20’de de görüldüğü gibi hem meydana gelen toplam sürünme deformasyonu hem de sürünme hız değerleri açısından artış meydana gelmiş, malzemenin sürünme davranışı olumsuz yönde etkilenmiştir. Al_2O_3 ve $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ sinterleme katkı malzemeleri ilave edilmesinin malzemenin sürünme davranışını olumsuz yönde etkilemesi bu ilave malzemelerinin taneler arasında ısıtıl işlem sonucunda oluşan $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ kristal yapısına girememesi, amorf fazın miktarını arttırmasının yanı sıra amorf fazın viskozitesini düşürmesi ile açıklanmıştır. CaO gibi safsızlıkların taneler arası amorf fazın viskozitesini düşürerek malzemenin yüksek sıcaklık özelliklerine zarar verdiği gibi inklüzyon şeklinde yapıda gerilme konsantrasyonu oluşturması ile malzemenin oda sıcaklığı özelliklerine de zarar verdiği çalışmada vurgulanmıştır [20]. Al_2O_3 sinterleme sırasında düşük ötektik sıcaklığında sıvı faz oluşturarak sinterlemeyi ve yoğunlaşmayı kolaylaştırırken, sinterleme sonrası ısıtıl işlem ile taneler arasında meydana getirilen kristal faz yapısı içine girmeyerek taneler arasında düşük viskozite ve yumuşama sıcaklığına sahip amorf faz miktarında artışa yol açarak malzemenin sürünme özelliklerine zarar vermiştir [20].

Al_2O_3 katkı malzemesinin kullanımıyla ilgili yapılan başka bir çalışmada Si_3N_4 sinterlenmesinde Al_2O_3 ve Y_2O_3 sinterleme katkı malzemesi kullanılmış, farklı sinterleme katkı malzeme miktarının malzemenin sürünme davranışına etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada sırasıyla SN-11, SN-22 ve SN-15 şeklinde kodlanan malzemelerde artan miktarlarda Al_2O_3 ve Y_2O_3 sinterleme katkı malzemeleri kullanılarak sıcak presleme yöntemiyle üretilen Si_3N_4 malzemelerin 1400 °C sıcaklık, 100 MPa gerilme koşulları altında yapılan sürünme testleri ile belirlenen sürünme davranışı Şekil 3.21’de gösterilmektedir. Şekil 3.21 incelendiğinde meydana gelen sürünme deformasyonu ve sürünme hızı açısından ele alındığında en iyi sürünme davranışını SN-22 kodlu, en kötü sürünme davranışı ise SN-15 kodlu malzemenin gösterdiği görülmektedir. Bunun nedeni çalışmanın sonuçlarında sinterleme katkı malzemelerinin miktarı ile doğru orantılı olarak mikro yapıda oluşan tane sınırlarındaki amorf faz miktarı ile sürünme davranışının ters orantılı olması ile açıklanmıştır [118].

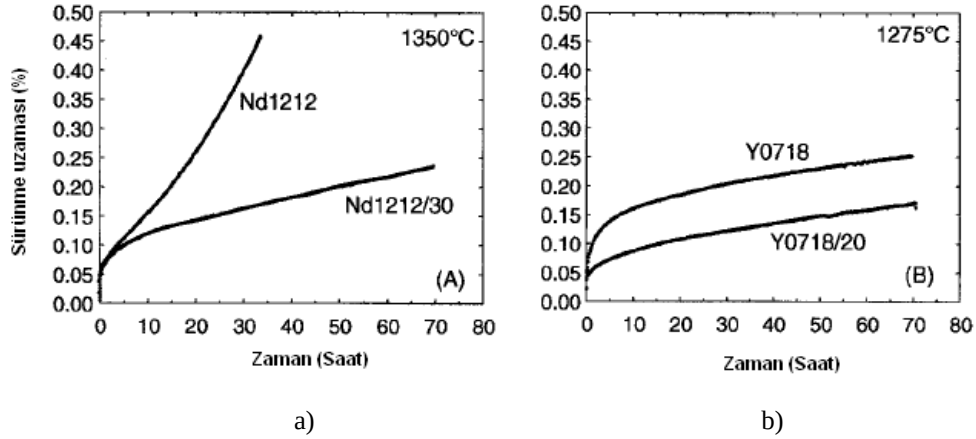


Şekil 3.21. Farklı miktarlarda katkı malzemeleri kullanılarak sıcak preslenmiş Si_3N_4 malzemelerin 1400 °C sıcaklık, 100 MPa koşulları altında sürünme eğrileri [118]

Taneler arasındaki amorf faz miktarının artması malzemenin sürünme davranışını olumsuz yönde etkilemiştir. Ayrıca sürünmüş numunelerin X ışını difraksiyonu analizinde en iyi sürünme davranışı gösteren SN-22 kodlu silisyum nitrür seramik malzemesinde taneler arası ikincil faz olarak İtiryum alüminyum garnet (YAG) kristal fazının varlığı tespit edilmiş, taneler arasında bu kristal fazın oluşumunun malzemenin sürünme dayanımını arttırdığı vurgulanmıştır. Sürünme testi sırasında ulaşılan yüksek sıcaklık taneler arasındaki amorf fazın YAG fazı şeklinde kristalleşmesi, mevcut amorf faz miktarında azalmaya yol açarak malzemenin sürünme dayanımını arttırmıştır [118].

Tane sınır amorf fazının kompozisyon tasarımı ile azaltılması yaklaşımı doğrultusunda sinterleme katkı malzemesi olarak Y_2O_3 , Nd_2O_3 kullanılarak üretilen α/β -SiAlON seramiklerinin sürünme davranışı bir çalışmada araştırılmıştır. Bu çalışmada 1350 °C ve 1275 °C sıcaklıklarında, 100 MPa gerilme koşulları altında yapılan sürünme testleri sonucunda Şekil 3.22'deki gibi sürünme eğrileri elde edilmiştir. Çalışmada Nd_2O_3 sinterleme katkısı kullanılarak üretilen numuneler Nd1212 ve Nd1212/30 şeklinde, Y_2O_3 sinterleme katkısı kullanılarak üretilen numuneler ise Y0718 ve Y0718/20 şeklinde kodlanmışlardır. Nd1212/30 ve Y0718/20 kodlu numuneler başlangıç toz kompozisyonu tasarlanarak taneler arasında çok az miktarda amorf faz bulundururken,

Nd1212 ve Y0718 kodlu numunelerde taneler arasında daha fazla miktarda amorf faza sahip olarak üretilmiştir.



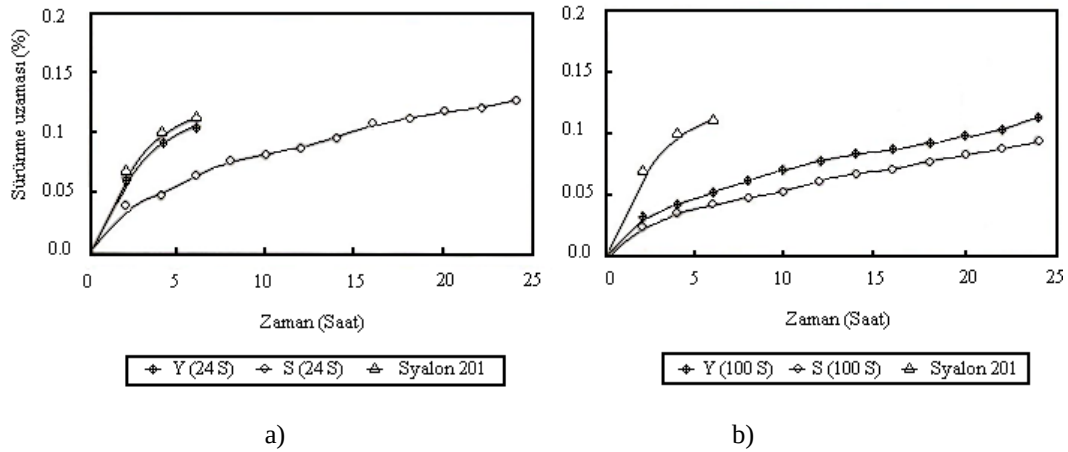
Şekil 3.22. a) Nd_2O_3 ve b) Y_2O_3 sinterleme katkı malzemeleri kullanılan α/β -SiAlON seramiklerinin sürünme davranışları [119]

Şekil 3.22'deki sürünme eğrilerinden den görüldüğü gibi başlangıç toz kompozisyonu tasarlanarak taneler arasında çok az miktarda amorf faz bulunduran Nd1212/30 ve Y0718/20 kodlu numunelerin sürünme dayanımı taneler arasında daha fazla miktarda amorf faz bulunduran Nd1212 ve Y0718 kodlu numunelere göre daha iyi olarak tespit edilmiştir. Sürünme özelliklerini olumsuz yönde etkileyen taneler arası amorf faz miktarının uygun başlangıç toz kompozisyon tasarımı ile azaltılması malzemenin sürünme dayanımında düşük sürünme uzaması ve sürünme hızı elde edilmesi şeklinde gelişmenin meydana gelmesine yol açmıştır [119].

Tane sınır amorf fazın kristalizasyonu birçok araştırmacı tarafından yapıdaki amorf faz miktarının azaltılması nedeniyle yüksek sıcaklık özelliklerinin geliştirilmesinde uygulanabilecek bir yöntem olarak önerilmiştir [11,20,22-24,66-73]. İkincil kristal fazlar sinterleme sonrasında soğuma hızının yeteri kadar yavaş olması durumunda da oluşmaktadır. Böylelikle mikro yapıdaki taneler arası kalıntı cam faz miktarı azalmaktadır. İkincil kristal fazlar sinterleme sonrasında yapılan ısıtma işlem uygulamaları ile de oluşmakta böylelikle malzemenin yüksek sıcaklık özellikleri iyileştirilecektir. İtiryum, (Y) -SiAlON sisteminde, itriyum alüminyum garnet'in kristalleştiği 1977 yılında tespit edilmiştir [120]. Diğer taraftan ikincil

fazların kristalizasyonu kalan amorf fazın kimyasal kompozisyonunu değiştirilebilmektedir. Özellikle yapıdaki mevcut safsızlıklar uygulanan ısıl işlemle kristal faz yapısına girmediğinde tüm safsızlıklar kalıntı cam fazında yoğunlaştığından, CaO safsızlık eklenmesinin etkisini araştırıldığı bir çalışmada CaO'nin tane sınırlarında çökelmiş olarak tespit edilmiş olduğu ve tane sınır tabakasının kalınlığını attırdığından dolayı sürünme dayanımını azalttığını belirtilmiştir [121].

Isıl işlem süresinin etkisi açısından Y_2O_3 , Sm_2O_3 katkı malzemeleri kullanılarak sinterlenmiş α/β -SiAlON kompozit seramiklerinin azot ortamında, 1350 °C sıcaklıkta 24 ve 100 saat gibi farklı sürelerde yapılan ısıl işlemin bu malzemelerin sürünme dayanımı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çalışmada malzemelerin x-ışını difraksiyon analizi incelemelerinde amorf fazın Sm_2O_3 katkılı α/β -SiAlON seramiğinde $SmAlO_3$, Y_2O_3 katkılı α/β -SiAlON seramiğinde ise YAG fazı şeklinde kristalleştiği belirlenmiştir. 1350 °C sıcaklık ve 77 MPa gerilme koşulları altında yapılan 24 saat süreli sürünme testleri sonucunda elde edilen sinterlenmiş ve 24 saat ısıl işlem uygulanmış malzemelerin sürünme eğrileri Şekil 3.23'de verilmiştir.



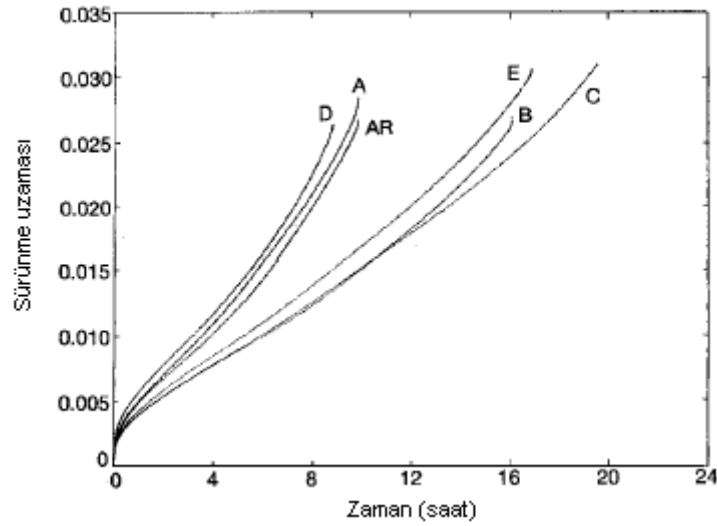
Şekil 3.23. 100 saat süreli ısıl işlem uygulanmış % 100 β -SiAlON seramiğinin ve Y_2O_3 ve Sm_2O_3 katkılı a) 24 ve b) 100 saat ısıl işlem uygulanmış α/β -SiAlON seramiklerinin 1350 °C sıcaklık, 77 MPa gerilme koşullarındaki sürünme testlerinden elde edilen sürünme eğrileri [122]

Şekil 3.23 a’da verilen sürünme test eğrisi incelendiğinde 100 saat süreli ısıtıl işlem uygulanmış % 100 β -SiAlON seramiği (Syalon 201) ile 24 saat süreli ısıtıl işlem uygulanmış Y_2O_3 katkı α/β -SiAlON seramiğinin sürünme davranışı benzerlik gösterirken, 24 saat süreli ısıtıl işlem uygulanmış Sm_2O_3 katkı α/β -SiAlON seramiği diğer iki malzemeye göre benzer değerlerdeki sürünme uzamasını daha uzun sürede gösterme şeklinde daha iyi sürünme davranışı göstermiştir. Bu sonuç Sm_2O_3 katkı α/β -SiAlON deki taneler arası ikincil fazın ötektik sıcaklığının Y_2O_3 katkı α/β -SiAlON veya β -SiAlON seramiğinin ötektik sıcaklığından daha büyük olması ile açıklanmıştır. 1350 °C sıcaklıkta yapılan sürünme testinde Y_2O_3 katkı α/β -SiAlON veya β -SiAlON seramiklerinde ikincil fazda sıvı faza dönüşüm meydana geldiği, yük altında tane sınır kaymasını ve yayılımı artırarak bu malzemelerin sürünme davranışlarını olumsuz yönde etkilediği vurgulanmıştır. Vurgulanan bir diğer nokta 1350 °C sıcaklıkta yapılan sürünme testi sırasında sıvı faz dönüşümü ile ikincil fazın oksidasyonunun hızlanması ile malzemenin sürünme dayanımını olumsuz yönde etkilemesi olmuştur.

Çalışmadaki Y_2O_3 ve Sm_2O_3 katkı α/β -SiAlON seramiklerinin 1350 °C sıcaklıkta 100 saat süreli ısıtıl işlem uygulaması sonucunda bu malzemelerin sürünme davranışları Şekil 3.23 b’deki gibi olumlu yönde gelişme göstermiştir. Isıl işlemin 24 yerine 100 saat uygulanması sonucunda Y_2O_3 ve Sm_2O_3 katkı α/β -SiAlON seramiğinin sürünme dayanımı arttırılmıştır. Isıl işlem süresinin arttırılması ile bu malzemelerin sürünme dayanımlarının arttırılması malzeme yapısındaki ikincil faz kristalizasyon derecesinin artması şeklinde açıklanmıştır. Isıl işlem süresi ile doğru orantılı olarak taneler arası kristalizasyonun artması ile malzemelerin yapısında bulunan ikincil amorf faz miktarı azaltılmış böylelikle malzemelerin sürünme dayanımlarının arttırılmış olduğu ifade edilmiştir [122].

Isıl işlem süresi ve sıcaklığının Al_2O_3 ve Y_2O_3 katkı malzemeleri kullanılarak sıcak presleme yöntemiyle üretilen Si_3N_4 malzemelerinin sürünme davranışına etkilerinin incelendiği başka bir çalışmada farklı zaman aralıkları için argon ortamında 1300°C ve 1400°C sıcaklıklarında ısıtıl işlem uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Bu malzemelerin 1300°C sıcaklık, 100 MPa gerilme koşulları

altında hava ortamında yapılan sürünme testlerinden elde edilen sürünme eğrileri Şekil 3.24'deki gibi elde edilmiştir.



Şekil 3.24. Farklı sıcaklık ve sürelerde ısıtıl işlem uygulamasının silisyum nitrür malzemesinin sürünme davranışına etkisi [68]

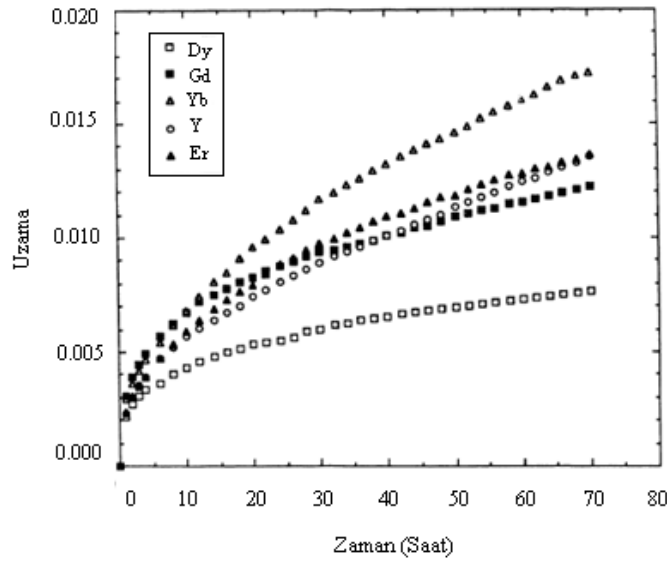
Şekil 3.24'de Si_3N_4 malzemesinin sürünme testlerinden elde edilen 6 farklı sürünme eğrisi verilmiştir. Bu eğriler aynı malzemenin farklı ısıtıl işlem uygulanmış 6 numunesinin sürünme eğrisini göstermektedir. Farklı ısıtıl işlem uygulamalarına ait sürünme eğrileri A-E arasındaki büyük harflerle kodlanmış olup, bu kodlara ait ısıtıl işlem uygulamaları parantez içinde ısıtıl işlem sıcaklığı ve süresi olmak üzere A (1400 °C, 4 saat), B (1400 °C, 8 saat), C (1400 °C, 10 saat + 1300 °C, 10 saat), D (1300 °C, 40 saat) ve E (1360 °C, 30 saat) şeklinde sıralanmaktadır. AR kodlaması ise ısıtıl işlem uygulanmamış malzemeyi temsil etmektedir. Şekil 3.24 incelendiğinde A ve D prosedürü ile ısıtıl işlem uygulanmış malzemelerin sürünme davranışı sinterlenmiş malzeme ile benzerlik gösterirken B, C ve E prosedürü ile ısıtıl işlem uygulanmış malzemelerin sürünme davranışı sinterlenmiş malzemeden aynı büyüklükteki sürünme uzamasını daha uzun sürede gösterme şeklinde daha iyi olduğu görülebilir. Çalışmada daha uzun süreli ve daha yüksek sıcaklıklarda uygulanan ısıtıl işlemler ile malzemenin sürünme dayanımının arttırıldığı vurgulanmıştır. Isıtıl işlemin daha uzun süreli ve yüksek sıcaklıklarda uygulanması ile silisyum nitrür seramiğinin taneler arasındaki amorf

fazın apatit ($\text{Y}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{N}$) kristal fazına dönüşümü sağlanarak refrakterliği arttırıldığı ifade edilmiştir [68].

Cam kompozisyonunun değiştirilmesi cam fazının özelliklerini dramatik olarak değiştireceğinden böylelikle yapının yüksek sıcaklık özellikleri de değişecektir. Silisyum nitrür seramiklerinde taneler arasında oluşan M-Si-Al-O-N oksinitrür amorf fazındaki azot içeriğinin, arttırılması ve yoğunlaştırma için kullanılan katyon malzemesi için daha küçük iyon yarıçapa sahip element seçimi ile amorf fazın cam geçiş sıcaklığı ve viskozite değerleri daha da arttırılabilmektedir [61-63]. Tane sınırı kimyasındaki ufak farklılıklar bile tane sınır kalınlığını önemli derecede etkilemektedir. İyon yarıçapı daha küçük katyon malzemesi kullanımı yüksek sıcaklıkları daha iyi olan daha küçük tane sınırlarına sahip mikro yapı elde edilmektedir [63].

Taneler arasında oluşabilecek kristal fazlardan itriyum disilikat ($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) fazının yanı sıra ağır lantanit oksitleri kullanılarak $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ şeklinde refrakter ve kararlı kristal tane sınır fazı oluşturma amacı güdülerek Si_3N_4 malzemelerinin sürünme davranışları bir çalışmada araştırılmıştır. Bu çalışmada kompozisyon ve üretim süreci ile malzemenin yüksek sıcaklık özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmış, sinterleme katkı malzemesi olarak popüler olan Al_2O_3 yüksek sıcaklık özelliklerine olan olumsuz etkilerinden dolayı bu malzemelerde kullanımı tercih edilmemiştir. Çalışmada sinterleme katkı malzemesi olarak Y_2O_3 ile beraber ağır lantanit ($\text{Sm} \rightarrow \text{Yb}$) oksitleri kullanılmıştır. Sinterleme sonrasında $1400\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 24 saat ısıtılma işlemi tabi tutulan malzemelerin $1400\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta yaklaşık 150 MPa eğilme gerilmesi altında sürünme davranışları incelenmiştir. Sürünme testinden elde edilen sürünme eğrileri 3.26'da verilmiştir. Çalışmada ısıtılma işlem uygulaması sonucunda üçlü noktalarda $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fazında amaçlanan kristalizasyonun sağlandığı, fakat taneler arasında amorf faz bulunduğu ifade edilmiştir.

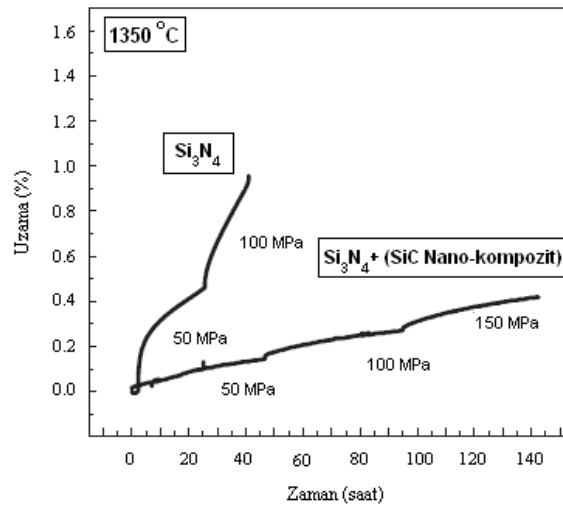
Farklı sinterleme katkı malzemelerinin Si_3N_4 seramiğinin sürünme davranışına etkisinin incelendiği bu çalışmada en iyi sürünme dayanımının Dy_2O_3 (Disprosyum oksit), en kötü sürünme dayanımının ise Yb_2O_3 (İterbiyum oksit) sinterleme katkı malzemesi kullanılarak üretilen silisyum nitrürde elde edildiği belirtilmiştir (Şekil 3.25).



Şekil 3.25. Farklı sinterleme katkı malzemelerinin Si₃N₄ malzemesinin sürünme davranışına etkileri [106]

Yb₂O₃ sinterleme katkı malzemesi kullanılan malzemenin kötü sürünme dayanımı bu malzemede yapıdaki yüksek porozite oranı ile açıklanırken Dy₂O₃ kullanılarak elde edilen en iyi sürünme dayanımı bu tane sınır fazının yüksek refrakterlik özelliğine bağlanmıştır. Aynı sıcaklık farklı gerilmelerde yapılan sürünme testlerinde n , gerilme katsayı değerleri 1,6-2 aralığında değerler bulunmuştur. Sürünmüş numunelerin geçirimli elektron mikroskobu ile yapılan mikro yapı incelemelerinde ise kavitasyon oluşumu gözlenmiştir [106].

Si₃N₄ seramiğinde mikro yapıya nano boyutta SiC parçacık ilavesinin malzemenin 1350 °C sıcaklıktaki sürünme davranışına etkisinin araştırıldığı bir çalışmada 4 nokta eğilme sürünme testleri sonucunda elde edilen sürünme eğrileri Şekil 3.26 ile verilmiştir. Şekil 3.26'da görüldüğü gibi mikro yapıya nano boyutta SiC ikincil fazının ilavesi ile hem sürünme deformasyonun hem de sürünme hızı azalması anlamında Si₃N₄'ün sürünme dayanımı artırılmıştır. Sürünme dayanımındaki artış nano boyuttaki SiC parçacıkların yüksek sıcaklıkta tane hareketlerini kilitleyerek tane sınır kaymasını engellemesi şeklinde yorumlanmıştır [54].



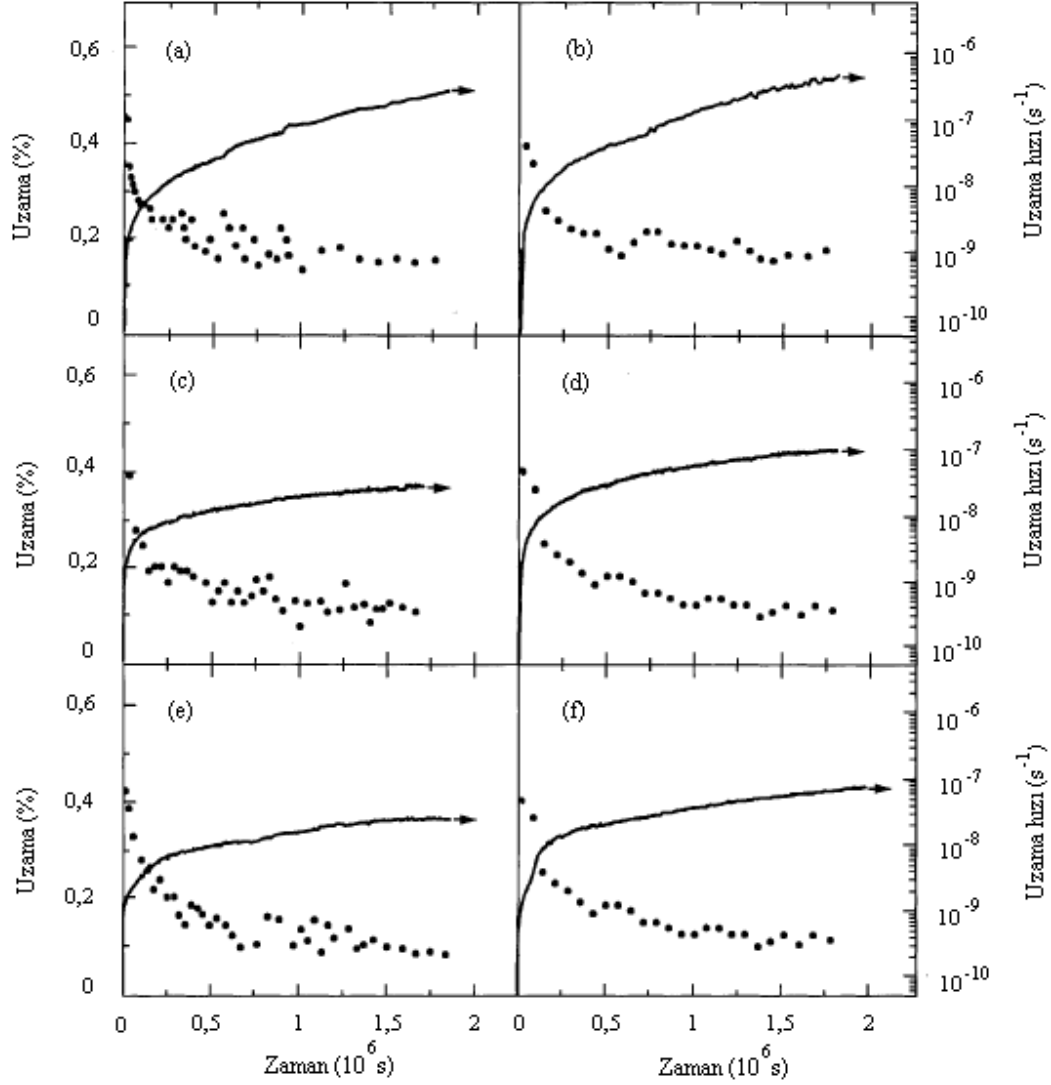
Şekil 3.26. Si_3N_4 seramiği ile yapısına nano boyutta SiC parçacık ilave edilmiş Si_3N_4 seramiğinin sürünme davranışlarının karşılaştırılması [54]

Otomobiller için seramik gaz türbinli motor parçaları için geliştirilmesine yönelik olarak SiAlON seramiği mikro yapısına farklı miktarlarda whisker biçiminde SiC ikincil faz ilavesinin malzemenin 1200 °C sıcaklıktaki sürünme davranışına etkisinin araştırıldığı bir çalışmada 4 nokta eğilme sürünme testleri sonucunda elde edilen sürünme eğrileri Şekil 3.27 ile verilmiştir.

Şekil 3.27'deki sürünme eğrilerinden de görüldüğü gibi mikro yapıdaki SiC whisker içeriğinin % 5 ve % 10'a arttırılması ile sürünme hızlarında ve sürünme deformasyonlarında azalma şeklinde malzemenin sürünme dayanımı arttırılmıştır [111]. SiC'ün whisker biçiminden ziyade nano boyutta kullanılması tane sınırlarındaki amorf faz üzerinde oluşturdıkları daha fazla olumlu yönde etkiler nedeniyle Şekil 3.26'dan da görüldüğü gibi bu malzemelerin sürünme dayanımının geliştirilmesinde daha büyük katkı sağlamıştır.

Si_3N_4 ve SiAlON seramiklerinde α/β -SiAlON oranı, tane morfolojisi, tane büyüklüğü, tane sınır fazı kompozisyonu miktarı ve kristallik derecesi gibi mikro yapı özellikleri sürünme deformasyonuna farklı etkileri olan mikro yapı özellikleridir. Ayrıca amorf taneler arası faza sahip bu malzemelerde yüksek sıcaklıklarda mikro yapı özellikleri değişebildiğinden, amorf taneler arası faz kristalizasyona ve oksidasyona uğradığından sürünme özellikleri de değişebilmektedir. Bundan dolayı bu malzemelerin sürünme davranışlarının

değerlendirilmesinde kristalizasyon ve oksidasyonun neden olduğu mikro yapısal değişimler göz önünde bulundurulması gereken önemli konulardır [76,77].



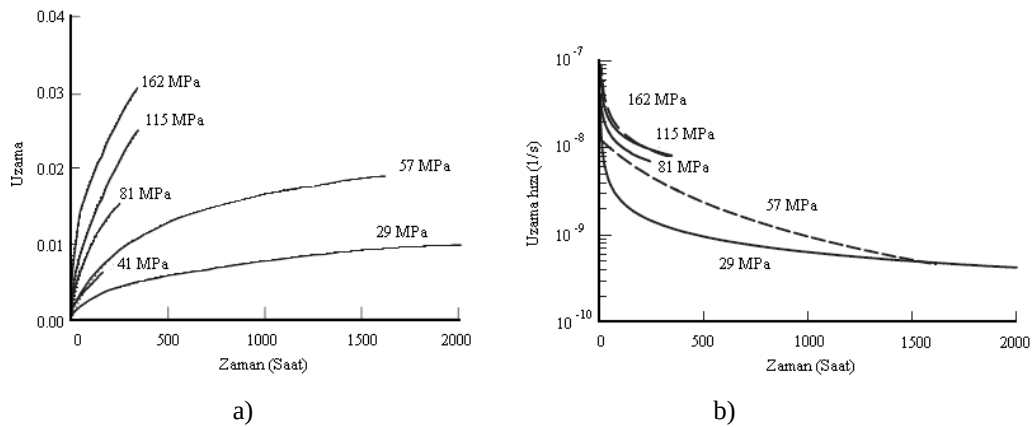
Şekil 3.27. Mikro yapısında farklı miktarlarda SiC whisker bulunan SiAlON seramiklerinin 1200°C sıcaklıkta farklı gerilmeler altındaki sürünme eğrileri (a) % 0 SiC - 400MPa, (b) % 0 SiC - 500 MPa, (c) % 5 SiC - 400 MPa, (d) % 5 SiC - 500 MPa, (e) % 10 SiC - 400 MPa, (f) % 10 SiC - 500 MPa [111]

3.4. Sürünme Deney Verilerindeki Değişkenlik

Literatürde yapılan deneysel sürünme çalışmalarında Si_3N_4 seramiklerinin sürünme hızları ve sürünme deformasyon değerleri açısından

oldukça büyük miktarda değişkenlik göze çarpmaktadır. Deneysel çalışmalardan elde edilen sürünme hızı verileri numuneden numuneye ve laboratuardan laboratuara farklılık göstermektedir. Aynı Si_3N_4 numunesinin farklı laboratuarda yapılan çekme sürünme deneyleri bu farklılıkla ilgili nicel veriler sağlamaktadır. Bu konudaki bulgular aynı numunenin aynı koşullarda, farklı laboratuarlarda yapılan deneyler sonucunda laboratuardan laboratuara sürünme hızı değerlerinde 20 kata kadar varan farklı değerlerin elde edildiğini göstermiştir. Hatta aynı laboratuarda aynı koşullar altında yapılan deneylerde bile birkaç kata kadar varan farklı değerlerin elde edildiği gözlenmiştir. Si_3N_4 'ün çekme yönünde yapılan sürünme deneylerinde 3 farklı, SiAlON malzemeleri için numuneden numuneye değişen 10 kattan fazla farklı değerlerde sürünme hızı verileri elde edilmiştir. Bu farklılık ya da değişkenliğin açık bir nedeni olmamasına karşın bunun sebebi olarak numunelerdeki tane sınır fazı miktarı ve özelliklerindeki, oksidasyon davranışlarındaki farklılıklar olduğu öngörülmüştür [80].

Sıcak preslenmiş ticari Si_3N_4 seramiğinin (NC132) 1300 °C sıcaklıkta farklı gerilme koşulları altında çekme, basma, eğilme gibi 5 farklı yükleme koşulu için uzun süreli (>1000 saat) sürünme davranışlarının incelendiği bir çalışmada eğilme sürünme testlerinden elde edilen sürünme uzaması- zaman ve sürünme hızı zaman grafikleri Şekil 3.28 ile verilmiştir.



Şekil 3.28. NC132 Si_3N_4 seramiğinin a) 1300 °C sabit sıcaklık, farklı gerilme koşullarındaki sürünme uzama-zaman, b) sürünme hızı-zaman grafikleri [123]

Sabit 1300 °C sıcaklıkta farklı gerilmeler altında malzemenin zamana bağlı olarak sürünme uzama davranışları (Şekil 3.28 a) ve sürünme hızı (Şekil 3.29 b) davranışları farklı şekillerde olmuştur. Sabit 1300 °C sıcaklıkta uygulanan gerilme büyüklükleri arttıkça (Şekil 3.28 a) sürünme hızı değerleri de (Şekil 3.28 b) artmıştır. Sürünme hızı değerlerinin zamanla azaldığı Şekil 3.28 b'den görülebilir. Sürünme hızı değerlerindeki meydana gelen azalma zamanla düşmüştür. Benzer davranış basma sürünmesi dışındaki farklı yükleme tipindeki diğer sürünme testlerinde gözlenmiştir. Bu davranış yani sürünme hızı değerlerinin zamanla azalması malzemede tam kararlı ikincil sürünme bölgesinin meydana gelmediği şeklinde yorumlanmıştır [123].

3.5. Tezin Amacı ve Önemi

Bu tez çalışmasında, % 25 α fazı içeren SiAlON (25A-SiAlON) seramik malzemelerinin sürünme davranışlarının incelenmesi amaçlanmıştır. Gaz basınçlı sinterleme yöntemi ile üretilmiş 25A SiAlON seramiklerinin 1300–1400 °C sıcaklık, 50-150 MPa gerilme aralıklarında, hava ortamında, üç gün süreli dört nokta eğilme sürünme deneyleri yapılmıştır. Çalışmada;

- i. Isıl işlem uygulanmasının (tane sınırı amorf faz kristalleşmesinin),
- ii. Farklı sinterleme katkılarının (Y_2O_3 , Er_2O_3 vb),
- iii. İkincil faz ilavesinin (SiC vb)

malzemenin sürünme dayanımı üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan parçalar açısından servis ömürlerini sınırlandıran en önemli faktörlerden biri imal edildikleri malzemelerin sürünme dayanımlarıdır. Bu nedenle yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan ya da kullanılmaya aday olan malzemelerin gerekli ve yeterli sürünme dayanımına sahip olmaları gerekmektedir. Sahip oldukları üstün ısı, kimyasal ve mekanik özellikleri ile yüksek sıcaklık uygulamaları için aday olan Si_3N_4 seramiklerinin sürünme özelliklerini geliştirme çalışmaları günümüze kadar devam etmektedir. Şu anda ticari olarak kesme aletlerinde kullanılan Si_3N_4 esaslı malzeme olan 25A

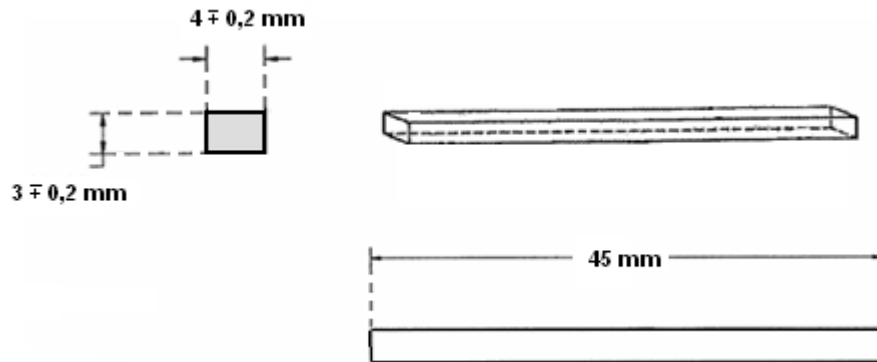
SiAlON seramiklerinin sürünme davranışlarının incelendiği bu çalışmadan farklı sinterleme katkı malzemelerinin ve ısıtma işlem uygulamasının bu malzeme özelliklerini ve performanslarını nasıl etkilediğinin anlaşılması şeklinde elde edilecek sonuçların α/β -SiAlON kompozisyonlarının sürünme davranışının önem kazandığı yüksek sıcaklık uygulamalarında daha verimli kullanılabilmesi açısından fikir ve bilgiler sağlayacağı düşünülmektedir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar temel olarak sürünme deney numunesi hazırlama, ısıtıl işlem uygulanması, mikro yapı karakterizasyon çalışmaları ve sürünme testleri aşamalarından oluşmaktadır.

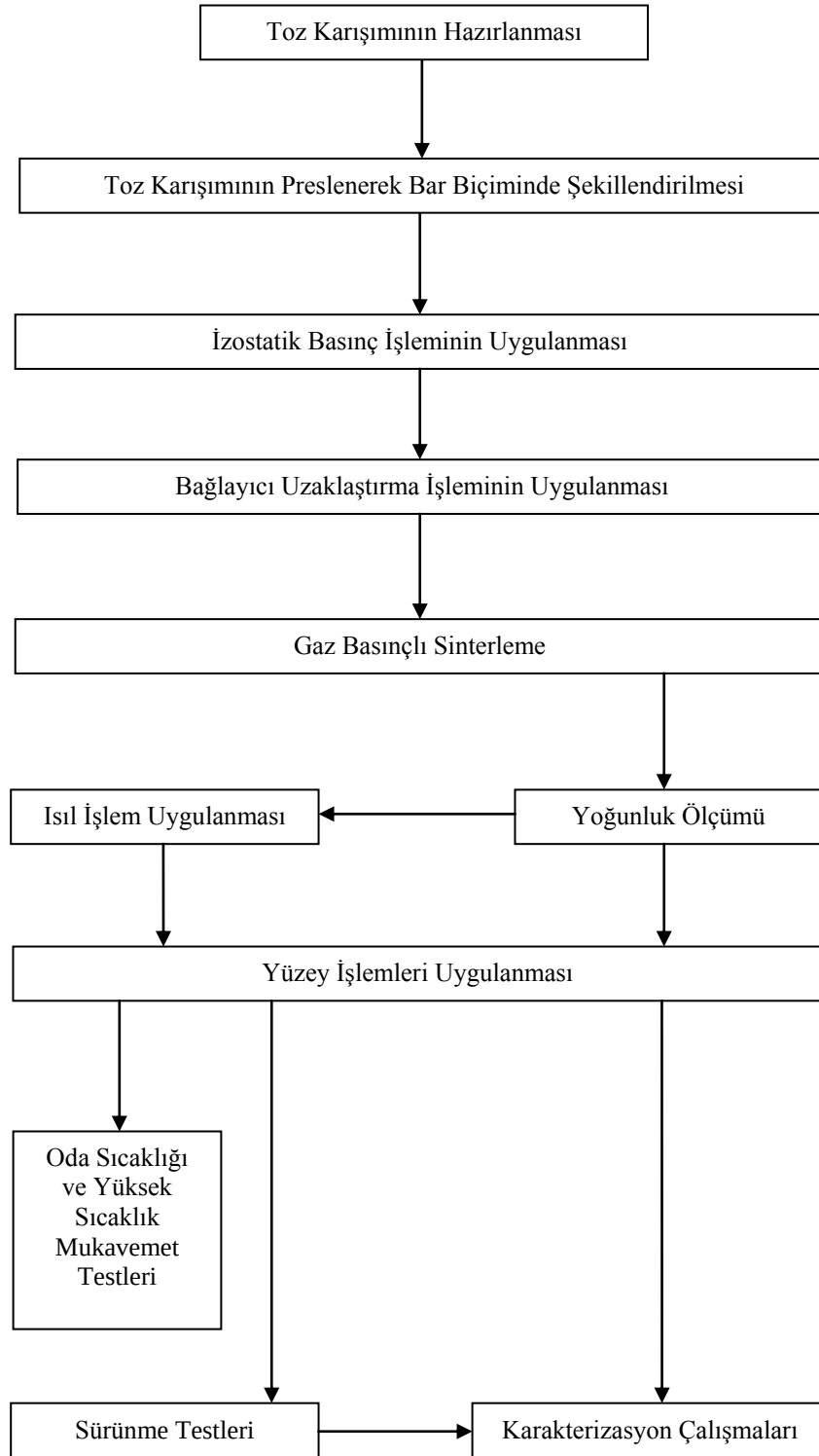
4.1. Sürünme Test Numunesi Hazırlama Aşamaları

Dört nokta eğilme sürünme testlerinde, eğilme yönündeki sürünme deformasyonları belirlenecek olan bar biçimindeki numunelerin ENV820-4: Yüksek sıcaklıklarda eğilme sürünme deformasyonunun belirlenmesi, şeklinde tanımlanan Avrupa standardına göre boyutları ve biçimi Şekil 4.1’de verilmiştir [82]. Test numune yüzeylerinin düzgün ve birbirlerine paralel olması büyük önem arz etmektedir.



Şekil 4.1. Sürünme deney numunesi boyutları ve biçimi [82]

Çalışmanın ilk aşamaları uygun biçimde ve boyutlarda numune hazırlama çalışmaları yapılmış ve bu doğrultuda bir prosedür geliştirilip, standarda uygun numuneler hazırlanmıştır. Sürünme test numunesi hazırlama ve üretiminin aşamaları Şekil 4.2’de verilmektedir.



Şekil 4.2. Sürünme test numunesi hazırlama süreci

4.1.1. Kompozisyon seçimi ve toz karışımının hazırlanması

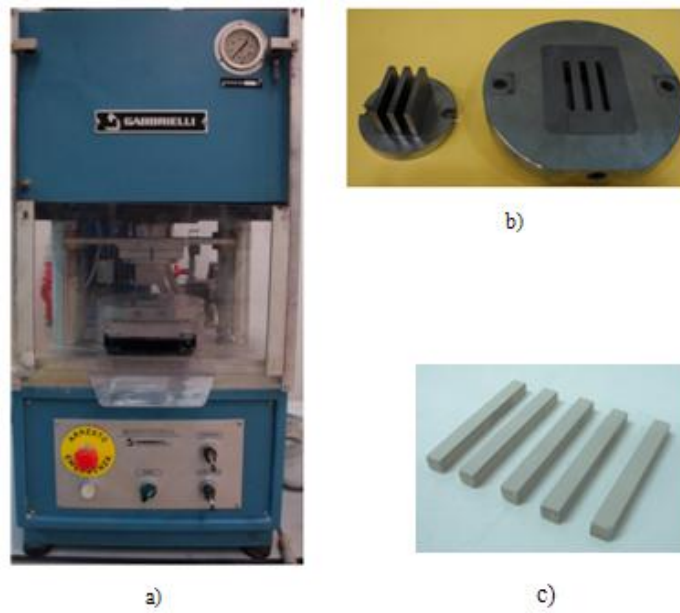
Bu çalışmada sürünme davranışını incelemek için çoklu katyon sinterleme katkı malzemeleri kullanılarak sinterlenmiş $25\alpha/75\beta$ -SiAlON seramik malzemesi seçilmiştir. Çoklu katyon sinterleme katkı malzemesi sisteminde temel olarak Y-Sm-Ca sistemi kullanılmış, bu sistemin kullanıldığı $25\alpha/75\beta$ -SiAlON seramik malzemesinin yapılan sürünme testleri ile sürünme davranışları incelenmiştir. Y-Sm-Ca sistemi $25\alpha/75\beta$ -SiAlON seramik malzemesinden hazırlanan sürünme test numunelerinin bir kısmına ötektik üstü sıcaklıkta ısıtıl işlem uygulanmış, ısıtıl işlemin yani tane sınırı amorf faz kristalleşmesinin malzemenin sürünme dayanımı üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Çalışmada ayrıca Er-Sm-Ca ve Y-Sm-Ca + SiC çoklu katyon sistemleri kullanılarak üretilmiş 25A SiAlON seramiklerinde farklı sinterleme katkı malzemesi kullanılarak ötektik üstü ısıtıl işlem uygulamasının sürünme dayanımı üzerindeki etkileri 1400 °C sıcaklık, 100 MPa gerilme altında deneyleri yapılarak araştırılmıştır. 25A SiAlON seramik malzemelerinin yanı sıra Magnezyum (Mg) sinterleme katkı malzemesi kullanılarak üretilmiş Si_3N_4 'ün aynı koşullarda yani 1400 °C sıcaklık, 100 MPa gerilme altında deneyleri yapılarak bu malzemeler arasında sürünme dayanımı açısından karşılaştırma yapılmıştır.

Test numunesi hazırlama ve üretimi sürecinde kullanılan tozlar hazır olarak, MDA İleri Teknoloji Seramikleri A.Ş. tarafından temin edilmiştir. Başlangıç toz hazırlama süreci ve hammadde spesifikasyonları bu malzemeler ile ilgili yapılan bazı çalışmalarda ayrıntılı olarak açıklanmıştır [124]

4.1.2. Toz karışımının preslenerek bar biçiminde şekillendirilmesi

Uygun miktarda bağlayıcı ve sinterleme katkı malzemesi elementlerinin bulunduğu 25A SiAlON toz karışımları, otomatik presleme cihazı (Gabrielli) (Şekil 4.3 a) ve yaptırılan bar biçimli haznelere sahip kalıp (Şekil 4.3 b) yardımı ile tek yönlü 40 MPa basınçla preslenerek bar biçiminde şekillendirilmektedir (Şekil 4.3 c).



Şekil 4.3. a) Otomatik presleme cihazı, b) Bar biçimli numune üretiminde kullanılan kalıp, c) SiAlON başlangıç toz karışımının preslenmesi sonucunda elde edilen bar biçimindeki numuneler

Presleme sırasında granül yapıdaki toz karışımı birbirini üzerinde kayarak yeniden düzenlenmektedir. Presleme ile amaç uygulanan artan basınç ile, granüllerin arasındaki gözeneklerin hacmi azalarak yapının yaş yoğunluğunun artması sağlanmaktadır. Otomatik presleme cihazı ve yaptırılan bar biçimli haznelere sahip kalıp kullanılmadan önce çalışmanın ilk aşamalarında numune hazırlama sürecinde yaptırılan başka bir kalıp kullanılmıştır. Bu kalıp sökülüp-birleştirilebilen yapıda olup, her defasında tek bir numune preslenerek üretilmiştir. Bu üretim aşaması ile yapılan geliştirmeler bulgular ve tartışma kısmında açıklanmaktadır.

4.1.3. Soğuk izostatik basınç uygulama işlemi

Tek eksenli presleme işleminden sonra numunelerin her biri bir lateks koruyuculara konmuş ve daha sonra bir vakum pompası yardımı ile havası alınmıştır. Daha sonra koruyucular, yağ ortamı ile dolu olan soğuk izostatik presleme cihazının (Stansted Fluid Power) basınç haznesine konmuştur. Buradaki sistem, sıkıştırılan sıvının her yönde eşit basınç uygulayarak numunenin

yoğunluğunun artmasına yol açmaktadır. Bu yöntem kullanılarak bütün numuneler için 300 MPa değerinde basınç uygulanmaktadır.

4.1.4. Bağlayıcı uzaklaştırma işlemi

İzostatik presleme işleminden sonra numuneler, bünyesinde bulundurdukları, toz karışımının kolay şekillendirilebilmesini sağlayan bağlayıcı malzemelerin yapıdan uzaklaştırılması için bağlayıcı uzaklaştırma (debinding) işlemine sokulmuştur. Bağlayıcı uzaklaştırma işleminde kısaca numuneler bir fırına (Reta) konmuş ve normal atmosfer koşulları altında 550 °C’de 2 saat süreyle yapılan ısıtıl işlem ile numunelerin içerisindeki proses ilavelerinin etkin bir şekilde uzaklaştırılması sağlanmıştır. Bağlayıcı uzaklaştırma işleminden sonra malzeme sinterlenmeye hazır hale getirilmiştir.

4.1.5. Sinterleme işlemi

Gaz basınçlı sinterleme yönteminde, daha az miktarda sinterleme katkı malzemeleri kullanılarak malzemenin yoğunlaşması sağlanmaktadır. Sinterlemede daha az miktarda sinterleme katkı malzemeleri kullanılması, sinterleme sonrasında yapıdaki amorf faz miktarını azaltmaktadır. Amorf faz miktarının azaltılması, silisyum nitrür esaslı seramiklerin sürünme gibi yüksek sıcaklık özelliklerini geliştirmek için uygulanan yaklaşımlardandır [22,23].

Proses ilavelerinin bağlayıcı uzaklaştırma işlemi ile yapıdan uzaklaştırılan numuneler sinterleme sırasında ısıtıcı elemanlardan ve birbirlerinden kaynaklanabilecek etkileşimlerin önlenmesi açısından BN spreyiyle kaplanıp, BN potaya yerleştirildikten sonra FCT marka FPW 180/250–2–220-100SP tipi, 22 bar basınca çıkabilen, grafit ısıtıcı elemanlı gaz basınçlı sinterleme fırınına (Şekil 4.4) konmakta ve uygun rejimde sinterleme işlemi gerçekleştirilmektedir. Daha sonra yavaş soğutma rejimi ile fırın soğutulmaktadır.



Şekil 4.4. Gaz basınçlı sinterleme fırını

4.1.6. Yoğunluk ölçümü

Malzemenin yoğunluğu mekanik özelliklerini doğrudan etkilediğinden malzemenin farklı koşullarda sürünme davranışının incelenebilmesi ve karşılaştırma yapılabilmesi için tam yoğun olmaları gerekmektedir. Bu amaçla sinterlenen numunelerin kuru ağırlıkları alınıp, gözeneklerin içinde kalan havanın uzaklaştırılması için yaklaşık 4 saat kaynatıldıktan sonra askıdaki ağırlıkları Arşimet prensibine göre ölçülmüş, sonrasında sıvı sızdırılmış haldeki ağırlıkları ölçülerek (ıslak ağırlık) (4.1) eşitliğine göre yoğunluk hesaplamaları yapılmıştır

$$\text{Yığımsal Yoğunluk} = \frac{\text{Numune Kütlesi}}{\text{Yığımsal Hacim}} = \frac{W_1}{W_3 - W_2} \quad (4.1)$$

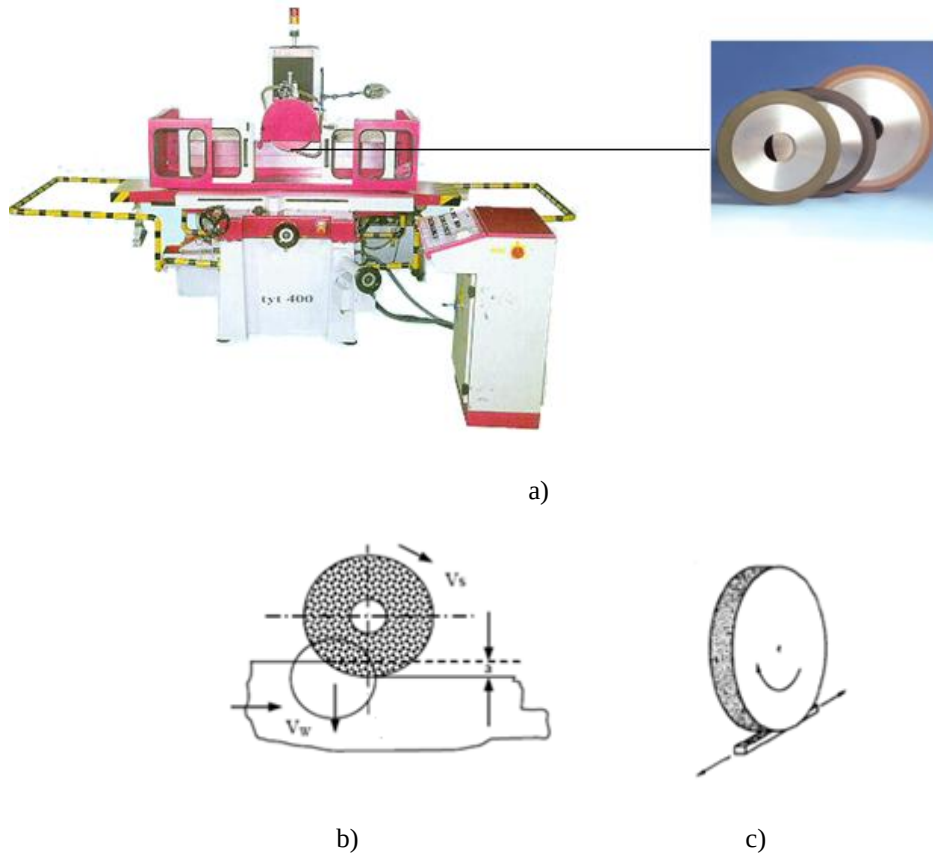
W_1 = Kuru ağırlık, W_2 = Askıdaki ağırlık, W_3 = Islak ağırlık.

4.1.7. Yüzey işlemleri

Sinterlendikten sonra yoğunlukları ölçülen numuneler, sürünme deney numunesi hazırlama ve üretimi sürecinin son aşaması olan yüzey işlemleri aşamasına tabi tutulmuştur. Yüzey işlemleri aşamasında numunelere istenen boyut ve yüzey düzgünlüğünün sağlanması açısından ilk önce taşlama cihazı (Taksan

TYT 400) ile taşlama yapılmış sonrasında ise yüzey parlatma işlemi yapılmıştır (Şekil 4.5-4.6).

Çalışmanın ilk zamanlarında test numunelerinin istenen boyut ve yüzey düzgünlüğünün sağlanması şeklindeki yüzey işlemleri süreci her bir numunenin Şekil 4.6'daki gibi zımpara kağıtları kullanılarak uzun süre ve emek gerektiren bir şekilde manüel olarak el ile yapılmaktaydı. Fakat taşlama cihazının (Taksan TYT 400) bölüme kazandırılması ve sonrasında çalışmada kullanılan malzemelerin taşlanabilmesi için uygun elmas taşlama taşlarının temin edilmesiyle üretilmiş numunelerin bir arada taşlanması ile istenen boyut ve yüzey düzgünlüğünün sağlanmasında her numunenin ayrı ayrı el ile zımpara kâğıtları ile yüzey işlemleri uygulanması sürecine göre çok daha iyi bir şekilde homojenlik sağlanmaktadır.



Şekil 4.5. a) Yüzey Satıh Taşlama cihazı b) ve c) taşlama taşının numune yüzeyinden numunenin boyuna paralel doğrultuda talaş kaldırması



Şekil 4.6. a) Numune parlatma cihazı, b) Numune yüzeylerinin parlatılması işlemi

4.2. Isıl İşlem Uygulanması

Silisyum nitrür esaslı seramiklerin sürünme gibi yüksek sıcaklık özelliklerini geliştirmek için uygulanan yaklaşımlardan bir diğeri malzemelere ısı işlem uygulanmasıdır. Taneler arasında ve üçlü noktalarda kristal yapıda ikincil fazların oluşumu sinterleme sonrasında ısı işlem uygulamaları ile gerçekleştirilebilir. Bu süreçte oluşan kristal faz veya fazların tipi ve miktarı sinterleme sırasında kullanılan katkı malzemelerinin kompozisyonuna ve miktarına olduğu kadar uygulanan ısı işlemin sıcaklığı, bekleme süresi, ortam gibi uygulama koşullarına da bağlıdır [24]. Hazırlanan numunelerin bazılarında ısı işlemin malzemenin sürünme özelliklerine etkisini incelemek doğrultusunda basınçsız sinterleme fırınıyla (Astro, Şekil 4.7), azot ortamında, 1600 °C sıcaklıkta, 2 saat süreli ısı işlem uygulanmıştır.



Şekil 4.7. Basınçsız sinterleme fırını

4.3. Sinterlenmiş ve Isıl işlem Uygulanmış 25A SiAlON Seramiklerinin Karakterizasyon Çalışmaları

Sinterlenmiş ve ısıtıl işlem uygulanmış 25A SiAlON seramiklerinin karakterizasyon çalışmaları X-ışınları difraktometresi, taramalı ve geçirimli elektron mikroskobu gibi teknikler kullanılarak yapılmıştır.

4.3.1. Faz karakterizasyonu

Isıl işlemin ve sürünmenin SiAlON seramiğinin faz yapısı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, ısıtıl işlem görmüş ve görmemiş numunenin yanı sıra, ısıtıl işlem görmüş numunenin sürünme deneyi sonrasındaki numuneleri öğütücü yardımıyla toz haline getirilmiş, daha sonra X-ışını difraktometresi analizi gerçekleştirilmiştir. Isıl işlemin, sinterlenmiş 25A SiAlON seramiğinin faz yapısı üzerindeki etkisi sürünme test sonuçlarından önce verilirken, sürünme deformasyonunun sinterlenmiş ve ısıtıl işlem uygulanmış malzemenin faz yapıları üzerindeki etkileri sürünme test sonuçları başlıklı bölümde verilmiştir.

Malzemelerin faz karakterizasyonu X-ışınları difraktometresi (Rigaku Rint 2000) yardımıyla $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ışınması kullanılarak yapılmıştır ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Analiz sırasında 2θ açıları 5-80 arasında tutulmuş ve elde edilen patternler JPDS indekslerindekiyle karşılaştırılarak faz analizi yapılmıştır. SiAlON sistemine ait dört temel pik 32-38, 2θ açılarında oluşmaktadır. Fakat tarama açısının 18-40, 2θ açıları ile geniş tutulmasıyla politip oluşumunun tespiti sağlanmıştır. α ve β -SiAlON fazlarının yaklaşık oranı pik şiddetlerinden; α -SiAlON'un (102) ve (210) düzlemlerinden ve β -SiAlON'un (101) ve (210) düzlemlerinden gelen yansımalar bütünleştirilmiş şiddetleri (4.2) nolu eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır [45].

$$\frac{I_{\beta}}{I_{\alpha} + I_{\beta}} = \frac{1}{1 + K[(\frac{1}{W_{\beta}}) - 1]} \quad (4.2)$$

I_{α} ve I_{β} sırasıyla elde edilmiş olan α ve β -SiAlON piklerinin şiddetlerini

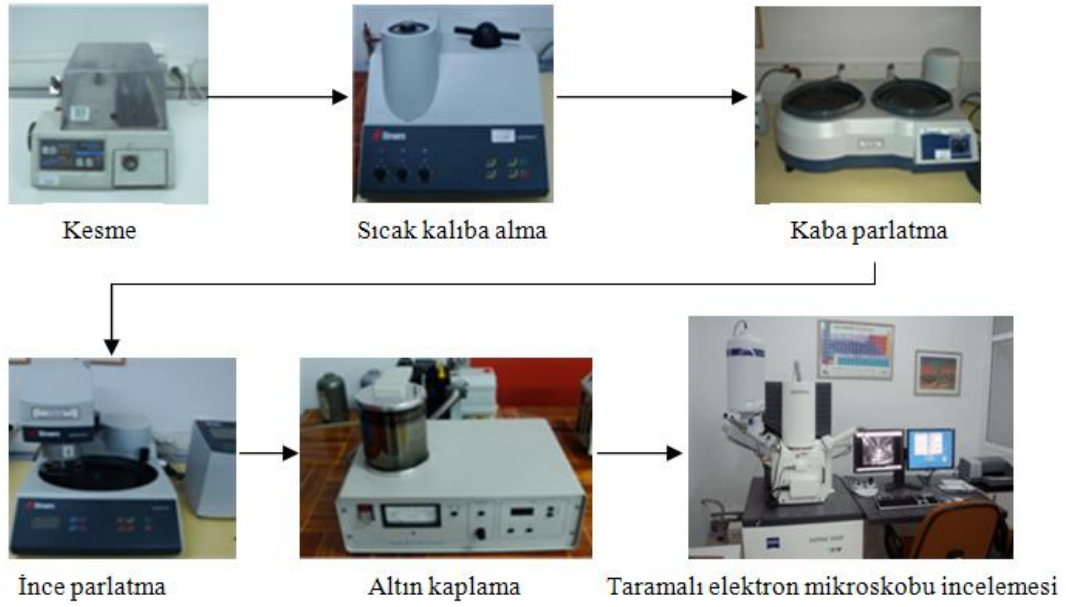
göstermektedir. W_{β} , β -SiAlON'un sistemdeki ağırlıkça oranını ifade etmektedir. K, β (101) – α (102) yansımaları için 0.518, β (210) – α (210) yansımaları için ise 0.544 değerinde eşitlik sabitleridir.

4.3.2. Mikro yapı karakterizasyonu

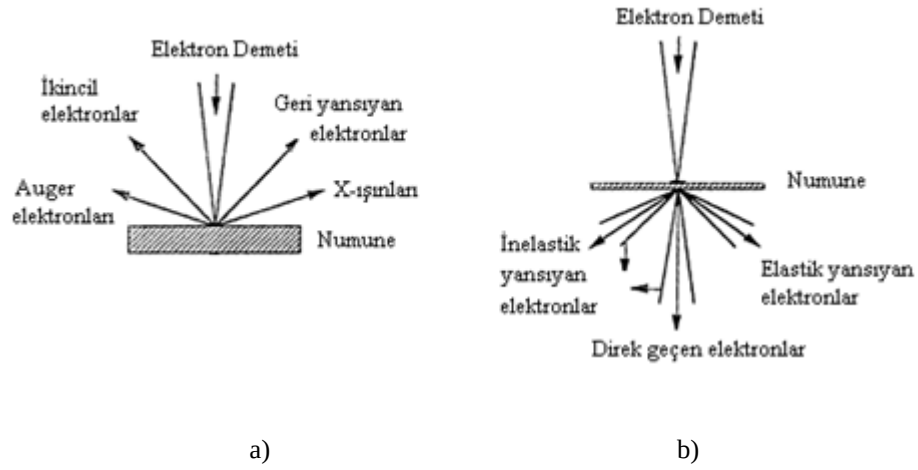
Isıl işlemin ve sürünmenin ve oksidasyonun SiAlON seramikleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, sinterlenmiş ve ısıtılmış numunelerin yanı sıra, sürünmüş numunelerin taramalı ve geçirimli elektron mikroskobu ile mikro yapı karakterizasyon çalışmaları numuneler hazırlanarak yapılmıştır. Sürünmüş numunelerin mikro yapı karakterizasyon sonuçları sürünme test sonuçları başlıklı bölümde verilmiştir.

Taramalı elektron mikroskop (SEM) incelemesi için numune hazırlama aşamaları kesme, numuneleri kalıplama, kaba parlatma, ince parlatma, altın ya da karbon ile kaplama aşamalarından oluşur. Bu doğrultuda incelenecek olan numuneler ilk önce kesilmiş, bakalit kalıba alınmış, kaba ve ince parlatmaları yapılmış, yüzey iletkenliğinin sağlanması için altın ile kaplanmış (Şekil 4.8) ve son olarak da taramalı elektron mikroskopunda (Zeiss Supra 50 VP) inceleme yapılmıştır.

Numuneden yansıyan elektronlardan bilgi toplanan taramalı elektron mikroskopundan farklı olarak geçirimli elektron mikroskopunda (TEM) numuneden geçen elektronlardan bilgi toplandığından, numunenin elektron transparan olması gerekmektedir (Şekil 4.9). Elektron demetinin numune içinden geçebilmesi elektronların numune yüzeyine çarpıncaya kadar ne kadar hızlandığına, yani uygulanan voltaj değerine bağlıdır. TEM için bu kalınlık yaklaşık 100 nm ve daha düşük boyutlardır. Bu doğrultuda numunenin geçirimli elektron mikroskobu incelemesinin yapılabilmesi için bir dizi numune hazırlama işleminin yapılması gerekmektedir. Bu işlemler; kesme, dilimleme, kaba inceltme, disk biçiminde kesme, hassas kesme ve numune yüzeylerini paralel hale getirme, çukur oluşturma, iyon inceltme şeklindedir (Şekil 4.10).



Şekil 4.8. Taramalı elektron mikroskop incelemesi için numune hazırlama aşamaları



Şekil 4.9. Numuneye gelen elektron demeti ve numune arasındaki etkileşim sonucu oluşan ve a) Taramalı ve b) Geçirimli elektron mikroskoplarında farklı tekniklerde kullanılan sinyallerin bazıları

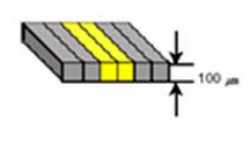
Şekil 4.10 da gösterilen aşamalarla hazırlanan numuneler geçirimli elektron mikroskobu (FEG-TEM-JEOL 2100F) ile yapılan mikro yapı karakterizasyon çalışmaları ile incelenmiştir.



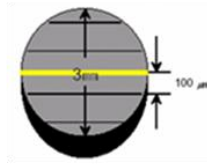
Kesme



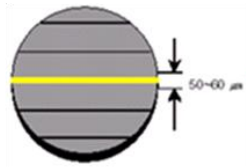
Kaba İnceltme



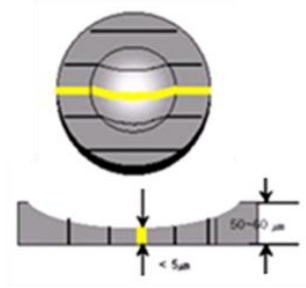
Ultrasonik kesici ile disk biçiminde kesme



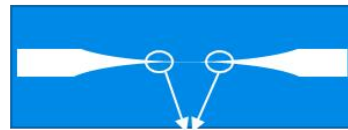
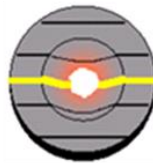
Tripod parlatici ile hassas İnceltme



Dimpler cihazı ile numune yüzeyinde çukur oluşturma



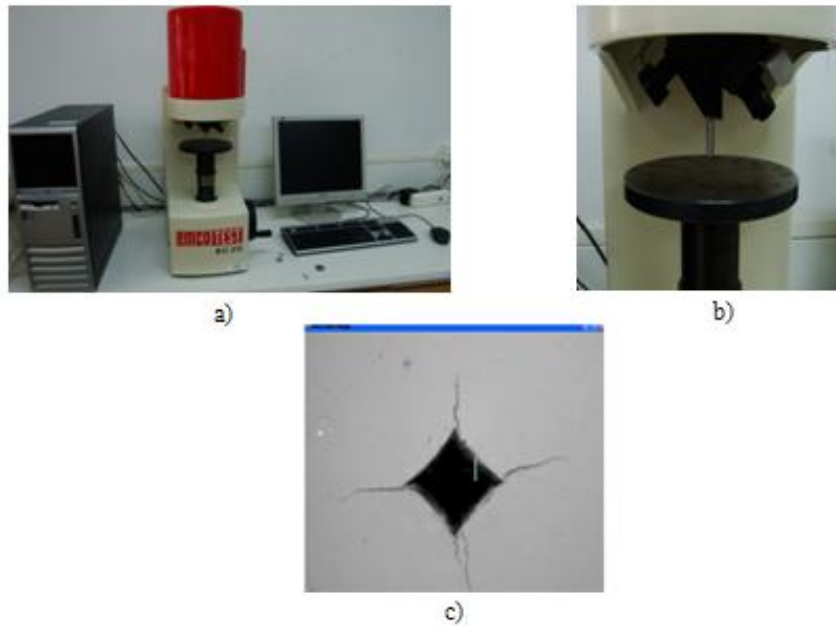
İyon inceltme cihazı ile numune yüzeyinde delik oluşturma



Şekil 4.10. Geçirimli elektron mikroskobu incelemesi için numune hazırlama aşamaları
4.4. Sertlik ve Tokluk Özelliklerinin Belirlenmesi

Sinterlenmiş ve ısıtılmış 25A SiAlON seramiklerinin sertlik

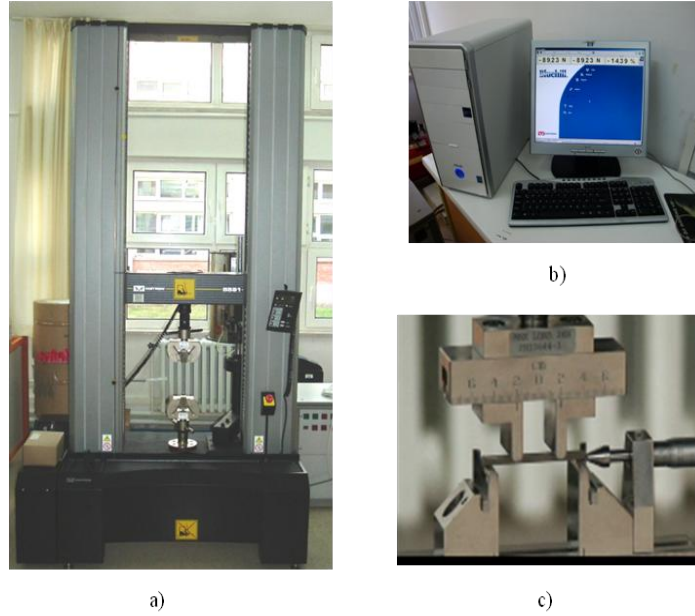
ve tokluk özellikleri vickers mikrosertlik yöntemi ile Emco Test sertlik cihazı (Şekil 4.11 a) kullanılarak belirlenmiştir. Sertlik özelliği, elmas piramit bir ucun malzemeye batırılmasına karşı malzemenin gösterdiği direnç vasıtasıyla ölçülmektedir. Elmas piramit uç (Şekil 4.11 b), tatbik edilen bir yük altında malzemeye batırıldığında malzeme üzerinde bir iz bırakmaktadır (Şekil 4.11 c). Malzemenin sertliği, bu izin büyüklüğü ile ters orantılıdır. Tokluk özelliği de Şekil 4.11 c’de görülen uç izinin köşelerinde oluşan çatlak uzunluklarının ölçülmesi ile belirlenmiştir. Parlatılmış numuneler üzerinde, piramit elmas uç kullanılarak, oda sıcaklığında sertlik ölçümleri yapılmıştır. Sertlik değerleri numunelerin 10 kg yük altında 10 saniye bekletilmeleriyle bulunmuştur. Numune sertliklerinin hesaplanmasında parlatılmış yüzeylerden 10 ölçüm yapılarak ortalama değerleri alınmıştır.



Şekil 4.11. Malzemenin sertlik değerinin ölçülmesi için kullanılan a) Sertlik ölçme cihazı, b) Malzemeye batırılan elmas piramit uç, c) Elmas piramit ucun malzeme üzerinde oluşturduğu iz

4.5. Oda Sıcaklığı ve Yüksek Sıcaklık Mukavemet Testleri

Sinterlenmiş ve ısıtılmış 25A SiAlON seramiklerinin oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklık dört nokta eğilme kırılma mukavemetleri Instron 5581 modeli universal mekanik test cihazı kullanılarak belirlenmiştir. (Şekil 4.12)

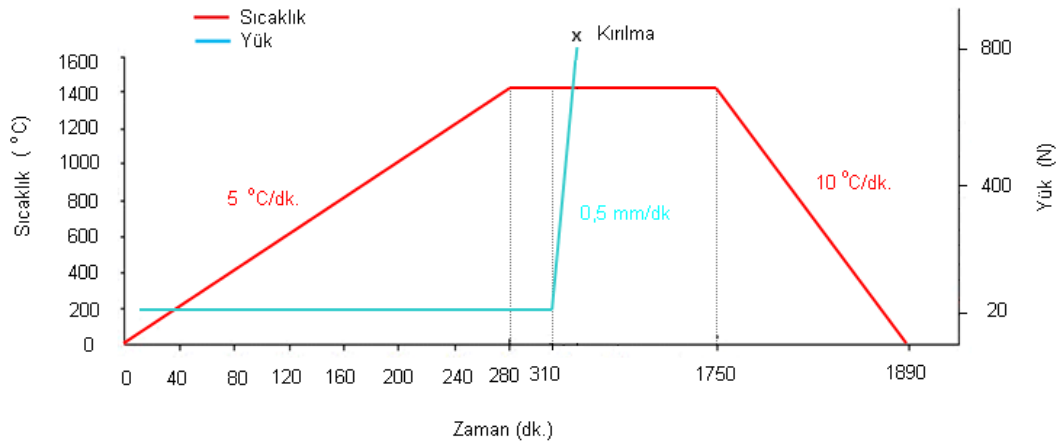


Şekil 4.12. Universal mekanik test cihazı

Test cihazı maksimum 50 kN yük kapasiteli olup, yere monte edilen mekanik test sistemi ile maksimum çalışma sıcaklığı 1500 °C yüksek sıcaklık fırını ve aksesuarlarını içermektedir. Oda ve yüksek sıcaklıktaki malzemelerin mekanik testleri elektro-mekanik olarak bir kişisel bilgisayar yardımı ile BlueHill yazılımı (Şekil 4.12 b) vasıtasıyla kontrol edilerek gerçekleştirilmektedir.

Yüksek sıcaklık eğilme mukavemet testleri ENV 820-1 [125] (Advanced technical ceramics - Methods of testing monolithic ceramics -Thermomechanical properties - Part 1: Determination of flexural strength at elevated temperatures) standardına göre uygulanmıştır. Oda sıcaklığı eğilme mukavemet testleri ise ASTM C1161-02c [126] (Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature) standardına göre uygulanmıştır. Her iki test tipi içinde sürünme testi için hazırlanan numuneler kullanılmış olup, numunelerin oda sıcaklığındaki dört nokta eğilme mukavemet testleri Instron

5581 modeli universal mekanik test cihazına takılan dört nokta eğme test düzeneği (Şekil 4.12 c) ile deformasyon kontrollü modda, dakikada 0,5 mm eğilme deformasyonu oluşturacak şekilde eğilme yükünün, artırılması şeklinde yapılmıştır. Yüksek sıcaklık dört nokta eğme mukavemet testleri Instron 5581 test cihazına yüksek sıcaklık fırını ile yüksek sıcaklık test düzeneği kurularak yapılmıştır. Yüksek sıcaklık mukavemet testleri 1100, 1200, 1300 ve 1400 °C sıcaklıklarında ortam sıcaklığına ulaşıldıktan 30 dakika sıcaklık kararlılık süresinin geçmesinden sonra oda sıcaklığı testlerindeki gibi deformasyon kontrollü modda, dakikada 0,5 mm eğilme deformasyonu oluşturacak şekilde eğme yükünün artırılması şeklinde yapılmıştır. Sıcaklık-yük parametrelerinin yüksek sıcaklık eğilme mukavemet testlerinde 1400 °C için uygulanması Şekil 4.13’de gösterilmektedir. Numunelerin kırılması ile de testler sonlandırılmıştır.



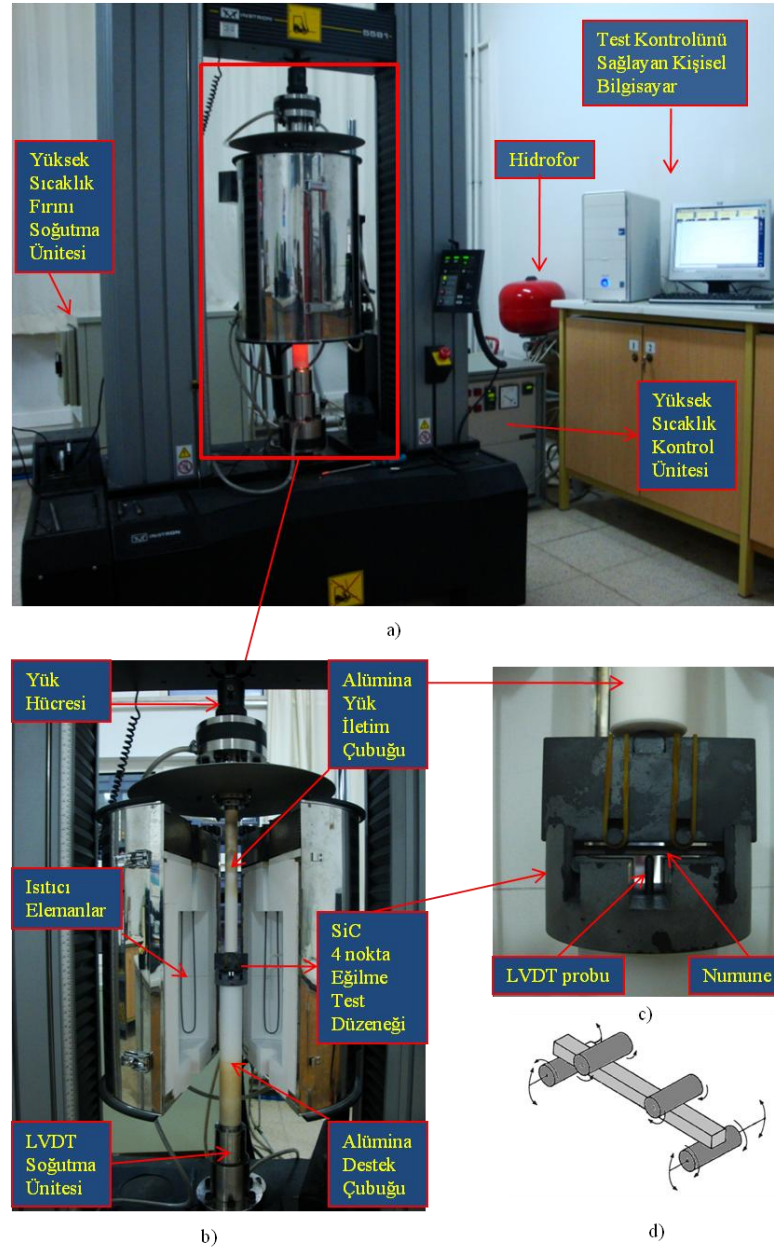
Şekil 4.13. 1400 °C sıcaklık için eğilme mukavemet testinde yük-sıcaklık parametrelerinin test sırasında uygulanması

4.6. Sürünme Testleri

Sürünme test çalışmalarında sinterlenmiş ve ısıtılmış 4 mm genişliğinde, 3 mm kalınlığındaki 25A SiAlON test numunelerinin 1300, 1350 ve 1400 °C sıcaklık ve 50 - 150 MPa aralığındaki sabit eğilme gerilmeleri altında 72 saat süreli sürünme testleri yapılmış ve elde edilen verilerin analizi ile bu malzemelerin sürünme davranışları incelenmiştir. Sürünme testlerinde kullanılan

yük artış hızı, testlerde uygulanacak sıcaklık, gerilme değerleri ve sürünme test süresi parametreleri bir süreç çerçevesinde belirlenmiştir. Bu süreç bulgular ve tartışma bölümünde sürünme test parametrelerinin belirlenmesi kısmında detaylı olarak açıklanmıştır. Sürünme testleri;

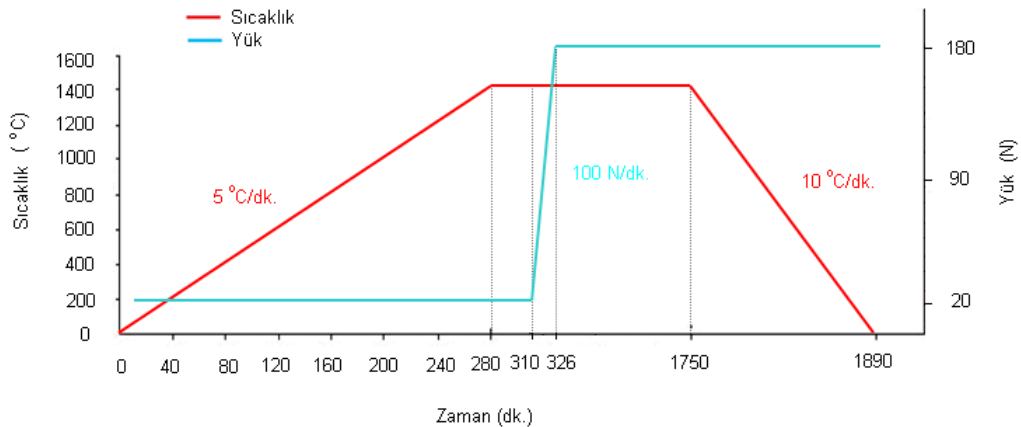
- Yüksek sıcaklık test düzeneğinin kurulması (Şekil 4.14),



Şekil 4.14. Instron 5581 test cihazında a) Yüksek sıcaklık test düzeneği ve testte kullanılan diğer üniteler, b) Yüksek sıcaklık fırını ünitesi, c) ve d) SiC dört nokta eğilme sürünme test düzeneği

- Fırın sıcaklığının 5 °C /dk. artış hızıyla yaklaşık 4,5 saat sürede test sıcaklığına arttırılması,
- Sıcaklık kararlılığının sağlanması için 30 dakika beklenilmesi,
- Numune üzerindeki 20 N'luk ön yükün, 100 N/dk. artış hızıyla numune üzerinde istenen eğilme gerilmesi oluşturacak yük değerine kadar yük uygulamasının başlatılması,
- Yükün uygulanmasından sonra istenen eğilme test gerilmesi elde edilmesi ile sonrasında numuneye yaklaşık 72 saat test ve 6 saat soğuma süresi dahil toplam 78 saat sabit eğilme test gerilmesinin uygulanması ve bu süre içinde numune üzerinde meydana gelen eğilme sürünme deformasyon verilerinin doğrusal pozisyon sensörü (LVDT) ile kişisel bilgisayar yardımıyla izlenmesi ve kaydedilmesi,
- 72 saat süre sonrasında fırın sıcaklığının 10 °C /dk. azalış hızıyla kontrollü bir şekilde soğutulması, yaklaşık 6 saat sonra fırın sıcaklığının oda sıcaklığına ulaşılması sonrasında fırın kapağının açılıp numunenin fırından çıkartılması,
- Son olarak sürünmüş numunenin daha sonra yapılacak karakterizasyon çalışmaları için muhafaza edilmesi,

şeklindeki prosedürle gerçekleştirilmektedir. Sıcaklık-yük parametrelerinin sürünme testlerinde 1400 °C için uygulanması Şekil 4.15'de gösterilmektedir.



Şekil 4.15. 1400 °C sıcaklık için eğilme sürünme testinde yük-sıcaklık parametrelerinin test sırasında uygulanması

Yüksek sıcaklık test fırınının çalışma sıcaklık aralığı 800- 1500 °C'dir. Fırın 6 adet super Kanthal 33 molibden disilisid (MoSi_2) ısıtıcı eleman ile ısıtılmakta, fırın sıcaklığı Eurotherm Instrumens 2408 sıcaklık kontrol ünitesi tarafından iki adet B tipi ısıl çift (thermocouple) ile kontrol edilmektedir. Yüksek sıcaklık fırın ünitesinin soğutulması kapalı devre soğutma sistemi tarafından gerçekleştirilmektedir (Şekil 4.14 a).

Test sırasında numuneye uygulanacak test yükü maksimum 2 KN kapasiteye sahip yük hücresi ile alümina çubuk ve SiC'den imal edilmiş dört nokta eğilme düzeneği aracılığı ile numuneye iletilmektedir (Şekil 4.15 c ve d). Numunede sürünme nedeniyle meydana gelen deformasyon maksimum 2,5 mm hareket mesafesi bulunan doğrusal pozisyon sensörü (LVDT) ile kişisel bilgisayar yardımıyla algılanarak saniyenin yüzde biri aralıklarla kaydedilmektedir (Şekil 4.14 a ve b). Kaydedilen sürünme deformasyon verileri Bluehill yazılımı tarafından işlenmekte; sürünme uzaması-zaman grafiği ve ham veri (raw data) şeklinde daha sonra analiz yapılabilmesi açısından kaydedilmektedir.

1300, 1350 ve 1400 °C sıcaklık ve 50 - 150 MPa aralığındaki sabit eğilme gerilmeleri altında 72 saat süreli yapılan sürünme testlerinden elde edilen ham veriler analiz edilerek sinterlenmiş ve ısıl işlem uygulanmış 25A SiAlON seramiğinin sürünme davranışı incelenmiştir.

4.6.1. Sürünmüş numunelerin karakterizasyonu

Sürünme deformasyonunun sinterlenmiş ve ısıl işlem uygulanmış malzemenin faz yapısı üzerindeki etkileri XRD ile, mikro yapı üzerindeki etkileri ise SEM ve TEM ile belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca sürünme testleri yüksek sıcaklıklarda, hava ortamında gerçekleştiğinden numuneler test sırasında oksidasyona uğramaktadır. Si_3N_4 esaslı seramiklerde taneler arası amorf fazın yüksek sıcaklıklarda yumuşayarak sürünme dayanımı gibi yüksek sıcaklık özelliklerini olumsuz yönde etkilemesinin yanı sıra oksidasyon dayanımı da göz önüne alınması gereken bir konudur [23]. Oksidasyon sonucunda numunelerde ağırlık kazancı meydana geldiğinden, bu doğrultuda sürünme test öncesi ve

sonrasında numunelerin ağırlıkları ölçülerek malzemelerin oksitlenme davranışları incelenmiştir.

5. BULGULAR

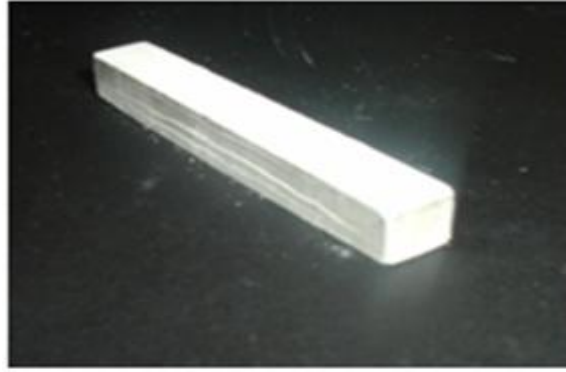
5.1. Bağlayıcı Uzaklaştırma ve Yoğunluk Ölçümleri

İzostatik presleme işleminden sonra içeriklerindeki bağlayıcı malzemelerin yapıdan uzaklaştırılması için bağlayıcı uzaklaştırma (debinding) işlemine sokulan numunelerin bu işlem öncesi ve sonrasındaki ağırlıkları ölçülmüş, numunelerin ağırlıkça ihtiva ettikleri yaklaşık % 6 civarındaki bağlayıcı malzemenin yapıdan uzaklaştırıldığı belirlenmiştir.

Sinterlenen numunelerin yoğunluk ölçüm işlemleri sonucunda hesaplanan yoğunluklarının, farklı zamanlarda yapılan sinterlemeden sinterlemeye değiştiği, bazı numunelerde bu malzemenin teorik yoğunluğu olan $3,25 \text{ gr/cm}^3$ 'e yakın değerler (% 99,7) elde edildiği bazı numunelerde ise daha düşük (% 97,5- % 99) yoğunluk değerlerinin elde edildiği görülmüştür. Bu farklılıkların değişik zamanlarda yapılan sinterlemelerde olduğu gibi aynı anda sinterlenen numuneler arasında da meydana geldiği gözlenmiştir.

Sürünme test numunesi hazırlama aşamalarından biri olan yaş yoğunluğu arttırmak amacıyla uygulanan soğuk izostatik presleme aşamasından sonra numunelerde boyut faktöründen kaynaklandığı düşünülen (uzun ince yapı) uzunlamasına eksende eğilme-çarpılmalar meydana gelmekteydi. Bu çarpılmalar sinterleme sonrasında kaybolmamakta, sürünme testinin uygun bir şekilde yapılabilmesi gerekli olan ve ilgili test standardın da belirtilen numunelerin düzgün ve paralel olma gerekliliği açısından sorunlara yol açmaktaydı. Bu problemin giderilmesi açısından yapılan ilk deneme soğuk izostatik presleme uygulanmadan sinterleme işleminin yapılmasıdır. Fakat soğuk izostatik presleme uygulanmadan yapılan sinterleme işleminden elde edilen numunelerde istenen yoğunluğa ulaşılamamıştır. Daha sonraki denemelerde başlangıç toz karışımının preslenerek bar biçiminde şekillendirilmesinde uygulanan 40 MPa basınç değeri arttırılmıştır. Fakat 40 MPa'dan daha yüksek değerlerde presleme basıncı uygulanarak tozların bar biçiminde şekillendirme denemelerinde kalıp duvarları ile tozlar arasındaki sürtünmelerden kaynaklanan, numuneler üzerinde farklı gerilme yığılmalarının oluşması ile numuneler üzerinde çatlamlar, tabaka

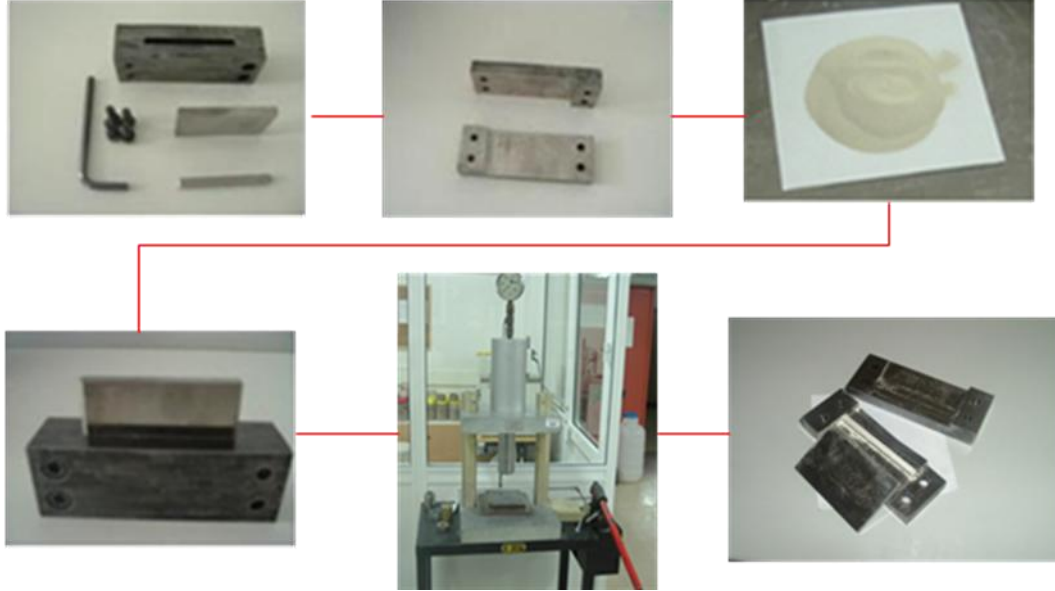
ayrılmaları (Şekil 5.1) ve yeteri kadar yoğunlaşma meydana gelmemiştir. 40 MPa'dan daha düşük değerlerde presleme basıncı uygulanarak yapılan denemelerde ise tozların birbirlerine yeteri kadar bağlanamadığı gözlenmiş, numunelerde sinterleme öncesinde kırılmalar meydana gelmiştir.



Şekil 5.1. Presleme sırasında yüksek basınç uygulamasından kaynaklanan çatlama, tabaka ayrılması

Ayrıca numunenin düzgünlüğü, paralelliği ve boyutsal açıdan ilgili test standardına uygunluğunun sağlanması; yüzey işlemlerinin el ile zımpara kâğıtları kullanılarak parlatma işlemi ile gerçekleştirildiğinden dolayı uzun zaman, emek ve maliyet gerektirmekteydi. Çalışmanın sonraki zamanlarında yüzey satıh taşlama cihazı ve otomatik presleme cihazına adapte edilebilen bar biçimli hazneye sahip kalıp yaptırılması ile bu problemler giderilmiştir. Otomatik presleme cihazı için, tozların konulduğu hazne açısından daha önce kullanılan kalıp (Şekil 5.2 a) boyutlarından biraz daha büyük boyutlarda haznelere sahip kalıp yaptırılıp, boyut faktöründen kaynaklandığı tespit edilen çarpılma-eğilme miktarı azaltılmıştır. Yeni kalıp kullanılmasının diğer avantajları aynı anda 3 numunenin çok hızlı bir şekilde preslenerek şekillendirilebilmesi ve tozların hazneleri doldurması sağlanarak fazla tozun kalıp üzerinden sıyırılarak toz karışımındaki ilk paketlenmenin önceki kalıba göre çok daha homojen bir şekilde gerçekleştirilmesidir. Daha fazla sayıda, birbirine yakın özellikte numune preslenmesi, bu numunelerin üst üste BN potaya düzgün bir şekilde yerleştirilerek (Şekil 5.2 b) potanın dolmasının sağlanmasıyla da aynı zamanda sinterleme

sürecindeki numuneler arasındaki yoğunlaşma farkı ve çarpılma farkı çok az seviyelere azaltılmaktadır.



a)



b)

Şekil 5.2. Başlangıç toz karışımının preslenerek bar biçiminde şekillendirilmesinde kullanılan kalıp ve preslenmiş numunelerin sinterleme öncesinde BN potaya yerleştirilmesi

Ayrıca yüzey satıh taşlama cihazına malzemelerin taşlanabilmesi için uygun elmas taşlama taşlarının da temin edilmesiyle üretilmiş numunelerin bir arada taşlanması ile istenen boyut ve yüzey düzgünlüğünün sağlanmasında her numunenin ayrı ayrı el ile zımpara kâğıtları ile yüzey işlemleri uygulanması sürecine göre çok daha iyi bir şekilde homojenlik sağlanmaktadır. Yoğunluk Si_3N_4 esaslı seramiklerin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde önemli

olduğundan daha sonra daha gerçekçil karşılaştırma yapılabilmesi açısından sürünme test yapılan numunelerde yoğunluğun % 99 ya da daha yüksek değerlerde olanlar kullanılmıştır.

5.2. Sertlik ve Tokluk Ölçüm Sonuçları

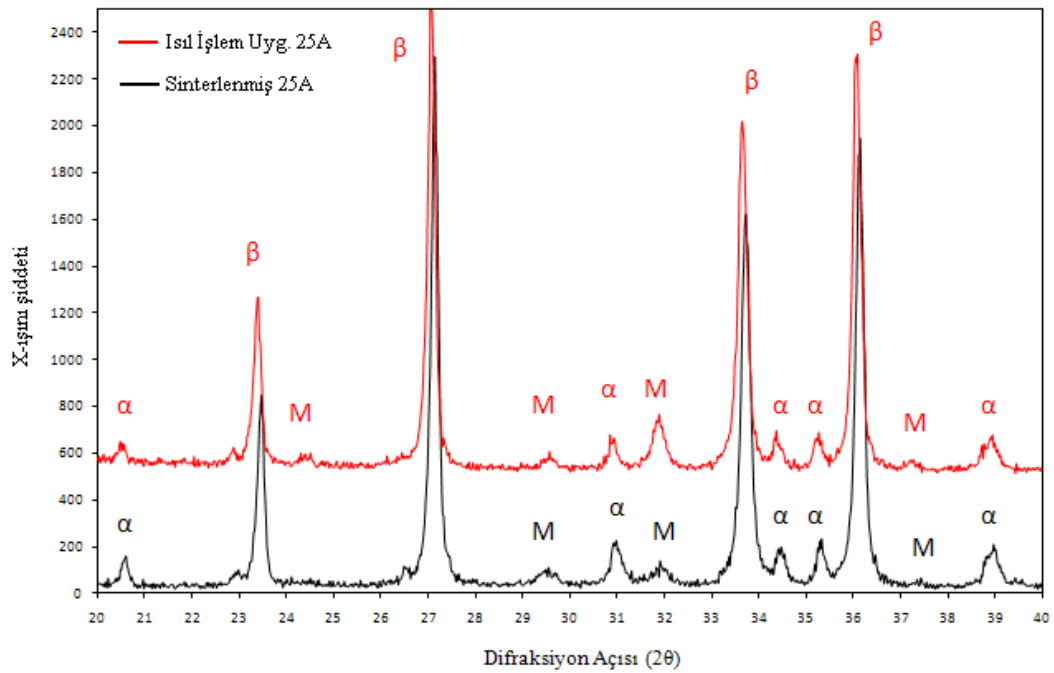
Vickers mikrosertlik yöntemiyle sinterlenmiş ve ısıt işlem uygulanmış 25A SiAlON seramiklerinin sertlik ve tokluk özelliklerinin belirlenmesi için parlatılmış yüzeylerden yapılan 10 adet ölçümün ortalaması Çizelge 5.1 ile özetlenmiştir. Uygulanan ötektik üstü sıcaklıkta malzemenin sertlik ve tokluk değerlerinde belirgin bir değişim saptanmamıştır.

Çizelge 5.1. Sinterlenmiş ve ısıt işlem uygulanmış 25A SiAlON seramiklerinin Vickers mikrosertlik yöntemiyle belirlenmiş olan sertlik ve tokluk özellikleri

Malzeme	HV10 (GPa)	Kıc (MPa m ^{1/2})
25A SiAlON (Sinterlenmiş)	15.50	5.50
25A SiAlON (Isıl işlem uygulanmış)	15.62	5.45

5.3. Malzemelerin Sürünme Testi Öncesindeki Faz Karakterizasyonu Sonuçları

Sinterlenmiş ve ısıt işlem uygulanmış 25A SiAlON seramiğinin (Y-Sm-Ca sistemi) XRD analizi sonucunda elde edilen difraksiyon patternleri Şekil 5.3 ve faz oranları Çizelge 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.3. Sinterlenmiş ve ısıt işlem uygulanmış 25A seramiğinin difraksiyon patterni (β:beta SiAlON fazı, α:alfa SiAlON fazı, M: Melilit fazı ($\text{Ln}_2\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{4-x}$))

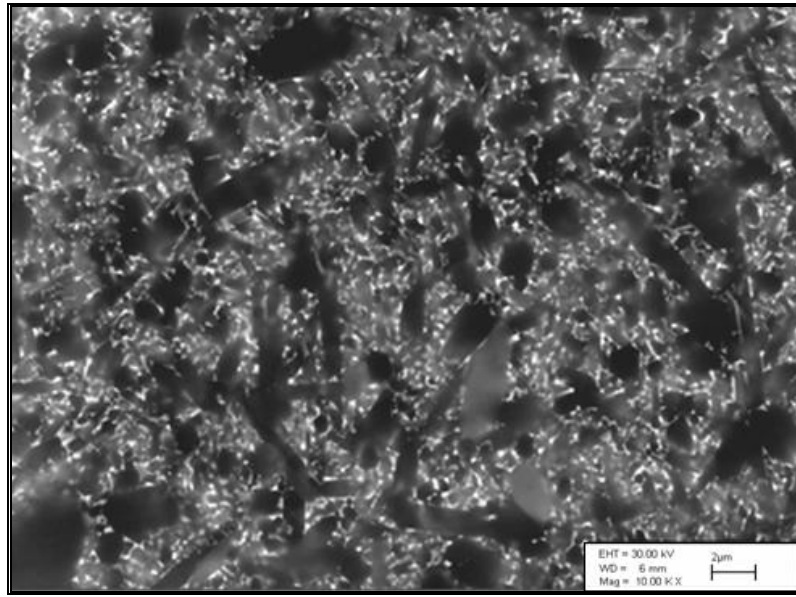
Çizelge 5.2. Sinterleme ve ısıt işlem sonrasında 25A SiAlON seramiğindeki faz oranları

Malzeme	Faz oranları (%)	
	α fazı	β fazı
25A SiAlON (Sinterlenmiş)	19	81
25A SiAlON (Isıl işlem uygulanmış)	17	83

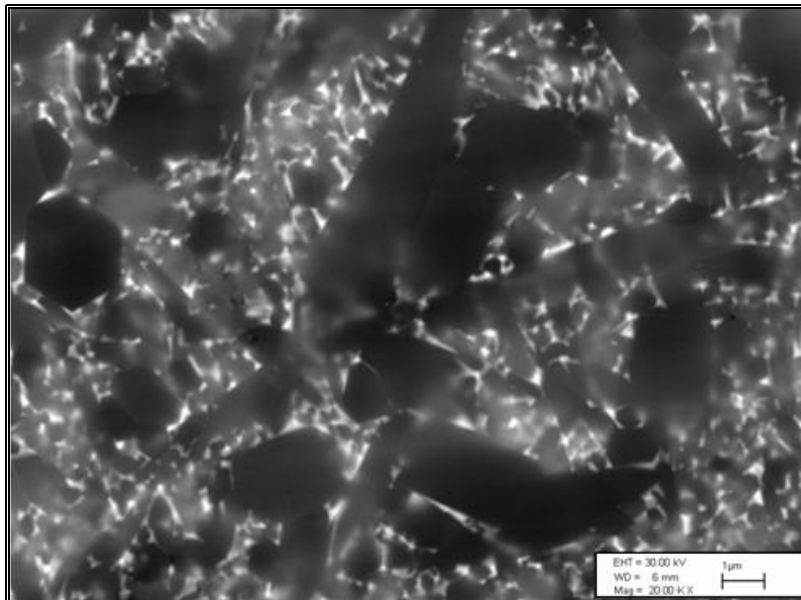
Çizelge 5.2’de verildiği gibi sinterleme sonrasında % 19 oranında bulunan α-SiAlON miktarı AET ısıt işlem uygulaması sonucunda önemli değişikliğe uğramamış % 17 oranında kalmıştır. Sinterlenmiş 25A SiAlON seramiğinin gaz basınçlı sinterlenmesi sonrasında yavaş soğuma rejimi ile soğutulduğundan dolayı sinterleme sırasındaki sıvı faz soğuma sonrasında taneler arası kristal faz olan Melilit ($\text{Ln}_2\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{4-x}$) fazına dönüşmüştür. Ötektik sıcaklığın üzerinde uygulanan ısıt işlem ile de sinterlenmiş 25A SiAlON seramiğinin taneler arasında bulunan amorf fazın kristalleşmesi sağlanarak, uygulanan ısıt işlemin amacına ulaşılmış, yapıdaki mevcut taneler arasındaki amorf faz miktarı azaltılmış, kristal faz olan Melilit fazının miktarı da arttırılmıştır (Şekil 5.3).

5.4. Malzemelerin Sürünme Testi Öncesindeki Mikro Yapı Karakterizasyonu Sonuçları

Sinterlenmiş ve ısıt işlem uygulanmış 25A SiAlON seramiğinin sürünme test numunelerinin kesitleri üzerinden elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri Şekil 5.4 ve 5.5’de verilmiştir.



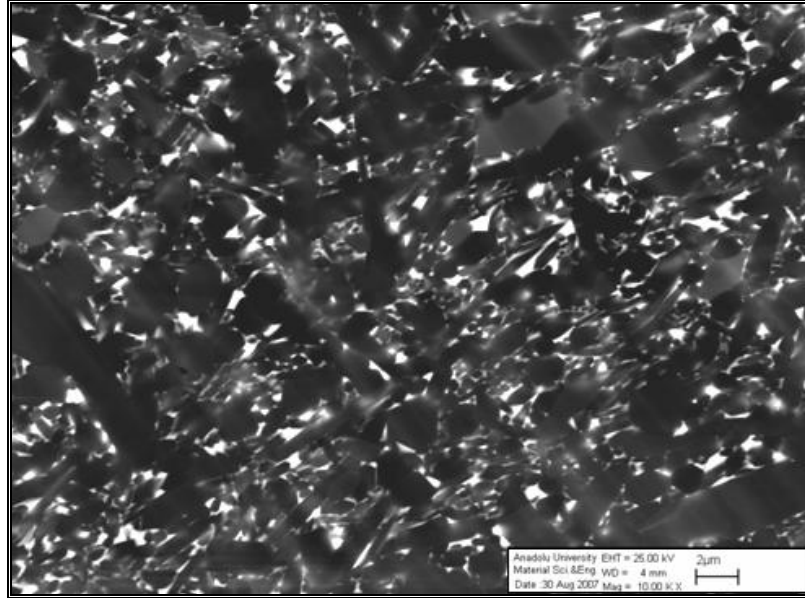
a)



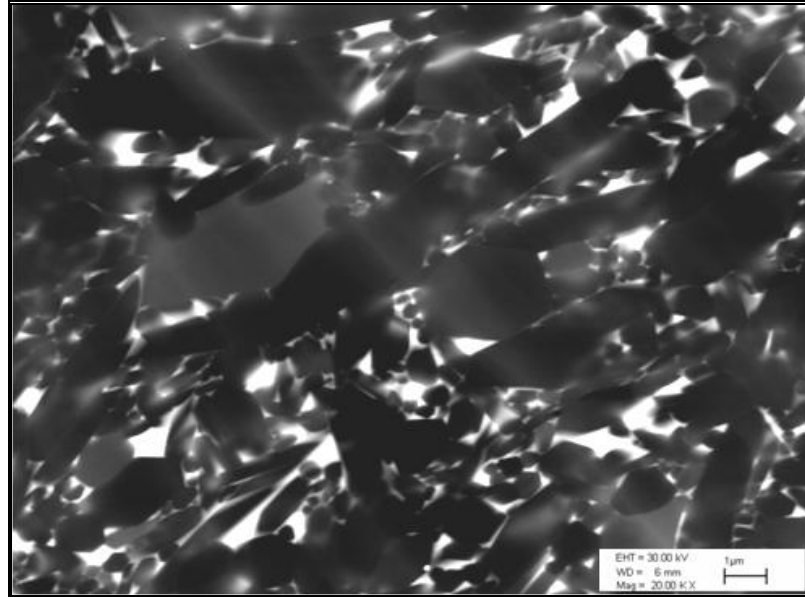
b)

Şekil 5.4. Sinterlenmiş 25A SiAlON sürünme test numunesinin kesitinden a) 10000 X’ten ve b) 20000X’ten elde edilen geri yansıyan SEM görüntüleri

SiAlON malzemesindeki eş biçimli gri renkli α tanelerinin, uzamış koyu renkli β tanelerinin ve açık renkli taneler arası amorf fazın mikro yapıları görülmektedir (Şekil 5.4).



a)

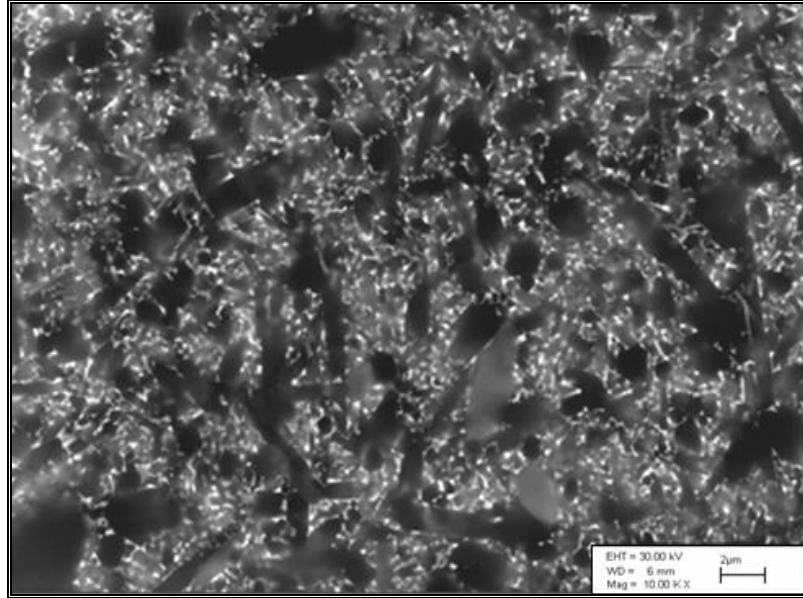


b)

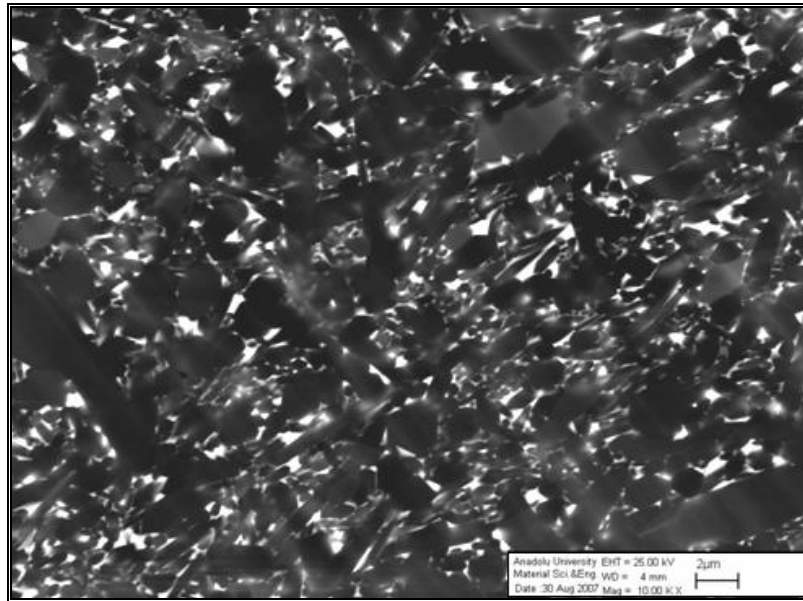
Şekil 5.5. Isıl işlem uygulanmış 25A SiAlON sürünme test numunesinin kesitinden a) 10000 X ve b) 20000 X'ten elde edilen geri yansıyan SEM görüntüleri

25A SiAlON malzemesinde ısıt işlem uygulanmasının etkisi SEM geri

yansıyan elektron görüntülerinde açık renkli taneler arası camsı-amorf fazın üçlü noktalarda toplanması biçiminde açıkça görülmektedir (Şekil 5.6 b).



a)

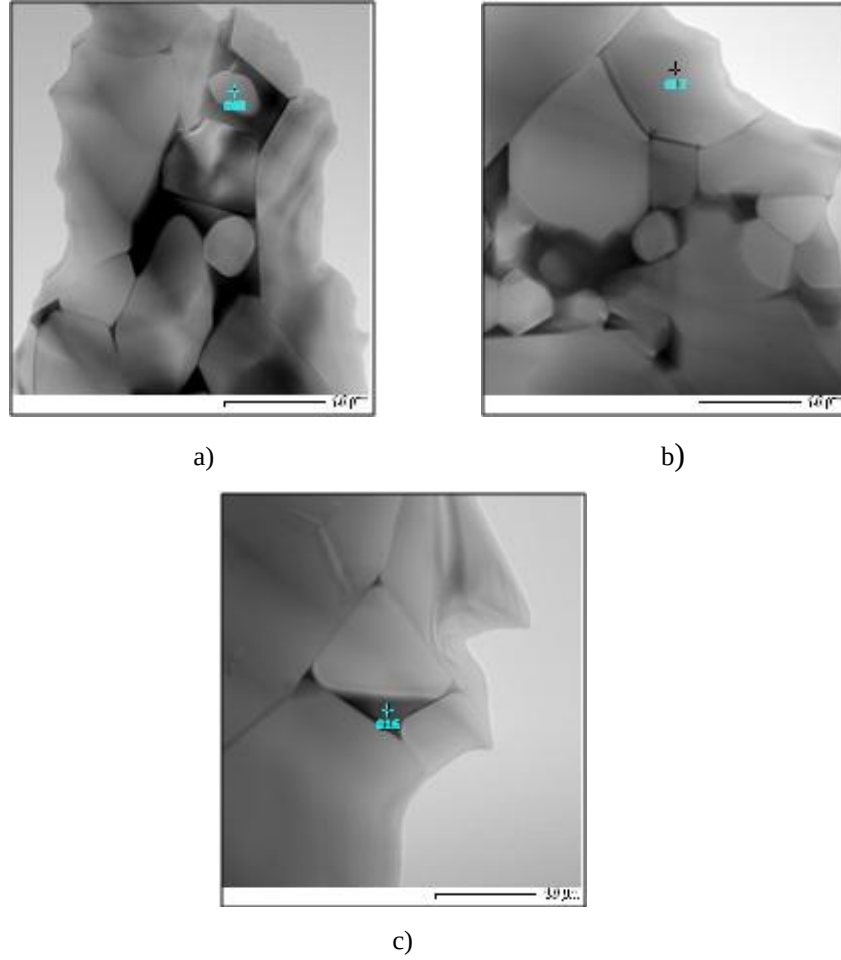


b)

Şekil 5.6. a) Sinterlenmiş ve b) Isıl işlem uygulanmış 25A SiAlON sürünme test numunesinin kesitinden 10000X'ten elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri

25A SiAlON malzemesinin mikro yapısında bulunan α fazı (Şekil 5.7 a), β fazı (Şekil 5.7 b) gibi fazların kimyasal bileşimleri ve üç tanenin kesiştiği

bölgede yer alan ve SiAlON esaslı seramik malzemelerin yüksek sıcaklık özelliklerini doğrudan etkileyen üçlü nokta (Şekil 5.7 c) kompozisyonları geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve enerji dağılımlı x-ışını spektrometresi (EDX) teknikleri ile ayrıntılı olarak başka bir çalışmada incelenmiştir [127].



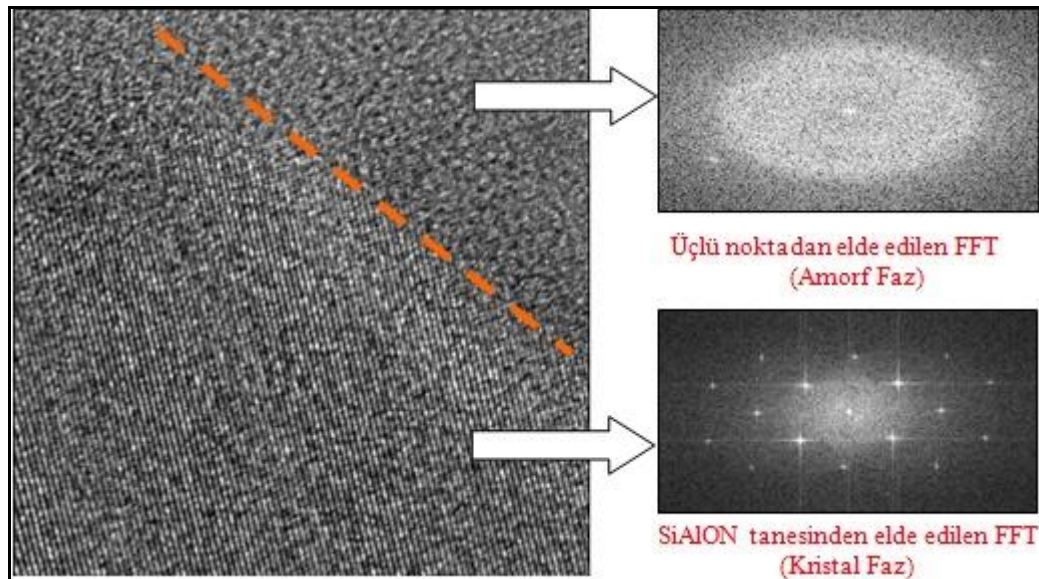
Şekil 5.7. 25A SiAlON malzemesinin mikro yapısındaki a) α tanesi, b) β tanesi ve üçlü noktadan elde edilen STEM görüntüleri [127]

Çalışmada yapılan kimyasal analiz sonuçlarına göre;

- İtiryum (Y)'un α -SiAlON tanesinin kimyasal kompozisyonu içerisinde yer aldığı,
- Kalsiyum (Ca)' unda α -SiAlON tanesinin yapısında olabileceği,
- β -SiAlON tanelerinin birbirine çok yakın kompozisyonda bulundukları,

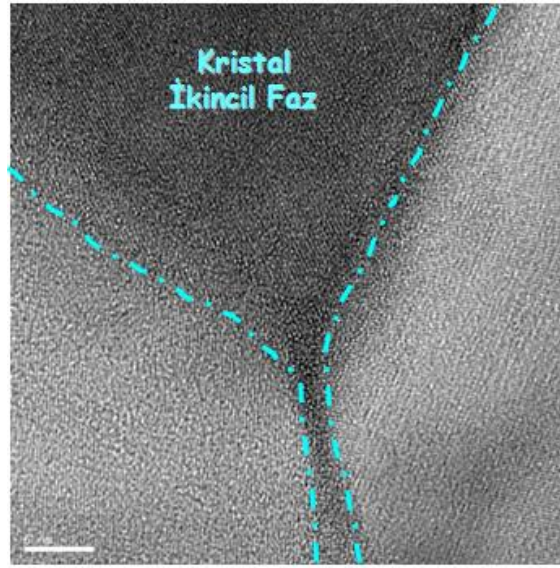
- Üçlü noktaların Y, Ca, Sm, Si, Al, O ve N elementlerini içerdiği ve birbirine yakın kompozisyonda bulundukları tespit edilmiştir [127].

Çalışmada elde edilen diğer sonuçlardan bu tez çalışması için en önemli sonuç sinterlenmiş 25A SiAlON seramiğindeki üçlü noktaların büyük bir çoğunluğunun amorf (camsı) faz (Şekil 5.8), ısıt işlem uygulanmış malzemedeki üçlü noktaların (Şekil 5.9) büyük bir çoğunluğunun ise kristal faz olduğunun belirlenmiş olmasıdır. Şekil 5.8'e göre hem SiAlON tanesinden hem de üçlü noktadan elde edilen FFT (Fast Fourier Transform) görüntüsü sayesinde SiAlON tanesinin kristalin, incelenen üçlü noktanın ise amorf olduğu görülmektedir.

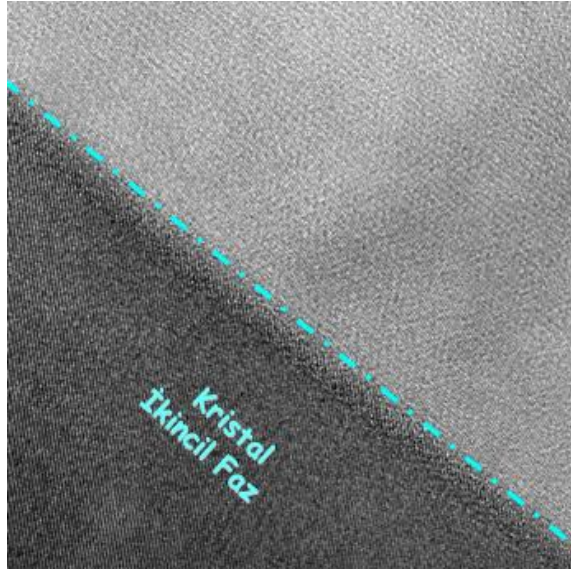


Şekil 5.8. 25A SiAlON malzemesinden elde edilen HREM görüntüsü ve FFT paternleri [127]

Isıt işlem uygulanmış 25A SiAlON numunesinde yer alan üçlü noktaların HREM görüntülerinde (Şekil 5.11) incelenen üçlü noktaların kristalin oldukları tespit edilmiştir [127].



a)



b)

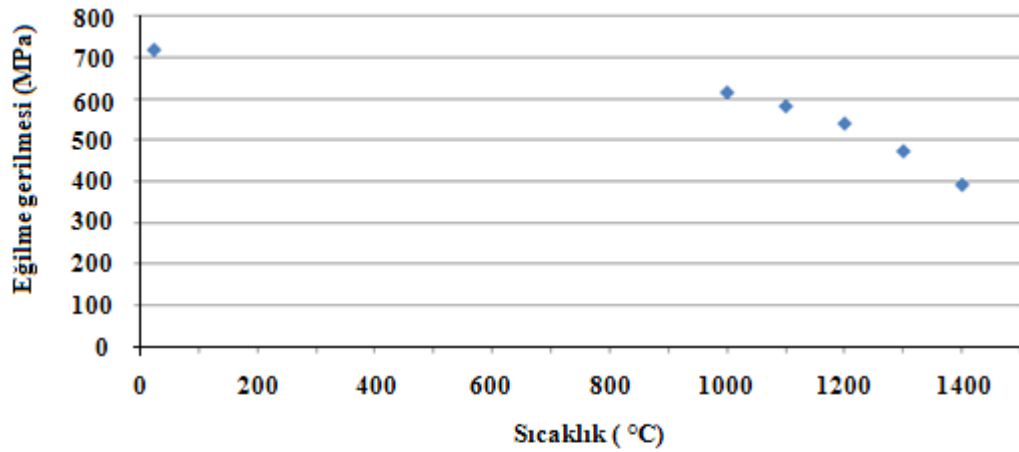
Şekil 5.9. a) ve b) Isıl işlem uygulanmış SiAlON numunesinde üçlü noktaların HREM görüntüleri [127]

5.5. Sürünme Test Sonuçları ve Analizi

Sürünme test çalışmalarında; numune hazırlama aşamaları ile üretilmiş, ısıtıl işlem uygulanan ve uygulanmayan 4 mm genişliğinde, 3 mm kalınlığında, 45 mm uzunluğundaki numunelerin 1300, 1350 ve 1400 °C sıcaklıkları için 100 MPa

eğilme gerilmesi ve 1400 °C sıcaklığı için 50 - 150 MPa aralığındaki sabit eğilme gerilmeleri altında 72 saat süreli sürünme testleri yapılmıştır. Sürünme testlerinde kullanılan sıcaklık ve gerilme ve sürünme test süresi parametreleri bir süreç çerçevesinde belirlenmiştir. Bölüm 5.5.1’de bu süreç açıklanmıştır. Bu süreç sonunda belirlenen test parametreleri ile testler gerçekleştirildikten sonra yapılan sürünme testlerinden elde edilen veriler analiz edilmiştir.

Çalışmada kullanılan sıcaklık ve gerilme parametreleri; 25A SiAlON malzemesinin oda sıcaklığı ve sırasıyla 1000, 1100, 1200, 1300 ve 1400 °C sıcaklıklarında yapılan ve Şekil 5.10’da verilen eğilme mukavemet test sonuçlarına göre belirlenmiştir.



Malzeme	Ortalama Eğilme Mukavemeti (MPa)					
	25 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C	1300 °C	1400 °C
25A	720	617	584	542	475	394

Şekil 5.10. 25A SiAlON malzemesinin oda sıcaklığı ve sırasıyla 1000-1400 °C sıcaklıklarında yapılan kırılma test sonuçları

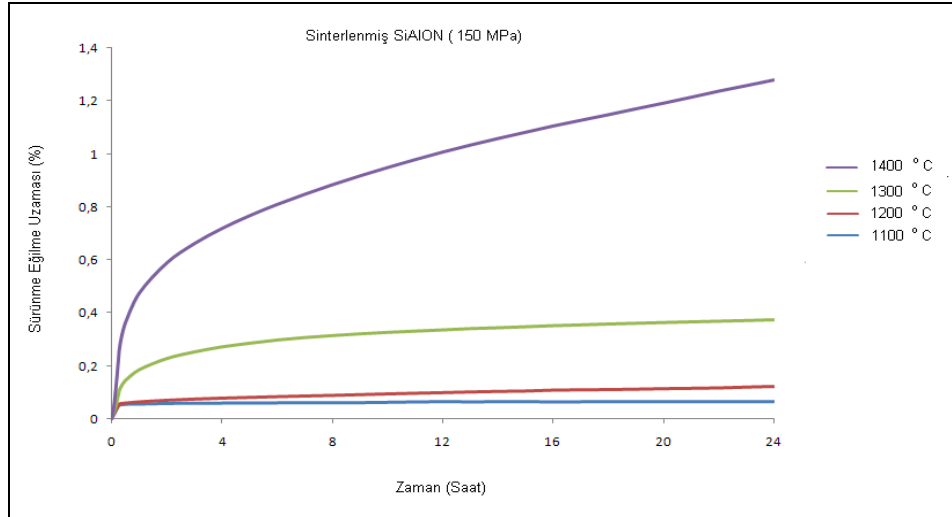
25A SiAlON malzemesinin oda sıcaklığı ve sırasıyla 1000, 1100, 1200, 1300 ve 1400 °C sıcaklıklarında yapılan eğilme kırılma test sonuçları incelendiğinde, malzeme oda sıcaklığında 720 MPa değerindeki eğilme kırılma mukavemetine sahip olmakta iken 1000 °C sıcaklıkta oda sıcaklığındaki kırılma mukavemetinin yaklaşık % 85’ini, 1100 °C’de % 81’ini, 1200 °C’de % 75’ini,

1300 °C’de % 65’ini, 1400 °C’de ise % 55’ini koruduğu gözlenmiştir (Şekil 5.10).

SiAlON seramiklerinin sürünme davranışlarının incelendiği bu çalışmada sürünme deneylerinde uygulanacak eğilme gerilmeleri için Şekil 2.14’deki hasar mekanizması haritasındaki gibi bir yaklaşım kabulü ile testlerde uygulanacak en büyük gerilme değeri olarak bu sıcaklıktaki eğilme kırılma mukavemet değerinin yaklaşık üçte birinden biraz daha fazla değer olan 150 MPa seçilmiştir.

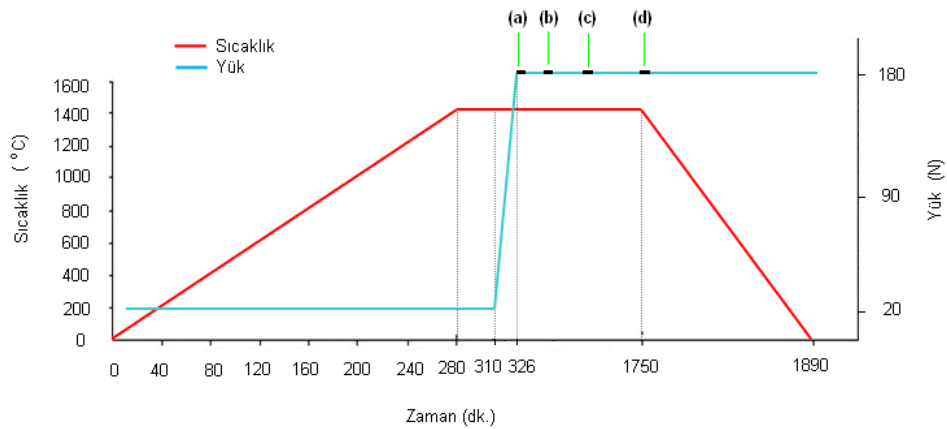
Sürünme deneylerinde uygulanacak parametrelerden bir diğeri olan sıcaklık parametresi için en düşük sıcaklık değeri olarak silisyum nitrür esaslı seramiklerde sürünme gibi yüksek sıcaklık özelliklerinin olumsuz yönde etkilenmeye başladığı taneler arası amorf fazın yumuşama sıcaklığının biraz üzerinde olan 1100 °C seçilmiştir. 1100 °C sıcaklıktan başlayarak sürünme deneyinin yapıldığı yüksek sıcaklık fırınının çalışabildiği en yüksek sıcaklık değerinin altında olan 1400 °C’ye kadar 1200, 1300 °C gibi farklı sıcaklık değerlerinde ve 150 MPa eğilme gerilmesi altında sürünme deneyleri yapılmıştır.

Sürünme testlerinde uygulanacak parametrelerden en son parametre olan sürünme deney süresi için literatürde yapılan benzer çalışmalar incelenmiş, literatürde bu hususta çok farklı yaklaşımların bulunduğu; yapılan çalışmaların amacına, sıcaklık ve gerilme büyüklüklerine bağlı olarak birkaç saatlik testlerin yanı sıra aylarca süren testlerin yapıldığı tespit edilmiştir. Bu bakımdan mevcut imkânlar göz önüne alınarak sürünme testleri için test süresi olarak 24 saat olmasına karar verilerek, başlangıç olarak belirlenen sürünme test parametreleri ile yani 1100, 1200, 1300 ve 1400 °C gibi farklı sıcaklık değerlerinde ve 150 MPa eğilme gerilmesi altında, hava ortamında, 24 saat süreli testler yapılmıştır. Bu parametrelerle yapılan sürünme testlerinden elde edilen sonuçlar Şekil 5.11’deki gibidir. Sinterlenmiş 25A SiAlON malzemesinin, sıcaklığın fonksiyonu olarak sürünme davranışı Şekil 5.11’deki sürünme eğilme uzaması – zaman grafiğindeki sürünme eğrileri ile gösterilmektedir.



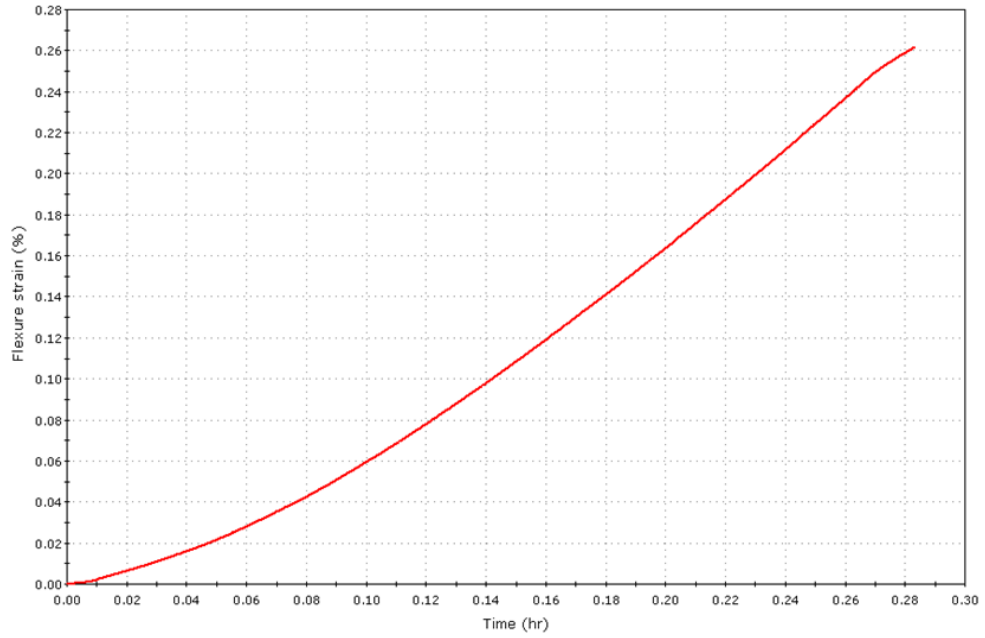
Şekil 5.11. Başlangıç parametreleri ile sinterlenmiş 25A SiAlON seramiğinin 1100, 1200, 1300 ve 1400 °C sıcaklık ve 150 MPa eğilme gerilmesi altında, hava ortamında, 24 saat süreli testlerden elde edilen sürünme eğilme uzaması-zaman grafiği

Bu testlerden başlangıç parametreleri ile sinterlenmiş 25A SiAlON seramiğinin 1400 °C sıcaklık ve 150 MPa eğilme gerilmesi altında, hava ortamında, 24 saat süreli deney sırasında sürünme test parametrelerinin deney sırasında uygulanması ve test sırasında farklı zamanlardaki sürünme eğilme uzaması-zaman grafiklerinin Bluehill yazılımındaki görünüşleri sırasıyla Şekil 5.12, Şekil 5.13 ve Şekil 5.14 ile verilmektedir.

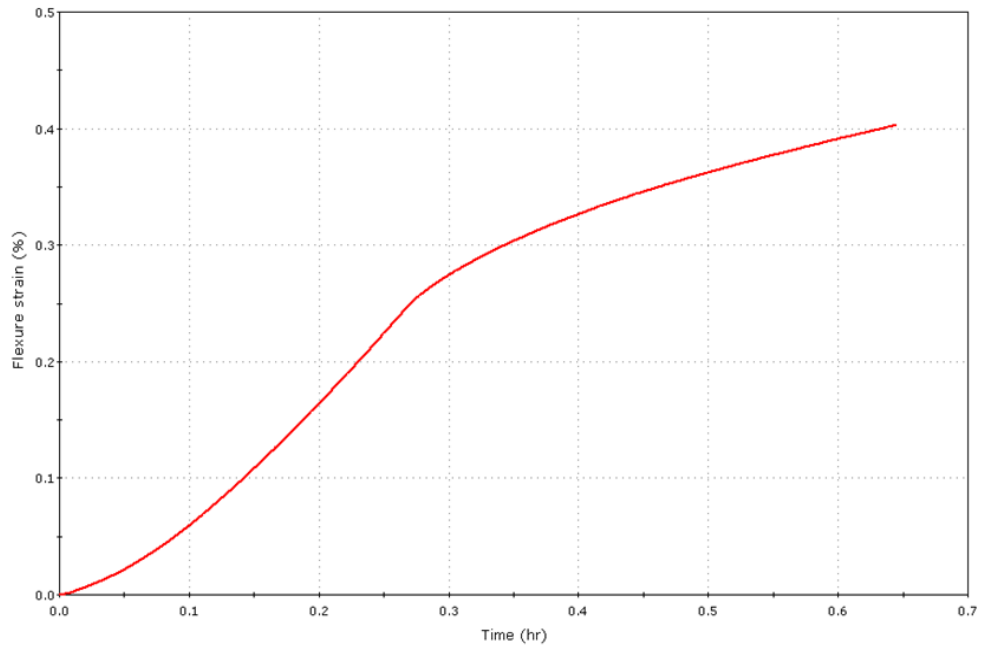


Şekil 5.12. 1400 °C sıcaklık ve 150 MPa eğilme gerilmeli sürünme testinde sürünme deney parametrelerinin deney sırasında uygulanması ve sürünme testinde test yükünün uygulanması ile ilgili dört farklı zaman birimi

Şekil 5.13 ve Şekil 5.14’de testin 1020. saniyesi, 2324. saniyesi, 10,24. saat ve 26. saatteki sürünme eğilme uzaması-zaman grafiklerinin Bluehill yazılımındaki görünümü gösterilmektedir.

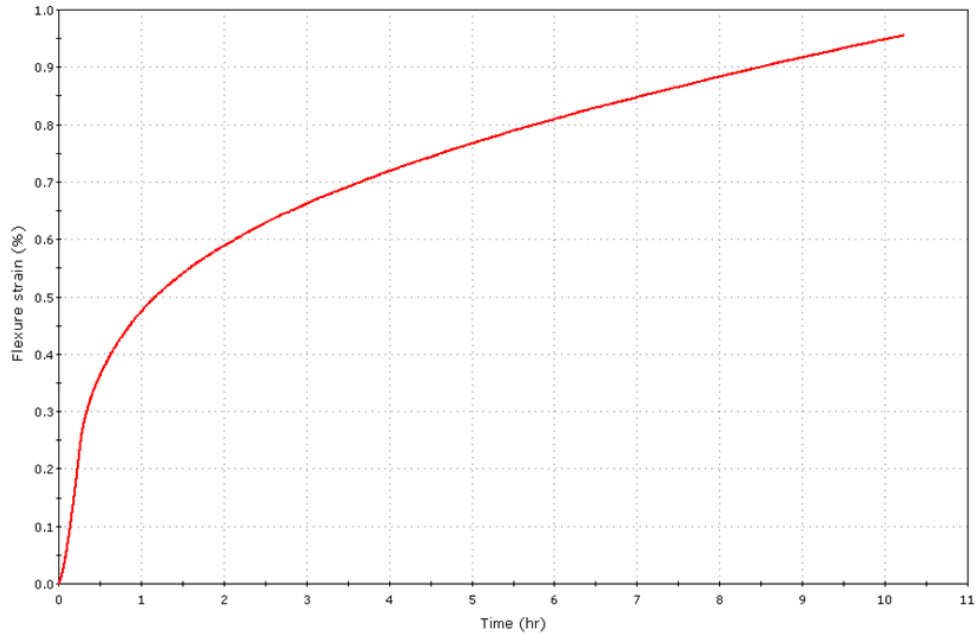


a)

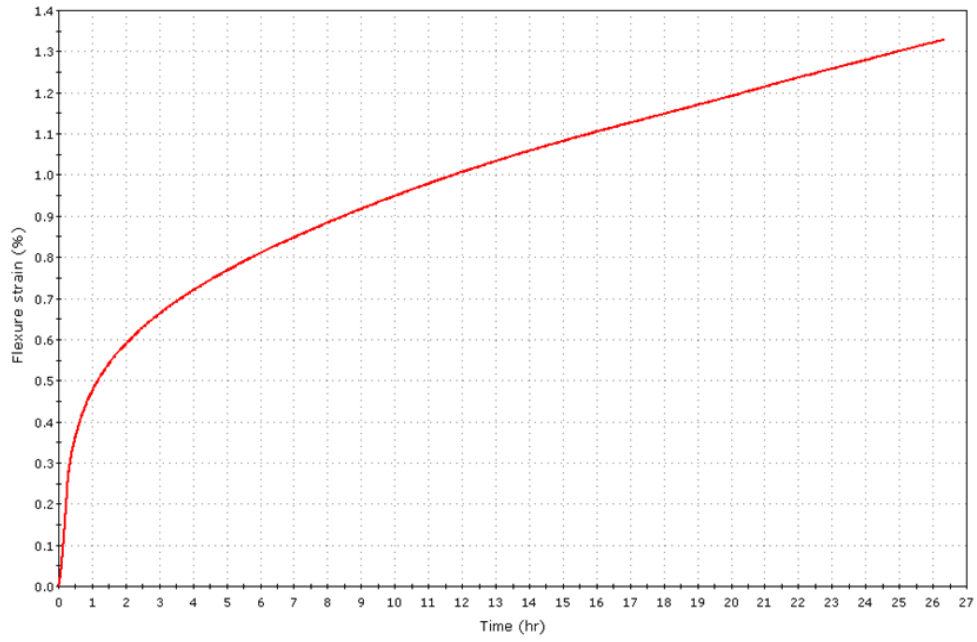


b)

Şekil 5.13. Sürünme deney parametrelerinin değişimine bağlı olarak Şekil 5.12’deki a) ve b) noktalarına karşılık gelen zamandaki sürünme eğilme uzaması (%) -zaman (saat) grafiğinin Bluehill yazılımındaki görünümü



a)



b)

Şekil 5.14. a) ve b) Sürünme deney parametrelerinin değişimine bağlı olarak Şekil 5.12'deki c) ve d) noktalarına karşılık gelen zamandaki sürünme eğilme uzaması (%) -zaman (saat) grafiğinin Bluchill yazılımındaki görünümü

Şekil 5.13 a'da verilen sürünme eğilme uzaması ve zaman grafiğinde

1400 °C test sıcaklığı 150 MPa eğilme gerilmesi altında malzemenin sürünme deformasyonu başladığı gösterilmektedir. Şekil 5.13 b) ve Şekil 5.14’de sürünme eğrisinin ilerleyen zaman için değişimi verilmektedir. Sürünme testi sırasında veri alınmasında kullanılan Bluehill yazılımı deney sırasında içinde sürünme eğilme uzaması ve zaman parametrelerinin de bulunduğu 12 farklı parametreden saniyenin yüzde biri kadar zaman aralıklarında verileri toplamakta ve işlemektedir. Bluehill yazılımının test sırasında toplayıp işlediği 12 farklı parametreden sürünme eğilme uzaması-zaman grafiklerinin elde edilebilmesi için gereken sürünme eğilme uzaması ve zaman parametrelerinin her bir saatte aldığı değerler Çizelge 5.3 ile gösterilebilir.

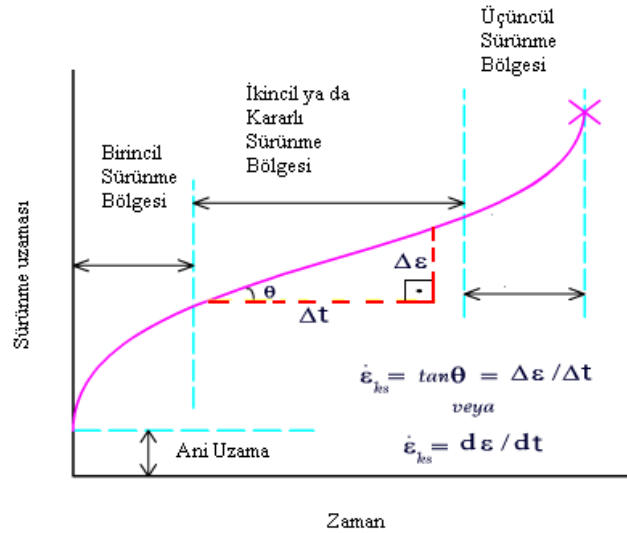
Çizelge 5.3. 1100-1400 °C sıcaklıklarında sürünme eğilme uzaması ve zaman parametrelerinin her bir saat için aldığı değerler

Sürünme Testi Yapılan Sıcaklıklarda Meydana Gelen Eğilme Deformasyonları (%)				
Zaman (Saat)	1100 ° C	1200 ° C	1300 ° C	1400 ° C
0	0	0	0	0
0,5	0,056661	0,059913	0,145131	0,361989
1	0,057368	0,064771	0,185893	0,47374
2	0,059573	0,070742	0,228442	0,58792
3	0,060651	0,075141	0,253685	0,661129
4	0,060886	0,078778	0,272795	0,718177
5	0,06133	0,081689	0,286697	0,766382
6	0,061952	0,084487	0,29886	0,808843
7	0,062247	0,087089	0,308408	0,847057
8	0,062243	0,08935	0,315882	0,883175
9	0,062704	0,092151	0,322308	0,916541
10	0,064081	0,094973	0,328072	0,948065
11	0,065702	0,097374	0,33259	0,977994
12	0,066676	0,099911	0,33732	1,006447
13	0,065876	0,10232	0,342195	1,032789
14	0,066335	0,104323	0,345449	1,057759

Çizelge 5.3. (Devam) 1100-1400 °C sıcaklıklarında sürünme eğilme uzaması ve zaman parametrelerinin her bir saat için aldığı değerler

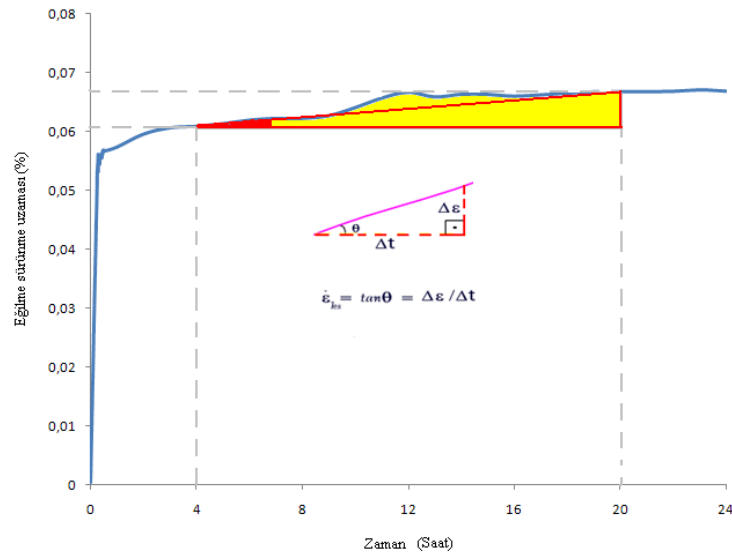
15	0,066315	0,106043	0,349073	1,081232
16	0,066	0,109215	0,353314	1,104713
17	0,066241	0,110501	0,356317	1,126323
18	0,0665	0,111313	0,359546	1,147378
19	0,066764	0,112944	0,362509	1,16964
20	0,066745	0,114978	0,365356	1,191145
21	0,066752	0,116302	0,367747	1,213463
22	0,066834	0,117848	0,370412	1,236338
23	0,067082	0,12083	0,373016	1,25724
24	0,066863	0,123248	0,375599	1,278414

Çizelge 5.3 incelendiğinde sürünme eğilme uzaması değerlerinin zamanla, sıcaklığın artışıyla daha hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir. Bu sürünme hızının sıcaklığın artmasıyla daha fazla arttığını göstermektedir. Malzemelerin sürünme davranış karakteristikleri hakkında bilgi veren sürünme hızı ($\dot{\epsilon}$), sürünme eğilme uzaması-zaman grafiğinde sürünme eğrisinin eğimi ($\Delta\epsilon/\Delta t$) ile belirlenmektedir (Şekil 5.15).

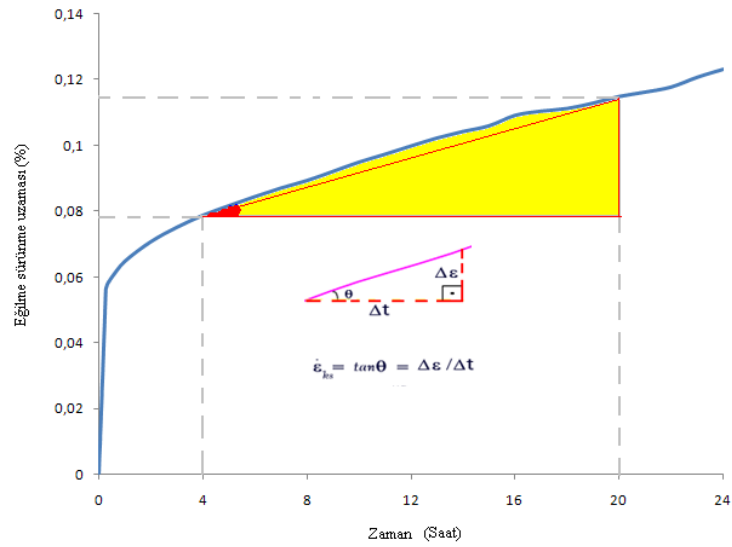


Şekil 5.15. Sürünme eğilme uzaması-zaman grafiği ile gösterilen sürünme eğrisi, sürünme eğrisinin bölgeleri ve sürünme hızının belirlenmesi

Başlangıç parametreleri ile sinterlenmiş 25A SiAlON seramiğinin 1100, 1200, 1300 ve 1400 °C sıcaklık ve 150 MPa eğilme gerilmesi altında, hava ortamında, 24 saat süreli deneyler sırasında toplanan sürünme eğilme uzaması ve zaman parametreleri kullanılarak sürünme eğrilerindeki ikincil ya da kararlı sürünme bölgelerinin eğimi ($\Delta\epsilon/\Delta t$) ile 16 saat ve 8 saatlik zaman aralıkları için sürünme hız değerleri sırasıyla Şekil 5.16 – Şekil 5.17’de gösterildiği gibi belirlenmiştir.

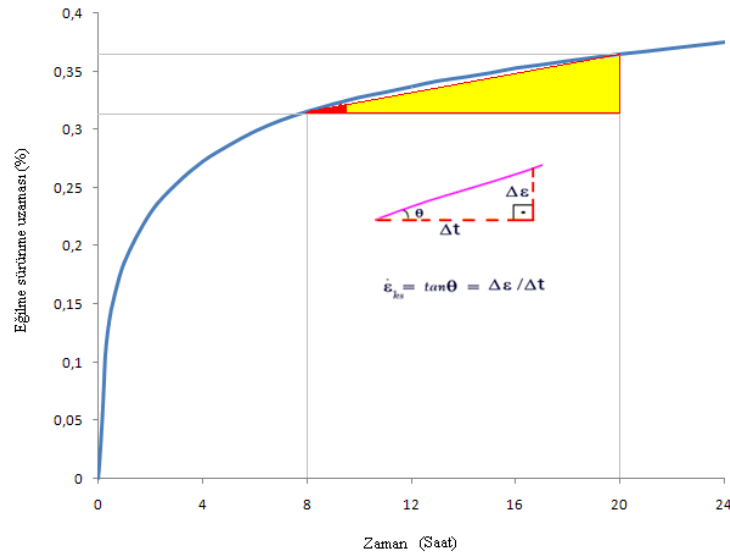


a)

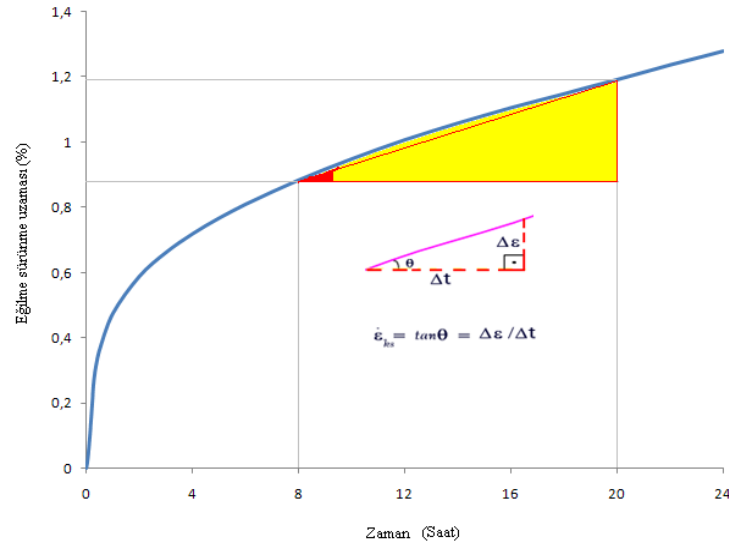


b)

Şekil 5.16. Sinterlenmiş 25A SiAlON seramiğinin a) 1100 ve b) 1200 °C sıcaklık ve 150 MPa eğilme gerilmesi altında yapılan sürünme testinde ikincil ya da kararlı sürünme bölgesinin eğimi ($\Delta\epsilon/\Delta t$) ile kararlı sürünme hızı değerinin belirlenmesi



a)



b)

Şekil 5.17. Sinterlenmiş 25A SiAlON seramiğinin a) 1300 ve b) 1400 °C sıcaklık ve 150 MPa eğilme gerilmesi altında yapılan sürünme testinde ikincil ya da kararlı sürünme bölgesinin eğimi ($\Delta\epsilon/\Delta t$) ile kararlı sürünme hızı değerinin belirlenmesi

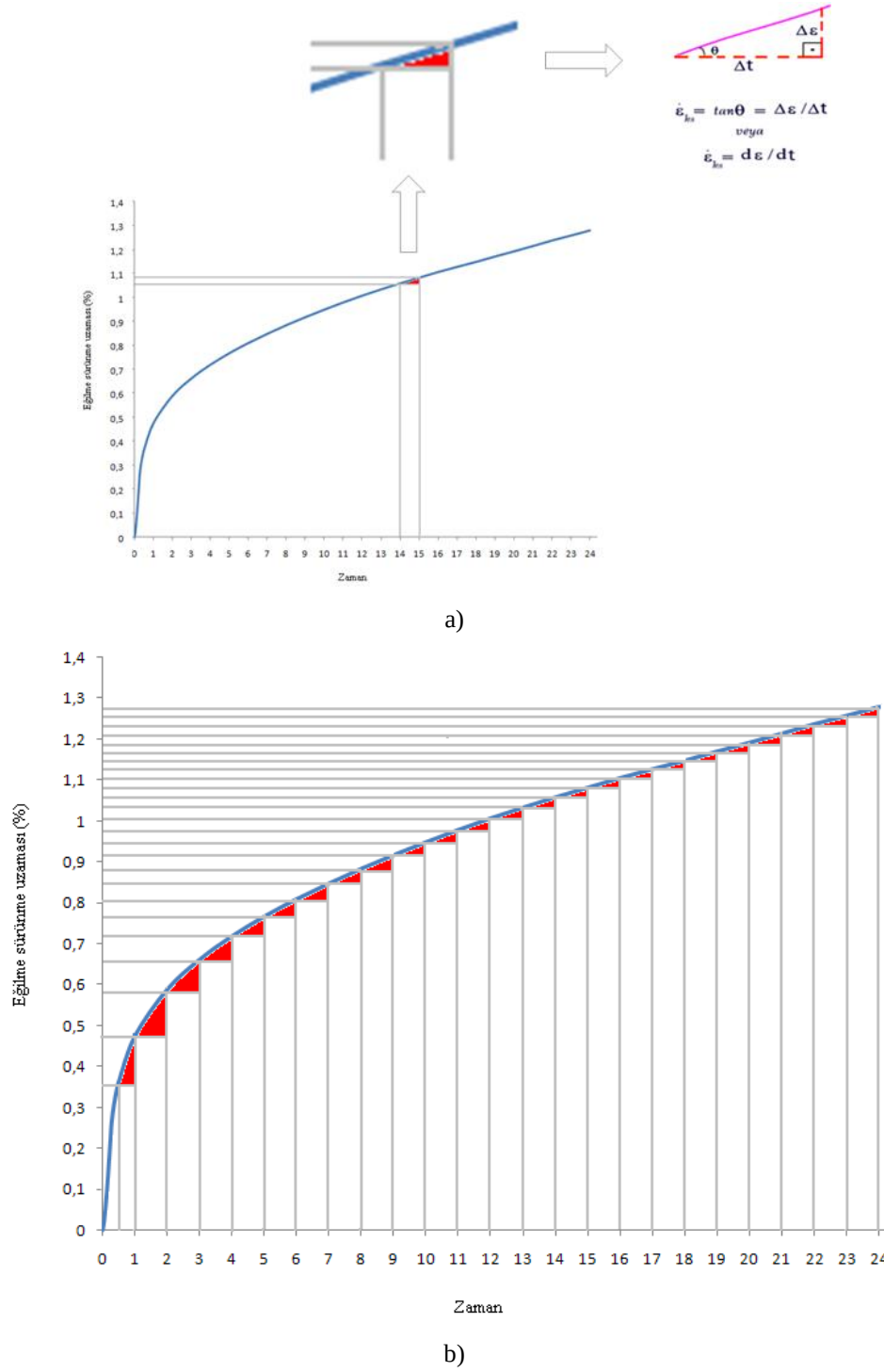
Şekil 5.16 ve Şekil 5.17’de verilen 1100, 1200, 1300 ve 1400 °C sıcaklık ve 150 MPa eğilme gerilmesi altında, hava ortamında, 24 saat süreli deneyler sonucunda elde edilen 25A SiAlON seramiğinin sürünme eğrilerindeki 16 saat ve 12 saatlik zaman aralıkları için ikincil ya da kararlı sürünme bölgelerinin eğimleri ($\Delta\epsilon/\Delta t$) ile belirlenen sürünme hız değerleri Çizelge 5.4’de verilmiştir.

Çizelge 5.4. Sürünme testi yapılan 1200, 1300 ve 1400 °C Sıcaklıklardaki 16 saat ve 12 saatlik zaman aralıkları için kararlı sürünme bölgelerinde meydana gelen sürünme hızı ($\dot{\epsilon} = \Delta\epsilon / \Delta t$, s⁻¹) değerleri

Test Sıcaklığı (° C)	Sürünme Deformasyon Aralığı ($\Delta\epsilon = \epsilon_2 - \epsilon_1$)	Zaman Aralığı ($\Delta t = t_2 - t_1$, (s))	Sürünme Hızı ($\dot{\epsilon}$, (s ⁻¹))
1100	0,00066745 – 0,00060886	$t_{20} - t_4 = 57600$	$1,0171 \times 10^{-9}$
1200	0,00114978 - 0,00078778	$t_{20} - t_4 = 57600$	$6,2847 \times 10^{-9}$
1300	0,00365356 – 0,00315882	$t_{20} - t_8 = 43200$	$1,1452 \times 10^{-8}$
1400	0,01191145 – 0,00883175	$t_{20} - t_8 = 43200$	$7,1289 \times 10^{-8}$

Sürünme hız değerlerinin belirlenmesinde farklı zaman aralıklarının (12 ve 16 saat) seçilmesinin nedeni hesaplama yapılan bölgenin ikincil yani kararlı sürünme bölgesi olma gerekliliğidir. Deneylerden elde edilen sürünme eğrileri incelendiğinde 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarında yapılan deneyler için kararlı sürünme bölgeleri için 4. saat ile 20. saat, 1300 ve 1400 °C sıcaklıklarında yapılan deneyler için kararlı sürünme bölgeleri için ise 8. saat ile 20. saat arasındaki bölgeler olduğu kabul edilmiş, hesaplamalar bu kabule göre yapılmıştır.

1100, 1200, 1300 ve 1400 °C sıcaklık ve 150 MPa eğilme gerilmesi altında, 24 saat süreli deneyler sonucunda elde edilen sürünme hız değerlerinin verildiği Çizelge 5.4 incelendiğinde sabit gerilme altında sıcaklık arttıkça kararlı bölge sürünme hız değerlerinin arttığı görülebilir. Sürünme deney parametrelerinin belirlenmesi sürecinde yapılan deneyler sonucunda sürünme hız değerlerinin belirlenmesi için elde edilmiş sürünme eğrileri 16 saat ve 12 saatlik zaman aralıkları yerine her bir saat aralığı için (Şekil 5.18) biraz daha ayrıntılı olarak incelendiğinde elde edilen sonuçlar Çizelge 5.5’de verilmiştir.



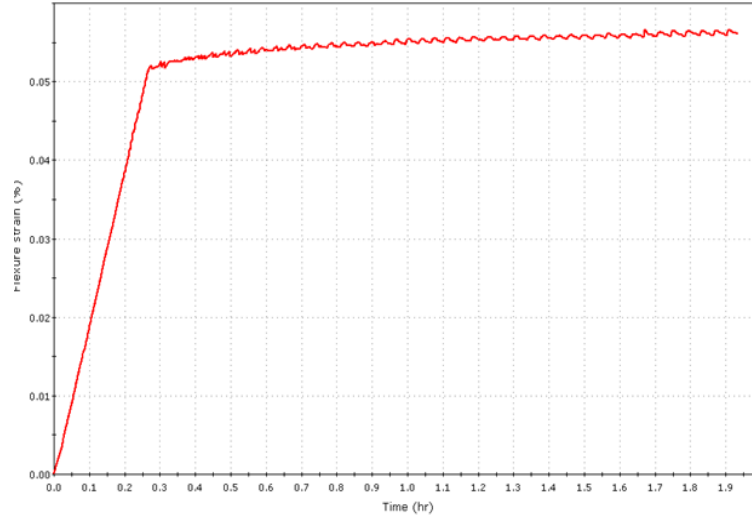
Şekil 5.18. Sinterlenmiş SiAlON seramiğinin 1400 °C sıcaklık ve 150 MPa eğilme gerilmesi altında yapılan testten elde edilen sürünme eğilme uzaması - zaman grafiğindeki
a) Sürünme eğrisinden sürünme hızının, $\dot{\epsilon}$, belirlenmesi (b) her bir saat için sürünme hız değerlerinin belirlenmesinde kullanılan yöntem

Çizelge 5.5. Sürünme testi yapılan 1200, 1300 ve 1400 °C sıcaklıklardaki her bir saatte meydana gelen sürünme hızı ($\dot{\epsilon} = \Delta\epsilon/\Delta t$, s⁻¹) değerleri

Zaman Aralığı (Δt)	1200 ° C	1300 ° C	1400 ° C
1 - 0,5	2,69905 x 10 ⁻⁰⁸	2,26457 x 10 ⁻⁰⁷	6,20841 x 10 ⁻⁰⁷
2 - 1	1,65853 x 10 ⁻⁰⁸	1,18191 x 10 ⁻⁰⁷	3,17166 x 10 ⁻⁰⁷
3 - 2	1,2219 x 10 ⁻⁰⁸	7,0120 x 10 ⁻⁰⁸	2,0335 x 10 ⁻⁰⁷
4 - 3	1,0103 x 10 ⁻⁰⁸	5,3084 x 10 ⁻⁰⁸	1,5846 x 10 ⁻⁰⁷
5- 4	8,0854 x 10 ⁻⁰⁹	3,8614 x 10 ⁻⁰⁸	1,3390 x 10 ⁻⁰⁷
6 - 5	7,7728 x 10 ⁻⁰⁹	3,3786 x 10 ⁻⁰⁸	1,1794 x 10 ⁻⁰⁷
7 -6	7,2262 x 10 ⁻⁰⁹	2,6522 x 10 ⁻⁰⁸	1,0615 x 10 ⁻⁰⁷
8 - 7	6,28056 x 10 ⁻⁰⁹	2,0761 x 10 ⁻⁰⁸	1,0032 x 10 ⁻⁰⁷
9 -8	7,7825 x 10 ⁻⁰⁹	1,7849 x 10 ⁻⁰⁸	9,2684 x 10 ⁻⁰⁸
10 - 9	7,8376 x 10 ⁻⁰⁹	1,6010 x 10 ⁻⁰⁸	8,7564 x 10 ⁻⁰⁸
11- 10	6,6698 x 10 ⁻⁰⁹	1,2550 x 10 ⁻⁰⁸	8,3138 x 10 ⁻⁰⁸
12- 11	7,0461 x 10 ⁻⁰⁹	1,3138 x 10 ⁻⁰⁸	7,9035 x 10 ⁻⁰⁸
13 -12	6,6930 x 10 ⁻⁰⁹	1,3541 x 10 ⁻⁰⁸	7,3172 x 10 ⁻⁰⁸
14 -13	5,5630 x 10 ⁻⁰⁹	9,0386 x 10 ⁻⁰⁹	6,9361 x 10 ⁻⁰⁸
15- 14	4,77694 x 10 ⁻⁰⁹	1,0066 x 10 ⁻⁰⁸	6,5202 x 10 ⁻⁰⁸
16 -15	8,8108 x 10 ⁻⁰⁹	1,1780 x 10 ⁻⁰⁸	6,5225 x 10 ⁻⁰⁸
17 - 16	3,5741 x 10 ⁻⁰⁹	8,3430 x 10 ⁻⁰⁹	6,0027 x 10 ⁻⁰⁸
18 -17	2,2561 x 10 ⁻⁰⁹	8,9697 x 10 ⁻⁰⁹	5,8486 x 10 ⁻⁰⁸
19 - 18	4,5283 x 10 ⁻⁰⁹	8,2294 x 10 ⁻⁰⁹	6,1838 x 10 ⁻⁰⁸
20 - 19	5,6505 x 10 ⁻⁰⁹	7,9094 x 10 ⁻⁰⁹	5,9736 x 10 ⁻⁰⁸
21 - 20	3,6780 x 10 ⁻⁰⁹	6,6394 x 10 ⁻⁰⁹	6,1994 x 10 ⁻⁰⁸
22 - 21	4,2955 x 10 ⁻⁰⁹	7,4038 x 10 ⁻⁰⁹	6,3541 x 10 ⁻⁰⁸
23 -22	8,2830 x 10 ⁻⁰⁹	7,2344 x 10 ⁻⁰⁹	5,8061 x 10 ⁻⁰⁸
24 - 23	6,7155 x 10 ⁻⁰⁹	7,1744 x 10 ⁻⁰⁹	5,8816 x 10 ⁻⁰⁸

1100 °C ile ilgili test verilerinin değerlendirilmesi sonucunda meydana gelen sürünme deformasyonun diğer sıcaklık koşullarına göre çok daha düşük seviyelerde olması buna ilaveten cihazdaki yük hücresinin gürültü seviyesinden ve yüksek sıcaklık fırınının soğutma sistemini besleyen su debisinde meydana gelen değişikliklerin de etkilediği düşünülen sürünme uzaması verilerinde çok

fazla dalgalanma yaşandığı için 1100 °C’de yapılan test verilerine yer verilmemiştir (Şekil 5.19).



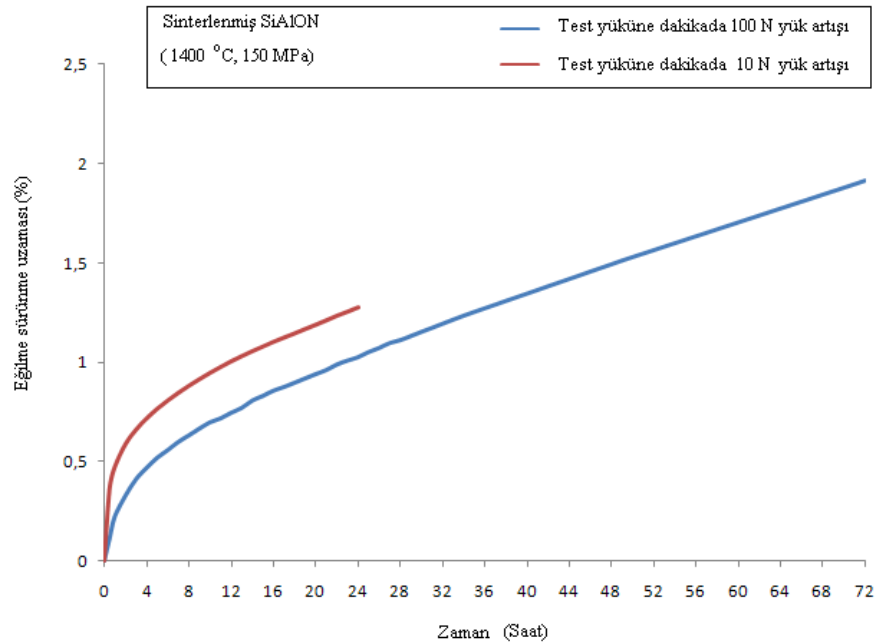
Şekil 5.19. 1100 °C sıcaklık ve 150 MPa eğilme gerilmesi altında, hava ortamında, 24 saat süreli testten elde edilen sürünme eğilme uzaması-zaman grafiğinin 2. saatinde Bluehill yazılımı orijinal görünümündeki sürünme uzamasındaki dalgalanmalar

1200, 1300 ve 1400 °C sıcaklıklardaki her bir saatte meydana gelen sürünme hızı ($\dot{\epsilon} = \Delta\epsilon/\Delta t$, s^{-1}) değerlerinin verildiği Çizelge 5.5 ile 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarında yapılan deneylerde kararlı sürünme bölgeleri için 4. saat ile 20. saat, 1300 ve 1400 °C sıcaklıklarında yapılan deneylerde kararlı sürünme bölgeleri için ise 8. saat ile 20. saat arasındaki bölgeler olduğu kabul edilen farklı zaman aralıklarının seçilerek belirlenen sürünme hızı değerlerinin verildiği Çizelge 5.4 karşılaştırıldığında kararlı bölge sürünme hızlarının ya da minimum sürünme hızı değerlerinin farklı olduğu görülmektedir. 1300 ve 1400 °C sıcaklıklarında yapılan deneylerde kararlı sürünme bölgeleri için ise 8. saat ile 20. saat arasındaki bölgeler olduğu kabul edilen farklı zaman aralıklarının seçilmesiyle ve ikincil ya da kararlı sürünme bölgesinin eğimi ($\Delta\epsilon/\Delta t$) ile belirlenen minimum sürünme hızı değerleri sırasıyla $1,1452 \times 10^{-8}$ ile $7,1289 \times 10^{-8}$ iken her bir saat aralığı için yapılan incelemede minimum sürünme hızı değerlerinin sırasıyla $6,6394 \times 10^{-9}$ ile $5,8061 \times 10^{-8}$ gibi daha düşük değerlerde olduğu gözlenmiştir. 1200, 1300 ve 1400 °C sıcaklıklardaki her bir saatte meydana gelen sürünme hızı ($\dot{\epsilon} = \Delta\epsilon/\Delta t$, s^{-1})

değerlerinin verildiği Çizelge 5.5’de gözlenen bir diğer özellik test süresi ilerledikçe her bir saat aralığı için sürünme hızlarının büyüklük olarak azalan yönde eğilim göstermesidir. Bu eğilim yapılan 24 saatlik test süresinin yeterli olmadığına karar verilmesini sağlamıştır.

24 saatten daha fazla süreli yapılan sürünme testlerinde, daha önce yapılan testlerden farklı olarak, sürünme testi sırasında test ortamı sıcaklığının oda sıcaklığından test sıcaklığına artırılması ve 30 dakika sıcaklık kararlılık süresinin geçmesinden sonra, baştan itibaren uygulanan 20 N’luk ön yükün, test gerilmesini oluşturan test yüküne arttırılmasındaki yükün arttırılma hızı parametresinde, bu parametrenin daha önceki testlerde hatalı uygulanmasından dolayı değişikliğe gidilmiştir. Yapılan daha önceki testlerde, Şekil 5.12’de de gösterildiği gibi, 30 dakika sıcaklık kararlılık süresinin hemen ardından, 20 N’luk ön yük değerinden test yükü değerine dakikada 10 N’luk artış hızıyla arttırılmaktaydı. Fakat daha sonra yapılan testlerde 10 N yerine dakikada 100 N’luk yük artış hızı kullanılmıştır. Bu doğrultuda ilk olarak 1400 °C sıcaklık ve 150 MPa eğilme gerilmesi ile 24 saatten daha fazla süreli sürünme testleri yapılmıştır. Bu deneyden ve daha önce yapılan 24 saat süreli 1400 °C sıcaklık ve 150 MPa eğilme gerilmesi ile yapılan deneyinden elde edilen sürünme eğrisi Şekil 5.20’de verilmektedir.

1400 °C sıcaklık ve 150 MPa eğilme gerilmesi ile 24 saatten daha fazla süre ile başlanan sürünme testi, eğilme sürünme yüzde uzama değerinin % 2 değerine yaklaşması ile deney sonlandırılmıştır. 24 saat ve 72 saat süreli 1400 °C sıcaklık ve 150 MPa eğilme gerilmesi altında yapılan sürünme eğrileri incelendiğinde eğriler genel anlamda benzerlik göstermekte, fakat test yüküne dakikada 10 N’luk artış hızı uygulanılarak yapılan testte meydana gelen sürünme deformasyonu 100 N uygulanılan teste göre daha büyük miktarda meydana gelmiştir. Bunun nedeni olarak test gerilmesini oluşturacak olan 180 N’luk yüke 10 N’luk yük artış hızının uygulandığı testte 16 dakikada ulaşılırken, 100 N’luk yük artış hızının uygulandığı testte ise 1,6 dakika içinde ulaşılmaktadır. Meydana gelen deformasyonun nedeninin yüksek sıcaklıkta numunenin artan yüke daha fazla maruz kalmasının olduğu düşünülmektedir. Fakat ilgili zaman aralığı için sürünme hızı değerlerinde çok büyük farklılık gözlenmemiştir.



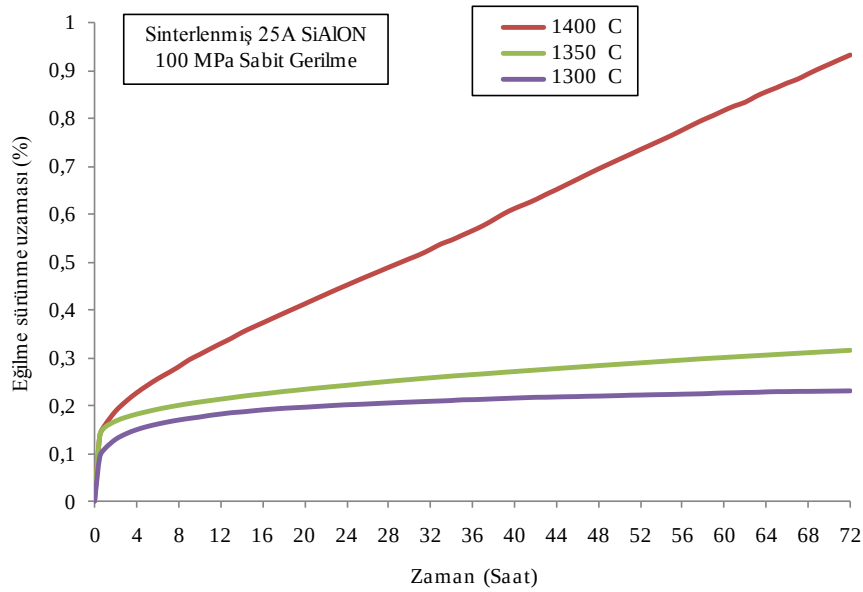
Şekil 5.20. Sinterlenmiş 25A SiAlON seramiğinin 1400 °C sıcaklık ve 150 MPa eğilme gerilmesi altında, hava ortamında, test yüküne dakikada 10 N ve 100 N’luk artış hızı uygulanılarak yapılan 24 saat ve 72 saat süreli deneylerden elde edilen sürünme eğilme uzaması (%) - zaman (saat) grafiği

Sürünme testinin 72. saatte % 2 eğilme sürünme yüzde uzama değerine sonlandırılmasının nedeni % 2 değerinden daha fazla eğilme sürünme yüzde uzama değerlerinde elastisitede meydana gelen büyük miktarda sapmalardan dolayı sürünme verilerinin analizinde problemler yaratmasıdır. Bu nedenle 25A SiAlON seramiklerinin sürünme davranışlarının incelendiği bu çalışmada sürünme test süresi 72 saat olarak belirlenmiştir.

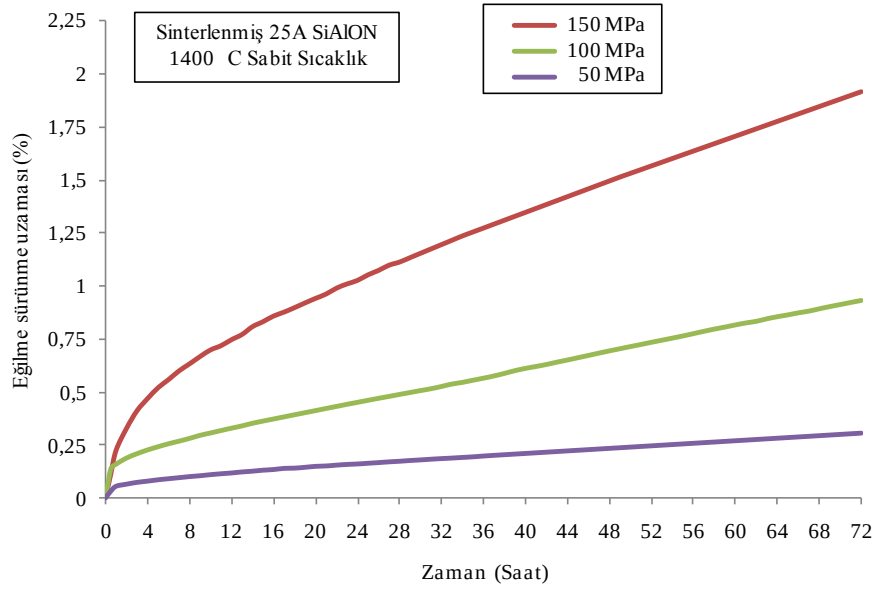
Eğilme sürünme testi ve elde edilen verilerin analizi başlıklı bölüm 3.1’de de açıklandığı gibi bir malzemenin sürünme davranışının incelenebilmesi için gerekli n , gerilme katsayısı ve Q , aktivasyon enerjisi parametrelerinin değerlerinin belirlenmesi sabit gerilme altında en az üç farklı sıcaklıkta, ayrıca sabit sıcaklıkta en az üç farklı gerilme altında sürünme testleri ile bu koşullardaki minimum sürünme hızı değerlerinin tespit edilmesi gerekmektedir. Bu doğrultuda daha önce de ifade edildiği gibi 25A SiAlON seramiklerinin sürünme

davranışlarının incelendiği bu çalışmada sürünme test süresi 72 saat, sabit 100 MPa eğilme gerilmesi altında 1300, 1350 ve 1400 °C gibi üç farklı sıcaklık değerinde ve bu sıcaklıklardan sabit 1400 °C sıcaklıkta 50, 100 ve 150 MPa gibi üç farklı eğilme gerilmesi altında sürünme testleri yapılmıştır. Ayrıca ötektik üstü ısıtılmanın sinterlenmiş 25A SiAlON seramiklerinde sürünme davranışlarına olan etkisinin araştırılması açısından ısıtılma işlemi uygulanmış numunelerin de aynı koşullarda testleri yapılmıştır. Testler gerçekleştirildikten sonra yapılan sürünme testlerinden elde edilen veriler analiz edilmiştir.

Sinterlenmiş 25A SiAlON seramiğinin 72 saat süreli, hava ortamında, sabit 100 MPa eğilme gerilmesi altında 1300, 1350 ve 1400 °C gibi üç farklı sıcaklık değerinde ve bu sıcaklıklardan sabit 1400 °C sıcaklıkta 50, 100 ve 150 MPa gibi üç farklı eğilme gerilmesi altında yapılan sürünme eğrileri Şekil 5.21 ve 5.22’de verilmiştir.

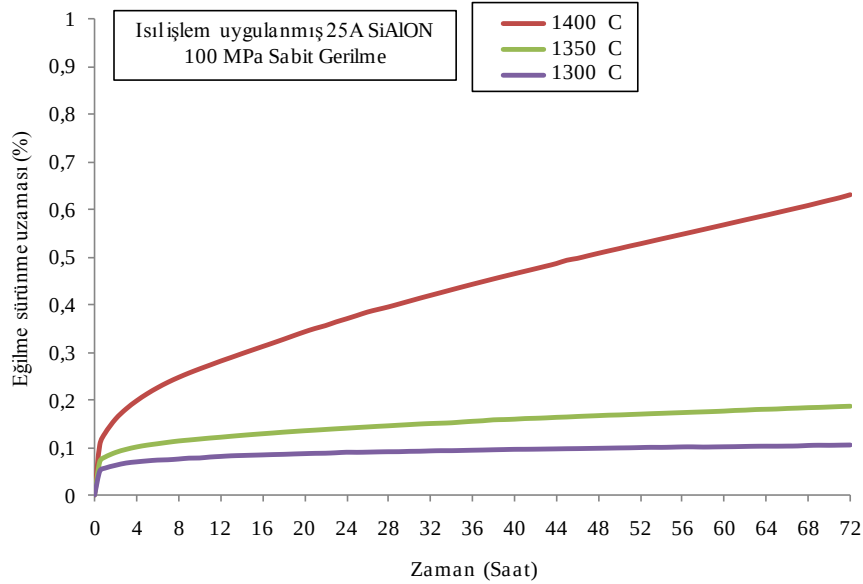


Şekil 5.21. Sinterlenmiş 25A SiAlON seramiğinin sabit 100 MPa eğilme gerilmesi 1300, 1350 ve 1400 °C üç farklı sıcaklık değerleri için sürünme eğrileri

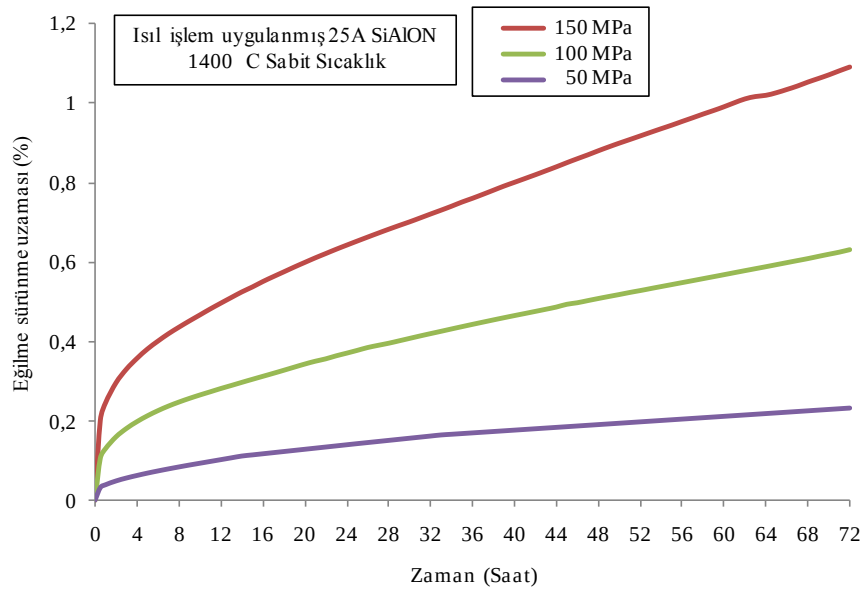


Şekil 5.22. Sinterlenmiş SiAlON seramiğinin sabit 1400 °C sıcaklık 50, 100 ve 150 MPa üç farklı eğilme gerilmesi için sürünme eğrileri

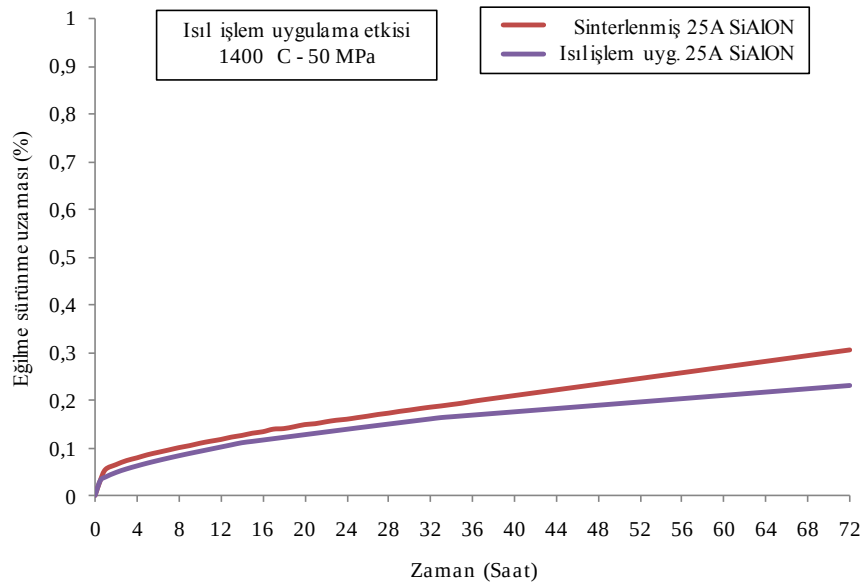
Isıl işlem uygulanmış 25A SiAlON seramiğinin, aynı koşullar altında yapılan sürünme eğrileri Şekil 5.23 - Şekil 5.24’de verilmiştir. Her bir sıcaklık ve gerilme koşulu için ısııl işlemin malzemenin sürünme davranışı üzerindeki etkisi sırasıyla Şekil 5.25 - 5.27’de verilmiştir.



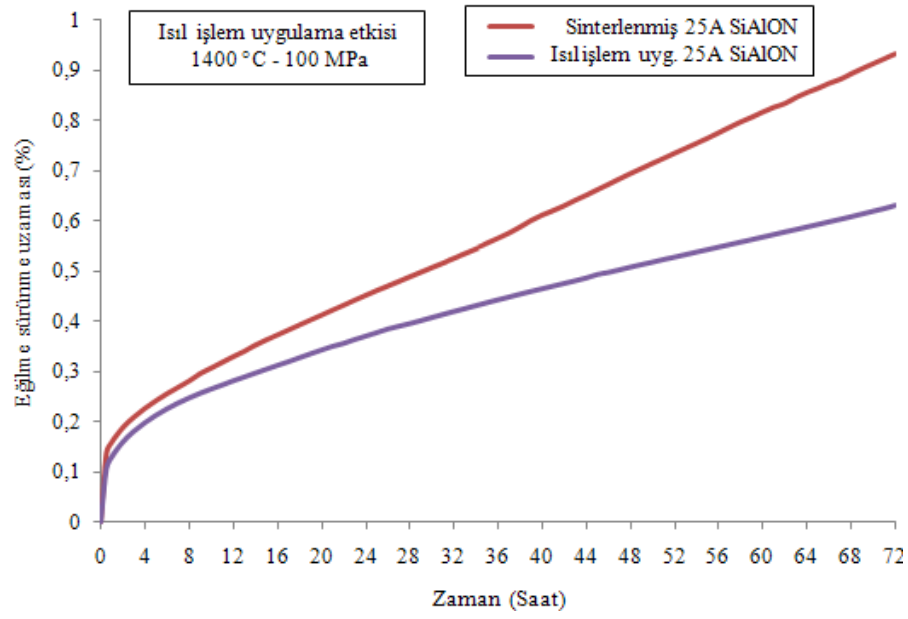
Şekil 5.23. Sinterlenmiş SiAlON seramiğinin sabit 100 MPa eğilme gerilmesi 1300, 1350 ve 1400 °C üç farklı sıcaklık değerleri için sürünme eğrileri



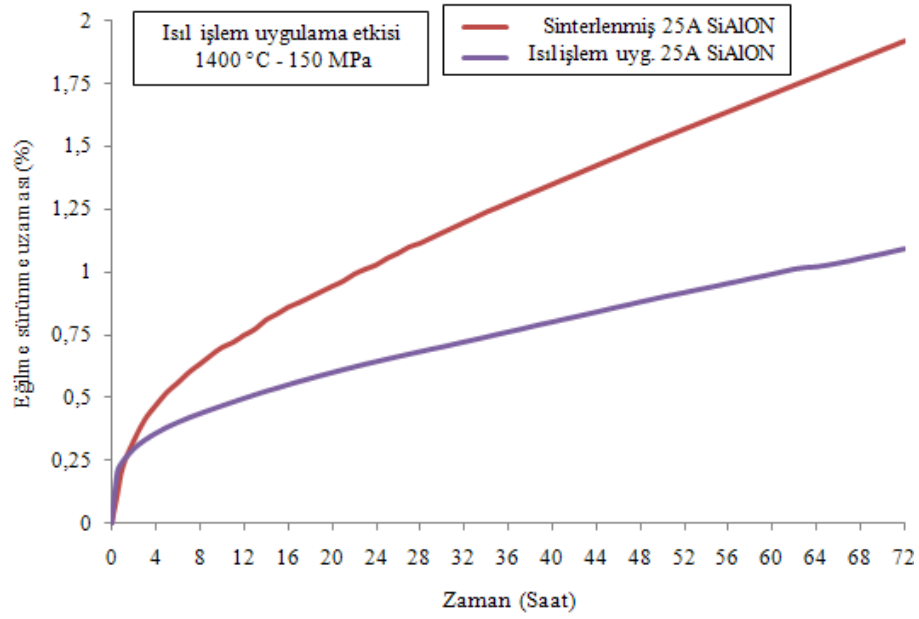
Şekil 5.24. Isıl işlem uygulanmış SiAlON seramiğinin sabit 1400 °C sıcaklık 50, 100 ve 150 MPa üç farklı eğilme gerilmesi için sürünme eğrileri



Şekil 5.25. Isıl işlem uygulanmış ve sinterlenmiş SiAlON seramiğinin 1400 °C sıcaklık, 50 MPa eğilme gerilmesi için sürünme eğrileri

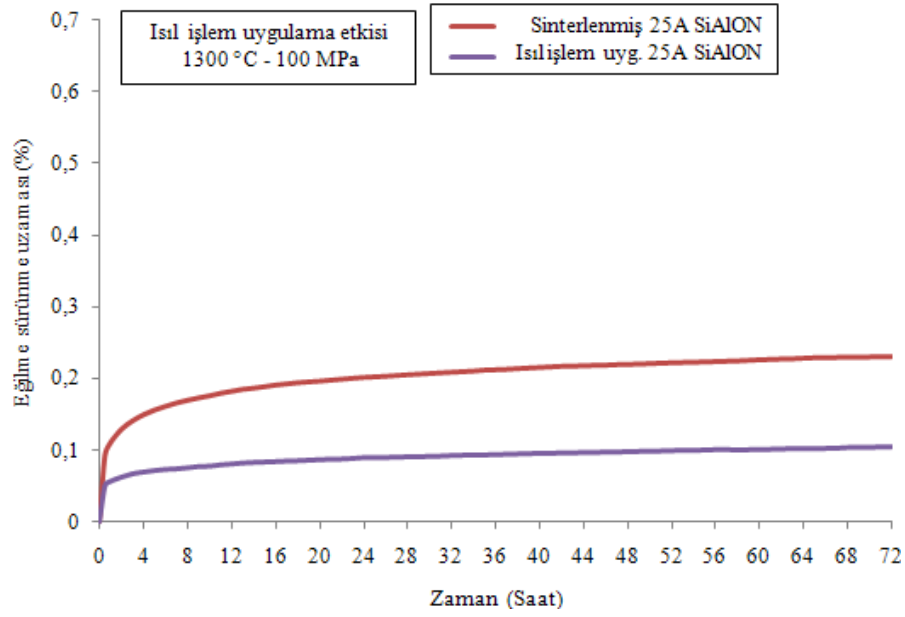


a)

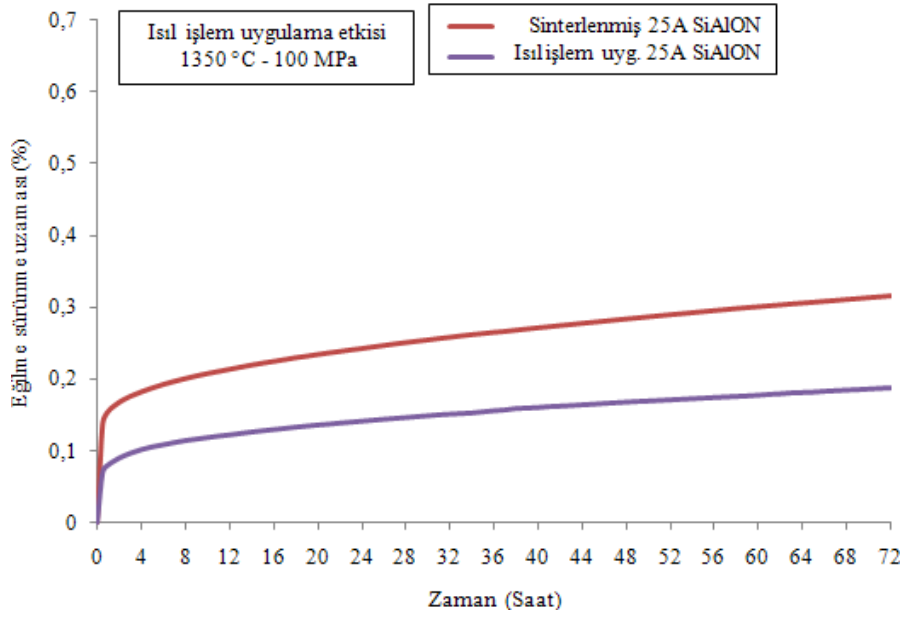


b)

Şekil 5.26. Isıl işlem uygulanmış ve sinterlenmiş SiAlON seramiğinin 1400 °C sıcaklık, a) 100 MPa ve b) 150 MPa eğilme gerilmeleri için sürtünme eğrileri



a)



b)

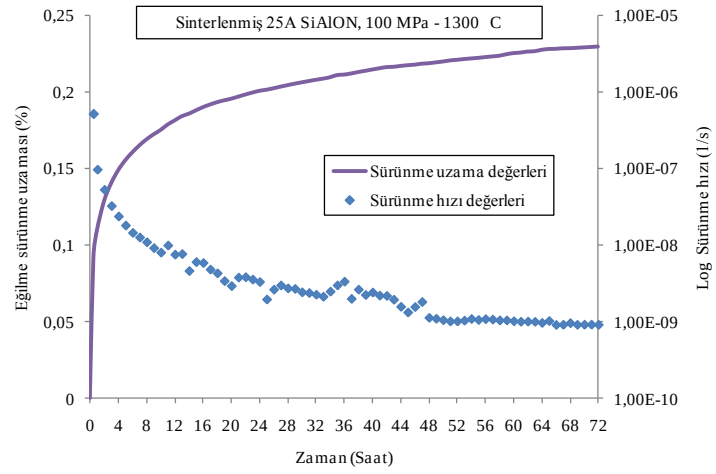
Şekil 5.27. Isıl işlem uygulanmış ve sinterlenmiş SiAlON seramiğinin 100 MPa eğilme gerilmesi altında a) 1300 ve b) 1350 °C sıcaklıkları için sürünme eğrileri

Sinterlenmiş ve ısıtılmış işlem uygulanmış SiAlON seramiklerinin yapılan test koşulları altında ölçülen minimum sürünme hız değerleri Çizelge 5.6’da verilmiştir.

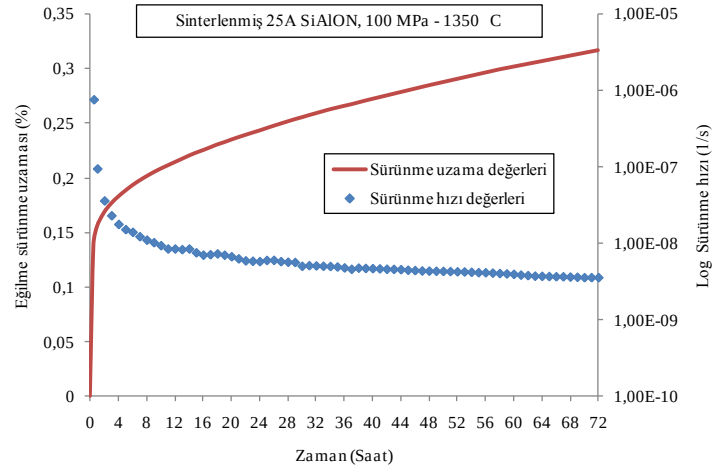
Çizelge 5.6. Sinterlenmiş ve ısıtılmış işlem uygulanmış SiAlON seramiklerinin yapılan test koşulları altında göstermiş oldukları minimum sürünme hız değerleri (s^{-1})

Malzeme	Sıcaklık (°C)	Uygulanan Eğilme Gerilme Değerleri (MPa)		
		50	100	150
Sinterlenmiş 25A	1300	-	$9,046 \times 10^{-10}$ $9,878 \times 10^{-10}$ $1,172 \times 10^{-9}$	-
	1350	-	$2,778 \times 10^{-9}$ $3,491 \times 10^{-9}$ $4,6281 \times 10^{-9}$	-
	1400	$7,178 \times 10^{-9}$ $8,338 \times 10^{-9}$ $8,971 \times 10^{-9}$	$2,101 \times 10^{-8}$ $2,791 \times 10^{-8}$ $3,736 \times 10^{-8}$	$4,412 \times 10^{-8}$ $4,865 \times 10^{-8}$ $6,595 \times 10^{-8}$
Isıtılmış işlem uygulanmış 25A	1300	-	$6,187 \times 10^{-10}$ $7,694 \times 10^{-10}$ $7,815 \times 10^{-10}$	-
	1350	-	$1,859 \times 10^{-9}$ $1,966 \times 10^{-9}$ $2,091 \times 10^{-9}$	-
	1400	$5,423 \times 10^{-9}$ $5,836 \times 10^{-9}$ $6,107 \times 10^{-9}$	$9,891 \times 10^{-9}$ $1,757 \times 10^{-8}$ $1,827 \times 10^{-8}$	$2,571 \times 10^{-8}$ $2,689 \times 10^{-8}$ $3,009 \times 10^{-8}$

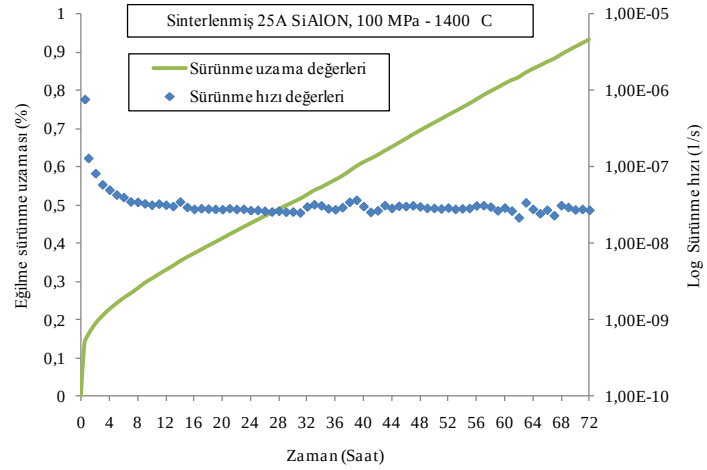
Sinterlenmiş ve ısıtılmış işlem uygulanmış SiAlON seramiklerinin yapılan sürünme testlerinde sürünme hızlarının zamana bağlı değişimleri sırasıyla Şekil 5.28 - 5.31’de verilmiştir. Sürünme testlerinden ölçülen minimum sürünme hızı değerlerine bağlı olarak Bölüm 3.3’de verilen 3.3 numaralı eşitliğine göre ($\epsilon_{min} = A \sigma^n \exp(-Q/RT)$) hesaplanan n gerilme katsayısı ve Q aktivasyon enerjisi değerleri grafiksel olarak Şekil 5.32 ve 5.33’de verilmiştir.



(a)

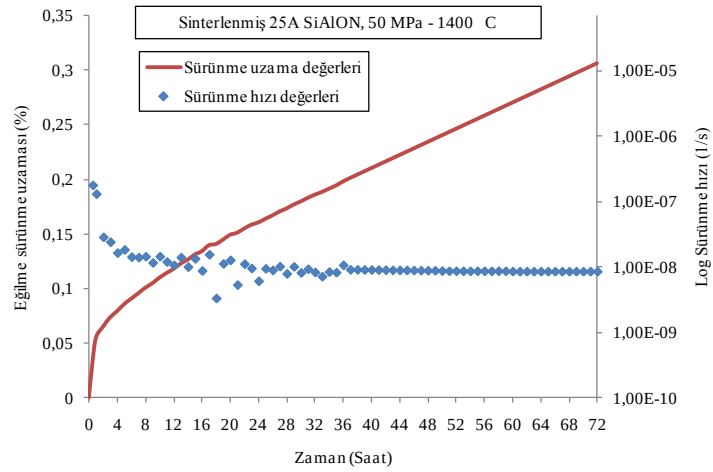


(b)

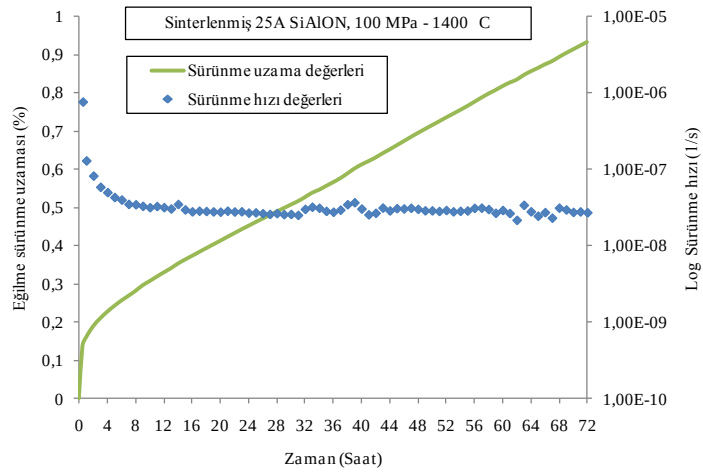


(c)

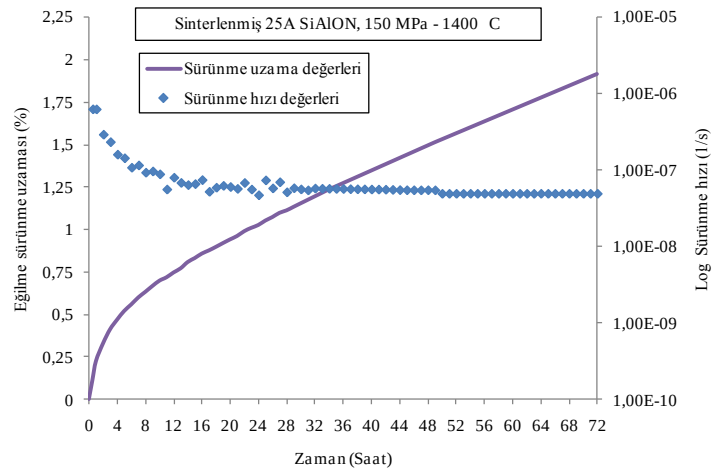
Şekil 5.28. Sinterlenmiş 25A SiAlON seramiğinin sürünme testi sırasında sürünme hız değerlerinin zamanla değişimi: 100 MPa sabit gerilme (a) 1300, (b) 1350, (c) 1400 °C sıcaklık



(a)

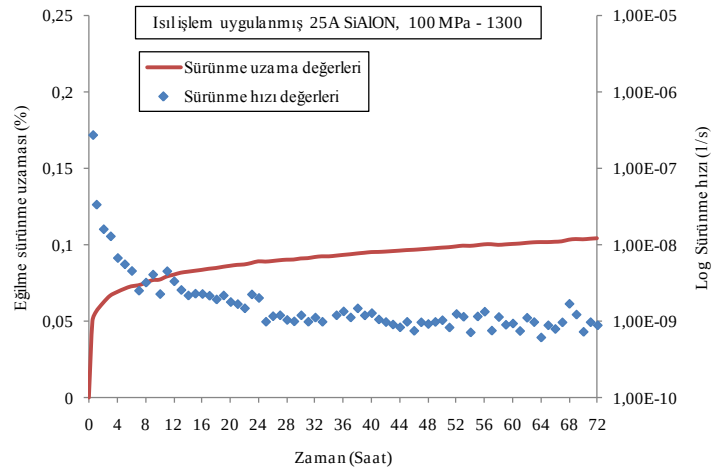


(b)

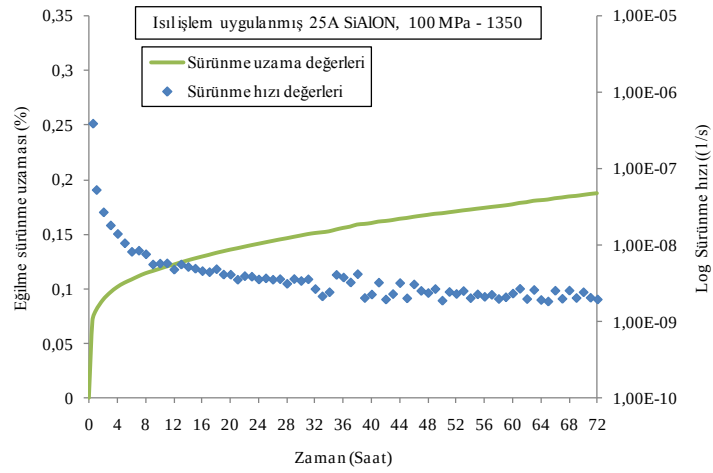


(c)

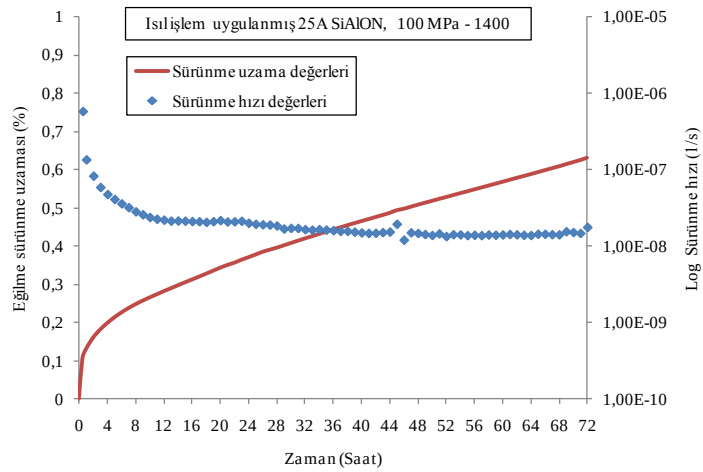
Şekil 5.29. Sinterlenmiş 25A SiAlON seramiğinin sürünme testi sırasında sürünme hız değerlerinin zamanla değişimi: 1400°C sabit sıcaklık (a) 50, (b) 100, (c) 150 MPa gerilme



(a)

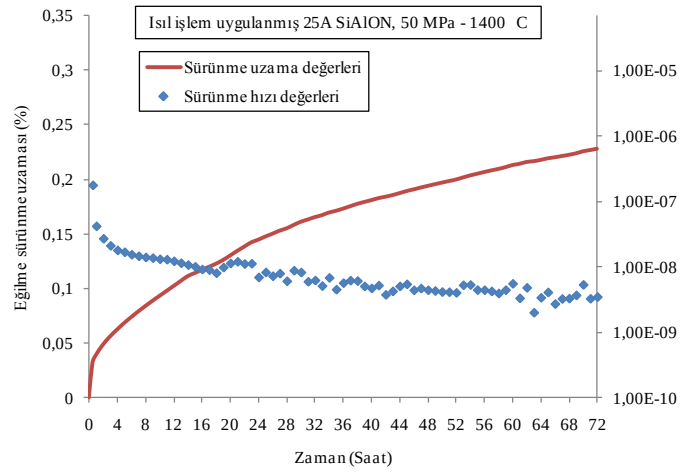


(b)

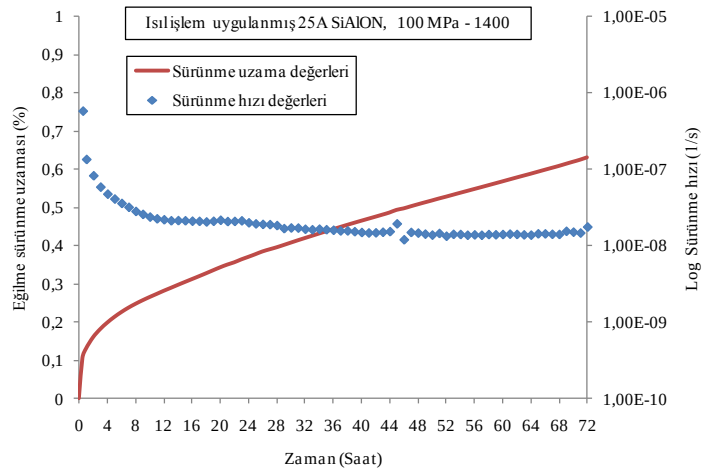


(c)

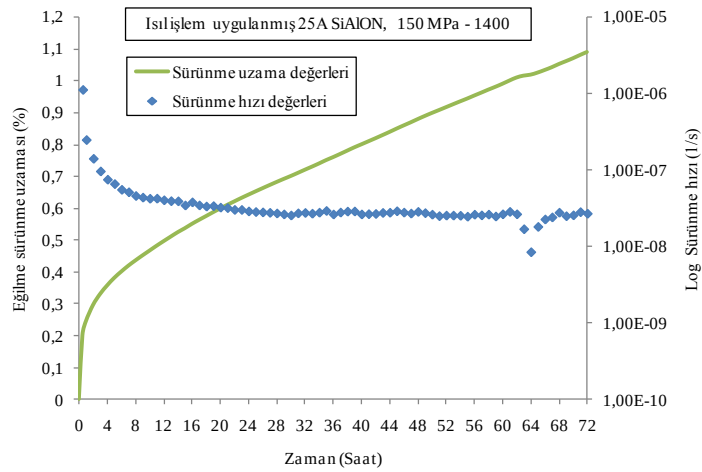
Şekil 5.30. Isıl işlem uygulanmış 25A SiAlON seramiğinin sürünme testi sırasında sürünme hız değerlerinin zamanla değişimi: 100 MPa sabit gerilme (a) 1300, (b) 1350, (c) 1400 °C sıcaklık



(a)

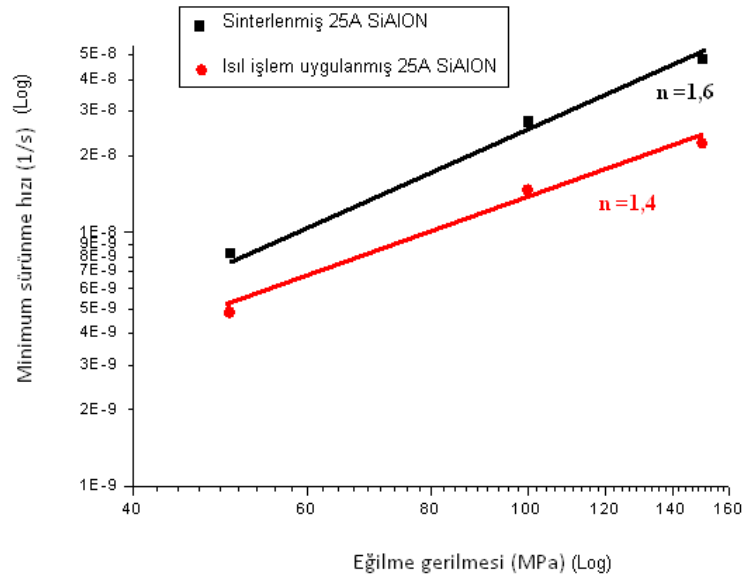


(b)



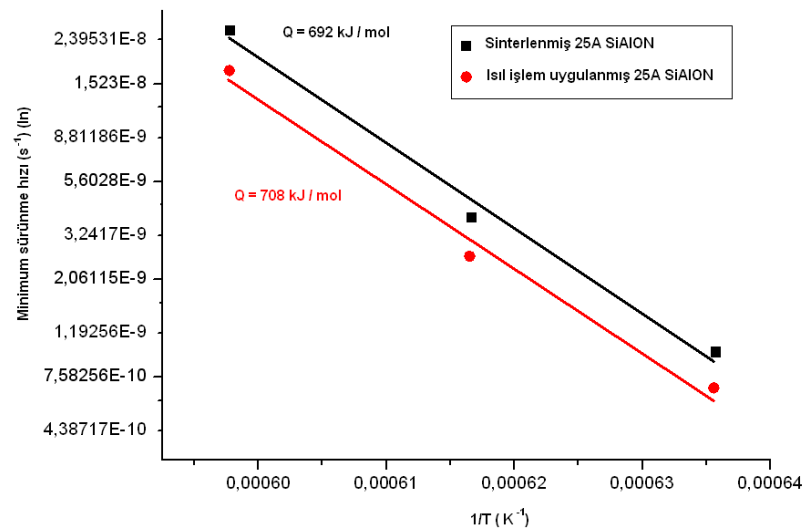
(c)

Şekil 5.31. Isıl işlem uygulanmış 25A SiAlON seramiğinin sürünme testi sırasında sürünme hız değerlerinin zamanla değişimi: 1400°C sabit sıcaklık (a) 50, (b) 100, (c) 150 MPa gerilme



Şekil 5.32. Sinterlenmiş ve ısıtılmış 25A SiAlON seramiklerinin eğilme sürünme gerilme katsayıları grafiği

Sürünme testleri sonucunda elde edilen minimum sürünme hızı verilerinin test gerilmeleri ile olan doğrusal ilişkisi en küçük kareler yöntemi kullanılarak belirlenmiş, sinterlenmiş ve ısıtılmış 25A SiAlON malzemeleri için n , gerilme katsayıları sırasıyla $1,6 \pm 0,13$ ve $1,4 \pm 0,16$ olarak bulunmuştur.



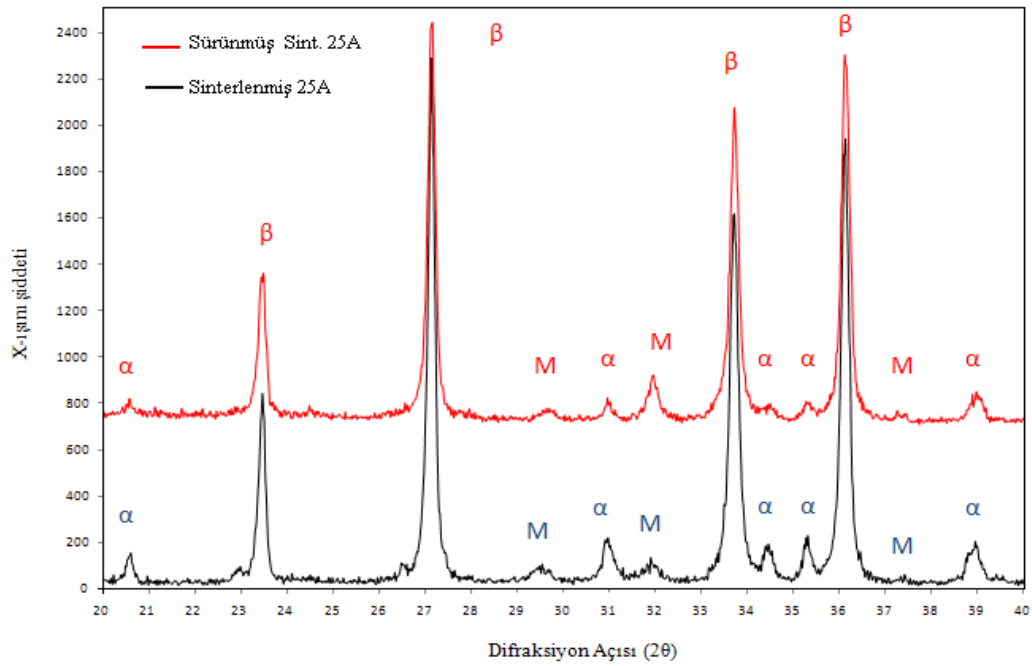
Şekil 5.33. Sinterlenmiş ve ısıtılmış 25A SiAlON seramiklerinin eğilme sürünme aktivasyon enerjisi grafiği

Ayrıca minimum sürünme hızı verilerinin test sıcaklıkları ile olan doğrusal ilişkisi en küçük kareler yöntemi kullanılarak belirlenmiş, sinterlenmiş ve ısıtılmış uygulanmış 25A SiAlON malzemeleri için Q , aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla 692 ± 37 kJ/mol ve 708 ± 45 kJ/mol olarak bulunmuştur.

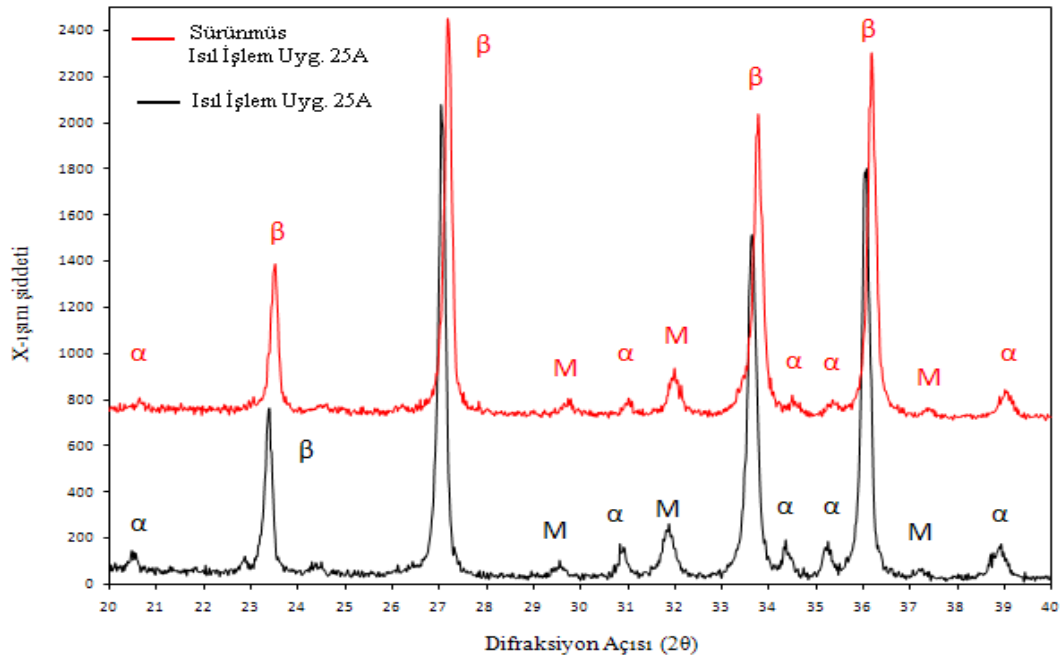
5.6. Malzemelerin Sürünme Testi Sonrasındaki Faz Karakterizasyonu

Sonuçları

Sinterlenmiş ve ısıtılmış uygulanmış numunelerin 1400 °C sıcaklık, 150 MPa eğilme gerilmesi altında testi sonucunda sürünmüş numunelerinin X ışını difraktometresi analiz sonucunda elde edilen difraksiyon patternleri sırasıyla Şekil 5.34 ve 5.35’de ve faz oranları Çizelge 5.7’de verilmektedir.



Şekil 5.34. Sürünmüş-sinterlenmiş ve sinterlenmiş 25A seramiğinin difraksiyon patterni (β:beta SiAlON fazı, α:alfa SiAlON fazı, M: Melilit fazı ($\text{Ln}_2\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{4-x}$))



Şekil 5.35. Sürünmüş-ısıt işlem uygulanmış ve ısıt işlem uygulanmış 25A seramiğinin difraksiyon patternleri (β :beta SiAlON fazı, α :alfa SiAlON fazı, M: Melilit fazı ($\text{Ln}_2\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{4-x}$))

Çizelge 5.7. 1400 °C sıcaklıkta 72 saat sürünme testi öncesi ve sonrasında sinterlenmiş ve ısıt işlem uygulanmış 25A SiAlON seramiğindeki faz oranları

Faz oranları (%)	Sinterlenmiş 25A	Isıl işlem uygulanmış 25A	Sürünmüş Sinterlenmiş 25A	Sürünmüş Isıl işlem uygulanmış 25A
α fazı	19	17	11	13
β fazı	81	83	89	87

Çizelge 5.7’de verildiği gibi 1400 °C sıcaklıkta 72 saat sürünme testi öncesinde sinterlenmiş 25A SiAlON seramiğinde α -SiAlON faz miktarı % 19 iken, sürünme testi sonrasında % 11’e kadar azalmıştır. Isıl işlem uygulanmış 25A SiAlON seramiğinde ise α -SiAlON faz miktarı sürünme testi öncesinde % 17 iken sonrasında % 13’e azalmıştır.

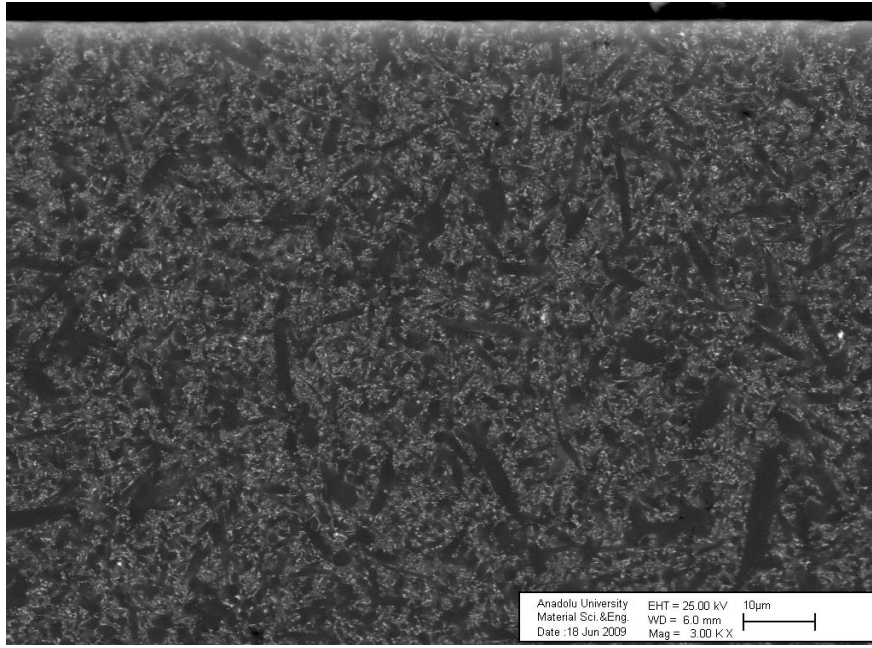
5.7. Malzemelerin Sürünme Testi Sonrasındaki Mikro Yapı Karakterizasyonu Sonuçları

25A SiAlON seramiği test numunesinin sürünme testi öncesinde ve sonrasındaki görünümü Şekil 5.36 a) ve b)'de verilmiştir.

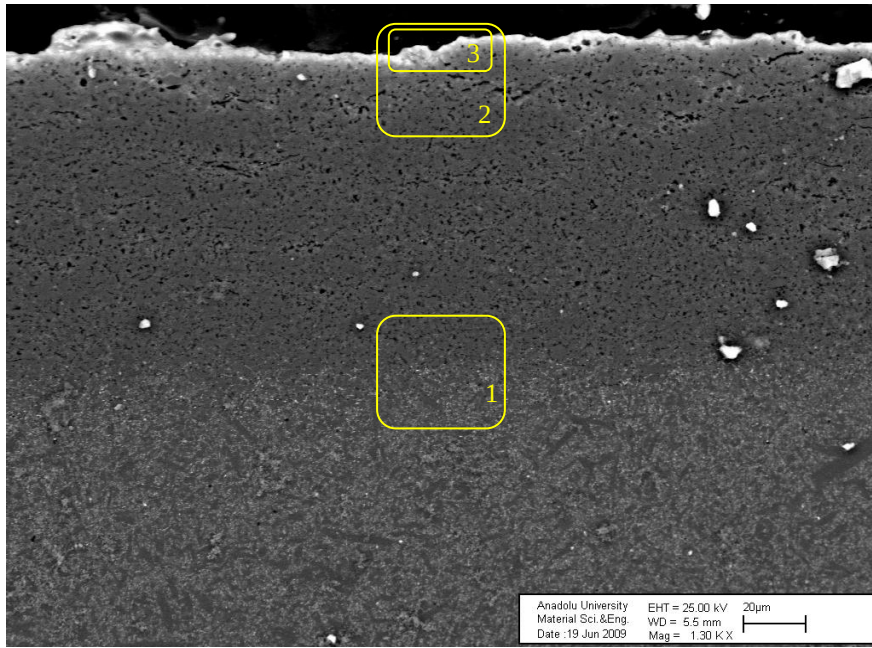


Şekil 5.36. a) Sinterlenmiş 25A SiAlON seramiğinin,
b) Sürünmüş 25A SiAlON seramiğinin görünümü

Sürünme testi sonrasında numune kesitlerinden çeşitli büyütmelerde elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri Şekil 5.37 - Şekil 5.39'da verilmiştir. Sinterlenmiş 25A seramiğinin 3000X ve 1400 °C sıcaklıkta 72 saat sürünmüş numunelerinin 1300X'ten elde edilen geri yansıyan elektron görüntülerinin verildiği Şekil 5.37 b incelenirse, sürünmemiş numuneden farklı olarak (Şekil 5.37 a) sürünmüş numunede testlerin yüksek sıcaklıkta hava ortamında gerçekleştirilmesinden kaynaklanan beyaz renkli bir oksit tabakası (Şekil 5.37 b, 1 numaralı bölge) ve oksit tabakadan etkilenen bir bölge (Şekil 5.37 b, 2 numaralı bölge) ve son olarak da oksidasyondan etkilenmeyen bir geçiş bölgesi (Şekil 5.37 b, 3 numaralı bölge) şeklinde bir mikro yapı oluşumu görülmektedir.



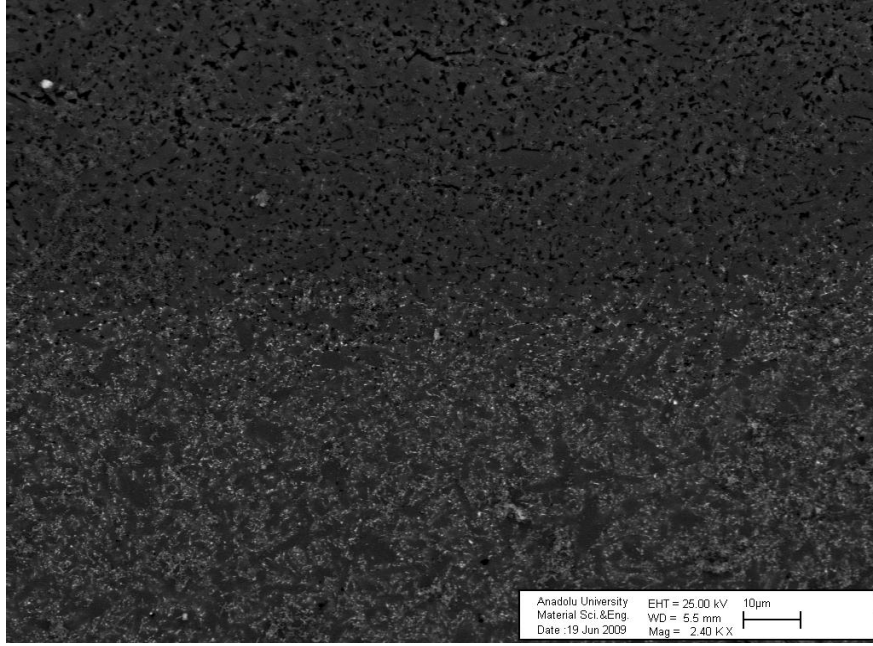
a)



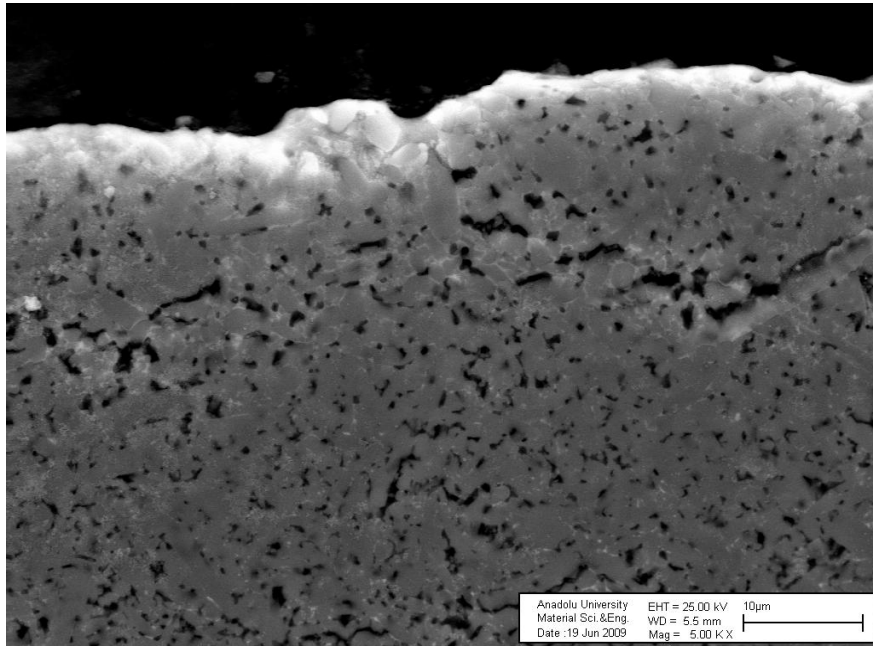
b)

Şekil 5.37. a) Sinterlenmiş 25A seramiğinin 3000X ve b) 1400 °C sıcaklıkta 72 saat sürünmüş numunelerinin 1300X'ten elde edilen geri yansıyan SEM görüntüleri

Şekil 5.37 b'de gösterilen bu üç farklı bölgenin daha büyük büyütme mikroyapı görüntüleri sırasıyla Şekil 5.38- Şekil 5.39'da verilmiştir.

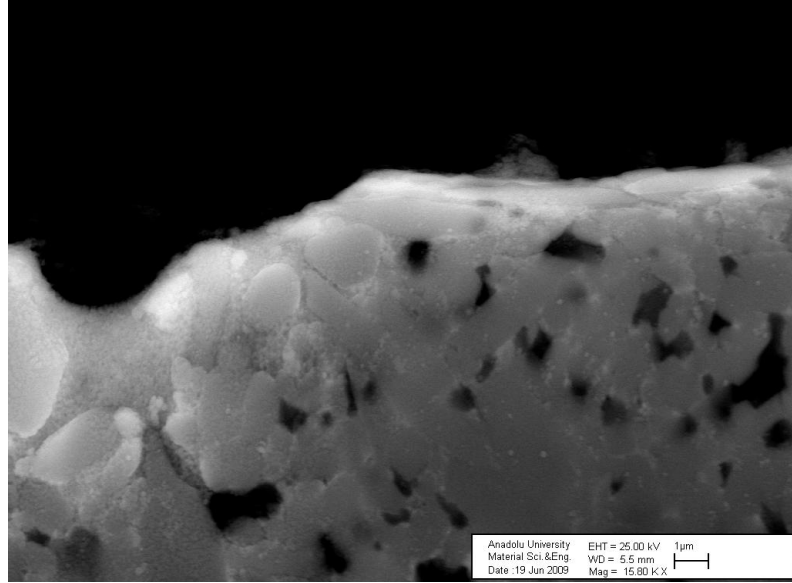


a)



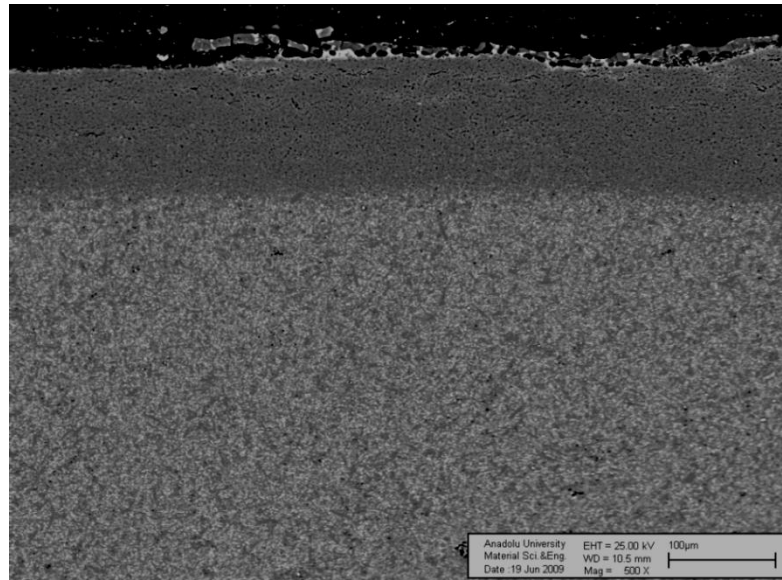
b)

Şekil 5.38. Sinterlenmiş 25A seramiğinin 1400 °C sıcaklıkta 72 saat sürünmüş numunelerinin a) 2400’X’ten (Şekil 5.37, 1 numaralı bölge) b) 5000’X’ten (Şekil 5.37, 2 numaralı bölge) elde edilen geri yansıyan SEM görüntüleri

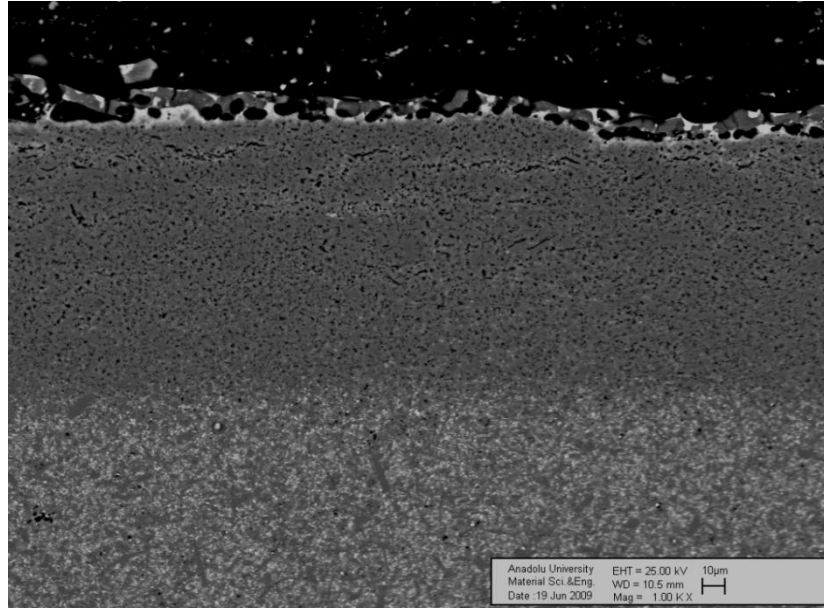


Şekil 5.39. Sinterlenmiş 25A seramiğinin 1400 °C sıcaklıkta 72 saat sürünmüş numunesinde oksit tabakasının) 15800' X'ten elde edilen geri yansıyan SEM görüntüsü (Şekil 5.37, 3 numaralı bölge)

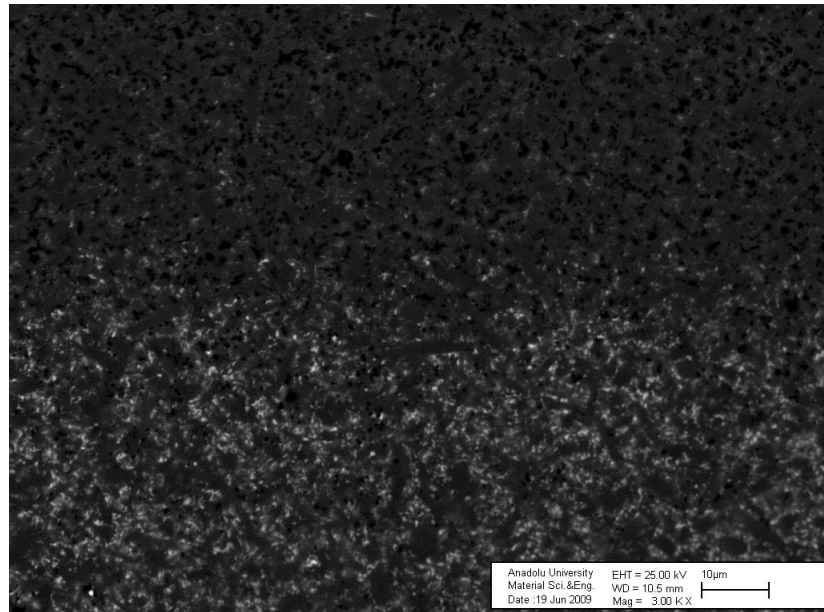
Isıl işlem uygulanmış 25A SiAlON seramiğinin 1400 °C sıcaklıkta 72 saat sürünmüş numunelerinin 500X ve 1000X'ten elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri Şekil 5.40 - 5.42'de verilmiştir.



Şekil 5.40. Isıl işlem uygulanmış 25A seramiğinin 1400 °C sıcaklıkta 72 saat sürünmüş numunesinin 500X'ten elde edilen geri yansıyan SEM görüntüleri

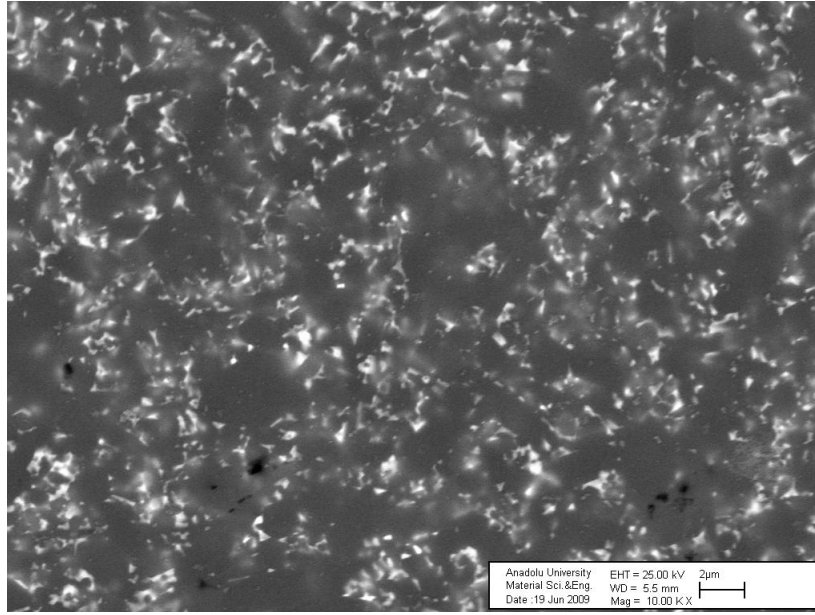


a)

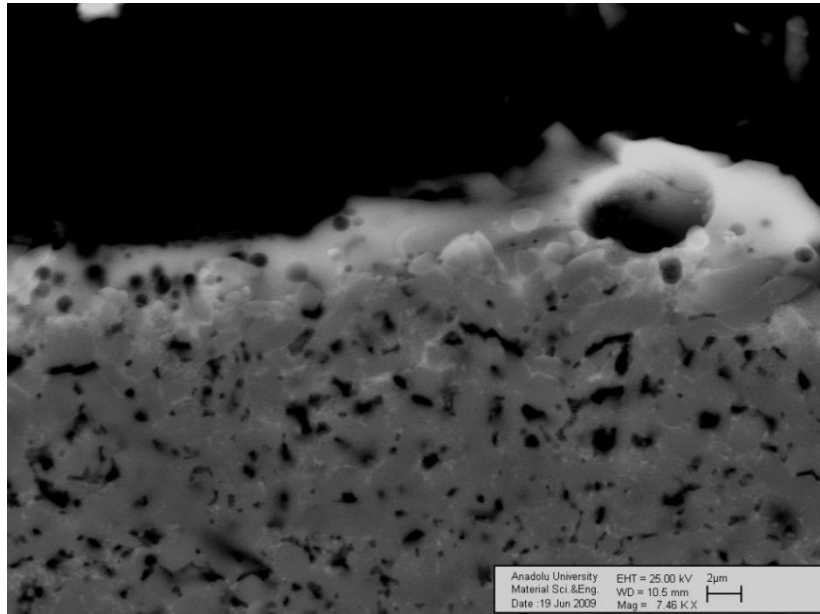


b)

Şekil 5.41. Isıl işlem uygulanmış 25A seramiğinin 1400 °C sıcaklıkta 72 saat sürünmüş numunelerinin a) kesit yüzeyine yakın bölgeden 1000X ve b) geçiş bölgesinden 3000' X'ten elde edilen geri yansıyan SEM görüntüleri



a)



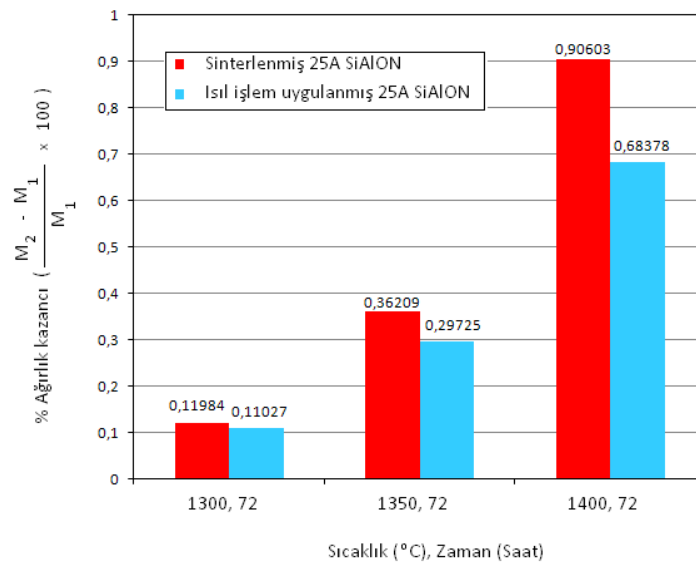
b)

Şekil 5.42. Isıl işlem uygulanmış 25A seramiğinin 1400 °C sıcaklıkta 72 saat sürünmüş numunelerinin a) kesit iç kısmından 10000’X’ten b) oksit tabakasından 7460X’ten elde edilen geri yansıyan SEM görüntüleri

Elde edilen mikro yapı görüntüleri beyaz renkli bir oksit tabakası ve oksit tabakadan etkilenen bir bölge ve son olarak da oksidasyondan etkilenmeyen bir geçiş bölgesi bulunması itibarı ile sinterlenmiş-sürünmüş ve ısıl işlem

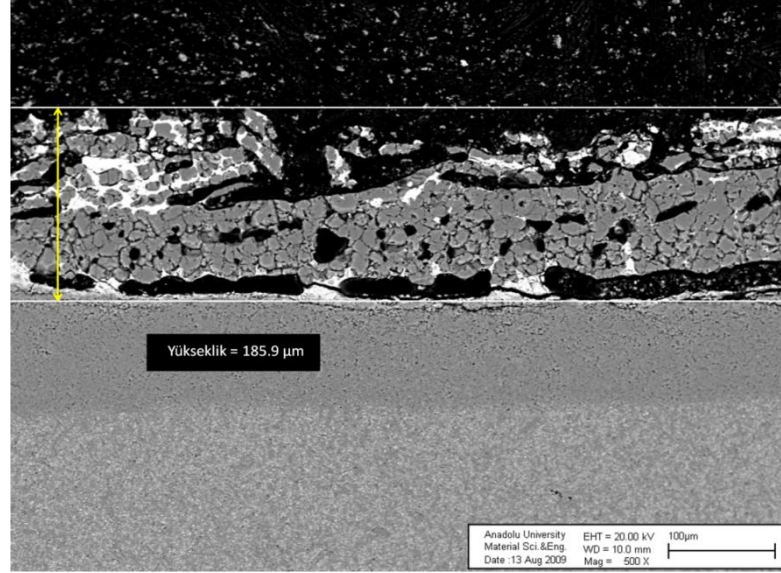
uygulanmış-sürünmüş 25A SiAlON seramiğinin taramalı elektron mikroskobu geri yansıyan elektron mikro yapı görüntüleri benzerlik göstermektedir.

Sinterlenmiş ve ısıtıl işlem uygulanmış 25A SiAlON seramiği test numunelerinin sürünme testleri sırasında yüksek sıcaklıkta hava ortamında meydana gelen oksidasyon sonucunda ağırlık kazanımları Şekil 5.43’de verilmiştir.

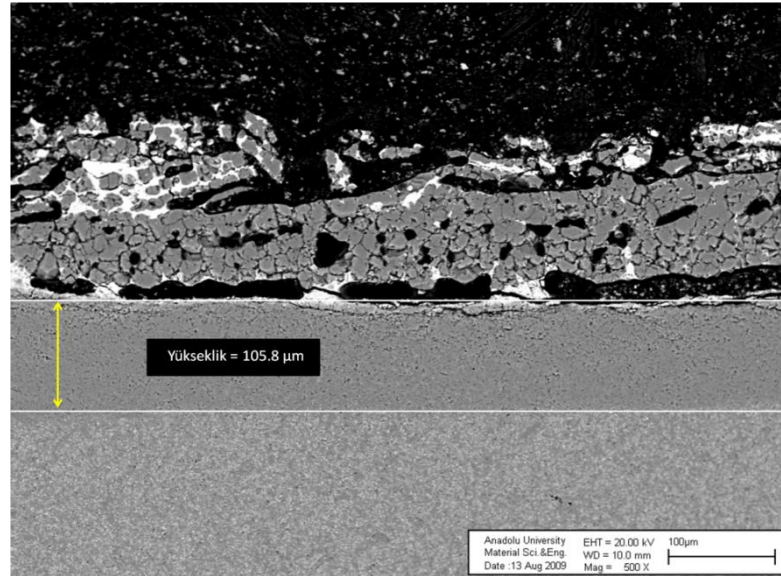


Şekil 5.43. Sinterlenmiş ve ısıtıl işlem uygulanmış 25A SiAlON seramiği test numunelerinin 1300, 1350 ve 1400 °C de 72 saat süreli sürünme testleri öncesi ve sonrasında ağırlık ölçümleri ile elde edilen % ağırlık kazanımları

Şekil 5.43’de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça sinterlenmiş ve ısıtıl işlem uygulanmış 25A SiAlON seramiğinin ağırlık kazanımları artmıştır, fakat sinterlenmiş malzemede ağırlık kazanım artışı ısıtıl işlem uygulanmış malzemeye göre daha fazla meydana gelmiştir. 1400 °C de 72 saat süreli sürünme testleri sonrasında sinterlenmiş ve ısıtıl işlem uygulanmış 25A SiAlON seramiğinin sürünmüş numunelerinde oksidasyon sonucunda meydana gelen oksit tabakalarının kalınlıkları Şekil 5.44 ve 5.45’deki SEM geri yansıyan elektron mikro yapı görüntüleri verilmiştir.

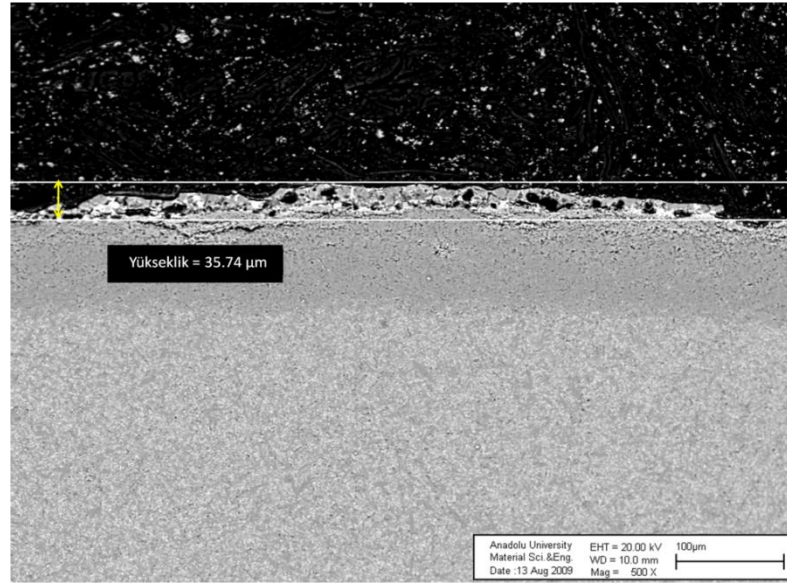


a)

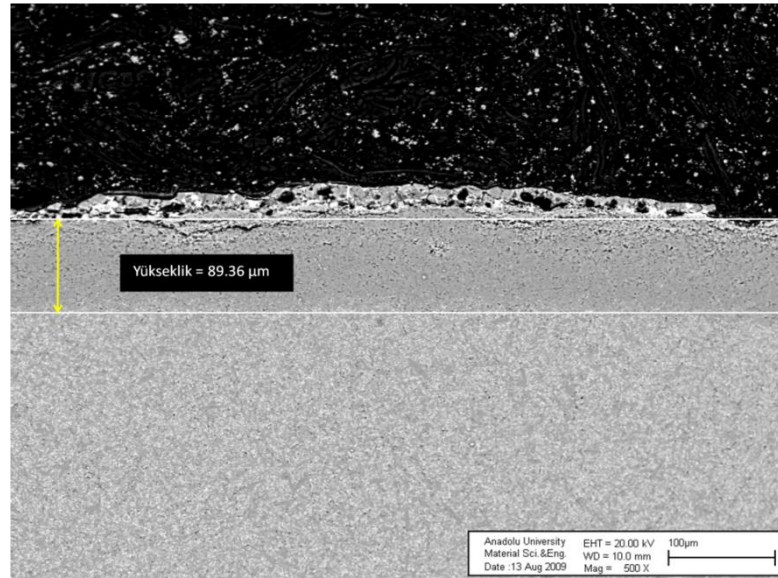


b)

Şekil 5.44. Sinterlenmiş 25A seramiğinin 1400 °C sıcaklıkta 72 saat sürünmüş numunesinin çekme gerilmesine maruz kalan kenar yüzeyinden a) oksit tabakasının, b) oksidasyondan etkilenen bölgenin kalınlığını gösteren geri yansıyan SEM görüntüleri



a)

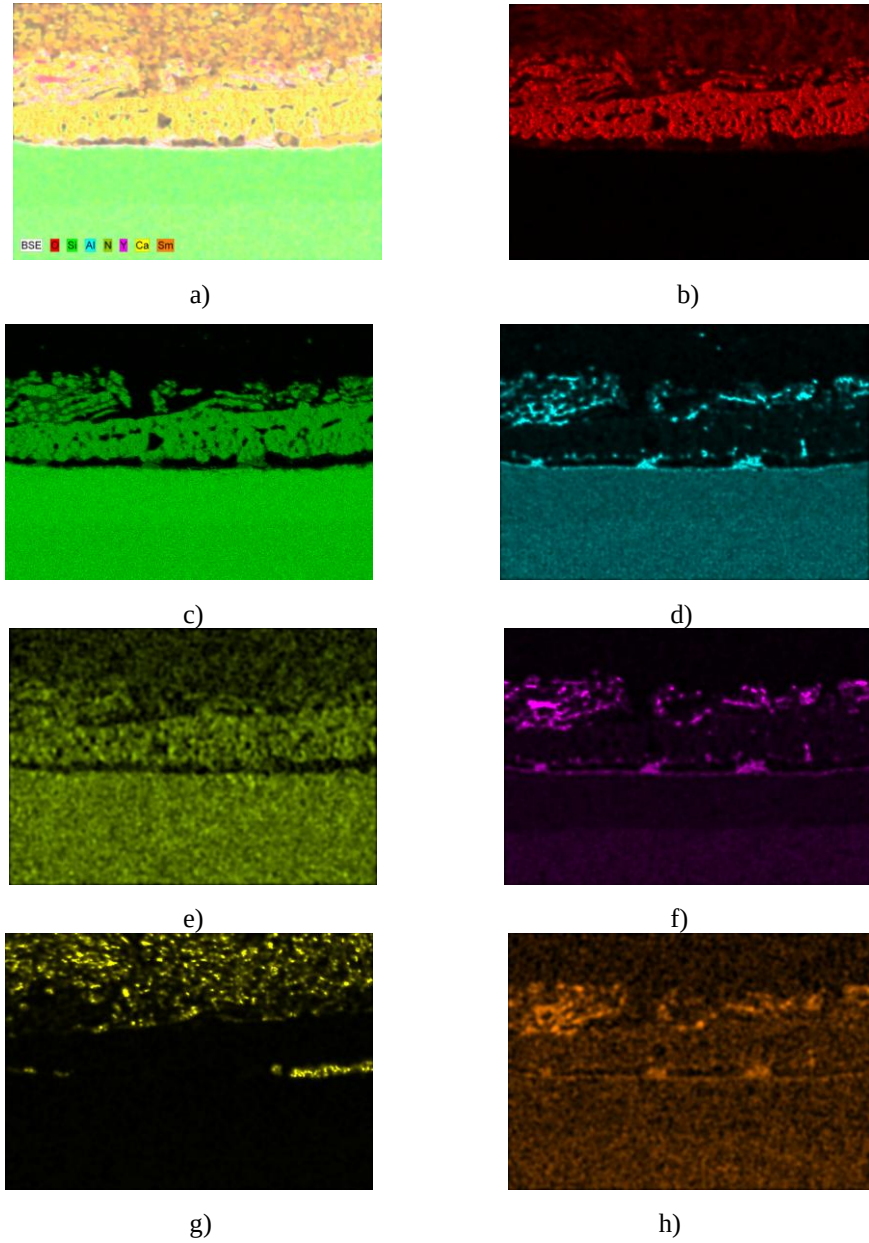


b)

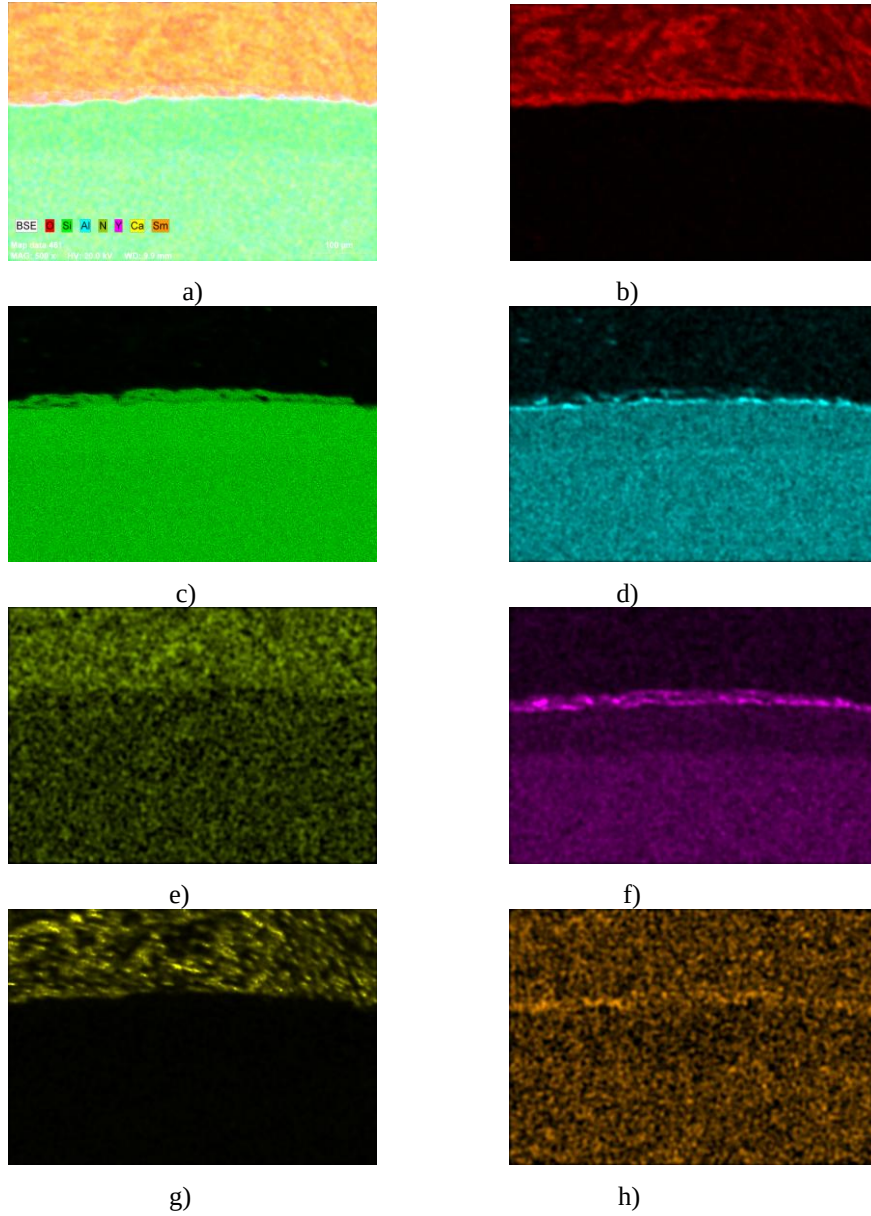
Şekil 5.45. Isıl işlem uygulanmış 25A seramiğinin 1400 °C sıcaklıkta 72 saat sürünmüş numunesinin çekme gerilmesine maruz kalan kenar yüzeyinden a) oksit tabakasının, b) oksidasyondan etkilenen bölgenin kalınlığını gösteren geri yansıyan SEM görüntüleri

Şekil 5.44 ve 5.45’de verilen 1400 °C de 72 saat süreli sürünme testleri sonrasında sinterlenmiş 25A SiAlON seramiğinin sürünmüş numunelerinde oksidasyon sonucunda meydana gelen oksit tabakasının kalınlığı (185.9 μm), ısıtıl işlem uygulanmış malzemede oluşan oksit tabakasının kalınlığının (35.74 μm)

yaklaşık 5 katıdır. Sinterlenmiş ve ısıtılmış 25A SiAlON seramiğinin sürünme testi sonrasında kesit mikro yapılarının verildiği Şekil 5.44 ve 5.45'deki bölgelere elementel haritalama yöntemi kullanılarak EDX analizi gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizin sonuçları Şekil 5.46 ve 5.47'de verilmiştir.

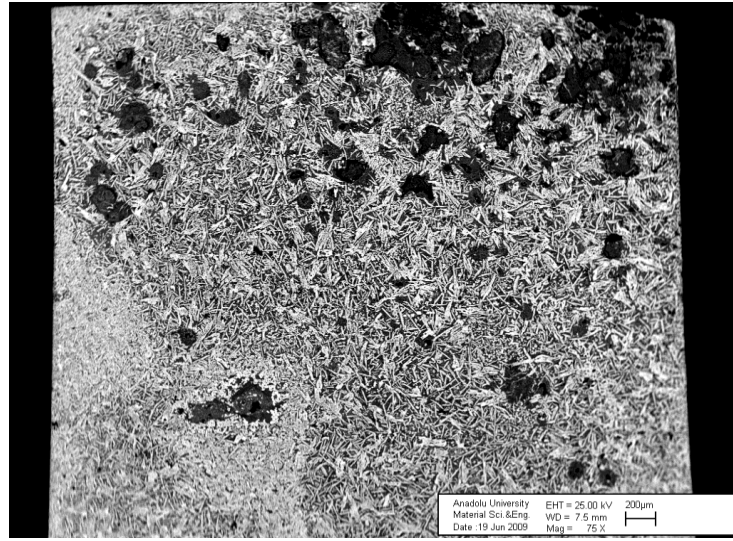


Şekil 5.46. Sürünmüş 25A seramiği numunesinin EDX elementel haritalama yöntemiyle elde edilmiş, a) Y-Ca-Sm-Si-Al-O-N elementlerinin tümünün dağılımı, b) O, c) Si, d) Al, e) N, f) Y, g) Ca, h) Sm elementlerinin dağılımı

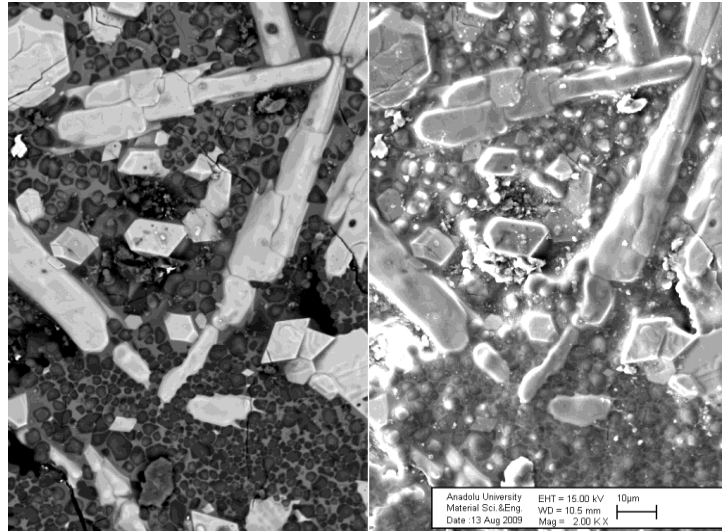


Şekil 5.47. Sürünmüş ısıtılmış işlem uygulanmış 25A seramiği numunesinin EDX elementel haritalama yöntemiyle elde edilmiş, a) Y-Ca-Sm-Si-Al-O-N elementlerinin tümünün dağılımı, b) O, c) Si, d) Al, e) N, f) Y, g) Ca, h) Sm elementlerinin dağılımı

Şekil 5.48’de ısıtılmış işlem uygulanmış 25A seramiğinin 1400 °C sıcaklıkta 72 saat sürünmüş numunesinin üst yüzeyinin farklı büyütme ölçeklerinden alınmış geri yansıyan elektron görüntüleri verilmiştir.



a)

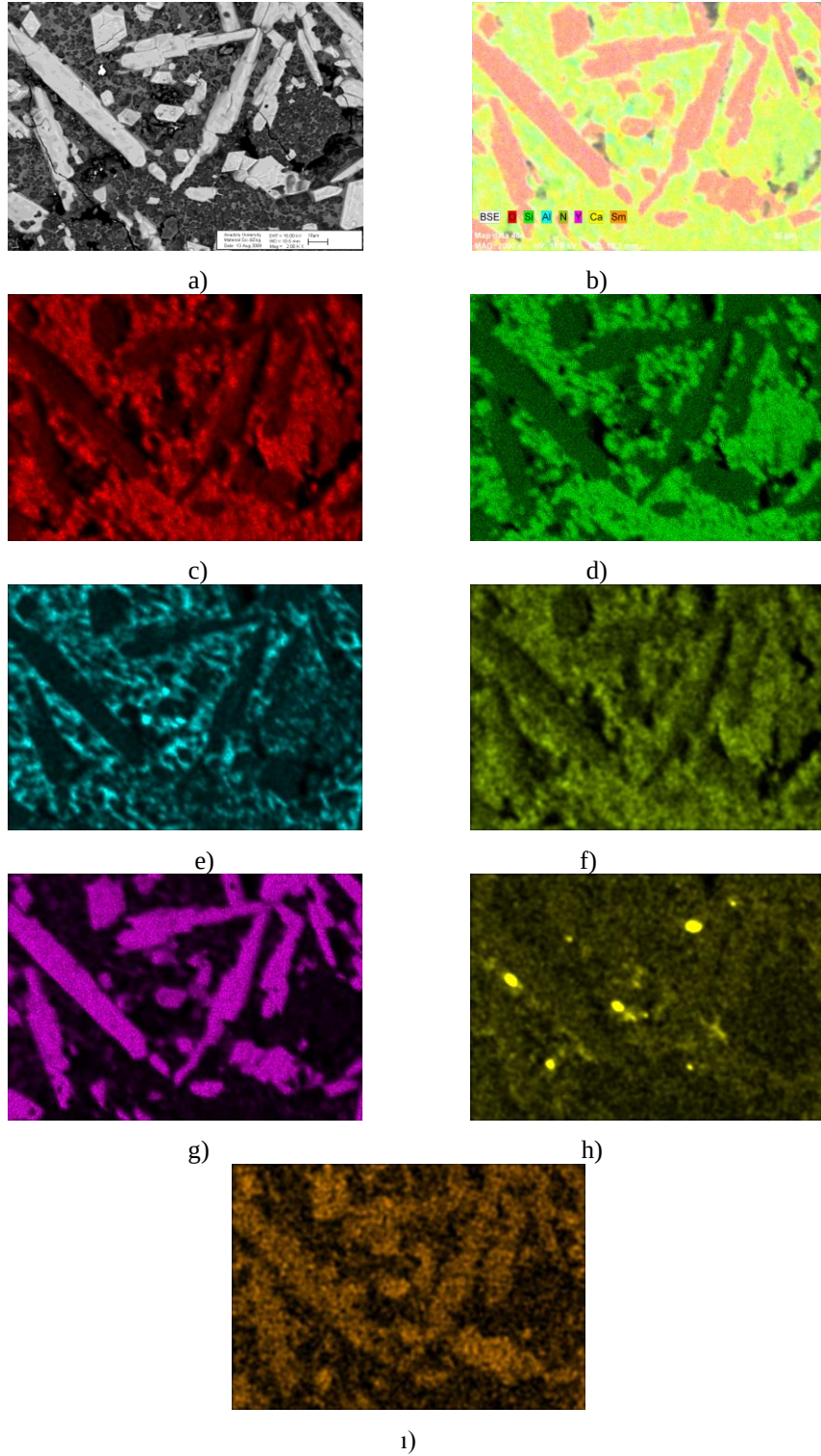


b)

c)

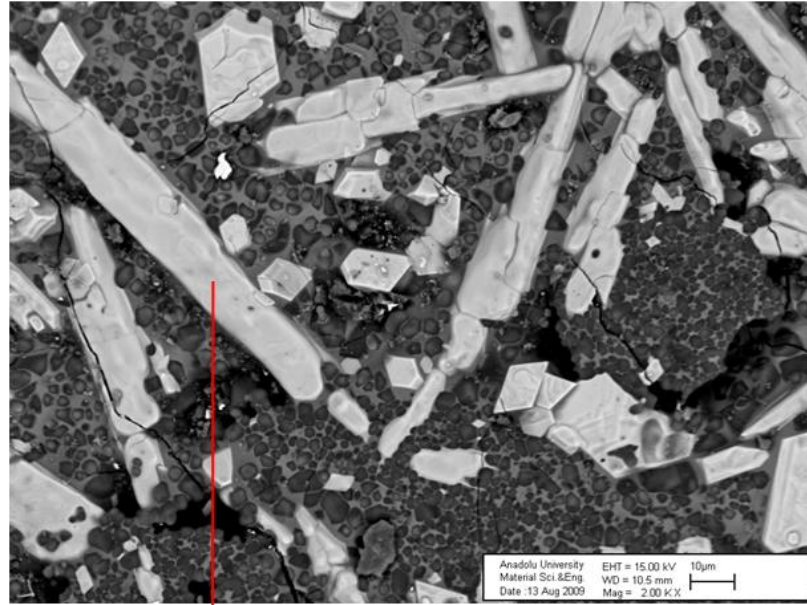
Şekil 5.48. Isıl işlem uygulanmış 25A seramiğinin 1400 °C sıcaklıkta 72 saat sürünmüş numunesinin üst yüzeyinden a) 75X, b) 2000X'te alınmış geri yansıyan ve c) ikincil elektron SEM görüntüleri

Şekil 5.49'da malzeme yüzeyindeki oksit tabakasından EDX elementel haritalama yöntemiyle elde edilmiş genel geri yansıyan elektron görüntüsü ve Y-Ca-Sm-Si-Al-O-N elementlerinin tümünün dağılımı verilmiştir. Oksit tabakasındaki çubuk şeklindeki kristallerin özellikle Y-Si-O elementlerince zengin bir faz olduğu görülmektedir.

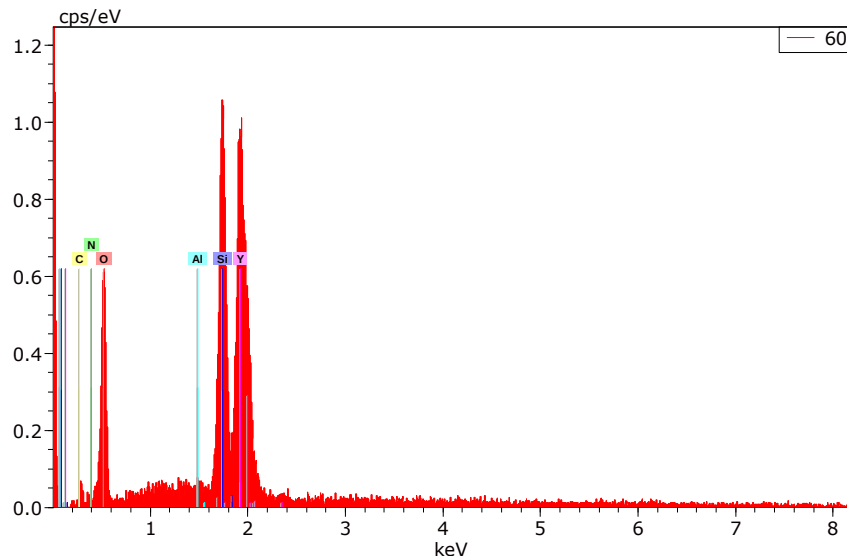


Şekil 5.49. Isıl işlem uygulanmış 25A seramiğinin 1400 °C sıcaklıkta 72 saat sürünmüş numunesinin üst yüzeyinden EDX elementel haritalama yöntemiyle elde edilmiş a) Genel geri yansıyan elektron görüntüsü, b) Y-Ca-Sm-Si-Al-O-N elementlerinin dağılımı, c) O, d) Si, e) Al, f) N, g) Y, h) Ca, ı) Sm elementlerinin dağılımı

Oksit tabakasında oluşan çubuk şeklindeki kristallerin özellikle Y-Si-O elementlerince zengin bir faz olduğu Şekil 5.50’de verilen EDX analizi sonucu elde edilen piklerin Y-Si-O olması ile doğrulanmıştır.



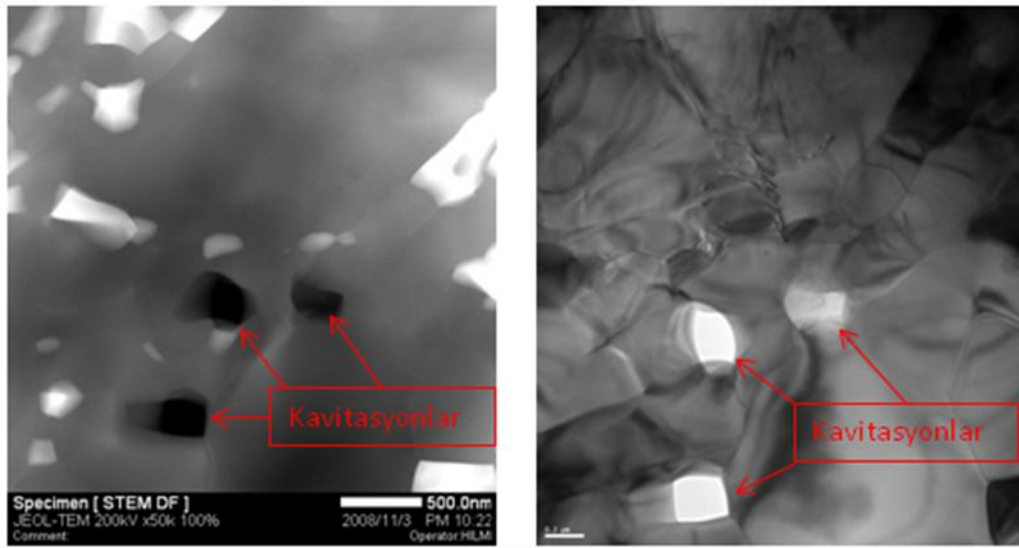
a)



b)

Şekil 5.50. Isıl işlem uygulanmış 25A seramiğinin 1400 °C sıcaklıkta 72 saat sürünmüş numunesinin üst yüzeyinin a) 2000X’te elde edilmiş geri yansıyan elektron görüntüsü, b) ok ile gösterilen oksit kristalinin nokta EDX analizi sonucu Sinterlenmiş ve ısıtılmış 25A SiAlON malzemesine

sürünme deformasyonunun etkisi taramalı elektron mikroskobu incelemelerinde gözlenememiştir. Bunun nedeninin sürünme deformasyonunun etkilerinin daha çok tane sınır fazında meydana gelmesi ve tane sınır fazındaki değişikliklerin incelenebilmesi açısından geçirimli elektron mikroskobunun daha etkili bir teknik olması düşünülmektedir. Bu doğrultuda geçirimli elektron mikroskobu incelemeleri için 1400 °C sıcaklık, 150 MPa eğilme gerilmesi altında sürünmüş-sinterlenmiş test numunesinden TEM numunesi hazırlanmış ve sürünme deformasyonunun varlığını belirlemek amacıyla ön inceleme sayılabilecek bir çalışma yapılmıştır. Bu kısa çalışmada taramalı geçirimli elektron mikroskobu (STEM) yüksek açılı dairesel karanlık alan (HAADF) tekniği, taramalı elektron mikroskobu (TEM) aydınlık alan teknikleri kullanılarak sürünme deformasyonunun varlığını gösteren kavitasyonlar tespit edilmiştir (Şekil 5.51).



(a)

(b)

Şekil 5.51. (a) Taramalı geçirimli elektron mikroskobu (STEM) yüksek açılı dairesel karanlık alan (HAADF) tekniği, (Siyah noktalar)
 (b) Taramalı elektron mikroskobu (TEM) aydınlık alan teknikleri kullanılarak sürünme deformasyonunun varlığını gösteren kavitasyonlar (beyaz noktalar)

5.8. Farklı Sinterleme Katkı Malzemeleri Kullanılmış SiAlON

Seramiklerinin Sürünme Test Sonuçları

Çalışmada SiAlON seramiklerinin farklı sinterleme katkı malzemeleri kapsamında 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında sürünme testi yapılan malzemeler;

- Si_3N_4 (MgO sinterleme katkı malzemesi)
- Si_3N_4 (Lu_2O_3 sinterleme katkı malzemesi)
- Y-Sm-Ca sisteminde farklı koşullarda üretilmiş SiAlON (25A2 ve 25A3)
- Er-Sm-Ca sistemindeki üretilmiş SiAlON
- Y-Sm-Ca sisteminde yapıya ikincil faz SiC parçacıkları ilave edilmiş SiAlON
- Mg-Y sisteminde yapıya ikincil faz SiC parçacıkları ilave edilmiş SiAlON

Sürünme davranışları incelenen silisyum nitrür esaslı malzemeler incelenen özellik ve ısıtma işlem uygulanma durumlarına göre Çizelge 5.8 ile verilmiştir.

Çizelge 5.8. 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında sürünme testleri ile sürünme davranışları incelenen silisyum nitrür esaslı malzemeler

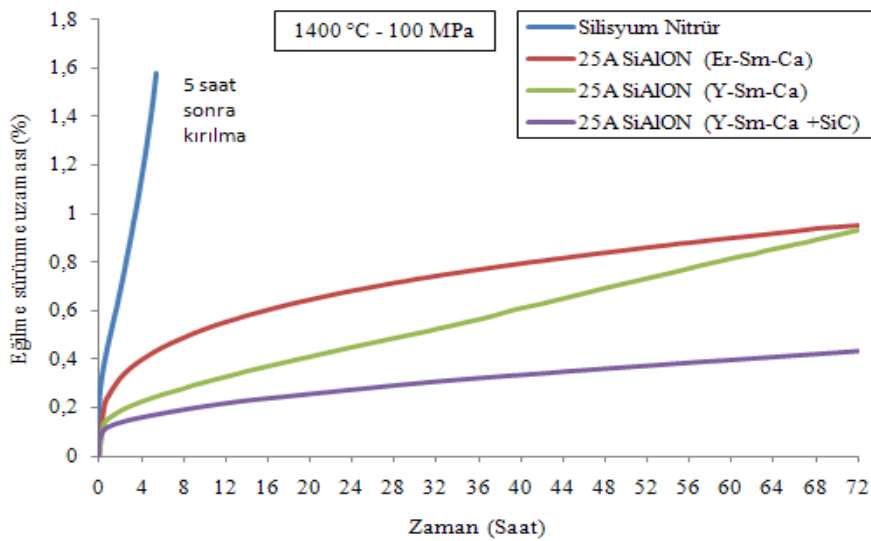
Malzeme	Sinterleme katkı malzemesi ve/veya sistemi	Sinterlenmiş	Isıl işlem uygulanmış	İncelenen Özellik
Si_3N_4	Si_3N_4 (MgO)	✓	–	Amorf faz miktarı
Si_3N_4	Si_3N_4 (Lu_2O_3)	✓	–	Amorf faz miktarı + Katkı malzemesi türü
SiAlON	25A (Y-Sm-Ca)	✓	✓	Amorf faz miktarı
SiAlON	25A2 (Y-Sm-Ca)	–	✓	Farklı üretim koşulları
SiAlON	25A3 (Y-Sm-Ca)	–	✓	Farklı üretim koşulları
SiAlON	25A (Er-Sm-Ca)	✓	✓	Amorf faz miktarı + Katkı malzemesi türü
SiAlON	25A (Y- Sm-Ca+SiC)	✓	–	SiC parçacıkları ilavesi
SiAlON	25A (Mg-Y+SiC)	✓	–	SiC parçacıkları ilavesi + Katkı malzemesi türü

5.8.1. Sinterlenmiş malzemelerin sürünme davranışları

Çizelge 5.8 incelendiğinde 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında çalışmada kullanılan silisyum nitrür esaslı malzemelerin bazılarının sinterlendiği durumda bazı malzemelerin ise ısıl işlem uygulandığı durumda sürünme davranışlarının incelenmiş olduğu görülebilir. Çalışmada sürünme davranışları incelenen sinterlenmiş silisyum nitrür esaslı seramiklerin minimum sürünme hızı değerleri ve 72. saat sonundaki eğilme sürünme deformasyonları Çizelge 5.9 ile bu test koşullarında sürünme eğrileri Şekil 5.52 ile verilmiştir.

Çizelge 5.9. 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında sürünme testleri ile sürünme davranışları incelenen sinterlenmiş silisyum nitrür esaslı malzemelerin minimum sürünme hızı değerleri ve sürünme deformasyonları

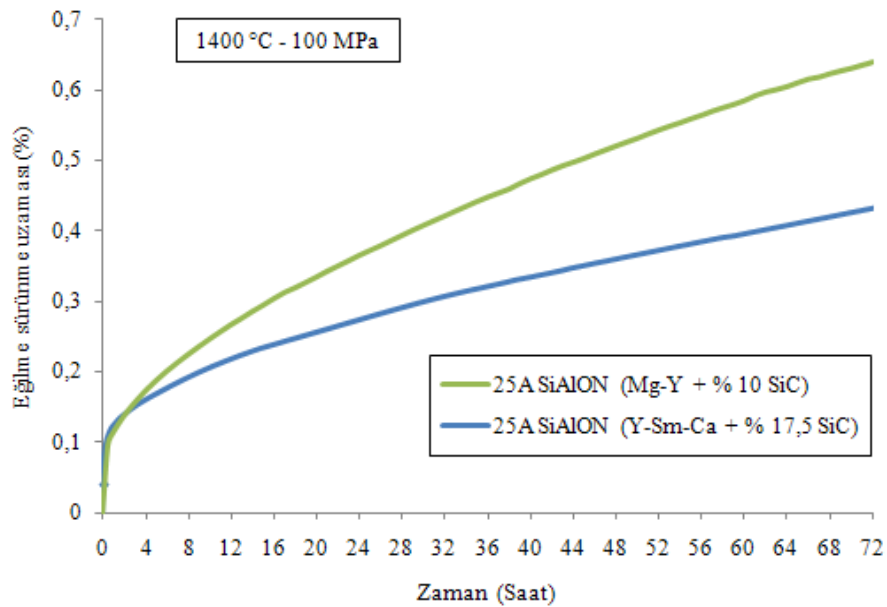
Malzeme	Minimum Sürünme Hızı(s^{-1})	72. Saat Sonundaki Eğilme Sürünme Deformasyonu (%)
Si_3N_4 (MgO)	7,27E-05	1,58 (5 saat)
25A SiAlON (Y-Sm-Ca)	2,79E-08	0,93
25A SiAlON (Er-Sm-Ca)	1,26E-08	0,95
25A SiAlON (Y-Sm-Ca + SiC)	8,38E-09	0,43
25A SiAlON (Mg-Y + SiC)	1,71E-08	0,64



Şekil 5.52. Çalışmada incelenen sinterlenmiş silisyum nitrür esaslı seramiklerin 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında sürünme eğrileri

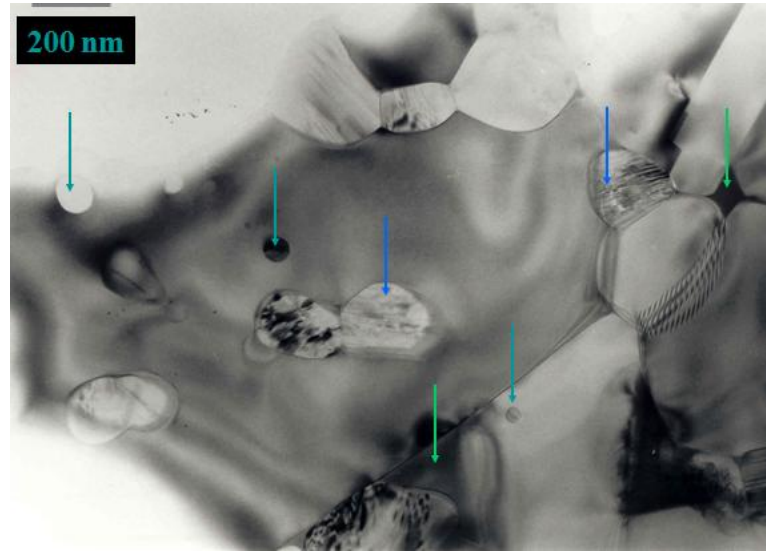
Çalışmada incelenen sinterlenmiş silisyum nitrür esaslı seramiklerden MgO sinterleme katkı malzemeleri kullanılarak üretilmiş olan silisyum nitrür malzeme diğer malzemelere göre büyük minimum sürünme hızı ($7,27E-05 \text{ s}^{-1}$) ve deformasyon (% 1,58) göstermiş, testin 5. saatinde kırılmıştır. Er-Sm-Ca çoklu katyon sisteminin kullanıldığı 25A SiAlON seramiği ise sürünme testinin başlangıç kısımlarında yani birincil sürünme bölgesinde diğer 25A SiAlON seramiklerine (Y-Sm-Ca, Y-Sm-Ca + SiC) göre daha büyük bir sürünme hızı ile deformasyona uğramış, fakat sürünme hızı zamanla azalmış ($1,26E-08 \text{ s}^{-1}$) ve 72. saatte Y-Sm-Ca çoklu katyon sisteminin kullanıldığı 25A SiAlON seramiği ile yakın sürünme deformasyonu göstermiştir (% 0,95 ~ % 0,93, Çizelge 5.9).

Y-Sm-Ca çoklu katyon sisteminin kullanıldığı 25A SiAlON seramiğine % 17,5 SiC ilave edilerek üretilen malzeme ise 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında diğer tüm malzemelere nazaran çok daha düşük sürünme hızı ($8,38E-09 \text{ s}^{-1}$) ve sürünme deformasyonu (% 0,43) şeklinde sürünme davranışı göstermiştir. Bu malzemedeki SiC ilavesinin miktar olarak % 17,5 yerine % 10, Y-Sm-Ca çoklu katyon sisteminin yerine Mg-Y sistemi kullanılmış başka bir SiAlON seramiğinin aynı koşullar altındaki sürünme testi sonucunda elde edilen sürünme eğrisi Şekil 5.53 ile verilmiştir.



Şekil 5.53. Farklı miktarda SiC ilavesi ve sinterleme katkı malzeme kullanımının 25A SiAlON seramiğinin 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altındaki sürünme davranışına etkisi

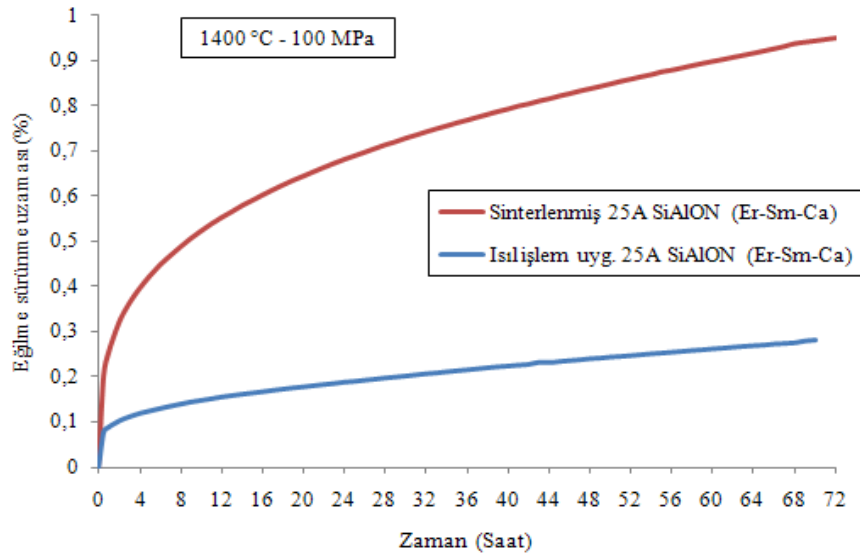
Mg-Y sisteminin kullanıldığı 25A SiAlON seramiğinin hem toplam sürünme deformasyonu (% 0,64) hem de minimum sürünme hızı değeri ($1,79E-08$) bakımından Y-Sm-Ca çoklu katyon sistemindeki malzemeden elde edilen değerlerden daha küçük olmuştur (Çizelge 5.9). Şekil 5.54’de Y-Sm-Ca sistemindeki 25A SiAlON seramiğin mikro yapısına ilave edilen SiC ikincil faz parçacıklarının gösterildiği aydınlık alan TEM görüntüsü verilmiştir. Şekil 5.54’deki mavi renkli oklar mikro büyüklükte, türkuaz renkli oklar nano büyüklükte SiC parçacıklarını, yeşil renkli oklar ise mikro yapıdaki diğer ikincil faz(lar)ı göstermektedir.



Şekil 5.54. Y-Sm-Ca sistemindeki 25A SiAlON seramiğin mikro yapısına ilave edilen farklı büyüklüklerdeki SiC ikincil faz parçacıklarının aydınlık alan görüntüsü [127]

5.8.2. Isıl işlem uygulanmış malzemelerin sürünme davranışları

Çalışmada AET ısıtıl işlem uygulamasının Y-Sm-Ca çoklu katyon sisteminden farklı olarak Er-Sm-Ca gibi farklı çoklu katyon sisteminin kullanıldığı 25A SiAlON seramiğinin 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında sürünme davranışına olan etkisi araştırılmıştır. Yapılan sürünme testi sonucunda Er-Sm-Ca çoklu katyon sistemindeki 25A SiAlON seramiği için elde edilen sürünme eğrisi Şekil 5.55’de verilmiştir.

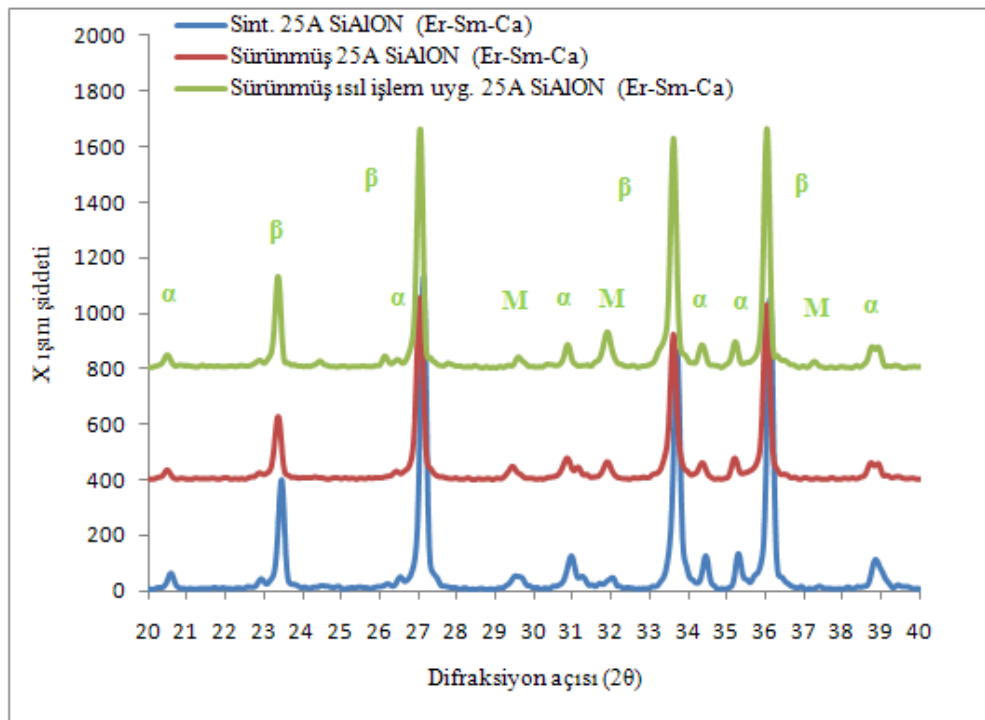


Şekil 5.55. Isıl işlemin Er–Sm–Ca çoklu katyon sistemindeki 25A SiAlON seramiği için 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında sürünme davranışına etkisi

Şekil 5.55 - Şekil 5.26 (a) incelendiğinde ısıtıl işlem uygulamasının Er-Sm-Ca çoklu katyon sistemindeki 25A SiAlON seramiği için 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşullarında Y-Sm-Ca çoklu katyon sistemindeki 25A SiAlON seramiğine göre daha fazla etkili olduğu görülebilir. Bu etki hem daha küçük toplam sürünme deformasyonu hem de daha küçük sürünme hızı elde edilmesi şeklindedir. AET ısıtıl işlem uygulaması ile Y-Sm-Ca çoklu katyon sistemindeki malzemedeki toplam sürünme deformasyonunda % 0,93'ten % 0,63'e düşüş (toplam deformasyonda yaklaşık % 33'ü), minimum sürünme hızında $2,79E-08$ 'den $1,75E-08$ 'e düşüş (sürünme hızında yaklaşık % 37'si) belirlenmiştir. Er-Sm-Ca çoklu katyon sistemindeki 25A SiAlON seramiğinde ise AET ısıtıl işlem uygulaması sonucunda % 0,95'ten % 0,28'e düşüş (toplam deformasyonda yaklaşık % 70'i), minimum sürünme hızında $1,26E-08 \text{ s}^{-1}$ 'den $5,35E-09 \text{ s}^{-1}$ 'e düşüş (sürünme hızında yaklaşık % 57'si) belirlenmiştir. Isıl işlem uygulaması ile Y-Sm-Ca çoklu katyon sistemindeki malzemedeki toplam sürünme deformasyonunda ve sürünme hızındaki düşüş şeklindeki kazanım benzer değerlerde iken ($\% 33 \approx \% 37$), Er-Sm-Ca çoklu katyon sisteminde çok farklı olmuştur ($\% 70$ ve $\% 57$). Bunun nedeni Sinterlenmiş Er-Sm-Ca sistemindeki

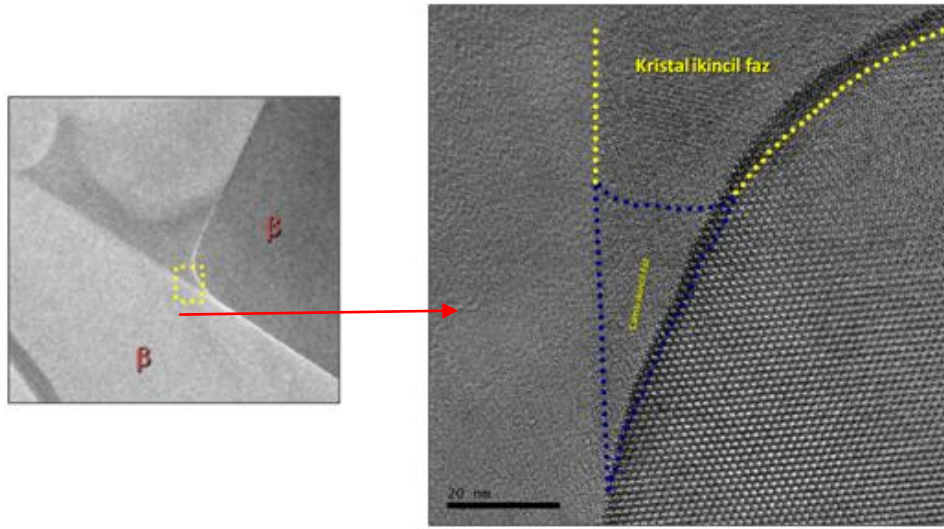
malzemenin sürünme testinin başlangıcında Y-Sm-Ca sistemindeki malzemeye göre çok daha fazla sürünme deformasyonu göstermiş olmasıdır.

Er-Sm-Ca sistemindeki malzemenin sinterlenmiş ve ısıtılmış uygulanmış numunelerin sürünme testi sonrası faz içeriklerinin belirlendiği XRD analizi sonuçları Şekil 5.56’da verilmiştir. Şekil 5.56’da sürünmüş sinterlenmiş numunedeki ve sürünmüş ısıtılmış uygulanmış numunedeki taneler arası Melilit kristal faz miktarı sinterlenmiş numuneye göre artış göstermiştir. Isıtılmış uygulama sonrasındaki Er-Sm-Ca çoklu katyon sistemindeki 25A SiAlON seramiğinin üçlü noktaların kristalizasyon miktarını belirlemek için numuneden yüksek ayırma güçlü elektron mikroskop (HREM) görüntüsü elde edilmiştir. Şekil 5.57’de ısıtılmış uygulanmış Y-Sm-Ca ve Er-Sm-Ca çoklu katyon sistemindeki 25A SiAlON seramiğinin HREM görüntüleri verilmiştir.

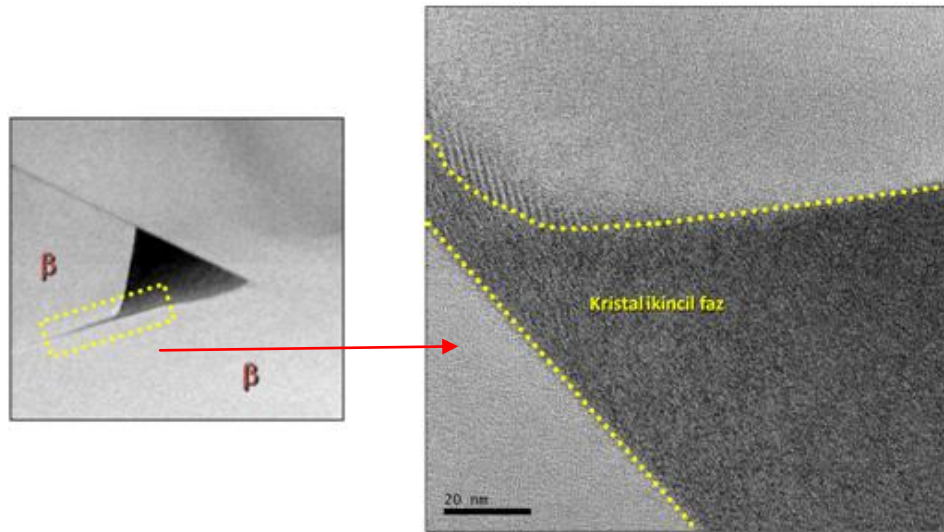


Şekil 5.56. Sinterlenmiş, sürünmüş ve ısıtılmış sonrası sürünmüş 25A SiAlON (Er-Sm-Ca sistemi) seramiğinin difraksiyon patterni (β:beta SiAlON fazı, α:alfa SiAlON fazı, M: Melilit fazı ($\text{Ln}_2\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{4-x}$))

HREM görüntülerinden (Şekil 5.57 a ve b) Er–Sm–Ca çoklu katyon sistemindeki 25A SiAlON seramiğinin taneler arasındaki amorf faz kristalizasyonunun Y–Sm–Ca sistemindeki malzemeye göre çok daha iyi olduğu söylenebilir.



(a)

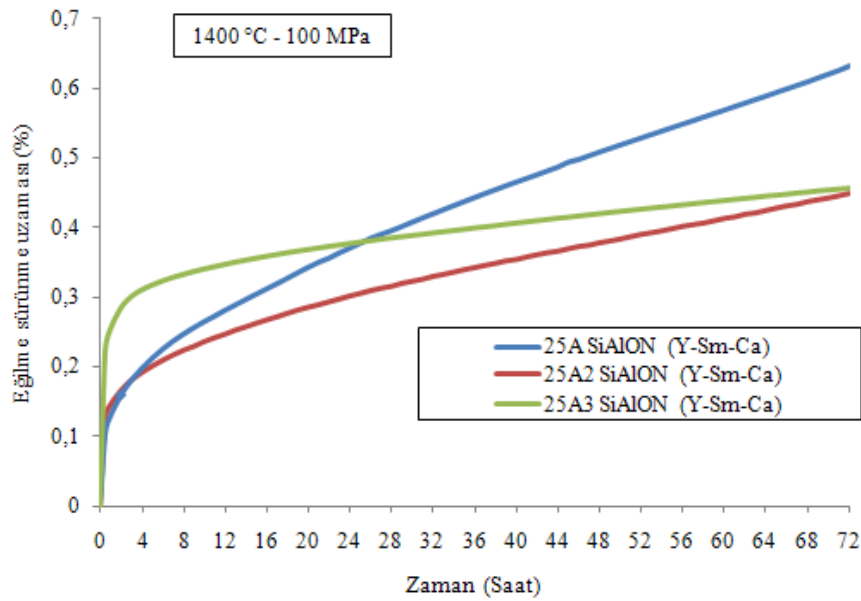


(b)

Şekil 5.57. (a) Y–Sm–Ca ve (b) Er–Sm–Ca çoklu katyon sistemindeki ısıtılmış 25A SiAlON seramiklerinin HREM görüntüleri [127]

Er–Sm–Ca çoklu katyon sistemindeki 25A SiAlON seramiğinde ikinci faz kristal oluşumu ikili tanelerin ara yüzeyine kadar ulaşmışken, Y–Sm–Ca sistemindeki malzemede kristalizasyon daha sınırlı miktarda meydana gelmiştir (Şekil 5.57 a ve b).

Y–Sm–Ca çoklu katyon sistemindeki 25A SiAlON seramiklerin ısıtılma işlemi uygulanmış numunelerinin farklı koşullarda üretilmesinin bu malzemenin sürünme davranışlarına etkisi 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında yapılan sürünme testleri ile araştırılmıştır. 25A2 SiAlON ve 25A3 SiAlON şeklinde kodlanan diğer iki malzeme ile tez çalışmasındaki 25A SiAlON malzemelerinin sürünme testlerinden elde edilen sürünme eğrileri Şekil 5.58’de verilmiştir.

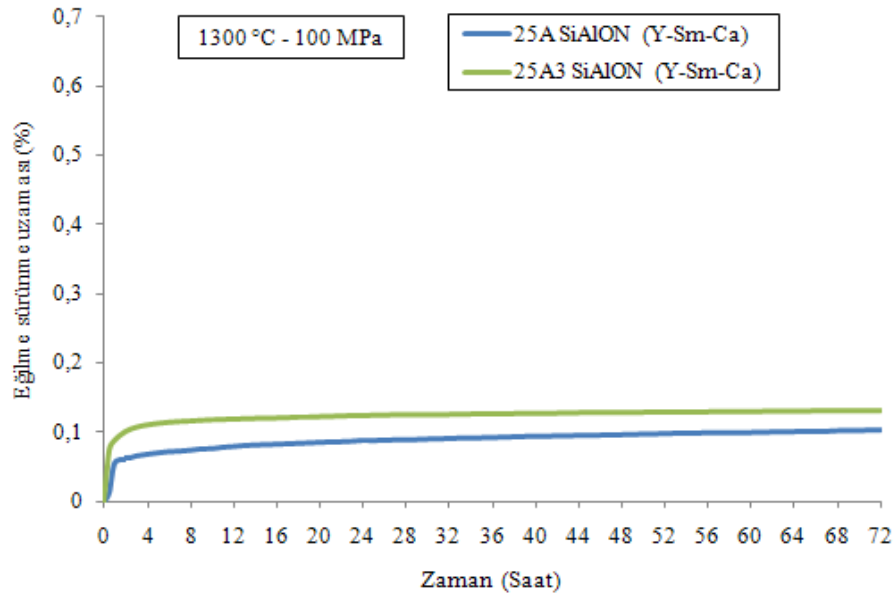


Şekil 5.58. Isıl işlem uygulanmış Y–Sm–Ca çoklu katyon sistemindeki 25A SiAlON seramiğinin farklı üretim koşulları ile üretilmiş 25A2 ve 25A3 kodlu numunelerinin 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında sürünme davranışları

Isıl işlem uygulanmış Y–Sm–Ca çoklu katyon sistemindeki 25A SiAlON seramiğinin farklı üretim koşulları ile üretilmiş 25A2 ve 25A3 kodlu numuneleri çalışmadaki 25A kodlu SiAlON malzemesine göre hem sürünme deformasyonu hem de minimum sürünme hızı bakımından daha iyi sürünme davranışı göstermişlerdir. 25A2 kodlu malzeme 72 saatlik sürünme testi sonunda 8,49E-09

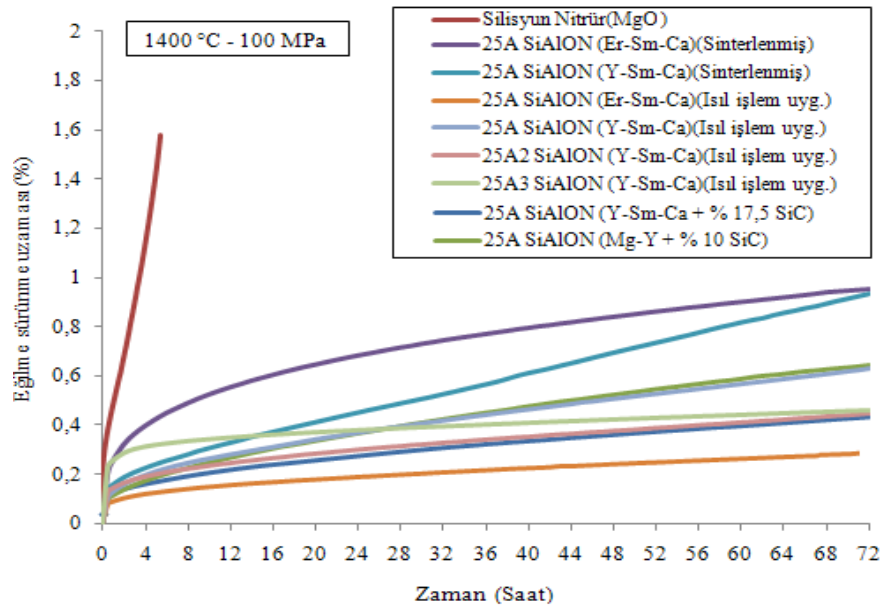
s^{-1} değerindeki minimum sürünme hızı ile % 0,44 sürünme deformasyonu göstermişken, 25A3 kodlu malzeme $6,48E-09 s^{-1}$ değerindeki minimum sürünme hızı ile % 0,45 sürünme deformasyonu göstermiştir. Bu iki malzeme 72 saatlik sürünme testi sonunda çok yakın değerlerde (% 44 $\approx$ % 45) sürünme deformasyonu göstermiş olmalarına rağmen minimum sürünme hızı değerlerinde yaklaşık % 23 oranında farklılık gözlenmiştir. Bunun nedeni 25A3 kodlu malzemenin sürünme testinin başlangıcında 25A2 kodlu malzemeye göre daha fazla deformasyon göstermiş olmasıdır. Toplam sürünme deformasyonu ve minimum sürünme hızı açısından karşılaştırılma yapıldığında 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları için en iyi sürünme dayanımını 25A3 kodlu SiAlON seramiği sergilemiştir

1400°C sıcaklık, 100 MPa test koşullarında en iyi sürünme dayanımını gösteren 25A3 SiAlON seramiğinin bu dayanımını daha düşük sıcaklıkta koruyup korumadığının belirlenmesi için 1300 °C sıcaklık 100 MPa test koşullarında sürünme testi yapılmıştır. 25A ve 25A3 SiAlON seramiklerinin 1300 °C sıcaklık 100 MPa test koşullarında sürünme testi sonucunda elde edilen sürünme eğrileri Şekil 5.60'da verilmiştir.



Şekil 5.59. Isıl işlem uygulanmış Y-Sm-Ca çoklu katyon sistemindeki 25A SiAlON seramiğinin farklı üretim koşulları ile üretilmiş ve 25A3 kodlu numunelerinin 1300 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında sürünme davranışları

25A ve 25A3 SiAlON seramiklerinin 1300 °C sıcaklık 100 MPa test koşullarında sürünme testinden elde edilen sürünme eğrileri incelendiğinde, malzemelerin 1400 °C sıcaklık 100 MPa test koşullarından farklı bir davranış gösterdikleri görülmektedir. 25A SiAlON seramiği 25A3 SiAlON seramiğine göre 72 saat süre sonunda daha düşük sürünme deformasyonu ($0,10 < 0,13$) göstermiş ve minimum sürünme hız değerleri ise yakın değerlerde ($7,69E-10 \text{ s}^{-1} \approx 6,12E-10 \text{ s}^{-1}$) olmuştur. Sürünme testinin 1300 °C gibi daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi minimum sürünme hızlarındaki farklılık ihmal edildiğinde 25A3 SiAlON malzemesinde 1400 °C sıcaklıktaki gibi etkide bulunmamış, 25A SiAlON seramiği 1300 °C sıcaklıkta toplam sürünme deformasyonu açısından daha iyi sürünme davranışı göstermiştir. Çalışmada 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında sürünme testleri yapılan tüm malzemeler için elde edilen sürünme eğrileri Şekil 5.60'da verilmiştir.



Şekil 5.60. Tez çalışmasında 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında sürünme testleri yapılan malzemeler için elde edilen sürünme eğrileri

1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında test edilen malzemelerin elde edilen sürünme eğrileri (Şekil 5.60) incelenirse hem sürünme deformasyonu hem de minimum sürünme hız değeri anlamında en iyi

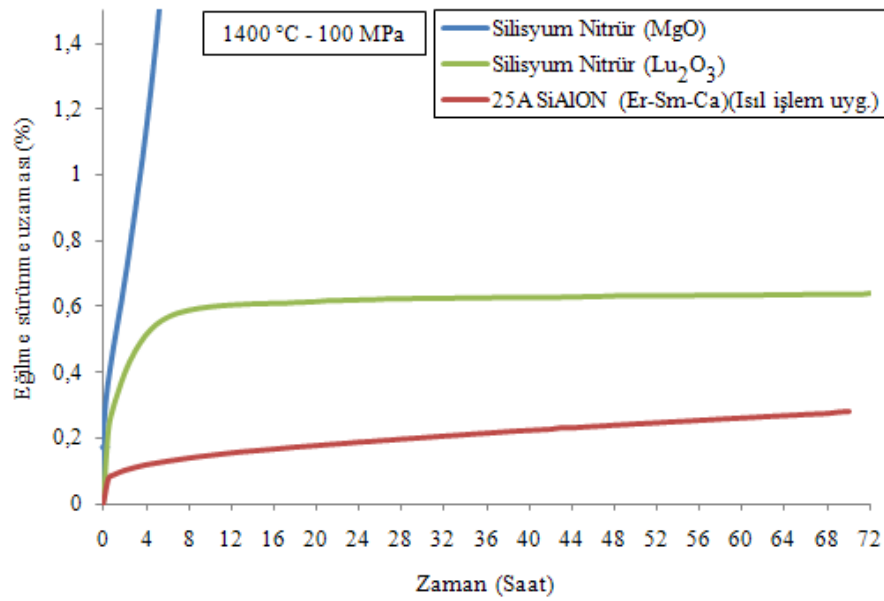
sürünme davranışını Er-Sm-Ca çoklu katyon sistemindeki sinterleme sonrası AET ısıtma işlemi uygulanan 25A SiAlON seramiğinde elde edilmiştir. Sürünme deformasyonu ve minimum sürünme hız değeri anlamında en kötü sürünme davranışını ise MgO sinterleme katkı malzemesi kullanılarak üretilen Si₃N₄ malzemesinde elde edilmiştir. 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında sürünme testi yapılan tüm malzemelerin 72. sonunda gösterdikleri sürünme deformasyonları ve minimum sürünme hızı değerleri Çizelge 5.10'da verilmiştir.

Çizelge 5.10. 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında sürünme testleri ile sürünme davranışları incelenen tüm malzemelerin minimum sürünme hızı değerleri ve toplam sürünme deformasyonları

Malzeme	Minimum Sürünme Hızı (s ⁻¹)	72. Saat Sonundaki Eğilme Sürünme Deformasyonu (%)
Si ₃ N ₄ (MgO)	7,27E-05	1,58 (5 Saat)
25A SiAlON (Er-Sm-Ca)	1,26E-08	0,95
25A SiAlON (Y-Sm-Ca)	2,79E-08	0,93
25A SiAlON (Er-Sm-Ca)(Isıl işlem Uyg.)	5,35E-09	0,28
25A SiAlON (Y-Sm-Ca)(Isıl işlem Uyg.)	1,75E-08	0,63
25A2 SiAlON (Y-Sm-Ca)(Isıl işlem Uyg.)	8,49E-09	0,44
25A3 SiAlON (Y-Sm-Ca)(Isıl işlem Uyg.)	6,48E-09	0,45
25A SiAlON (Y-Sm-Ca + %17,5 SiC)	8,38E-09	0,43
25A SiAlON (MgO-Y + %10 SiC)	1,79E-08	0,64

Çalışmada ek olarak Si₃N₄ seramiklerinde en yüksek sıcaklık malzemelerinden biri kabul edilen seramik gaz türbin motor malzemesi olarak çeşitli projelerde günümüzde araştırılan malzemelerden biri olan Lütetium (Lu) sinterleme katkı malzemesi ile sıcak presleme yöntemi ile üretilmiş Si₃N₄

seramiğinin 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında sürünme testi yapılmıştır. Elde edilen sürünme eğrisi bu çalışmadaki sürünme deformasyonu ve sürünme hızı anlamında sırasıyla en iyi ve en kötü sürünme davranışı gösteren ısıt işlem uygulanmış Er-Sm-Ca sistemindeki 25A SiAlON ve MgO katkılı Si_3N_4 seramiklerinin aynı koşullar altında elde edilen sürünme eğrileri ile beraber Şekil 5.61’de verilmiştir.



Şekil 5.61. Farklı sinterleme katkı malzemeleri ile üretilmiş Si_3N_4 malzemelerinin ve Er-Sm-Ca sistemindeki 25A SiAlON seramiğinin 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında sürünme davranışları

Si_3N_4 malzemelerinin sürünme davranışlarına sinterleme katkı malzeme türünün etkisi Şekil 5.61’de verilen grafikte net bir şekilde görülmektedir. Viskozite özellikleri MgO’ya göre çok daha iyi olan Lu_2O_3 ’un sinterleme katkı malzemesi olarak kullanıldığı malzeme hem toplam sürünme deformasyonu hem de minimum sürünme hızı bakımından çok daha iyi sürünme dayanımı göstermiştir. Lu_2O_3 ’un sinterleme katkı malzemesi olarak kullanıldığı malzeme 72 saatlik test süresi sonunda Er-Sm-Ca sistemindeki 25A SiAlON malzemesinin iki katından fazla büyüklükte (0,64) sürünme deformasyonu göstermesine rağmen

yaklaşık olarak $1,63\text{E}-10 \text{ s}^{-1}$ değeriindeki sahip olduğu minimum sürünme hızı değeri Er-Sm-Ca sistemindeki 25A SiAlON malzemesinin minimum sürünme hızının ($5,35\text{E}-09 \text{ s}^{-1}$) yaklaşık otuzda biri değeriinde olmuştur. Bunun nedeni bu malzemenin sürünme testinin ilk 6 saatinde göstermiş olduğu sürünme deformasyonunun 25A SiAlON malzemesine göre çok daha büyük değerlerde olmasıdır. Testin 6. saatinden sonra malzemenin sürünme hızında ani bir düşüş gözlenmiş, testin kalan süresinde de bu düşük sürünme hızındaki davranış devam etmiştir.

6. TARTIŞMA

Bu çalışmada yüksek sıcaklık uygulamaları için aday olan Si_3N_4 esaslı α/β -SiAlON seramik malzemelerinin sürünme davranışları incelenmiştir. İncelenen α/β -SiAlON seramik malzemeleri yeni malzemeler olup, bu malzemelerin sürünme davranışları ilk defa bu çalışmada belirlenmiştir. Bu malzemelerin sürünme özelliklerinin yanı sıra sertlik, tokluk ve kırılma mukavemetleri gibi oda sıcaklığındaki mekanik özellikleri ve yüksek sıcaklık kırılma mukavemeti özellikleri değerlendirilmiştir. Sürünme özellikleri açısından çalışmada yapısında α -SiAlON fazını bulunduran α/β -SiAlON seramiklerinin üretilmesi sırasında geçici sıvı faz sinterleme yöntemi ile sinterleme katkı malzemelerinin kristal yapı içine alınarak Si_3N_4 'e göre daha az miktarda amorf tane sınır fazı oluşturma şeklindeki yaklaşım temel alınmıştır. SiAlON malzemesi üretimi ile tane sınırlarındaki amorf faz miktarının azaltılması yaklaşımının yanı sıra, ötektik üstü sıcaklıkta yapılan ısıtma işlem uygulaması ile amorf fazın kristalleştirilmesi, sinterleme sırasında farklı sinterleme katkı malzemeleri kullanımı ve yapıya ikincil faz SiC parçacıklarının ilave edilmesi yaklaşımları da kullanılarak bu malzemelerin sürünme davranışları incelenmiştir.

6.1. Yoğunluk, Mikro Yapı ve Faz Özellikleri

Si_3N_4 ve SiAlON seramiklerinin yoğun bir şekilde üretilmesi arzu edilen özelliklerin sağlanması açısından oldukça önem arz etmektedir. Çünkü bu malzemelerin üstün mekanik özellikleri yoğun üretilmeleri ile elde edilen mikro yapı özelliklerine bağlı olmaktadır [11]. Bu çalışmada Si_3N_4 seramiklerinin yoğun bir şekilde üretilmesinin sağlandığı yöntemlerden biri olan gaz basınçlı sinterleme yöntemi kullanılmıştır. Çalışmada sürünme davranışı incelenen 25A SiAlON şeklinde tanımlanan 25 α -SiAlON/75 β -SiAlON faz oranındaki kompozisyon tasarımına sahip α/β -SiAlON seramik malzemesi gaz basınçlı sinterleme yöntemi ile yoğun ($> \% 99,5$) bir şekilde üretilmiştir. Malzemeyi oluşturan fazlar yapıya sertlik özelliği kazandıran α -SiAlON fazı, yapıya tokluk özelliği kazandıran β -SiAlON fazı ve amorf/kristal taneler arası faz(lar) şeklindedir. Bulgular

bölümünde sinterlenmiş Y-Sm-Ca sistemindeki 25A SiAlON seramiği ile ilgili mikro yapı çalışmalarındaki geri yansıyan elektron mikroskobu görüntülerinden (Şekil 5.4) malzemenin α -SiAlON, β -SiAlON fazı ve amorf/kristal taneler arası fazlardan meydana geldiği belirlenmiştir. Malzemenin faz karakterizasyon çalışmalarındaki XRD paternlerindeki (Şekil 5.3) pik şiddetlerinden sinterleme sonucunda malzemenin yaklaşık % 20/80 α/β -SiAlON faz oranına sahip olduğu tespit edilmiştir.

α -SiAlON veya α fazını yapısında bulunduran α/β -SiAlON seramiklerinde özellikle yüksek sıcaklık koşullarına maruz kalacak bir uygulama ele alındığında α fazının kararlılığı önem arz etmektedir [23,24]. Çünkü α -SiAlON yüksek sıcaklık koşulları altında β -SiAlON'a dönüşebilmektedir. Bu faz dönüşümü taneler arası amorf faz miktarında artışa ve malzemenin oksidasyon dayanımında azalmaya yol açtığından malzemenin sürünme özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir [23,24,74,93]. Y-Sm-Ca çoklu katyon sistemindeki 25A SiAlON seramiğinde sinterleme sonrasında yaklaşık % 20 oranında bulunan α -SiAlON miktarı malzemeye AET ısıtıl işlem uygulanması sonucunda önemli değişikliğe uğramamış % 17 oranında kalmıştır (Çizelge 5.2). AET ısıtıl işlem uygulaması 1600 ° C gibi ötektik üstü sıcaklıkta 2 saat süre ile yapılmıştır. Isıl işlem sonrasında α fazından β fazına fazla dönüşüm olmaması, bu sistemde seçilmiş olan Y-Sm-Ca katyonlarının tasarlanan α -SiAlON yapısını kararlı kıldığını göstermektedir.

6.2. Oda ve Yüksek Sıcaklardaki Mekanik Özellikler

α/β -SiAlON seramiklerinde üretim sırasında seçilen başlangıç toz kompozisyonuna ve sinterleme sürecine bağlı olarak sinterleme sonrasında elde edilen ürünlerdeki α -SiAlON: β -SiAlON faz oranı malzemenin mekanik özelliklerini etkilemektedir [23,24]. Çalışmada sinterlenmiş ve ısıtıl işlem uygulanmış 25A SiAlON seramiklerinin α/β -SiAlON seramiklerinin sertlik ve tokluk özellikleri Vickers mikro sertlik yöntemiyle incelenmiş, sinterlenmiş ve ısıtıl işlem uygulanmış malzemelerin sertlik ve tokluk değerlerinde belirgin bir değişim saptanmamıştır (Çizelge 5.1). Çalışmada sinterlenmiş ve ısıtıl işlem uygulanmış

25A SiAlON malzemelerinin faz içeriklerindeki α ve β faz miktarlarının birbirlerine yakın değerlerde olması malzemelerin birbirine yakın sertlik ve tokluk değerleri almalarına yol açmıştır.

Malzemenin incelen mekanik özelliklerinden bir diğeri oda ve yüksek sıcaklıklardaki kırılma mukavemetidir. Bu malzemelerin yaklaşık 1000 ° C sıcaklığa kadar mekanik özellikleri tane morfolojisi, büyüklüğü ve mikro yapılarındaki kusur miktarı ile ilgilidir. Fakat 1000 ° C sıcaklığın üzerindeki mekanik özellikler taneler arası amorf fazın türü ve miktarı gibi özelliklerle kontrol edilmektedir [11]. Y-Sm-Ca sistemindeki 25A SiAlON malzemesinin oda sıcaklığında 720 MPa değerinde eğilme kırılma mukavemetine sahip olduğu belirlenmiştir. Fakat 1000 ° C ve üzerindeki sıcaklıklarda eğilme kırılma mukavemetini bir miktar kaybettiği tespit edilmiştir. Sırasıyla 1000, 1100, 1200, 1300 ve 1400 °C sıcaklıklarında, oda sıcaklığındaki kırılma mukavemetinin yaklaşık % 85'ini, % 81'ini, % 75'ini, % 65'ini ve % 55'ini koruduğu gözlenmiştir (Şekil 5.10). Elde edilen eğilme kırılma test sonuçları Si₃N₄ esaslı seramikler için eğilme yükü altında, sıcaklığa bağlı olarak değişen hasar mekanizma haritasında (Şekil 2.14) olduğu gibi eğilme kırılma mukavemetlerinin sıcaklık artışı ile azalması yönünden benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Bu davranış Si₃N₄ esaslı seramikleri için benzer koşullarda yapılan çalışmalarda da gözlenmiştir [11,20,74]. Çalışmada 1400 °C sürünme testlerinde uygulanacak en büyük gerilme değeri 1400 °C sıcaklığındaki eğilme mukavemet test sonuçlarına göre belirlenmiştir. Şekil 2.14'de görüldüğü gibi Si₃N₄ esaslı seramiklerde farklı sıcaklıklarda farklı büyüklüklerde gerilmeler bu malzemelerde farklı hasar mekanizmalarının ortaya çıkmasına neden olmaktadır. α/β -SiAlON malzemelerinin sürünme davranışlarının incelendiği bu çalışma için özellikle 1400 °C sıcaklıkta uygulanacak en büyük gerilme değerinin belirlenmesinde bu sıcaklıktaki eğilme kırılma mukavemet değerinin belirlenmesi faydalı olmuştur. Şekil 2.14'deki hasar mekanizması haritasındaki gibi bir yaklaşım kabulü ile sürünme deformasyonunun etkin olduğu bölgede olması itibarıyla malzemenin bu sıcaklıktaki eğilme kırılma mukavemet değerinin yaklaşık üçte birinden biraz daha fazla olan 150 MPa seçilmiştir.

α/β -SiAlON seramiklerinde α fazı malzemeye sertlik özelliği, β fazı tokluk özellikleri sağlamaktadır. α/β -SiAlON seramiklerinin ürün malzemede istenen baskın mekanik özelliğin sertlik veya tokluk olmasına göre α -SiAlON: β -SiAlON oranının başlangıç toz kompozisyonu ve sinterleme, ısıtılma süreci ile tasarlanabilme imkânı bu malzemelerin sahip olduğu en büyük avantajlardandır [23,24]. Fakat bu malzemeler sürünme davranışı açısından ele alındığında $\alpha:\beta$ faz oranının sürünme davranışlarına etkileri konusunda yaygın bir görüş olmamış, bu etkiler yapılan çalışmalarda farklı şekillerde yorumlanmıştır (Şekil 3.18-3.19). $\alpha:\beta$ faz oranının Si_3N_4 seramiklerin sürünme davranışına etkisinin araştırıldığı çalışmalarda elde edilen bulgular tespitlerini doğrulasa da sinterleme sonrası taneler arası meydana gelen amorf fazın miktarı ve viskozite ile yumuşama sıcaklığı gibi refrakterlik özellikleri bu malzemelerin sürünme davranışlarını önemli derecede etkilediği kabul edilen bir görüştür [11,20,74,76,77]. Bu sebeple çalışmada α/β -SiAlON seramiğinde her iki fazın farklı yönlerden olumlu katkıları olduğu kabulü ile başlangıç toz kompozisyon tasarımındaki $\alpha:\beta$ faz oranı tüm malzemeler için kompozisyon tasarımında $25\alpha:75\beta$ olarak sabit tutulmuş, $\alpha:\beta$ faz oranından ziyade ısıtılma uygulanması ve farklı sinterleme katkı malzemeleri kullanımı, ilavesi yoluyla tane sınırlarındaki amorf fazın miktarı ve refrakterlik özelliklerinin malzemenin sürünme davranışlarına olan etkileri araştırılmıştır.

6.3. Y-Sm-Ca Sistemindeki 25A SiAlON Seramiklerinin Sürünme Davranışları ve Mekanizmaları

Isıl işlem uygulamasının Y-Sm-Ca sistemindeki 25A SiAlON seramiklerinin sürünme davranışları üzerindeki etkilerini belirlemek için sinterlenmiş ve ısıtılma uygulanmış numunelerin 1300-1400 ° C sıcaklık ve 50-100 MPa eğilme gerilmeleri uygulanarak hava ortamında, 72 saat süreli, 4 nokta eğilme sürünme testlerinden elde edilen sürünme uzaması-zaman grafikleri (Şekil 5.22 - 5.24) incelendiğinde Si_3N_4 ve SiAlON seramik malzemeler ile benzer sürünme davranışı gösterdiği görülmektedir (Şekil 3.18 - 3.26).

Çalışmada elde edilen sürünme yüzde eğilme sürünme uzama-zaman grafikleri Si_3N_4 ve SiAlON seramiklerinin sürünme davranışlarında olduğu gibi

sürünme hızının zamanla azaldığı birincil, sürünme hızındaki azalmanın çok yavaş nerdeyse sabit olduğu ikincil sürünme bölgelerinden oluşmuştur. Sürünme yüzde eğilme sürünme uzama-zaman grafiklerinde ikincil bölgeden sonra sürünme hızının zamanla arttığı üçüncül sürünme bölgesi gözlenmemiştir. Hiçbir test koşulunda sürünme hızının artması ile numune kırılması yaşanmamıştır.

Genel anlamda bir sürünme uzaması-zaman grafiğinde kararlı sürünme bölgesindeki minimum sürünme hızı ($\epsilon_{\min}$, 3.3 numaralı eşitlik) gerilme ve sıcaklık parametrelerine bağlı olarak değişmektedir. Artan gerilme ve/veya sıcaklık parametreleri minimum sürünme hızı değerinde artışa, dolayısıyla toplam deformasyonda artışa yol açmaktadır (Şekil 3.8). Benzer davranış sinterlenmiş ve ısıtılmış işlem uygulanmış malzemelerin farklı sıcaklık ve gerilmelerin uygulandığı sürünme testlerinden elde edilen sürünme uzaması-zaman grafiklerinde de gözlenmiştir. Sinterlenmiş ve ısıtılmış işlem uygulanmış malzemelerin her bir sürünme test koşulundaki minimum sürünme hız değerlerinin verildiği Çizelge 5.6 incelendiğinde herhangi bir sıcaklık ve gerilme koşulu için 3 adet sürünme testi yapıldığından, bu koşul için ölçülen minimum sürünme hızı değerleri arasında farklılıklar olduğu görülmektedir. Bu farklılık maksimum 2 kat değerinde olmuştur ve meydana gelen değişim kabul edilebilir düzeydedir. Bu değişimin incelendiği bir çalışmada bir Si_3N_4 seramiği için aynı koşullar altında farklı laboratuvarlarda gerçekleştirilen sürünme testlerinde ölçülen minimum sürünme hız değerlerinde yaklaşık on kata varan farklılıkların olduğu ifade edilmiştir [80].

Sinterlenmiş ve ısıtılmış işlem uygulanmış malzemelerin her bir sürünme test koşulundaki minimum sürünme hız değerlerinin zamanla olan değişiminin verildiği Şekil 5.28 - 5.31 incelendiğinde, sürünme test parametrelerinden sıcaklık ve gerilme değerleri arttıkça malzemelerin minimum sürünme hızı ve toplam sürünme deformasyonu değerlerinin arttığı görülebilir. Bu şekillerde gözlenen diğer bir özellik malzemelerdeki sürünme hız değerlerinin zamanla sabit kalmaması, sıcaklık ve gerilme koşullarına bağlı olarak azalma yönünde eğilim göstermiş olmasıdır. Bu özellik yani sürünme hız değerlerinin zamanla olan azalması yapısında amorf faz bulunduran çoğu Si_3N_4 seramiklerinde gözlenen karakteristik bir özellik olarak tanımlanmaktadır [111,128-130]. Sürünme hız değerlerinin sabit kalmaması, zamanla azalması bu malzemelerde sürünme

uzaması-zaman grafiklerinde kavram olarak sürünme hız değerlerinin sabit kaldığı bölge olarak tanımlanan ikincil ya da kararlı sürünme bölgesinin belirlenmesini zorlaştıran bir etken olmaktadır. Bu malzemelerin sürünme uzaması-zaman grafiklerinde kararlı sürünme bölgesinin belirlenmesi ile ilgili bu çalışmada sürünme testlerinin yapılmasında referans alınan test standardında herhangi bir bilgi bulunmamasına rağmen, ticari bir Si_3N_4 seramiğinin farklı yükleme tipleri için sürünme davranışlarının incelendiği bir çalışmada bu konu ile ilgili bir bilgi ile karşılaşmıştır. Bu çalışmada ticari Si_3N_4 seramiğinin (NC132) 1300 °C sıcaklıkta farklı gerilme koşulları altında 5 farklı yükleme koşulu için uzun süreli (>1000 saat) sürünme davranışları incelenmiştir [123].

Söz konusu çalışmada eğilme sürünme testlerinden elde edilen sürünme uzaması- zaman ve sürünme hızı zaman grafikleri Şekil 3.28 ile verilmiştir. Sabit 1300 °C sıcaklıkta uygulanan gerilme büyüklükleri arttıkça (Şekil 3.29 a) minimum sürünme hızı değerleri de (Şekil 3.28 b) bu çalışmada olduğu gibi artmıştır. Bununla beraber sürünme hızı değerlerinin zamanla azalması malzemede tam kararlı ikincil sürünme bölgesinin meydana gelmediği şeklinde yorumlanmıştır [123]. Çalışmada yapılan testlerdeki kararlı sürünme bölgelerinin belirlenmesinde sürünme hızı değerlerinde meydana gelen azalmanın büyüklüğüne göre sürünme hızı değerindeki 1 kat ya da daha az büyüklükte azalmanın başlama zamanı şeklinde bir kıstas belirlenmiştir. Belirlenen parametreye göre sabit 1300 °C sıcaklıkta farklı gerilme koşulları için kararlı sürünme bölgesinin başlama zaman seçimleri farklı olmuştur. Çalışmada sabit 1300 °C sıcaklıkta farklı gerilme koşulları için kararlı sürünme bölgesinin başlama zaman seçimleriyle gerilmenin büyüklüğü arasında herhangi bir ilişki olmadığı belirtilmiştir.

Çalışmadaki sabit 1300 °C sıcaklıkta farklı gerilme koşulları için kararlı sürünme bölgesinin başlama zaman seçimleri farklı olmuştur. Gerilme değerinin 29 MPa'dan 57 MPa değerine artışı ile kararlı sürünme bölgesi başlangıç noktası olarak 200 ve 400. saat seçilmiş, 81, 115, 162 MPa gerilme değerleri için sırasıyla 25., 5. ve 25. saat seçilmiştir. Çalışmada 4 nokta eğilme sürünme testinin yanı sıra diğer yükleme tiplerinin uygulandığı sürünme test sonuçlarında kararlı sürünme bölgelerinin başlama zamanları ile gerilmenin büyüklüğü arasında herhangi bir

ilişki olmadığı tespit edilmiştir. Kararlı sürünme bölgelerinin başlama zamanı test tipine ve uygulanan gerilmenin büyüklüğüne göre değişmiş olduğu vurgulanmıştır. Çalışmada 4 nokta eğilme sürünme testi ile sabit 1300 °C sıcaklıkta farklı gerilme koşulları için kararlı sürünme bölgelerinden belirlenen minimum sürünme hız değerlerinin analizi sonucunda gerilme katsayı değeri olarak 2.02, sürünme mekanizması için tane sınır kayma mekanizması olmuş olabileceği öngörülmüştür [123].

Bu tez çalışmasında sürünme davranışları incelenen sinterlenmiş ve ısıtılmış işlem uygulanmış malzemelerin daha önce belirtilmiş olduğu gibi 1300-1400 °C sıcaklık ve 50-150 MPa gerilme koşulları altında elde edilen sürünme hız değerleri (Şekil 5.28 - Şekil 5.31) zamanla sabit kalmamış azalma yönünde eğilim göstermiştir. Testlerde ikincil sürünme bölgesinin belirlenmesinde yaklaşım olarak sürünme hızı değerindeki % 50 değerinde azalmanın başlama zamanı şeklinde bir kıstas kabul edilip uygulandığında sinterlenmiş ve ısıtılmış işlem uygulanmış 25A SiAlON malzemeleri için 100 MPa sabit gerilme altında 1300, 1350 ve 1400 °C sıcaklıkları, sabit 1400 °C sıcaklık 50, 100 ve 150 MPa gerilmeleri için yaklaşık olarak belirlenmiş tahmini ikincil sürünme bölgesi başlangıç zamanları Çizelge 6.1 ile verilmiştir.

Çizelge 6.1. Sinterlenmiş ve ısıtılmış işlem uygulanmış 25A SiAlON malzemelerinin farklı sıcaklık ve gerilme koşulları için belirlenen ikincil sürünme başlangıç zamanları

Malzeme	Sıcaklık (°C)	Uygulanan Eğilme Gerilme Değerlerindeki Sürünme İkincil Bölge Başlangıç Zamanları (Saat)		
		50 MPa	100 MPa	150 MPa
Sinterlenmiş 25A	1300	-	8	-
	1350	-	6	-
	1400	5	5	4
Isıl işlem uygulanmış 25A	1300	-	11	-
	1350	-	8	-
	1400	3	4	3

Çizelge 6.1’de elde edilen verilere göre sinterlenmiş ve ısıtılmış işlem uygulanmış 25A SiAlON malzemelerinin yaklaşık olarak belirlenmiş tahmini ikincil sürünme bölgesi başlangıç zamanlarının ile artan test sıcaklığı ile azalma

şeklinde bir ilişki olduğu, artan test gerilmesi ile ise net bir ilişki bulunmadığı belirlenmiştir. Kurulan ilişkiye göre sabit test gerilmesi altında artan sıcaklık ile ikincil sürünme bölgesi başlangıç zamanları kısalmıştır. Sürünme test verilerinde özellikle düşük gerilme ve sıcaklık (50 MPa ve 1300 °C) değerlerinde sürünme uzama değerlerindeki dalgalanma bu koşullardaki sürünme hız değerlerinin belirlenmesini, dolayısıyla ikincil sürünme bölgesinin belirlenmesini güçleştirmiştir. Malzemelerin sürünme testlerindeki minimum sürünme hız değerleri ve toplam sürünme deformasyonları incelendiğinde ısıtılma uygulanan malzemedeki sürünme hızı ve sürünme deformasyonu değerlerinin sıcaklık ve gerilmeye bağlı olarak artışının sinterlenmiş malzemeye göre daha az miktarda meydana geldiği belirlenmiştir. (Çizelge 5.6, Şekil 5.22 - 5.24). Bunun nedeni olarak sinterlenmiş Y-Sm-Ca sistemindeki 25A SiAlON seramiğinin tane sınırlarındaki amorf fazın ötektik üstü yapılan ısıtılma ile kristalleşmesi sağlanarak yapıdaki amorf faz miktarının azaltılması olduğu düşünülmektedir. Yapısındaki amorf faz miktarının azaltılması ısıtılma uygulanan malzemenin sürünme dayanımını arttırmış, sinterlenmiş malzemeye göre tüm koşullar altında daha düşük sürünme hızı ve toplam sürünme deformasyonu göstermesini sağlamıştır.

Sinterlenmiş Y-Sm-Ca sistemindeki 25A SiAlON seramiğindeki amorf faz miktarının azaltıldığı veya diğer bir deyişle ısıtılma uygulanan malzemedeki kristal tane sınır fazının arttırıldığı X-ışını difraksiyon analizi (Şekil 5.3) ve özellikle geçirimli elektron mikroskobu çalışmaları (Şekil 5.8 ve Şekil 5.9) ile tespit edilmiştir. AET ısıtılma uygulamasıyla Y-Sm-Ca sistemindeki 25A SiAlON seramiğindeki amorf faz miktarının azaltıldığı belirlenmiş olsa da malzemedeki özellikle ikili tane sınırlarında ve üçlü noktaların tanelerin birleşim noktalarına yakın bölgelerde amorf fazın elimine edilemediği bu malzemelerin taneler arası faz yapılarının incelendiği çalışmada vurgulanmıştır [127]. Isıtılma uygulamaları sonucunda özellikle ikili tane sınırlarındaki amorf fazın kristalleştirilemediği birçok çalışmada da ifade edilmiştir [12,22,34,43,49,55,62].

Si_3N_4 ve SiAlON seramiklerinde taneler arasında ve birleşim noktalarında amorf fazın varlığı maruz kalınan sıcaklığın artması ile özellikle cam yumuşama sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda (>1000 °C), amorf fazın ısıtılma ve

kimyasal dayanımının azalması ile beraber malzemenin sürünme özelliklerinin önemli ölçüde zarar görmesine yol açmaktadır [6-8,11,22]. Tane sınırlarında amorf fazın varlığı meydana gelen sürünme deformasyonunu viskoz akış, tane sınır kayması, çözünme-çökelme ve kavitasyon mekanizmaları ile etkilemektedir. Sürünme deformasyonu yüksek sıcaklıklarda yük etkisi altında meydana geldiğinden amorf fazın yüksek sıcaklıklarda yumuşaması ile maruz kalınan yükün etkisi altında viskoz akış, tanelerin kayması, yayınma, çözünme-çökelme ve kavitasyon mekanizmaları aktif hale gelerek malzemenin sürünmesine yol açmaktadırlar. Maruz kalınan sıcaklık, yük-gerilme büyüklüklerinin yanı sıra zaman parametresine bağlı olarak bu mekanizmalar birbiri ile etkileşimli olarak aynı zamanda meydana gelebileceği gibi, bu mekanizmalardan biri baskın hale gelerek sürünme deformasyonunun kaynağını oluşturabilirler [76-78]. Sürünme deformasyonuna, özellikle kavitasyon oluşumuna yol açan bu mekanizmalar ve etkileşimleri Şekil 6.1'deki akış şeması ile gösterilebilir.



Şekil 6.1. Si_3N_4 seramiklerinde sürünme deformasyonuna, özellikle kavitasyon oluşumuna yol açan mekanizmalar ve birbirleri ile etkileşimleri [131]

Sürünme deformasyonunun hava ortamında meydana gelmesi durumunda oluşan oksidasyon süreci, sıcaklıkla beraber meydana gelen faz değişimleri ve kristalizasyon etkileri sürünme sürecini daha da karmaşıktırarak sürünme sürecini farklı şekillerde etkileyebilmektedir [131]. Çalışmanın üçüncü

bölümünde detaylı olarak açıklandığı gibi sürünme deformasyonuna yol açan bu mekanizmalar sürünme testlerinden elde edilen minimum sürünme hızı verilerinin analiz edilmesi ile belirlenen n , gerilme katsayısı ve Q , aktivasyon enerjisi parametrelerinin aldığı değerlere göre tanımlanabilmektedir. Bu tez çalışmasında sürünme test verilerinin analiz edilmesi ile belirlenen n , gerilme katsayısı ve Q , aktivasyon enerjisi ile elde edilen veriler Çizelge 6.2 ile özetlenmiştir.

Çizelge 6.2. Sinterlenmiş ve ısıt işlem uygulanmış 25A SiAlON seramikleri için sürünme testleri verilerinin analizi sonucunda belirlenmiş n , gerilme katsayısı ve Q , aktivasyon enerjisi değerleri

Malzeme	n , gerilme katsayısı	Q , aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
25A SiAlON (Sinterlenmiş) (Y-Sm-Ca)	$1,6 \pm 0,13$	692 ± 37
25A SiAlON (Isıl işlem uyg.) (Y-Sm-Ca)	$1,4 \pm 0,16$	708 ± 45

Sürünme test verilerinin analizi sonucunda belirlenen n , gerilme katsayısı ve Q , aktivasyon enerjisi değerleri literatürdeki benzer malzemeler ve koşullar altında yapılan birçok çalışmada bulunan değerler ile yakınlık göstermektedir [77,78]. Sinterlenmiş ve ısıt işlem uygulanmış Y-Sm-Ca sistemindeki 25A SiAlON malzemeleri için bulunan n ve Q katsayıları çok farklılık göstermemiştir. Sürünme mekanizmalarının belirlenmesinde kullanılan bu katsayıların yakın değerlerde olması ile sinterlenmiş ve ısıt işlem uygulanmış malzemelerin sürünme deformasyonu sırasında benzer mekanizmaların rol oynadığı söylenebilir.

Seramik malzemelerin sürünme davranışlarını tanımlamak için yaygın olarak kullanılan bir yaklaşım olan sabit sıcaklık ve sabit gerilme altında yapılan bir sürünme testinde kararlı sürünme bölgesinden elde edilen minimum sürünme hızı ($d\varepsilon/dt$), Norton – Arrhenius eşitliği (1.5 nolu eşitlik) olarak da bilinen güç kanunu bu çalışmada sürünme test veri analizinde kullanılmıştır. Si_3N_4 esaslı seramiklerin sürünme davranışlarının incelendiği çalışmalarda gerilme katsayısı değerleri Çizelge 1.1’de de verilmiş olduğu gibi 1 ile 6 arasında değerler alırken aktivasyon enerjisi, 390 ile 850 kJ/mol arasında değerler almıştır. Bu parametrelerden kantitatif olarak en yaygın kullanılanı ve en önemli olanı gerilme

katsayısı parametresidir [77]. Basma gerilmesinin uygulandığı sürünme testlerinde çözünme-çökelme mekanizması için n değeri 1 değerini alırken, mikro yapı analizinde kavitasyon oluşumunun gözlemlendiği bazı çalışmalarda 1,5 ile 2,5 arasında değerler aldığı ifade edilmiştir. Gerilme katsayısı uygulanan çekme gerilmesinin büyüklüğüne bağlı olarak çoğunlukla kavitasyon mekanizmasının etkin olduğu çekme testlerinde 2 ile 7 arasında ve eğilme testlerinde ise 1 ile 3 arasında değişen değerler almıştır [74,76,84,88,90-93].

Çizelge 6.3’de Si_3N_4 ve SiAlON malzemelerinin dört nokta eğilme test yöntemi ile sürünme davranışı incelenen bazı çalışmalardaki deneysel sonuçlar verilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlarda gerilme ve sıcaklık değerlerine bağlı olarak gerilme katsayısı değerlerinin çoğunlukla 1 ile 2,5 arasında, aktivasyon enerjisi değerlerinin ise yaklaşık 500 ile 800 kJ/mol arasında değiştiği görülebilir (Çizelge 6.3). Elde edilen bu değerler doğrultusunda çalışmalarda farklı birincil ve ikincil sürünme mekanizmalarının belirlendiği ifade edilmiştir. Bu çalışmaların çoğunda sürünmüş numunelerin TEM karakterizasyon çalışması yapılmış olup, Çizelge 6.3’de verilen ikincil sürünme mekanizmaları çoğunlukla TEM çalışmalarındaki bulgulara atfedilmiştir. Belirlenen birincil sürünme mekanizmaları ise özellikle gerilme katsayısı ve aktivasyon enerjisi değerleri ile ilişkilendirilmiştir.

Bu tez çalışmasında sürünme deformasyonunun gerilme parametresine bağımlılığı 1400 ° C sabit sıcaklıkta, 50, 100 ve 150 MPa eğilme gerilme koşulları altında yapılan sürünme testleri ile belirlenmiştir. Sinterlenmiş ve ısıtılmış Y-Sm-Ca sistemindeki 25A SiAlON malzemelerinin bu test koşullarında kararlı sürünme bölgesi için sürünme deformasyonuna birincil sürünme mekanizması olarak tane sınır kayması ve viskoz akış, ikincil sürünme mekanizması olarak ise kavitasyon mekanizmasının neden olduğu düşünülmektedir. Üçlü noktalarda kavitasyon oluşumunun varlığı TEM ile yapılan mikro yapı karakterizasyon çalışmaları ile tespit edilmiştir (Şekil 5.51). Kavitasyon mekanizmasının birincil mekanizma olabilmesi için geçerli olan gerilme katsayı değerleri genellikle 2’nin üzerindeki değerlerdir. Bu nedenle kavitasyon mekanizması ikincil sürünme mekanizması olarak kabul edilmiştir. Diğer yandan sinterlenmiş ve ısıtılmış Y-Sm-Ca sistemindeki 25A

SiAlON seramik malzemeleri için bulunan gerilme katsayı değerleri çözünme-çökelme ve yayınma mekanizmaları için geçerli olan 1 ve 1'den küçük değerlerde değil, bu değerlerden daha büyük değerlerde 1,6 ve 1,4 olarak bulunmuştur.

Çizelge 6.3 incelendiğinde kavitasyon mekanizmasının ikincil mekanizma olarak belirlendiği çalışmaların çoğunluğunda birincil sürünme mekanizması tane sınır kayması ve/veya viskoz mekanizması ile ilişkilendirilmiştir. Bunun nedeni üçlü noktalarda ve taneler arasında kavitasyon oluşumunun sürünme sırasında maruz kalınan gerilmeler sonucunda oluşan deformasyonun tane sınır kayması ve viskoz akış mekanizmaları ile karşılanamaması durumunda meydana gelmesidir [80,81,86-89]. Bu nedenle çalışmada birincil sürünme mekanizması olarak tane sınır kayması ve viskoz akış mekanizmaları belirlenmiştir.

Çalışmada belirlenen diğer sürünme test parametresi olan aktivasyon enerjisi sinterlenmiş ve ısıtıl işlem uygulanmış Y-Sm-Ca sistemindeki 25A SiAlON seramik malzemelerinin 100 MPa sabit gerilme altında 1300, 1350 ve 1400 ° C sıcaklık koşulları altında yapılan sürünme test verilerinin analiz edilmesi ile sırasıyla 692 ve 708 kJ/mol olarak bulunmuştur. Sürünme aktivasyon enerjisi parametresinin, Si₃N₄ esaslı seramiklerin sürünme deformasyon mekanizmalarının belirlenmesinde kullanılan gerilme katsayısı gibi temel bir parametre olmadığı, fakat benzer gerilme katsayılarına sahip malzemelerin karşılaştırılması durumunda sürünme mekanizmaları ile ilgili bilgiler verdiği ifade edilmektedir [93,96]. Si₃N₄ seramiklerinin eğilme ve basma sürünme davranışlarının incelendiği çalışmaların çoğunluğunda 750 kJ/mol değerini aşan aktivasyon enerjisi değerinin bulunduğu belirtilmemiş olmasına rağmen, çekme sürünme davranışlarının incelendiği çalışmaların çoğunda 750 kJ/mol'den daha büyük değerlerde aktivasyon enerjisi değerleri bulunmuştur [93,96]. Bu değerler Si₃N₄ seramiklerinin eğilme sürünme davranışlarının incelendiği çalışmaların çoğunda bulunan 600-750 kJ/mol aktivasyon enerjisi değer aralığı içinde bulunmaktadır [93]. Si₃N₄ seramiklerinde sürünmenin çözünme-çökelme gibi yayınma mekanizması için geçerli olan aktivasyon enerjisi değer aralığı 546-630 kJ/mol olmaktadır.

Çizelge 6.3. Si_3N_4 ve SiAlON malzemelerinin dört nokta eğilme sürünme test yöntemi ile sürünme davranışı incelenen bazı çalışmalardaki deneysel sonuçlar

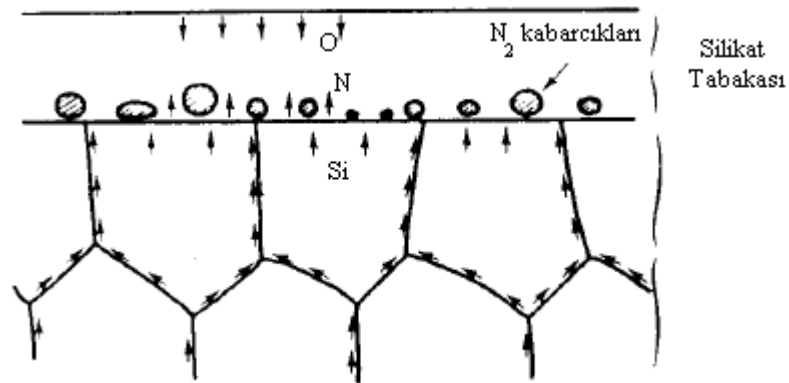
Malzeme	Sinterleme katkı malzemesi	Sıcaklık (°C)	Gerilme (MPa)	n	Q (kJ/mol)	Birincil sürünme mekanizması	İkincil sürünme mekanizması	Referans
Si_3N_4	MgO	1300	29-162	2.2	-	Tane sınır kayması	-	[123]
Si_3N_4	-	1200-1400	55-140	1.7	586	Tane sınır kayması	Kavitasyon	[108]
Si_3N_4	Y_2O_3 , Al_2O_3	1150-1400	20-200	4.0	700 ± 100	Viskoz akış	Kavitasyon	[81]
Si_3N_4	-	1150-1370	276-414	3.1	786	Kavitasyon	-	[97]
Si_3N_4	Y_2O_3 , Al_2O_3	1300-1400	10.4-52	2.0	700 ± 25	Viskoz kayma	Kavitasyon	[107]
α/β -SiAlON	Y_2O_3	1250	110-290	1,31	677±25	Tane sınır kayması + Yayınma	Kavitasyon	[93]
		1300		1,45				
		1350		1,62				
α/β -SiAlON	Sm_2O_3	1260-1300	85-290	1,0-1,2	708	Yayınma	Tane sınır kayması	[110]
		1300-1350		2,3-2,4	507	Tane sınır kayması	Kavitasyon	
β -SiAlON	Sm_2O_3	1250-1300	110-295	1,45-1,51	576	Tane sınır kayması + Yayınma	Kavitasyon	[101]
		1300-1350		1,51-1,72				
SiAlON+SiC	Y_2O_3 , Yb_2O_3	1200	400-500	1,1-1,3	-	Viskoz akış	-	[111]
α/β -SiAlON	Y_2O_3 , Sm_2O_3 , CaO	1300-1400	50-150	1,4-1,6	692-708	Tane sınır kayması + Viskoz akış	Kavitasyon	Bu çalışma

Çalışmada belirlenen gerilme katsayısı değeriyle beraber aktivasyon enerjisi değerleri çözünme-çökelme gibi yayınma mekanizması için geçerli olan aktivasyon enerjisi değer aralığı olan 546-630 kJ/mol'den daha büyük olması bu çalışma için birincil sürünme mekanizması olarak çözünme-çökelme ve yayınma mekanizmasını elimine etmiştir.

6.4. Oksidasyonun Sürünme Davranışına Etkisi

Çalışmada sürünme testleri hava ortamında gerçekleştirildiğinden sürünme davranışları incelenen numuneler yüksek sıcaklıkta hava ortamında oksidasyona uğramışlardır (Şekil 5.36 b). Sürünme testi öncesinde sinterlenmiş numunenin rengi kahverengine yakın koyu bir renkte iken, sürünme testi sonrasında numunenin rengi beyaz renge dönüşmüştür. Bu renk değişimi nedeni yüksek sıcaklıkta (1400 °C) hava ortamında meydana gelen oksidasyondan kaynaklanmaktadır.

Silisyum nitrür ve SiAlON seramiklerinin yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon özellikleri bu malzemelerin taneler arası amorf ve/veya kristal faz özelliklerine bağlı olarak yayılım mekanizması süreci ile ilgili olmaktadır [11,69]. Bu yayılım süreci şematik olarak Şekil 6.2 ile gösterilebilir.



Şekil 6.2. Si_3N_4 seramiklerinde yüksek sıcaklık hava ortamında oksidasyon süreci [11]

Yayınım mekanizması ile ilgili itici güç malzeme yüzeyi ile kütlesi arasındaki elementler arasındaki konsantrasyon farklılığından kaynaklanmaktadır. Bu süreç sırasında ilk etapta malzeme yüzeyinde genellikle SiO_2 koruyucu film tabakası oluşmaktadır [5,11]. Bu oksit tabakası Si_3N_4 tanelerinden ziyade viskozitesi düşük amorf taneler arası faz yayınım ikilisi oluşturmakta (Şekil 6.2); taneler arası amorf faz katkı malzemeleri katyonları, azot ve safsızlık katyonlarında malzemelerin yüzeyi yönünde yayınım hattı sağlarken oksijene iç kısımlara doğru yayınım hattı sağlamaktadır [5,69]. Çalışmada kullanılan malzeme için bu elementler Y^{+3} , Si^{+4} , Al^{+3} , N^{-3} ve O^{-2} olduğundan, bu elementlerden Y^{+3} , Si^{+4} , Al^{+3} , N^{-3} tane sınırlarından yüzeye doğru O^{-2} ise malzemenin iç kısımlarına doğru hareket etmiştir. Bu mekanizmanın varlığı sinterlenmiş ve ısıtılmış işlem uygulanmış Y-Sm-Ca çoklu katyon sistemindeki 25A SiAlON seramik malzemelerinin sürünmüş numunelerinin oksit tabakalarının EDX elementel haritalama incelemelerinde belirlenmiştir (Şekil 5.46 ve 5.47). Isıtılmış işlem uygulanmış Y-Sm-Ca çoklu katyon sistemindeki 25A SiAlON seramik malzemelerin oksidasyon dayanımlarının sinterlenmiş malzemelere göre daha iyi olduğu belirlenmiştir. Bu tespitin yapılmasında oksit tabakasının kalınlıkları, oksidasyondan etkilenen bölgenin kalınlıkları ve sürünme testi öncesine göre ağırlık kazanması parametrelerinin daha düşük değerlerde olmasına bağlanmıştır (Şekil 5.43) Bunun nedeni olarak da sinterlenmiş malzemede amorf tane sınır fazının ısıtılmış işlem görmüş malzemeye göre daha fazla miktarda olması öngörülmüştür.

Si_3N_4 seramiklerinde oksijenin malzeme iç kısımlarına doğru yayınımı önemli bir etken olmaktadır [11]. Oksidasyon süreci tane sınırlarında ötektik sıcaklığı düşük olan bileşiklere ve daha fazla miktarda amorf tane sınır fazı bulunan silisyum nitrür seramiklerinde çok daha hızlı bir şekilde meydana gelmektedir [5,74]. Oksijenin malzeme iç kısımlarına doğru hareket etmesi sonucunda oksijen ile SiAlON taneleri ve tane sınır fazındaki malzemeler ile tepkimeye girmekte ve bu tepkime sonucunda azot gazı meydana gelmektedir [11]. Bu tepkimeler sonucunda oluşan azot gazının yayınımı yavaş meydana geldiğinden malzeme yüzeyindeki koruyucu oksit tabakasında ve yüzeyin hemen alt kısımlarında boşluklar ve çatlaklar şeklinde hasar oluşmasına yol açmaktadır

[74]. Malzeme yüzeyindeki koruyucu oksit tabakasında çatlaklar ve boşlukların oluşması ile oksidasyon süreci artarak devam etmektedir [5,74]. Sinterlenmiş ve ısıtıl işlem uygulanmış Y-Sm-Ca çoklu katyon sistemindeki 25A SiAlON seramik malzemelerinin sürünmüş numunelerinin oksit tabakalarının incelendiği SEM görüntülerinde (Şekil 5.44 ve 5.45), malzeme yüzeyinde oluşan koruyucu oksit tabakasının hasar görerek homojenliğini kaybetmesi, malzeme yüzeyinde ve yüzeyin hemen altında boşluk, çatlak şeklinde hasarlı bölgenin meydana gelmesinin nedeni olarak bu mekanizma öngörülmüştür.

Malzeme yüzeyinde oluşan koruyucu oksit tabakasının homojen olduğu, hasara uğramadığı ifade edilen Si_3N_4 seramiklerinin sürünme çalışmalarında oksidasyonun ilgili malzemelerin sürünme davranışlarını olumlu yönde etkilediği ve sürünme dayanımlarını arttırdığı vurgulanmıştır. Bunun nedeni olarak da oksidasyonun amorf taneler arası fazın kimyasal yapısını yayılım vasıtasıyla saflaştırarak M/Si oranını azaltması ve bu şekilde tane sınır fazının refrakterliğini arttırması ve yayılım vasıtasıyla tane sınır fazının daha azalması ve incelmesi şeklinde yorumlamışlardır [93,110]. Sinterlenmiş ve ısıtıl işlem uygulanmış 25A SiAlON seramik malzemelerinin sürünme davranışlarının incelendiği bu çalışmada malzeme yüzeylerinde homojen olmayan ve hasara uğramış koruyucu oksit tabakasının oluşması, malzeme yüzeyinin hemen altında boşluk, çatlak formunda hasarlı bölgeler oluşumunun SEM incelemelerinde (Şekil 5.44 ve 5.45) gözlenmesi ile oksidasyon sürecinin bu malzemelerin sürünme davranışlarını olumsuz yönde etkilediği ve malzemelerin sürünme dayanımlarını azalttığı düşünülmektedir.

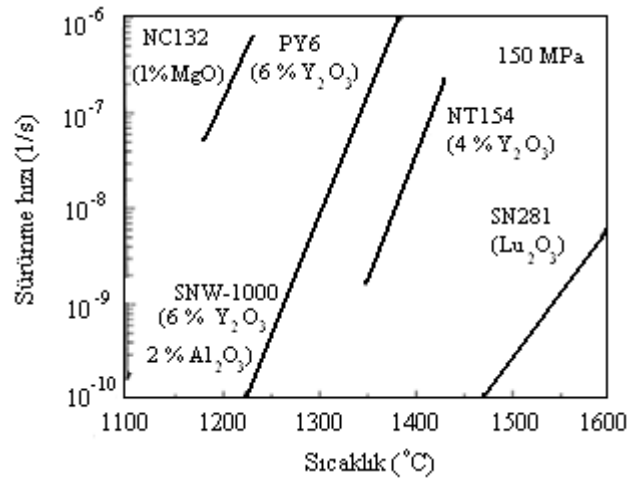
6.5. Farklı Sinterleme Katkı Oksit Kullanımının Sürünme Davranışına

Etkisi

Sürünme davranışı incelenen Y-Sm-Ca çoklu katyon sistemindeki α/β -SiAlON seramiklerinin gaz basınçlı sinterlenmesinde yoğunlaşmayı sağlayan sinterleme katkı malzemesi olarak miktar bakımından çoğunluğu Y_2O_3 olmak üzere, Sm_2O_3 ve CaO metal-lântanit oksitleri kullanılmıştır. Kompozisyon tasarımında çoklu katyon sistemi kullanılmasındaki amaç üretilen malzemede bu

sinterleme katkı malzemelerinin farklı özelliklerinden yararlanmak olmuştur.

Y_2O_3 silisyum nitrür seramiklerinde taneler arası amorf fazın refrakterlik özelliklerini geliştirme yönünde kullanılan en yaygın sinterleme katkı malzemelerinden biridir [132]. Şekil 6.3’de kompozisyonlarına bağlı olarak 150 MPa çekme gerilmesi altındaki minimum sürünme hızlarının sıcaklıkla değişimi formatında seramik gaz türbin motor araştırmalarında da kullanılan bazı ticari Si_3N_4 seramiklerin sürünme özelliklerindeki gelişim gösterilmektedir [133].



Şekil 6.3. Bazı ticari Si_3N_4 seramiklerin sürünme davranışlarının karşılaştırılması [133]

1980’li yıllardaki elde edilebilir en iyi özelliklere sahip olan ticari bir malzeme olan MgO katkılı Si_3N_4 malzemesi olan NC132 ile karşılaştırıldığında farklı kompozisyonlarla (Y_2O_3 , Lu_2O_3) üretilen diğer ticari Si_3N_4 malzemeleri (NT154, SN281) ile yakalanan sürünme özellikleri ile ilgili gelişim dikkate değerdir. Şekil 6.2 incelendiğinde Si_3N_4 üretiminde kullanılan sinterleme katkı malzeme kompozisyonunun bu malzemelerin sürünme davranışlarına olan etkisi açık bir şekilde görülmektedir. Sinterleme katkı malzemesi olarak MgO yerine Al_2O_3 - Y_2O_3 kullanılması aynı sıcaklık ve gerilme altında daha düşük değerlerde minimum sürünme hızı şeklinde, Al_2O_3 - Y_2O_3 yerine sadece Y_2O_3 kullanılması aynı sürünme hızının yaklaşık 100 °C daha yükseklikte, daha az miktarda (% 2) Y_2O_3 kullanılması ise aynı değerlerde sürünme hızının yaklaşık 200 °C daha yüksek sıcaklıkta elde edilmesi şeklinde gelişim sağlanmasına yol açmıştır. Hem sürünme hızında daha düşük değerler hem de bu değerlerin diğer malzemelere

göre çok daha yüksek sıcaklıklarda elde edilmesi sinterleme katkı malzemesi olarak Lu_2O_3 kullanılması ile mümkün olmuştur.

Farklı tür ve miktarlarda sinterleme katkı malzemelerinin bu malzemelerin sürünme davranışlarına olan etkisi sinterleme sonrası mikro yapılarında oluşturdukları amorf fazın viskozite ve yumuşama sıcaklığı gibi refrakterlik özellikleri ve miktarı ile ilgilidir [113]. Sinterleme sırasında viskozitesi yüksek amorf faz oluşturan sinterleme katkı malzemelerinin kullanımı malzemenin sürünme davranışlarını iyileştirirken, sinterleme için gerekli olan sıvı fazın daha yüksek sıcaklıklarda oluşması yoğunlaşmayı zorlaştırmakta, çoğu zaman yoğunlaşmanın sağlanması için sıcak presleme yönteminde olduğu gibi ek basınç uygulama işlemini gerekli kılmaktadır. Sinterleme sırasında yoğunlaşmanın sağlanması için ek basınç uygulama işleminin kullanıldığı sıcak presleme, sıcak izostatik presleme sinterleme yöntemleri bu malzemelerin üretim maliyetlerini arttırmaktadır [4,5]. Şekil 6.3'deki Si_3N_4 malzemelerinde kullanılan sinterleme katkı malzemelerinden en iyi sürünme dayanımı gösteren ve sürünme özellikleri bir sonraki kısımda tartışılacak olan Lu_2O_3 ile sinterlenen malzemeler pahalı ve kolay elde edilebilir değildir. Günümüzde üretim maliyetleri oldukça yüksek olan Si_3N_4 seramiklerinin daha düşük maliyetlerde üretilmesi bu malzemelerin daha yaygın olarak kullanılabilmesi için sağlanması gereken en önemli gerekliliklerdendir [12].

Al_2O_3 , Şekil 6.3 ve 3.20'de görüldüğü gibi sürünme dayanımı açısından ele alındığında Si_3N_4 seramiklerinde sebep olduğu olumsuz etkisine rağmen, Al_2O_3 günümüzde Si_3N_4 seramiklerinde hala en yaygın olarak kullanılan sinterleme katkı malzemelerindendir. Bunun nedeni Al_2O_3 'ün ucuz, kolay elde edilebilir, Si_3N_4 seramiklerinin sinterlenmesinde yoğunlaşmayı ve mikro yapının kontrol edilmesini oldukça kolaylaştıran sinterleme katkı malzemesi olmasıdır [4,5]. Al_2O_3 'ün, Si_3N_4 seramiklerinde Y_2O_3 ile beraber kullanılarak ısıtılma işlemleri ile sürünme özelliklerinin geliştirilmesi açısından taneler arasında YAG kristal fazını oluşturması bu malzemenin sahip olduğu avantajdır. Fakat Al_2O_3 sinterleme katkı malzemesi kullanımının önemli olan diğer bir avantajı Si_3N_4 kristal yapısına girerek SiAlON seramiklerinin üretilmesini sağlamasıdır [4,5].

Sinterleme katkı malzemelerinin ya da ısıtılmanın sinterleme sonrasında oluşan taneler arası amorf faza olan etkilerinin araştırılması açısından Si_3N_4 'teki taneler arası amorf fazlara benzer kompozisyonlarda cam malzemelerin üretildiği ve bu malzemelerin yüksek sıcaklık özelliklerinin incelendiği çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmaların yapılma nedenlerinden biri Si_3N_4 ve SiAlON seramiklerinde çok uzun süreli ısıtılma uygulamaları sonrasında bile taneler arasında varlığı gözlemlenen amorf fazın miktarı ve özelliklerinin bu malzemelerin sürünme dayanımlarını kontrol etmesidir [60-63]. Bu çalışmalarda üretilen cam-seramik malzemelerin özellikleri silisyum nitrür seramiklerindeki tane sınır fazlarını temsil etmesi açısından ele alınmıştır. Bu çalışmalarda M-Si-(Al)-O-N cam seramiklerinde kompozisyonlarındaki O, N, (Al) miktarlarının yanı sıra sinterleme katkı malzemesinin türünün de malzemenin cam geçiş sıcaklığı, viskozite gibi yüksek sıcaklık özelliklerini etkilediği ifade edilmektedir [58-63]. Farklı sinterleme katkı malzemesi katyon türlerinin katyon alan mukavemet değerinin büyüklüğü arttıkça bir diğer deyişle kullanılan katyon iyon yarıçapı küçüldükçe amorf fazın viskozite ve cam geçiş sıcaklık değerleri artmaktadır (Şekil 2.17 ve 2.18).

Bu çalışmada 25A SiAlON seramiklerinde Y-Sm-Ca kompozisyonu dışında Er-Sm-Ca kompozisyonu kullanılarak üretilen malzemenin 1400 °C 100 MPa koşulları altında sürünme davranışı incelenmiştir. Kompozisyonlarında Er bulunduran cam malzemelerin viskozite ve cam geçiş sıcaklık değerleri Y bulunduranlara göre daha yüksektir (Şekil 2.17 ve 2.18). Bunun nedeni daha büyük katyon alan mukavemeti – daha küçük iyon yarıçapı özellikleri olarak ön görülmüştür. Y-Ca-Sm ve Er-Ca-Sm katkı malzemelerinin kullanıldığı seramiklerin sürünme test sonuçları (Şekil 5.52) incelendiğinde Er-Ca-Sm kompozisyonundaki malzemenin Y-Ca-Sm sistemindeki malzemeye göre başlangıçta daha yüksek sürünme hızıyla deformasyon gösterdiği ama daha sonra sürünme hız değerlerinin zamanla düşerek 72 saat sürenin sonunda toplam deformasyonların benzer değerlerde (% 93 $\approx$ % 95) oldukları görülebilir. 72 saat süre içindeki minimum sürünme hız değerleri incelenirse Er-Ca-Sm kompozisyonunun daha düşük değerlerde olduğu görülebilir ($1,26\text{E}-08 \text{ s}^{-1} < 2,79\text{E}-08 \text{ s}^{-1}$, Çizelge 5.9) . Bu sonuç yani Y-Ca-Sm sistemindeki malzemeye göre

test başlangıcında daha yüksek sürünme hızıyla deformasyon göstermesi ama daha sonra sürünme hız değerlerinin zamanla çok daha hızlı düşmesi sürünmüş, sinterlenmiş numunelerin (Er-Ca-Sm) XRD sonuçları incelendiğinde anlam kazanmaktadır (Şekil 5.56). Şekil 5.56’da taneler arası kristal faz olarak belirlenen Melilit fazı sürünmüş numunelerde sinterlenmiş numuneye göre artış gösterdiği görülmektedir. Sinterlenmiş numunedeki amorf faz sürünme test sıcaklığının etkisiyle kristalleşmiş ve zamanla kristalizasyonun artışı amorf faz miktarında azalmaya bu da sürünme hızlarındaki azalmaya sebep olmuştur. Si_3N_4 seramiklerinde sürünme testi sırasında mikro yapıdaki amorf fazın kristalleşmesi ve malzemenin sürünme dayanımını arttırması birçok çalışmada ifade edilmiştir [74,77,80,84,86,99,106,118] (Şekil 3.22).

Günümüzde Si_3N_4 seramikleri içinde en üstün sürünme dayanımına sahip malzemeler olarak kabul edilen Lütisyum katkılı Si_3N_4 seramiklerin üstün sürünme özellikleri sahip oldukları mikro yapı özellikleri ile ilgilidir [133-137]. Sinterleme katkı malzemesi olarak kullanılan Lütisyum en küçük iyon yarıçapına dolayısıyla en büyük katyon alan mukavemetine sahip bir iyondur. Sıvı faz sinterlenen Si_3N_4 seramiklerinde varlığı kaçınılmaz olarak kabul edilen taneler arası amorf faz kompozisyonunda örneğin iyon yarıçapı küçük olan elementlerden biri olan Yb yerine Lu bulunması bu fazın viskozitesini 10-20 kat arttırmaktadır [138]. Lütisyum gibi küçük iyon yarıçapına sahip iyonların bir diğer özelliği bu iyonların ikili tane sınırlarından ziyade üçlü tane birleşim noktalarında oksijen ile birlikte yoğunlaşma eğiliminde olmasıdır [58,61]. Böylelikle ikili tane sınırlarındaki oksijen konsantrasyonunu azaltarak ikili tane sınırlarındaki amorf fazın O/N oranının azalmasına yani viskozitesinin artmasına yol açmaktadır. Ayrıca üçlü tane birleşim noktalarında oksijen ile birlikte yoğunlaşma eğilimi bu malzemelerde daha ince tane sınırlarına sahip mikro yapının oluşmasına neden olmaktadır [58,138]. İkili tane sınırlarındaki daha ince, daha az miktarda, yüksek viskozite değerlerine sahip amorf faz bulunduran bu malzemelerin yüksek sıcaklıklarda sürünmesine yol açan tane sınır kaymasına olan direnci arttırılmış olmaktadır [138].

Bu çalışmada MgO ve Lu_2O_3 gibi farklı sinterleme katkı malzemeleri kullanılarak üretilmiş iki Si_3N_4 seramiğinin 1400 °C 100 MPa koşulları altında

sürünme davranışı incelenmiştir. Bu iki malzemenin sürünme test sonuçları (Şekil 5.62) incelendiğinde Si_3N_4 malzemelerinin sürünme davranışlarına sinterleme katkı malzeme türünün etkisi net bir şekilde görülmektedir. Viskozite ve cam geçiş sıcaklığı özellikleri Mg'a göre çok daha iyi olan Lu'un sinterleme katkı malzemesi olarak kullanıldığı Si_3N_4 malzeme hem toplam sürünme deformasyonu hem de minimum sürünme hızı bakımından çok daha iyi sürünme dayanımı göstermiştir.

6.6. Taneler arası Amorf Faz Kristalizasyonunun Sürünme Davranışına Etkisi

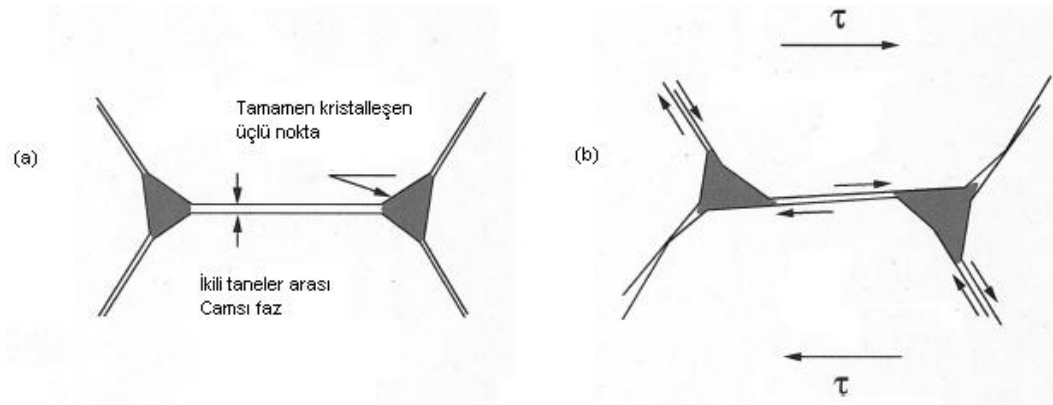
Si_3N_4 seramiklerinde bu malzemelerin sürünme davranışını önemli derecede etkileyen taneler arası amorf fazın miktarı başlangıç toz kompozisyonu ve sinterleme sürecinin dikkatli bir şekilde tasarlanması ile azaltılabileceği gibi ısıtım işlem uygulamaları ile amorf fazın kristal faz(lar)a dönüşümü sağlanarak da azaltılabilmektedir [19,22,23]. Amorf fazın miktarının başlangıç toz kompozisyonu ve sinterleme sürecinin dikkatli bir şekilde tasarlanması ya da ısıtım işlem uygulamaları ile azaltılması sonucunda malzemenin sürünme özelliklerinde elde edilen gelişme farklı olabilmektedir (Şekil 3.22 – 3.25). Bu çalışmalarda sinterleme sonrası uygulanan ısıtım işlemin süresi, sıcaklığı ve uygulandığı ortam gibi parametrelerin taneler arasında meydana gelen kristalleşme miktarını etkilediği, artan kristalleşme miktarının malzemelerin sürünme dayanımlarını arttırdığı ifade edilmiştir [68,106,122]. Isıtım işlem uygulamasının SiAlON malzemesinin (Ca- α -SiAlON) mekanik özelliklerine etkisinin araştırıldığı bir çalışmada ısıtım işlem uygulaması ile kristalleşen faz ile taneler arasında bulunan amorf faz üzerinde farklı etkiler yarattığı konusunda yorum getirilmiştir. Çalışmada ısıtım işlem uygulanması sürecinde taneler arası amorf fazın kompozisyona ve sıcaklığa bağlı olarak kararlı bir kristal faza dönüşümü sırasında kristalleşen faz ile taneler arasında bulunan amorf fazın kimyasal kompozisyonun da değişime uğradığı ifade edilmiştir [139]. Dolayısıyla meydana gelen kristalleşmenin derecesi kalıntı amorf fazın kompozisyonunda yarattığı etki açısından önemli olmaktadır. Çünkü Si_3N_4 seramiklerinde kalıntı amorf fazı

oluşturan M-Si-(Al)-O-N amorf faz kompozisyonlarında sinterleme katkı malzemesinin türü, kompozisyondaki O, N, (Al) miktarları cam geçiş sıcaklığı, viskozite gibi yüksek sıcaklık özelliklerini etkilemektedir [58,63].

M-Si-Al-O-N cam malzemelerinde farklı iyon yarıçapı/katyon alan mukavemetine sahip sinterleme katkı malzemeleri için amorf faz kompozisyonundaki N konsantrasyonlarının artışıyla malzemenin viskozite değerleri artmaktadır (Şekil 2.16). Isıl işlem uygulamalarında amorf fazın kristalizasyonu sürecinde oluşan kristal fazın kompozisyonuna göre fazdaki O ve N çözünebilirliği kalıntı amorf fazdaki O/N oranlarını değiştirerek viskozitesinin değişimine yol açacaktır. Fakat genellikle taneler arasında oluşan kristal fazların N çözünebilirliği O'ye göre sınırlı miktarda kalmaktadır [139]. Oluşan kristal fazda daha fazla miktarda O bulunması fazın viskozitesi açısından olumsuz bir özellik gibi görünmesine rağmen kalıntı amorf fazdaki O miktarını azaltarak kalıntı amorf fazdaki O/N oranını düşürerek viskozitesinin artmasına yol açmaktadır. Kalıntı amorf fazın viskozitesinde meydana gelen artış ise kristalizasyonun devamı için gerekli olan katyonların yayınma ve hareketlilik hızını da azaltacaktır [139]. Isıl işlemin daha uzun sürelerde uygulanması katyon hareketliliği için gereken zamanı sağlayarak, daha yüksek sıcaklıklarda uygulanması ise katyonların yayınma ve hareketliliğinin hızını arttırarak kristalizasyon derecesinin artmasına yol açmaktadır. Bu, daha uzun ve/veya daha yüksek sıcaklıklarda uygulanan ısıtma işlemleri ile Si_3N_4 malzemelerinin sürünme dayanımlarında meydana gelen artışı açıklamaktadır (Şekil 3.23 ve 3.24). Fakat çok uzun süreli (1000 saati aşan sürelerde) ısıtma işlem çalışmalarında bile Si_3N_4 seramiklerinde özellikle ikili taneler arası amorf fazda tamamen kristalizasyonun meydana gelmediği gözlenmiştir [140].

Lütesyum katkılı Si_3N_4 seramiklerin üstün sürünme özelliklerine sahip olmalarındaki diğer etken özellikle üçlü tane noktalarında amorf fazın kristalizasyonu olduğu bu konuda yapılan çalışmalarda ifade edilmiştir [131,135,138]. Bu malzemelerin yüksek sıcaklık özelliklerinin incelendiği bazı çalışmalarda üçlü noktalarda amorf fazın tamamen kristalleştiği hatta bazı ikili taneler arasında cam fazının bulunmadığı mikro yapıların elde edildiği ifade edilmiştir [134]. Bu malzemelerde üçlü noktalardaki kristalizasyonun sürünme ile

ilgili olarak tane sınır kayma mekanizmasına etkisi hakkında yorum getirilen bir çalışmada, üçlü noktalardaki kristalizasyonun yaklaşık 1450 °C sıcaklığa kadar tane sınır kaymasını engellediği vurgulanmıştır [141]. Üçlü noktalardaki kristalizasyonun tane sınır kaymasını engellemesi şematik olarak Şekil 6.4'deki gibi verilmiştir.



Şekil 6.4. Şematik olarak (a) Üçlü noktaların tamamen kristalleştiği, ikili noktalarda amorf fazın bulunduğu mikro yapı, (b) Üçlü noktalardaki kristal fazın yüksek sıcaklıkta amorf tane sınır fazının yumuşaması sonunda maruz kalınan gerilme etkisiyle kayan taneleri engellemesi [141]

Söz konusu çalışmada üçlü noktalardaki kristal fazın (lütelyum silikat) 1450 °C olarak belirlenen sıcaklığa kadar tane sınır kayma hareketini engellediği ve bu şekilde malzemenin sürünme dayanımının arttırıldığı ifade edilmiştir [141]. Lütelyum katkılı Si_3N_4 seramiklerinin sahip oldukları üstün sürünme dayanımının yanı sıra iyi olan oksidasyon dayanımı özellikleri bu malzemelerin birçok seramik gaz türbinli motor ve mikro türbin araştırma projelerindeki en temel malzemelerden biri olmasını sağlamıştır [135-138].

Sürünme dayanımında taneler arası amorf fazda meydana gelen artan kristalleşmenin önemi olduğu kadar kristalleşen fazın kompozisyonu da önemlidir. Çünkü farklı kompozisyondaki kristal fazların refrakterlik, kimyasal ve çevresel kararlılık özellikleri farklı olmaktadır. Si_3N_4 esaslı seramiklerinde refrakterlik özellikleri bakımından taneler arası oluşabilecek en iyi kristal fazlardan biri olan N-melilit fazı ile ilgili yapılan bazı çalışmalar bu faza Al katılarak oluşturulan katı çözelti alaşımı ile bu fazın yüksek sıcaklıklarda azalan

oksidasyon dayanımının arttırıldığını göstermiştir [142-146].

Bu çalışmada dikkatli başlangıç toz kompozisyonu ve sinterleme süreci tasarımı uygulanarak refrakterlik ve oksidasyon dayanımı N-melilit fazına göre daha iyi olan Al içeren Melilit şeklindeki taneler arası kristal faz oluşumu sağlanmıştır. Ayrıca 1600 ° C sıcaklıkta iki saat süreli yapılan AET ısıtım işlemi uygulaması ile malzeme yapısındaki ikincil amorf faz kristalizasyon miktarının arttırıldığı belirlenmiştir (Şekil 5.3). Çalışılan Y-Sm-Ca ve Er-Sm-Ca kompozisyonlardaki 25A SiAlON seramiklerinde ısıtım işlemi uygulaması ile artışı sağlanan melilit ikincil kristal faz oluşumu, bu malzemelerin sinterlenmiş olanlarına göre sürünme dayanımlarının artması şeklinde etkide bulunmuştur.

Er-Ca-Sm kompozisyonundaki malzemeye ısıtım işlemi uygulanmasından sonra bu malzemede hem toplam deformasyon (% 0,28) hem de sürünme hız değeri ($5,35 \times 10^{-9}$) anlamında çalışılan tüm 25A SiAlON seramikleri içinde en iyi sürünme dayanımı elde edilmiştir. Bu sonuç malzemenin TEM çalışmaları ile anlam kazanmıştır. AET ısıtım işlemi uygulanması sonucunda Er-Ca-Sm kompozisyonundaki 25A SiAlON malzemesinde özellikle üçlü tane birleşim noktalarındaki amorf fazın kristalizasyon miktarı Y-Ca-Sm kompozisyonundaki 25A SiAlON malzemesine göre çok daha fazla olduğu HREM görüntülerinden tespit edilmiştir (Şekil 5.57).

Si₃N₄ seramiklerinde iyon yarıçapına göre katyonların malzeme mikro yapısında yoğunlaştığı yerlerin araştırıldığı çalışmalar Er gibi iyon yarıçapı küçük olan katyonların ikili tane sınırlarından ziyade üçlü tane birleşim noktalarında yoğunlaştıklarını ifade etmektedir [63]. Tez çalışmasındaki ısıtım işlemi uygulanmış Er-Ca-Sm kompozisyonundaki 25A SiAlON malzemesinde de bu yaklaşım doğrultusunda Er katyonlarının üçlü tane birleşim noktalarında Y'a göre daha fazla yoğunlaşarak kristalizasyonun daha fazla olmasını sağladığı düşünülmektedir. Sonuç olarak kristalizasyon miktarındaki artış kalıntı amorf faz miktarını azaltmış, daha az miktarda kalıntı cam fazında daha yüksek viskozite ve cam geçiş sıcaklık özelliklerini kazandıran Er katyonunun varlığı ile Er-Ca-Sm kompozisyonundaki malzeme Y-Ca-Sm kompozisyonundaki 25A SiAlON malzemeye göre daha iyi sürünme dayanım özellikleri göstermiştir.

Çalışmada 25A SiAlON seramiklerinde ısıtım işlemi uygulanmış Y-Ca-Sm

kompozisyonundaki seramiğe benzer kompozisyonlardaki iki malzemenin (25A2 ve 25A3 kodlu SiAlON) farklı üretim koşulları etkisinin belirlenmesi açısından 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa gerilme koşulları altında sürünme davranışı incelenmiştir. Şekil 5.58'deki sürünme testlerinden elde edilen sürünme eğrilerinde görüldüğü gibi 25A2 ve 25A3 kodlu ısıtıl işlem uygulanmış SiAlON malzemeleri 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa gerilme koşulları altında 25A kodlu ısıtıl işlem uygulanmış malzemeye göre hem toplam sürünme deformasyonu hem de minimum sürünme hızı değerleri (Çizelge 5.10) bakımından daha iyi sürünme dayanımı göstermişlerdir. 1400°C sıcaklık ve 100 MPa gerilme test koşullarında en iyi sürünme dayanımını gösteren 25A3 SiAlON seramiğinin bu dayanımını 1300 °C sıcaklık ve 100 MPa gerilme test koşullarında gibi daha düşük sıcaklıkta korumadığı görülmüştür. 25A SiAlON seramiği 1300 °C sıcaklıkta toplam sürünme deformasyonu açısından 25A3 SiAlON malzemesine göre daha iyi sürünme davranışı göstermiştir (Şekil 5.60).

6.7. Mikro Yapıya SiC İkincil Faz İlavesinin Sürünme Davranışına Etkisi

Çalışmada sürünme davranışları incelenen α/β SiAlON seramiklerinde SiC parçacıklarının ikincil faz olarak yapıya ilave edilmesi yaklaşımı ile malzemenin sürünme özelliklerinde etkisi araştırılmış, farklı sinterleme katkı malzemesi ve farklı SiC ikincil faz içeriği bulunan kompozisyonlardan birinde sürünme dayanımı önemli miktarda geliştirilirken diğer malzemede daha az miktarda gelişme sağlanmıştır (Şekil 5.53). Y-Sm-Ca çoklu katyon sistemindeki 25A SiAlON seramiğine nano-mikro boyutta % 17,5 oranında SiC ikincil fazı ilave edildiğinde malzemenin sürünme deformasyonu ve sürünme hızı değerlerinde azalma şeklinde sürünme dayanımı arttırılmıştır. Sinterlenmiş Y-Sm-Ca sistemindeki 25A SiAlON seramiğinde 1400 °C sıcaklık, 100 MPa test koşullarında 72 saat sürünme testi sonunda % 0,93 toplam sürünme deformasyonu ve $2,79E-08 \text{ s}^{-1}$ minimum sürünme hız değeri elde edilmişken, aynı kompozisyondaki malzemeye nano-mikro boyutta % 17,5 oranında SiC ikincil fazı ilave edilmesi ile % 0,43 toplam sürünme deformasyonu ve $8,38E-09 \text{ s}^{-1}$ minimum sürünme hız değeri elde edilmiştir (Çizelge 5.10).

Y-Sm-Ca sistemindeki 25A SiAlON seramiğine göre sürünme dayanımında daha az miktarda gelişme gözlenen malzemede ise Y-Sm-Ca çoklu katyon sistemi yerine Mg-Y-SiAlON sistemi ve % 10 içeriğinde mikro boyutta SiC ikincil faz içeriği kullanılmıştır. Bu malzemede 1400 °C sıcaklık, 100 MPa test koşullarında 72 saat sürünme testi sonunda % 0,64 toplam sürünme deformasyonu ve $1,79E-08 \text{ s}^{-1}$ minimum sürünme hız değeri elde edilmiştir. Malzemenin bu davranışı SiC ikincil faz içeriğinin azalması ve Mg sinterleme katkı malzemesi nedeniyle tane sınırlarında viskozitesi daha düşük amorf faz kompozisyonu oluşturmuş olabileceği bakımından diğer malzemeye göre daha düşük sürünme dayanımı gösterdiği şeklinde düşünülmektedir. Si_3N_4 seramiklerinde yüksek sıcaklık ve sürünme özelliklerinin geliştirilmesine yönelik mikro yapıya SiC ikinci faz ilave edilmesi yaklaşımı kullanılan iki kompozisyondan birinde daha iyi sonuç vermiştir.

SiC parçacıklarının ikincil faz olarak yapıya ilave edilmesi yaklaşımı Si_3N_4 seramiklerinde sürünme özelliklerini geliştirmek doğrultusunda birçok çalışmada uygulanmıştır [54,103-105,147-149]. Bu yaklaşımda amaç taneler arasında varlığı kaçınılmaz olan amorf fazların cam geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda yumuşayarak sürünme deformasyonuna yol açan tane sınır kayması şeklindeki sürünme mekanizmasını önlemek ya da etkilerini azaltmak doğrultusundadır. SiC ikincil fazı Si_3N_4 seramiklerin mikro yapısına farklı üretim yöntemleri ile mikro, nano boyutlarında parçacık şeklinde veya fiber, visker şeklinde farklı miktarlarda ilave edilebilmektedir [54,149]. Mikro yapıya ilave edilen SiC ikincil fazının şekli, dağılımı ve miktarı malzemenin yoğunlaşmasını, tane büyüklüğünü ve morfolojisini, taneler arası faz kimyasını ve yapısını farklı şekillerde etkilediği için malzemenin oda ve yüksek sıcaklık özelliklerini farklı şekillerde etkilemektedir [54,147-149]. Si_3N_4 seramiklerinin sürünme dayanımının önemli derecede artırılması özellikle SiC'ün mikro yapıya ikincil faz olarak nano boyutta ilave edilmesi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.26). Sürünme dayanımındaki gelişim nano boyuttaki SiC parçacıkların sürünme deformasyon mekanizmalarından tane sınır kaymasını engellemesi, amorf faz kristalizasyonunu artırarak amorf fazın miktarını azaltma şeklindeki etkisi ve tane sınır fazında gösterdiği kimyasal etkileşim ile amorf fazın viskozitesini artırması

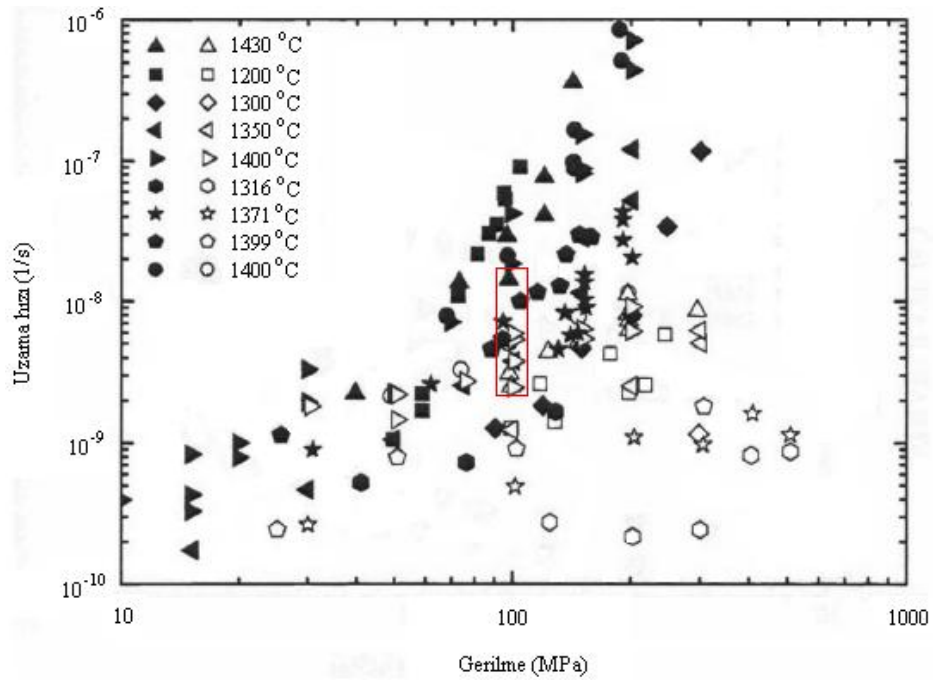
şeklinde yorumlanmıştır [54,147-149]. Si_3N_4 seramiklerinde olduğu gibi SiAlON seramiklerinde de oda ve yüksek sıcaklık özelliklerinin geliştirilmesi açısından bu yaklaşım araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda bu yaklaşımın yüksek sıcaklık mukavemetinin ve sürünme dayanımının arttırılmasında etkin bir yol olduğu gösterilmiştir [111,150,151].

Özet olarak Si_3N_4 ve SiAlON seramiklerinin sürünme davranışları ve bu malzemelerin sürünme dayanımını geliştirme yaklaşımlarında temel olarak Şekil 6.1’de verilen sürünme deformasyonuna sebep olan mekanizmalardan yola çıkılmıştır. Bu bağlamda en temel kritik nokta taneler arasında ve birleşim noktalarında amorf fazın sıcaklığın artması ile özellikle cam yumuşama sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda yumuşamaya başlaması, viskozitesinin azalması, amorf fazın ısı ve kimyasal dayanımının azalması ile malzemenin sürünme dayanımını olumsuz yönde etkilemesidir. Bundan dolayı bu malzemelerin sürünme dayanımını geliştirme yönündeki en temel yaklaşım tane sınırlarındaki amorf fazın cam geçiş sıcaklığını ve viskozitesini arttırmak olmuştur. Diğer bir yaklaşım ise malzeme yapısındaki amorf faz miktarının azaltılması veya tamamen elimine edilmesi yönünde olmuştur. Bu iki yaklaşım sürünme mekanizmalarından temel olarak sıcaklık ile doğrudan ilişkili olan viskoz akış, yayınma ve çözünme-çökelme mekanizmalarının etkilerini azaltma yönündeki yaklaşımlardır. Sürünme mekanizmalarından doğrudan tane sınır kayması etkisinin azaltılmasına yönelik bir yaklaşım ise tane sınırlarına nano, mikro boyutlardaki SiC ikincil faz parçacıkların eklenmesi olmuştur. Bu yaklaşımlar kullanılarak başlangıç toz kompozisyon tasarım noktasından itibaren, kullanılacak tozların miktarı ve çeşidi, sinterleme yöntemi ve süreci gibi yoğun Si_3N_4 ve SiAlON seramik malzeme ürün elde etme sürecindeki her bir aşama geliştirilerek malzemenin sürünme dayanımı geliştirilme çalışmaları günümüze kadar süregelmiştir.

Bu tez çalışmasında da Si_3N_4 ve SiAlON seramiklerinin sürünme dayanımını geliştirme yaklaşımları doğrultusunda mevcut kompozisyonlardaki α/β -SiAlON seramiklerinin sürünme davranışları incelenmiştir. Yapılan sürünme testleri sonucunda bu yaklaşımların mevcut kompozisyonlardaki α/β -SiAlON seramiklerine başarı ile uygulandığı görülmüştür. Isıl işlem uygulanmasının veya

farklı sinterleme katkı malzemelerinin kullanılması tartışma bölümünde de açıklandığı gibi malzemenin sürünme davranışlarını farklı şekillerde etkilemiştir. Sürünme test sonuçlarında sinterlenmiş, ısıt işlem uygulanmış, farklı sinterleme katkı malzemelerinin kullanıldığı α/β -SiAlON seramiklerinin 1400 °C sıcaklık-100MPa gerilme koşulları için minimum sürünme hızı değerleri en büyük $2,79E-08 \text{ s}^{-1}$ (Sinterlenmiş 25A SiAlON Y-Sm-Ca) ve en küçük olarak $5,35E-09 \text{ s}^{-1}$ (Isıt işlem uygulanmış 25A SiAlON (Er-Sm-Ca) aralığında değişmiştir.

Şekil 6.5’de farklı kompozisyonda üretilmiş Si_3N_4 seramiklerin farklı sıcaklık ve gerilme koşulları altında elde edilmiş minimum sürünme hızı değerleri verilmektedir. İçi dolu semboller çekme, içi boş semboller ise basma gerilmesi altında elde edilmiş minimum sürünme hızı değerlerini göstermektedir.



Şekil 6.5. Farklı kompozisyonlardaki Si_3N_4 seramiklerin farklı sıcaklıklarda gerilme büyüklüğüne ve tipine bağlı olarak gösterdikleri minimum sürünme hızı değerleri (İçi dolu semboller çekme, içi boş semboller basma gerilmesi altında elde edilen minimum sürünme hızı değerleridir) [131]

Si_3N_4 seramiklerinde basma gerilmesi altında elde edilen minimum sürünme hızı değerleri çekme testinde elde edilen değerlerden çok daha küçük değerlerde olduğu Şekil 6.5’den de görülebilir. Bu tez çalışmasında elde edilen minimum sürünme hızı değerleri eğilme gerilmesi altında elde edilmiştir. Eğilme gerilmesi altında genellikle çekme testinden elde edilen değerlere benzer veya daha küçük, basma testinden elde edilen değerlerden büyük sürünme hızları (Şekil 3.16) ve sürünme deformasyonları elde edilmektedir. Tez çalışmasında elde edilen minimum sürünme hızı değer aralığı Şekil 6.5’de kırmızı renkli çerçeve içine alınmıştır. Sürünme testlerinden elde edilen değer aralığı Şekil 6.5’den görüldüğü gibi Si_3N_4 seramiklerinin basma gerilmesinin uygulandığı testlerden elde edilen (1400 °C sıcaklık-100MPa gerilme koşulları) minimum sürünme hızı değerlerine yakın hatta bazılarında daha küçüktür. Bu sonuç SiAlON seramiklerinin sürünme dayanım özelliklerinin dikkate değer olduğunu göstermektedir. Şekil 6.5’deki sürünme hızı verileri göz önüne alındığında 1400 °C sıcaklık-100MPa gerilme koşulları için çalışmada incelenen SiAlON seramiklerinin, Si_3N_4 seramiklerine benzer hatta daha iyi sürünme özelliklerine sahip oldukları tespiti yapılabilir.

Burada değinilmesi gereken nokta sürünme davranışları incelenen SiAlON seramiklerinin yeni malzemeler olmalarıdır [152]. Esas olarak kesici uç uygulamaları için geliştirilen bu malzemelerin farklı uygulama alanları için elektrik, ısıl iletkenlik ve aşınma özellikleri akademik düzeyde çok yakın zamanda araştırılmıştır [153,154] Fakat bu malzemelerin sürünme davranışları ilk defa bu çalışmada incelenmiştir. Tez çalışmasından elde edilen sonuçlar doğrultusunda bu malzemelerin yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilirliği açısından sürünme dayanımı özellikleri daha da geliştirilebilir niteliktedir. Çünkü kompozisyonlarında yapılabilen değişiklikler ve ısıl işlem uygulamaları ile Si_3N_4 'e göre daha fazla geliştirilebilme serbestliğine sahip olmaları bu malzemelerin en önemli avantajlarındanıdır. Çalışmada yüksek sıcaklık uygulamaları için aday malzemeler olan SiAlON seramiklerinin sürünme dayanımı açısından Si_3N_4 seramiklerine benzer performansta olduğu ve taneler arası amorf fazın miktarına, türüne göre bu performansın değiştiği bulunmuştur. Bu yönüyle yapılan çalışma evrensel bilime katkıda bulunmanın yanı sıra

akademik açıdan ulusal düzeyde ilk olma özelliği ile bundan sonra yapılacak çalışmalar için yönlendirici nitelik taşımaktadır.

Günümüzde üretim maliyetleri oldukça yüksek olan Si_3N_4 seramiklerinin daha düşük maliyetlerde ve daha kolay üretilmesi bu malzemelerin farklı uygulamalar için daha yaygın olarak kullanılabilmesi için sağlanması gereken en önemli gerekliliklerdendir. Si_3N_4 'e göre daha kolay üretilabilen ve daha fazla geliştirilebilme imkânı bulunan SiAlON seramiklerinin, tane sınırlarındaki kristal fazların, amorf-kristal fazlar arası ilişkilerin ve reaksiyon kimyasının daha iyi anlaşılması ile bu malzemelerin sürünme ve oksidasyon dayanımlarının iyileştirilmesi ile bu malzemelerin yüksek sıcaklık uygulamalarında daha yaygın olarak kullanılabilmeleri mümkün olabilir.

7. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

7.1. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada Y-Sm-Ca çoklu katyon sistemi kullanılarak üretilen 25A SiAlON seramiklerinin 1300–1400 °C sıcaklık, 50-150 MPa gerilme aralıklarında, hava ortamında, üç gün süreli dört nokta eğilme sürünme testleri ile sürünme davranışları incelenmiştir. Test numunelerinin bir kısmına ısıtıl işlem uygulanmış, ısıtıl işlemin yani tane sınırı camsı faz kristalleşmesinin malzemenin sürünme direnci üzerindeki etkisi; taramalı elektron mikroskobu ve geçirimli elektron mikroskobu ile yapılan mikro yapı karakterizasyon çalışmaları ile araştırılmıştır. Ayrıca çalışmada farklı sinterleme katkı malzemeleri ve üretim yöntemleri kullanılarak üretilen 25A SiAlON seramiklerinin 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında yapılan sürünme testleri ile bu malzemelerin sürünme davranışları karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir.

1. Sürünme testlerinden elde edilen sürünme % eğilme-zaman grafikleri birincil ve ikincil sürünme bölgelerine sahip olup, üçüncül sürünme bölgesi gözlenmemiştir. Hiçbir test koşulunda üçüncül sürünme bölgesinin karakteristik özelliği olan sürünme hızının artması ile numune kırılması yaşanmamıştır.
2. Yapılan sürünme testleri sonucunda ısıtıl işlem uygulanmış numunelerde sinterlenmiş numunelere göre daha düşük sürünme hızına bağlı olarak daha az sürünme eğilme deformasyonu meydana geldiği görülmüştür. Isıtıl işlem uygulanmış numunelerin sürünme dayanımının sinterlenmiş olanlara göre daha iyi olduğu belirlenmiştir.
3. Isıtıl işlem uygulanmış numunelerde daha düşük sürünme hızı ve daha düşük değerlerde sürünme deformasyonun meydana gelmesi, ısıtıl işlem sonucunda sinterlenmiş malzemedeki tane sınırlarındaki özellikle üçlü noktalardaki amorf fazın kristalleştirilmesinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Amorf fazın kristalizasyonu ile malzemenin sürünme dayanımı arttırılmıştır.

4. Y–Sm–Ca çoklu katyon sistemine sahip sinterlenmiş 25A SiAlON seramiğinde sürünme özelliklerinin iyileştirilmesini sağlayan ötektik sıcaklığın üzerinde uygulanan ısıtma işlemi uygulanması sonucunda tane sınırlarında kristalizasyonun artışı; X-ışını difraksiyon analizinde melilit kristal fazının artışı şeklinde, SEM analizinde amorf fazın üçlü noktalarda toparlanması şeklinde, TEM analizinde kristalizasyon miktarının arttığını ortaya koyan HREM görüntüleri ile belirlenmiştir.
5. Y–Sm–Ca çoklu katyon sistemindeki ısıtma işlemi uygulanmış 25A SiAlON seramiğinin sürünme sırasındaki oksidasyon dayanımının, sinterlenmiş malzemeye göre daha iyi olduğu belirlenmiştir.
6. Y–Sm–Ca çoklu katyon sistemindeki sinterlenmiş ve ısıtma işlemi uygulanmış 25A SiAlON seramikleri için sürünme testlerinden elde edilen minimum sürünme hız değerlerinin belirlenmesi ve analizi sonucunda sürünme mekanizmalarının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan n gerilme katsayısı olarak sırasıyla 1,6 ve 1,4 bulunmuş, bu değişkenin değerleri göz önüne alınarak, bu malzemeler için sürünme deformasyonuna tane sınırı kayması ve kavite mekanizmalarının sebep olduğu öngörülmüştür. Sürünme mekanizmaları ile ilgili bilgiler veren Q aktivasyon enerjisi parametresi için ise sırasıyla 692 ve 708 kJ/mol değerleri bulunmuştur.
7. 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında 25A SiAlON seramik malzemesinde Y–Sm–Ca çoklu katyon sistemi yerine Mg-Y sistemi ve % 10 SiC fazı eklenerek üretilmiş malzemenin sürünme dayanımı sinterlenmiş malzemeye göre artırılmıştır.
8. 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında 1400 °C sıcaklık ve 100 MPa eğilme gerilmesi koşulları altında 25A SiAlON seramik malzemesinde (Y–Sm–Ca) % 17,5 SiC fazı eklenerek üretilmiş malzeme sinterlenmiş malzemelerin içinde en düşük sürünme hızı ve deformasyonu şeklindeki en iyi sürünme dayanımını göstermiştir.
9. Isıtma işlem uygulamasının Er–Sm–Ca çoklu katyon sistemi ile üretilmiş 25A SiAlON seramiğinde Y–Sm–Ca çoklu katyon sistemindeki malzemeye göre üçlü noktalarda daha fazla taneler arası amorf faz kristalizasyonuna neden olduğu belirlenmiştir.

10. Isıl işlem uygulanmış Er–Sm–Ca çoklu katyon sistemi ile üretilmiş 25A SiAlON seramiğinin sürünme dayanımının çalışmada incelenen diğer tüm malzemelere göre daha iyi olduğu belirlenmiştir.

7.2. Öneriler

Bu çalışmada gaz basınçlı sinterlenmiş 25A SiAlON seramiklerinin sürünme testleri hava ortamında, üç gün süreli 1300–1400 °C sıcaklık, 50-150 MPa gerilme aralıklarında dört nokta eğilme sürünme yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Testlerin hava ortamında gerçekleşmesinden dolayı meydana gelen oksidasyon malzemenin sürünme davranışını etkilemiştir. Bu konuda daha sonra yapılabilecek bir çalışma, testlerin hava ortamından ziyade kontrollü atmosfer koşulları altında gerçekleştirilerek, malzemenin sürünme davranışı oksidasyon olmaksızın incelenebilmesi olabilir. Ayrıca SiAlON seramikleri kompozisyon ve ısıl işlem uygulamaları açısından Si_3N_4 seramiklerine nazaran daha fazla geliştirilebilme serbestliğine sahiptir. Bundan dolayı farklı α/β oranlarına sahip, farklı sinterleme katkı malzemeleri kullanılarak üretilmiş, farklı sıcaklık ve sürelerde ısıl işlem uygulanmış ya da sıcak presleme gibi gaz basınçlı sinterleme yönteminden farklı sinterleme yöntemleri ile üretilmiş SiAlON seramiklerinin sürünme davranışları incelenebilir. Dört nokta eğilme sürünme yöntemi malzemelerin sürünme davranışları hakkında veri elde etmek ve karşılaştırma yapabilmek için faydalı bir yöntemdir. Fakat komponentlerin servis koşulları altında maruz kaldıkları yük ve gerilme koşullarını daha gerçekçi bir şekilde yansıtmamasından dolayı benzer malzemelerin çekme yükü/gerilmesi altında yapılabilecek sürünme testleri bu malzemelerin yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilirliğinin belirlenmesinde daha anlamlı verilerin elde edilmesi açısından uygun olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Miyahara, K. ve Shigegaki, Y., High-temperature high-strength ceramics, *Handbook of Advanced Ceramics* (Ed: Somiya, S.), Elsevier Academic Press, Amsterdam, Netherland, 2003.
- [2] Thümmeler, F., “Engineering ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, **6**, 139-151, 1990.
- [3] Riley, F.L., “Applications of silicon nitride ceramics”, *Key Engineering Materials*, **122-124**, 479-488, 1996.
- [4] Riley, F.L., “Silicon nitride and related materials”, *Journal of the American Ceramic Society*, **83**, 245-265, 2000.
- [5] Petzow, G. ve Herrmann, M., “Silicon Nitride Ceramics”, *High Performance Non-Oxide Ceramics* (Ed: Jansen, M.), Springer, Berlin, Germany, 47-166, 2002.
- [6] Hampshire, S., “Silicon nitride ceramics”, *Materials Science Forum*, **606**, 27-41, 2009.
- [7] Mikijelj, B., Mangels, J. Belfield, E. ve MacQueen, A., “Silicon nitride applications”, *Modern Diesel Engines*,
<http://www.ceradyne.com/uploads/2004-01-1448.pdf>.
- [8] www.ceramtec.com/.../web/cutting-inserts.jpg.
- [9] <http://americas.kyocera.com/kicc/automotive/engines.html>
- [10] <http://americas.kyocera.com/kicc/automotive/heaters.html>
- [11] Ziegler, G., "Thermo-mechanical properties of silicon nitride and their dependence on microstructure," *Mater. Sci. Forum*, **47**, 162-203, 1989.
- [12] Bocanegra-Bernal, M. H. ve Matovic, B., “Dense and near-net-shape fabrication of Si₃N₄ ceramics”, *Materials Science and Engineering*, **500**, 130-149, 2009.
- [13] Rosenflanz, A. Z., *α-SiAlON: phase stability, phase transformations and microstructural evolutions*, Doktora tezi, The University of Michigan, 1997.
- [14] Hampshire, S., Park, H. K., Thompson, D. P. ve Jack, K. H., “α-SiAlONs”, *Nature*, **274**, 880-882, 1978.

- [15] Jack, K. H., “Review: SiAlONs and related nitrogen ceramics”, *Journal of Materials Science*, **11**, 1135-1158, 1976.
- [16] Ekström, T. ve Nygren, M., “SiAlON ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, **75**, 259-276, 1992.
- [17] Mandal, H., Camuscu, N. ve Thompson, D. P., “Effect of starting composition, type of rare earth sintering additive and amount of liquid phase on $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON transformation”, *Journal of European Ceramic Society*, **17**, 599-613, 1997.
- [18] Mandal, H., Thompson, D. P. ve Ekstrom, T., “Reversible $\alpha \leftrightarrow \beta$ SiAlON transformation in heat-treated SiAlON ceramics”, *Journal of European Ceramic Society*, **12**, 421-29, 1993.
- [19] Ekström T., “SiAlON composite ceramics”, *Key Engineering Materials*, **89-91**, 327-332, 1994.
- [20] Hoffmann, M. J., “Relationship between microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics”, *Pure & App Chem.*, **67**, 939-946, 1995.
- [21] Melendez, M. J., Jimenez, M. M., Domínguez-Rodríguez, A. ve Wötting, G., “High temperature mechanical behavior of silicon nitride ceramics”, *Materials Science Forum*, **383**, 13-18, 2002.
- [22] Lewis, M. H., “Crystallisation of grain boundary phases in silicon nitride and SiAlON ceramics”, *Key Engineering Materials*, **89-91**, 333-338, 1994.
- [23] Mandal, H. ve Thompson, D. P., “New heat treatment methods for the optimization and improvement of SiAlON ceramics”, *Journal Materials Science*, **35**, 6285-6292, 2001.
- [24] Mandal, H. ve Thompson, D.P., “Optimization and improvement of SiAlON ceramics with new heat treatment techniques”, *Key Engineering Materials*, **132-136**, 984-989, 1997.
- [25] Tatsumi, T., Takehara, I. ve Ichikawa, Y., “Ceramic materials and components for engines”, DKG-Wiley-Vch., 45, 2001.
- [26] http://www.enceratec.com/silicon_nitride_products.htm
- [27] http://www.ornl.gov/sci/de_materials/documents/BjoernProductionReadiness.pdf

- [28] Lin, H. T. ve Ferber, M. K., “Development of silicon nitride ceramic components for advanced turbine and microturbine systems”, *IX Conference and Exhibition of the European Ceramic Society*, Slovenia, 19-23, 2005.
- [29] Evans, R. W. ve Wilshire, B., *Introduction to creep*, London : IOM Communications, 1993.
- [30] Meetham, G. W. ve Van, D. V., *Materials for High Temperature Engineering Applications*, Berlin, Springer, 2000.
- [31] Munz, D. ve Fett, T., *Ceramics: mechanical properties, failure behaviour, materials selection*, Springer ,Verlag, 1999.
- [32] Schill, T. V., Creep, Stress Rupture and Stress-Relaxation Testing, *ASM Handbook: Volume 8: Mechanical Testing and Evaluation* (Ed: Howard Kuhn), ASM International, 299-346, 2000.
- [33] Weiderhorn, S. M., Hockey, B.J. ve French, J.D., “Mechanisms of deformation of silicon nitride and silicon carbide at high temperatures”, *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 2273-84, 1999.
- [34] Wiederhorn, S. M., Krause, R. F., Lofaj, F. ve Täffner, U., “Creep behavior of improved high temperature silicon nitride”, *Key Engineering Materials*, **287**, 381-392, 2005.
- [35] Thompson, D. P., “The crystal chemistry of nitrogen ceramics”, *Materials Science Forum*, **47**, 21-42, 1989.
- [36] Milhet, X., Demenet, J. L. ve Rabier, J., “The role of dislocations in the plastic behavior of silicon nitride a review”, *Defect and Diffusion Forum*, **218-220**, 23-38, 2003.
- [37] Cao, G. Z. ve Metselaar, R., “ α -SiAlON ceramics: a review”, *Chemistry of Materials*, **3 (2)**, 242–252, 1989.
- [38] Mandal, H., “New developments in α -SiAlON ceramics”, *Journal of European Ceramic Society*, **19**, 2349-2357, 1999.
- [39] Mandal, H., Thompson, D. P. ve Ekstrom, T., “Optimization of SiAlON ceramics by heat treatment”, *Third Euro-Ceramics*, **3**, 385-390, 1993.
- [40] Popper, P., *Progress in Nitrogen Ceramics*, **187**, 1983.
- [41] Kingery, W. D., *Ceramic Fabrication Processes*, **131**, 1959.

- [42] Blicblau, A. S., “Fabrication of silicon nitride ceramics”, *Key Engineering Materials*, **53-55**, 579-585, 1991.
- [43] Falk, K. L., “Imaging and microanalysis of liquid phase sintered silicon-based ceramic microstructures”, *Journal of Materials Science*, **39**, 6655-6673, 2004.
- [44] Hampshire, S., “Silicon nitride ceramics – review of structure, processing and properties”, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, **24**, 2007.
- [45] Kuşhan, Ş. R., *SiAlON seramiklerinde ısı iletkenliğinin incelenmesi*, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [46] Hoffmann, M. J. ve Petzow, G., “Tailored microstructures of silicon nitride ceramics”, *Pure & Appl. Chem.*, **66**, 1807-1814, 1994.
- [47] Falk, K. L., “SiAlON microstructures”, *Key Engineering Materials*, **403**, 265-268, 2009.
- [48] Vetrano, J. S., Kleebe, H. J., Hampp, E., Hoffmann, M. J. ve Ruehle, M., “Yb₂O₃-fluxed sintered silicon nitride”, *Journal of Materials Science*, **28**, 3529-3538, 1998.
- [49] Cinibulk, M. K., Thomas, G. ve Johnson, S. M., “Grain-boundary-phase crystallization and strength of silicon nitride sintered with a Y-SiAlON glass”, *Journal of American Ceramic Society*, **73** [6], 1606-1612, 1990.
- [50] Guo, S., Hirosaki, N. ve Yamamotoa, Y., “Hot-pressed Si₃N₄ ceramics with Lu₂O₃ additives: Grain-boundary phase and strength”, *Materials Science and Engineering*, **A 408**, 9–18, 2005.
- [51] Quinn, G.D., “Fracture mechanism maps for advanced structural ceramics, methodology and hot-pressed silicon-nitride results”, *Journal of Materials Science*, **25** [10], 4361-4376, 1990.
- [52] Satet, R. L. ve Hoffmann, M. J., “Influence of the rare-earth element on the mechanical properties of RE–Mg-bearing silicon nitride”, *Journal of American Ceramic Society*, **88** [9], 2485–2490, 2005.
- [53] Ziegler, G., Heinrich, J. ve Wotting, G., "Review - Relationship between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride", *Journal of Materials Science*, **22**, 3041-3086, 1987.

- [54] Dusza, J., Kovalcik, J., Hvizdoš, P., Šajgalík, P., Hnatko, M. ve Reece, M. J., “Enhanced creep resistant silicon-nitride-based nanocomposite”, *Journal of American Ceramic Society*, **88 [6]**, 1500–1503, 2005.
- [55] Ekström, T., “SiAlON ceramics sintered with different metal oxide additives”, *Solid State Phenomena*, **8-9**, 471-478, 1990.
- [56] Gazza, G. E., “Examining Si₃N₄ base materials with various rare earth additions”, *U.S. Army Materials Technology Laboratory, MTL TR 91-45, AD-A243 66S*, 1991.
- [57] Mitomo, M., “Pressure sintering of Si₃N₄”, *Journal of Materials Science*, **11**, 1103–1107, 1976.
- [58] Hampshire, S., Drew, R. A. L. ve Jack, K. H., “Physics and Chemistry of Glasses”, **26**, 184, 1985.
- [59] Drew, R. A. L., Hampshire, S. ve Jack, K. H., “Nitrogen glasses”, In special ceramics 7, *Proceedings of British Ceramic Society*, **31**, 119–132, 198.
- [60] Hampshire S., “Oxynitride glasses”, *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 1475–1483, 2008.
- [61] Hampshire, S. ve Pomeroy, M. J., “Effect of composition on viscosities of rare earth oxynitride glasses”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **344**, 1–7, 2004.
- [62] Hampshire, S. ve Pomeroy, M., “Oxynitride glasses and their properties - implications for high temperature performance of silicon nitride-based ceramics”, *Key Engineering Materials*, **317-318**, 419-424, 2006.
- [63] Hampshire, S. ve Pomeroy, M., “Viscosities of oxynitride glass and the effects on high temperature behavior of silicon nitride-based ceramics”, *Key Engineering Materials*, **287**, 259-264, 2005.
- [64] Ekström, T., “Transient liquid phase sintering of silicon nitride”, *Key Engineering Materials*, **53-55**, 586-591, 1991.
- [65] Mandal, H., *Heat-Treatment of SiAlON Ceramics*, Doktora Tezi, University of Newcastle upon Tyne, U.K., 1992.

- [66] Feng Y., Hoffmann, M. J. Holzerb, S. ve Iwasac, M., “Microstructural development of Y- α/β SiAlONs after post heat-treatment and its effect on mechanical properties”, *Ceramics International*, **30**, 229–238, 2004.
- [67] Wei, Q., Sankar, J. ve Narayan, J., “Microstructural changes due to heat-treatment of annealing and their effect on the creep behavior of self-reinforced silicon nitride ceramics”, *Materials Science and Engineering*, **A299**, 141–151, 2001.
- [68] Bodur, C. T., “Effects of heat treatments on the creep properties of a hot pressed silicon nitride ceramic”, *Journal of Materials Science*, **30**, 1511-1515, 1995.
- [69] Bodur, C. T., Szabo, D. V. ve Kromp, K., “Effects of heat treatments on the microstructure of a Ytria/Alumina-doped hot-pressed Si₃N₄ ceramic”, *Journal of American Ceramic Society*, **28**, 2089-2096, 1993.
- [70] Feng, Y., Hoffmann, M. J., Holzer, S., Zhou, Y. ve Iwasa, M., “Effect of the amount of additives and post-heat treatment on the microstructure and mechanical properties of yttrium- α -SiAlON ceramics”, *Journal of American Ceramic Society*, **86 [12]**, 2136-42, 2003.
- [71] Guo, G. F. ve Li, J., “Phase evolution in heat-treated Si₃N₄ with additions of Yb₂O₃”, *Journal of American Ceramic Society*, **91 (2)**, 611–614, 2008.
- [72] Vetrano, J. S., . Kleebe, H. J. Hampp, E., Hoffmann, M. J. ve Ruehle, M., “Yb₂O₃-fluxed sintered silicon nitride”, *Journal of Materials Science*, **28**, 3529-3538, 1993.
- [73] Yang, L., Li, J., Yongjun, C. ve Jinhui, D., “Secondary crystalline phases and mechanical properties of heat-treated Si₃N₄”, *Materials Science and Engineering*, **A363**, 93–98, 2003.
- [74] Klemm, H., Herrmann, M. Reich, T. ve Schubert, C., “High - temperature properties of mixed alpha/beta-SiAlON materials”, *Journal of the American Ceramic Society*, **81 [5]**, 1141-1148, 1998.
- [75] Niihara, K., “New design concept of structural ceramics-ceramic nanocomposites”, *Journal Ceramics Society of Japan*, **99**, 974-82, 1991.
- [76] Lewis, M. H. ve Dobedoe, R. S., “Creep of Ceramics”, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2002.

- [77] Melendez Martinez, J. J. ve Dominguez-Rodriguez, A., “Creep of silicon nitride”, *Progress in Materials Science*, **49**, 19-107, 2004.
- [78] Cannon, W. R. ve Langdon, T. G., "Review, creep of ceramics, part 1 mechanical characteristics", *Journal of Materials Science*, **18**, 1-50, 1983.
- [79] Pezzotti, G., Wakasugi, T., Nishida, T., Ota, R., Kleebe, H. J. ve Ota K., “Chemistry and inherent viscosity of glasses segregated at grain boundaries of silicon nitride and silicon carbide ceramics”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **271**, 79-87, 2000.
- [80] Fox, K. M. ve Hellmann, J. R., “Microstructure and creep behavior of silicon nitride and SiAlONs”, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **5 (2)**, 138-154, 2008.
- [81] Chadwick, M. M., Jupp, R. S. ve Wilkinson, D. S., “Creep behavior of a sintered silicon nitride,” *Journal of the American Ceramic Society*, **76**, 385-96, 1993.
- [82] EUROPEAN PRESTANDARD, ENV 820-4, Advanced technical ceramics - Monolithic ceramics – Thermo-mechanical properties - Part 4: Determination of flexural creep deformation at elevated temperatures, 2001.
- [83] Kassner, M. E., *Fundamentals of creep in metals and alloys*, Elsevier, Amsterdam, 2004.
- [84] Wilkinson, D. S., “Creep mechanism in silicon nitride ceramics”, *Tailoring of High Temperature Properties of Si₃N₄ Ceramics*, (Ed: Hoffmann, M. J. ve Petzow, G.), Kluwer, Dordrecht, Netherlands, 327–338, 1994.
- [85] Jin, Q., Ning, X. G. Wilkinson, D. S., Weatherly, G. C., “Redistribution of a grain-boundary glass phase during creep of silicon nitride ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, **80**, 685–689, 1997.
- [86] Jin, Q., Wilkinson, D. S. ve Weatherly, G. C., “High-resolution electron microscopy investigation of viscous flow creep in a high-purity silicon nitride”, *Journal of American Ceramic Society*, **82 [6]**, 1492–96, 1999.

- [87] Pezzotti, G., “Mechanical spectroscopy methods for the quantitative analysis of intergranular glass viscosity in polycrystalline ceramics”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **321**, 37–51, 2003.
- [88] Martha, A. ve Boling, R., “Effect of microstructure on high-temperature compressive creep of self-reinforced hot-pressed silicon nitride”, *Journal of the American Ceramic Society*, **83** [12], 3065–69, 2000.
- [89] Luecke, W.E., Wiederhorn, S.M., "Cavitation contributes substantially to tensile creep in silicon nitride," *Journal of the American Ceramic Society*, **78** (8), 2085-96, 1995.
- [90] Luecke, W. E ve Wiederhorn, S. M., "A new model for tensile creep of silicon nitride," *Journal of the American Ceramic Society*, **82** (10), 2769-78, 1999.
- [91] Wereszczak, A. A., Kirkland, T. P., Ferber, M. K., Watkins, T. R. ve Yeckley, R. L., "The effects of residual α phase on the 1370°C creep performance of yttria-doped hipped silicon nitride", *Journal of Materials Science*, **33**, 2053-60, 1998.
- [92] Wereszczak, A. A., Ferber, M. K., Kirkland, T. P., Barnes, A. S., Frome, E. L. ve Menon, M. N., "Asymmetric tensile and compressive creep deformation of hot-isostatically-pressed Y_2O_3 -Doped- Si_3N_4 ", *Journal of the European Ceramic Society*, **19** [2], 227-37, 1999.
- [93] Lin, M. T., Shi, J. L., Wang, L., Jiang, D. Y., Ruan, M. L. ve Lai T. R., “Microstructure and creep behavior of an $Y-\alpha-\beta$ SiAlON composite”, *Journal of the European Ceramic Society*, **21** [6], 833-840, 2001.
- [94] Lofaj, F., Okada, A., Usami, H. ve Kawamoto, H., “Creep damage in an advanced self-reinforced silicon nitride: part 1, cavitation in the amorphous boundary phase”, *Journal of the American Ceramic Society*, **82** (4), 1009–19, 1999.
- [95] Lofaj F., “Cavitation asymmetry in silicon nitride by scanning laser acoustic microscopy”, *Journal of Materials Science*, **38**, 2393–2399, 2003.
- [96] Crampon, J., Duclos, R., Peni, F., Guicciardi, S. ve Portu, G., "Compressive creep and creep failure of $8Y_2O_3/3Al_2O_3$ doped hot-pressed

- silicon nitride", *Journal of the American Ceramic Society*, **80 (1)**, 85-91, 1997.
- [97] Ferber, M. K., Jenkins, M. G. ve Tennerly, V. J., "Comparison of tensile, compression, and flexure creep for alumina and silicon nitride ceramics", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **7-8**, 1028-1045, 1990.
- [98] Evans, A. G. ve Sharp, J. V., "Microstructural studies on silicon nitride", *Materials Science*, **6**, 1292-1302, 1971.
- [99] Kossowsky, R., Miller, D. G. ve Diaz, E. S., "Tensile and creep strength of hot-pressed Si_3N_4 ", *Journal of Materials Science*, **10**, 983-997, 1975.
- [100] Yoon, K. J., Wiederhorn, S. M. ve Luecke, W. E., "Comparison of tensile and compressive creep behavior in silicon nitride," *Journal of the American Ceramic Society*, **83 [8]**, 2017-22, 2000.
- [101] Lin, M. T., Shi, J. L., Jiang, D. Y., Ruan M. L. ve Lai, T. R., "High temperature creep of a hot-pressed β -SiAlON", *Materials Science and Engineering*, **A300**, 61-67, 2001.
- [102] Wei, Q., Sankar, J., Kelkar, A. D. ve Narayan, J., "Microstructure evolution accompanying high temperature uniaxial tensile creep of self-reinforced silicon nitride ceramics," *Materials Science and Engineering*, **A272**, 380-388, 1999.
- [103] Ricoult, M. B., Castaing, J. ve Routbort, J. L., "Creep of SiC-whisker reinforced Si_3N_4 ", *Revue Phys, Appl*, **23**, 239-249, 1988.
- [104] Hockey, B. J., Wiederhorn, S. M., Liu, W., Baldoni, J. G. ve Buljan S. T., "Tensile creep of whisker-reinforced silicon nitride", *Journal of Materials Science*, **26**, 3931-39, 1991.
- [105] Ricoult, B. M. ve Eveno, P., "Plastic deformation of ceramics", New York: Plenum Press, 555, 1995.
- [106] Cinibulk, M. K., Thomas, G., ve Johnson, S. M., "Strength and creep behavior of rare-earth disilicate-silicate nitride ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, **75 [8]**, 2050-2055, 1992.
- [107] Todd, J. A. ve Xu, Z. Y., "High temperature creep deformation of Si_3N_4 - $6\text{Y}_2\text{O}_3$ - $2\text{Al}_2\text{O}_3$ ", *Journal of Materials Science*, **24 (12)**, 4443-52, 1989.

- [108] Din, S. U. ve Nicholson, P. S., “Creep of hot-pressed silicon nitride”, *Journal of Materials Science*, **10**, 1375-1380, 1975.
- [109] Zhu, S., Mizuno M., ve Kagawa, Y., “Creep behavior in SiC-Whisker reinforced silicon nitride composite”, *Journal of Materials Science*, **34**, 1799-1807, 1999.
- [110] Lin, M. T., Wang, L., Jiang, D. Y., Zhu, G. Q. ve Shi, J. L., “High temperature bending creep of a Sm- α - β SiAlON composite”, *Journal of Materials Science*, **37**, 655-662, 2002.
- [111] Shioyai, T., Tsukamoto, K. ve Sashida, N., “Creep properties of (Si-Al-O-N) SiC whisker composites”, *Journal of Materials Science*, **33**, 769-773, 1998.
- [112] Seltzer, M. S., “High temperature creep of silicon-base compounds”, *American Ceramic Bulletin*, **56** [4], 418-423, 1977.
- [113] Chihara, K., Hiratsuka, D. Tatami, J., Wakai, F. ve Komeya, K., “High-temperature deformation of α -SiAlON nanoceramics without additives”, *Scripta Materialia*, **56**, 871-874, 2007.
- [114] Fox, K. M., , Hellmann, J. R., Dickey, E. C., Green, D. J., Shelleman, D. L. ve Yeckley, R. L., “Impression and compression creep of SiAlON ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** [8], 2555–2563, 2006.
- [115] Yoon, S. Y., Kashimura, S. Y., Akatsu, T., Tanabe, Y., Yamada, S. ve Yasuda, E., “Grain size dependency on the creep rate in hot-pressed silicon nitride”, *J. Ceram. Soc.*, **104** (1214), 939–944, 1996.
- [116] Wiederhorn, S. M., Lopez, A. R., Luecke, W. E., Hoffmann, M. J., Hockey, B. J., French, J. D. ve Yoon, K. J., “Influence of grain size on the tensile creep behavior of ytterbium-containing silicon nitride”, *Journal of the American Ceramic Society*, **87** [3], 421-30, 2004.
- [117] Iskoe, J. L., Lange, F. F. ve Diaz, E. S., “Effect of selected impurities on the high temperature mechanical properties of hot-pressed silicon nitride”, *Journal of Materials Science*, **11**, 908-12, 1976.
- [118] Yoon, S. Y., Akatsu, T. ve Yasuda, E., “The microstructure and creep deformation of hot-pressed Si₃N₄ with different amounts of sintering additives”, *Journal of Materials Research*, **11**, 120-126, 1996.

- [119] Rosenflanz, A., “Glass-reduced SiAlONs with improved creep and oxidation resistance”, *Journal of the American Ceramic Society*, **85**, 2379-2381, 2004.
- [120] Lewis, M. H., Powell, B. D., Drew, P., Lumby, R. J., North, B., Taylor, A. J., “The formation of single-phase Si-Al-O-N Ceramics”, *Journal of Materials Science*, **12**, 61-74, 1977.
- [121] Kleebe, H. J., Cinibulk, M. K., Tanaka, I., Bruley, J., Vetrano, J. S. ve Ruehle, M., “High-resolution electron microscopy studies on silicon nitride ceramics”, *Proceedings of Workshop: Tailoring of High Temperature Properties of Si₃N₄ Ceramics*, 259-274, 1994.
- [122] Mandal, H., “Creep resistance of SiAlON ceramics”, *Proc. of 8th International Metallurgy and Materials Congress*, İstanbul, Turkey, 845-852, 1995.
- [123] Choi, S. R. ve Holland, F. A., “Silicon nitride creep under various specimen-loading configurations”, *NASA/TM-210026*, 2000.
- [124] Çelik, A., *Nikel Esaslı Süperaleaşımaların Talaşlı İşlenmesi İçin SiAlON Esaslı Kompozit Malzemelerin Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2006.
- [125] ENV 820-1, Advanced technical ceramics - Methods of testing monolithic ceramics -Thermomechanical properties - Part 1: Determination of flexural strength at elevated temperatures, 2002.
- [126] ASTM C1161-02c, Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, 1999.
- [127] Yurdakul, H., *SiAlON Seramiklerinin Mikro yapılarının Enerji Filtreli Geçirimli Elektron Mikroskobu (EFTEM) Ve Taramalı Geçirimli Elektron Mikroskobu (STEM) İle Karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi , Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2010.
- [128] Wilkinson, D. S. ve Chadwick, M. M., "Creep mechanisms in glass-containing ceramics", *J. of Phys.*, **1**, 197–205, 1991.
- [129] Cranmer, D. C., “Creep and creep rupture of hipped Si₃N₄”, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **12**, 1862–1872, 1991.

- [130] Wilkinson, D. S., “Creep mechanisms in multiphase ceramic materials”, *J. Am. Cer. Soc.*, **81**, 275–299, 1998.
- [131] Lofaj, F. ve Wiederhorn, S. M., “Creep processes in silicon nitride ceramics”, *Journal of Ceramic Processing Research*, **3**, 269-277, 2009.
- [132] Bocanegra-Bernal, M. H. ve Matovic, B., “Mechanical properties of silicon nitride-based ceramics and its use in structural applications at high temperatures”, *Materials Science and Engineering*, **527**, 1314-1338, 2010.
- [133] Wiederhorn, S. M. ve Ferber, M. K., “Silicon nitride for gas turbines”, *Current opinion in solid state & materials science*, **5**, 311-316, 2001.
- [134] Guo, S. ve Hirosaki, N., “Microstructural characterization and high-temperature strength of hot pressed silicon nitride ceramics with Lu_2O_3 additives”, *Philosophical Magazine Letters*, **83**, 357–365, 2003.
- [135] Ohji, T., “Long-term tensile creep behavior of highly creep resistant silicon nitride for ceramic gas turbines”, *Ceram. Trans*, 2000.
- [136] Lofaj, F., Wiederhorn, S. M. Long, G. G., Jemian, P. R. ve Ferber, M., “Cavitation creep in the next generation silicon nitride”, *Proc. 7th Int. Symp. Ceramic Materials and Components for Engines* (Ed: Heinrich J. G. and Aldinger F.), Willey- VCH, Weinheim, Germany, 487–493, 2001.
- [137] Takehara, I., Tatsumi, T. ve Ichikawa, Y., “Development summary of CGT 302 ceramic gas turbine”, *Proc. of Int. Gas Turbine Congress*, Tokyo, Japan, 57-64, 1999.
- [138] Lofaj, F., Wiederhorn, S. M., Long, G. G., Hockey, B. J., Jemian, P. R., Browder, L., Andreassone, J. ve Taffner, U., “Non-cavitation tensile creep in silicon nitride with Lu based additives”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 2479-2487, 2002.
- [139] Zhang, Y. Y. ve Cheng, B., “Grain boundary devitrification of Ca- α -SiAlON ceramics and its relation with the fracture toughness”, *Journal of Materials Science*, **38**, 1359-1364, 2003.
- [140] Wiederhorn, S. M., Hockey, B. J, Cranmer, D. C. ve Yeckley, R., “Transient creep behaviour of hot isostatically pressed silicon nitride”, *Chemistry and Materials Science*, **28**, 1993.

- [141] Pezzotti, G., Ota, K. ve Yamamoto, Y., “Elementary mechanisms behind the high-temperature deformation behavior of lutetium-doped silicon nitride”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [3], 471-74, 2003.
- [142] Izhevskiy, V. A., Genova, L. A., Bressiani, J. C. ve Aldinger, F., “Progress in SiAlON ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, **20**, 2275-2295, 2000.
- [143] Camuscu, N., Mandal, H. ve Thompson, D. P. “Optimised high-temperature SiAlON ceramics containing melilite as the grain boundary phase”, *Proceedings of 21st Century Ceramics*, Stokeon-Trent, UK, 239-248, 1995.
- [144] Mandal, H., Thompson, D. P. ve Cheng, Y. B., “ α -SiAlON ceramics with a crystalline melilite grain-boundary phase”, *Proc. of 5th Int. Symp. On Ceramic Materials and Components for Engines*, Shanghai, China, 202-207, 1994.
- [145] Camuscu, N., Mandal, H. ve Thompson, D. P., “Preparation and properties of aluminium substituted nitrogen melilite”, *3. Ceramics Congress with International Participation*, İstanbul, Turkey, 228-236, 1996.
- [146] Cheng, Y. B. ve Thompson, D. P., “Aluminium-containing nitrogen melilite phases”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 143-148, 1994.
- [147] Nixon, R. D. ve Koester, D. A., “Steady-state creep of hot-pressed SiC whisker-reinforced silicon nitride”, *Composites Science and Technology*, **37**, 313-328, 1990.
- [148] Rendtel, A. ve Hubner, H., “Effect of heat treatments on microstructure and creep behaviour of silicon nitride based ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, **22**, 2517-2525, 2002.
- [149] Hegedusová, L., Kašiarová, M., Dusza, J., Hnatko, M. ve Šajgalík, P., “Mechanical properties of carbon-derived Si₃N₄+SiC micro/nano-composite”, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **27**, 438-442, 2009.
- [150] Akimune, Y., “High-temperature strength of SiC whisker-SiAlON composites”, *Journal of Materials Science Letters*, **9**, 816-817, 1990.

- [151] Jiang, D. Y., Zhang, C. ve Shi, J. L. “Microstructure and Mechanical Properties of Dy- α -SiAlON/Nano-size SiC Composites”, *Mater. Sci. Technol.*, **13**, 1997.
- [152] Mandal, H., Kara, F., Kara, A. ve Turan, S., Multication doped alpha-beta SiAlON ceramics, USA, US2004/0067838 A1, 2004.
- [153] Ayas, E., *Si₃N₄ Esaslı Kompozit Malzemelerin Elektriksel ve Isıl İletkenliklerinin Geliştirilmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2009.
- [154] Açıkbaş, Ç. N., *Tribolojik Uygulamalara Yönelik SiAlON Seramiklerinin Geliştirilmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2009.