



**SİLİSYUM TOZUNDAN α/β SiAlON
SERAMİKLERİN ÜRETİMİ**

Doktora Tezi

Altan ÇETİNKAYA

Eskişehir 2022

SİLİSYUM TOZUNDAN α/β SiAlON SERAMİKLERİN ÜRETİMİ

Altan ÇETİNKAYA

Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ferhat KARA

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ağustos 2022

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Altan ÇETİNKAYA'nın SİLİSYUM TOZUNDAN α/β SiAlON SERAMİKLERİN ÜRETİMİ başlıklı çalışması 23/08/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Seramik Mühendisliği Anabilim dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvan Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye	: Prof. Dr. Adnan ÖZCAN	
Üye	: Prof. Dr. Alpagut KARA	
Üye	: Doç. Dr. Ali ÇELİK	
Üye	: Dr. Öğretim Üyesi Şeniz R. KUŞHAN AKIN	
Üye	: Dr. Öğretim Üyesi Emrah DÖLEKÇEKİÇ	

Prof. Dr. Murat TANIŞLI

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

23/08/2022

DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm Doktora ęrencisi Altan ETNKAYA, SİLİSYUM TOZUNDAN α/β SiAlON SERAMİKLERİN ÜRETİMİ başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımca incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Daniřmanı

Prof. Dr. Ferhat KARA

ÖZET

SİLİSYUM TOZUNDAN α/β SiAlON SERAMİKLERİN ÜRETİMİ

Altan ÇETİNKAYA

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ağustos 2022

Danışman: Prof. Dr. Ferhat KARA

SiAlON seramikler ileri teknoloji uygulamaları içerisinde, sahip oldukları üstün mekanik ve termal özellikleri ile tercih edilen malzemelerdir. Üstün özellikleri ile ön planda olmalarına rağmen kullanım oranlarının düşük olması üretim maliyetlerinin çok yüksek olmasıdır.

Bu doktora tez çalışmasının amacı, α/β -SiAlON seramiklerinin özelliklerini kaybetmeden en ekonomik sentez yöntemi olan direkt nitrürleme ile üretimlerinin gerçekleştirilmesidir. Üretim sürecinde metalik Si tozu ve farklı oksit ilaveleri (Yb, Y/Sm ve Ce) ile hazırlanan peletlerin reaksiyon bağlama tekniği ile atmosfer kontrollü tüp fırında nitrürleme işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarda kullanılan silisyum tozunun tane boyut dağılımı ve karışımdaki Si/Si₃N₄ ilave oranı, nitrürleme sıcaklığının, bekleme süresinin etkisi kullanılan her ilave oksit sistemi için ayrı ayrı incelenmiştir. Nitrürleme işlemleri sonrasında bünyelerde karakterizasyon çalışmaları yapılarak mikroyapı değişimleri incelenmiştir.

Çalışmalar sonucunda, metalik silisyum tozu kullanılarak (yeterince hızlı nitrürleme koşullarında) SiAlON seramiklerin üretimlerinin mümkün olduğu tespit edilmiştir. Üretim sürecinde en etken parametrenin karışımlarda kullanılan ilave oksit cinsi olduğu aynı zamanda karışımda kullanılan Si/Si₃N₄ toz oranı ve kesit kalınlığının diğer etken parametreler olduğu belirlenmiştir. Kompozisyonlarda kullanılan her oksit sistemi için nitrürleme rejiminin (sıcaklık ve bekleme süresi) değişken olduğu belirlenmiş ilave oksit cinsine göre işlem parametrelerinin oluşturulması gerektiği tespit edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Reaksiyon bağlama, Silisyum, Nitrürleme, Sinterleme, SiAlON.

ABSTRACT

PRODUCTION OF α/β SiAlON CERAMICS FROM SILICON POWDER

Altan ÇETİNKAYA

Department of Ceramic Engineering

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, August 2022

Supervisor: Prof. Dr. Ferhat KARA

SiAlON ceramics are the preferred materials in advanced technology applications with their superior mechanical and thermal properties. Although they are at the forefront with their superior features, their low usage rates and very high production costs.

The aim of this doctoral thesis is to produce α/β -SiAlON ceramics by direct nitriding, which is the most economical synthesis method, without losing their properties.

During the production process, the nitriding processes of the pellets prepared with metallic Si powder and different oxide additions (Yb, Y/Sm and Ce) were carried out with the reaction bonding technique in an atmosphere-controlled tube furnace.

The particle size distribution of the silicon powder used in the studies and the Si/Si₃N₄ addition ratio in the mixture, the effect of nitriding temperature and residence time were examined separately for each additional oxide system used. After nitriding processes, characterization studies were carried out in the bodies and microstructure changes were examined.

As a result of the studies, it has been determined that it is possible to produce SiAlON ceramics using metallic silicon powder (at sufficiently fast nitriding conditions). It has been determined that the most effective parameter in the production process is the type of additional oxide used in the mixtures, while the Si/Si₃N₄ powder ratio and section thickness used in the mixture are other effective parameters. It was determined that the nitriding regime (temperature and waiting time) for each oxide system used in the compositions was determined to be variable and process parameters should be established according to the additional oxide type.

Keywords: Reaction bonding, Silicon, Nitriding, Sintering, SiAlON.

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmam boyunca desteğini ve ilgisini esirgemeyen, yapmış olduğu bilimsel katkı ve değerli yorumları ile eğitimim süresince bana yardımcı olan değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ferhat Kara'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sürecinde ve elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde yapmış olduğu değerli görüş ve bilimsel katkılarıyla bana yol gösteren tez izleme jürimdeki Sayın Doç. Dr. Ali Çelik'e teşekkür ederim.

Çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde her türlü teknik desteği sağlayan, üretim sürecinde ve karakterizasyon aşamalarında bana yardımcı olan Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'ne ve Seramik Araştırma Merkezi çalışanlarına teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca desteklerini benden esirgemeyen ve kişisel gelişimimde en önemli paya sahip olan aileme sonsuz teşekkürler.

Altan ÇETİNKAYA

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

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

Altan ÇETİNKAYA

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI.....	I
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	II
DANIŞMAN ONAYI.....	III
ÖZET	IV
ABSTRACT.....	V
TEŞEKKÜR	VI
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XV
1. GİRİŞ.....	1
2. SİLİSYUM NİTRÜR / SiAlON SERAMİKLERİ	4
2.1. Silisyum Nitrür ve SiAlON Seramiklerin Yapısı	6
2.2. SiAlON Seramiklerin Mekanik Özellikleri	13
2.3. SiAlON Seramiklerin Yüksek Sıcaklık Özellikleri	15
2.4. Silisyum Nitrür Seramiklerin Sentezi	17
2.4.1. Reaksiyon Bağlı Silisyum Nitrür (RBSN).....	18
2.4.2. Reaksiyon Bağlı Sinterlenmiş Silisyum Nitrür (RBSSN)	21
2.4.3. Gaz Basıncılı Sinterlenmiş Silisyum Nitrür (GPSN)	21
2.4.5. Sıcak Preslenmiş Silisyum Nitrür (HPSN).....	23
2.4.6. Sıcak İzostatik Preslenmiş Silisyum Nitrür (HIPSN)	23
2.5. Silisyum Nitrür ve SiAlON Seramiklerin Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalar	24
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	33
3.1. Hammadde ve Kompozisyonlar.....	33
3.2. Öğütme	35
3.3. Şekillendirme.....	35

3.4. Nitrürleme ve Sinterleme.....	35
3.5. SiAlON Seramiklerin Karakterizasyonu	36
3.5.1. Yoğunluk ölçümü.....	37
3.5.2. Faz analizi	37
3.5.3. Mikroyapı analizi.....	38
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	39
4.1. Silisyum Tozunun Öğütülmesi.....	39
4.2. Yb Sisteminde Si Tozunun Nitrürlenme Davranışı	40
4.2.1. Si / Si + Si ₃ N ₄ oranının etkisi	41
4.2.2. Nitrürleme süresinin etkisi	43
4.2.3. Numune kalınlığının etkisi	47
4.2.4. Nitrürleme sıcaklığının etkisi	48
4.2.5. ZrO ₂ ilavesinin etkisi	50
4.2.6. Sonuçlar	51
4.3. Y/Sm Sisteminde Si Tozunun Nitrürlenme Davranışı	52
4.3.1. Si/Si ₃ N ₄ oranının etkisi	53
4.3.2. ZrO ₂ ilavesinin etkisi	55
4.3.3. Nitrürleme süresinin etkisi	62
4.3.4. Kompozisyon dopant miktarının etkisi.....	64
4.3.5. Numune kesit kalınlığının etkisi.....	66
4.3.6. Nitrürleme ısıtma rejiminin etkisi.....	67
4.3.7. Silisyum tozunun (%100) kullanımının etkisi	67
4.4. Ce/Ca Sisteminde Si Tozunun Nitrürlenme Davranışı.....	69
4.4.1. Silisyum tane boyutunun etkisi	69
4.4.2. Numune kesit kalınlığının etkisi.....	70
5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	72
KAYNAKÇA	76
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 3.1. SiAlON kompozisyonlarının bileşim girdileri.	34
Tablo 3.2. Metalik silisyum tozunun genel özellikleri	35
Tablo 4.1. 75 ve 90 silisyum içerikli numunelerin 1350°C 2 saat nitrürleme ve sonrasında 1725°C’de 2,5 saat sinterlenmesi sonucu elde edilen kesit görüntüleri ve nitrürlenme dereceleri.	42
Tablo 4.2. Yb oksit ilaveli numunelerin 1400°C’de 1 ve 2 saat süre ile gerçekleştirilen nitrürleme işlemi sonrası özellikleri	47
Tablo 4.3. Kesit kalınlıkları 8,10 mm, 16,65 mm ve 16,20 mm olan Yb oksit ilaveli numunelerin 1370°C’de 2 saat süre ile gerçekleştirilen nitrürleme işlemi sonrası özellikleri.....	48
Tablo 4.4. 1370 ve 1400°C sıcaklıklarda 2 saat sürede nitrürlenen Yb oksit ilaveli numunelerin özellikleri.....	49
Tablo 4.5. 1330°C sıcaklıkta 8 saat sürede nitrürlenen saf ve ZrO ₂ ilaveli numunelerin özellikleri.....	51
Tablo 4.6. 75 ve 90 silisyum oranlı saf karışımlar ile hazırlanan peletlere 1400°C’ de 1 ve 2 saat süre ile gerçekleştirilen nitrürleme işlemi sonucu elde edilen nitrürleme dereceleri ve kesit görüntüleri.	53
Tablo 4.7. 75 silisyum ve %8 ZrO ₂ ilaveli olarak hazırlanan numunelerde farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen nitrürleme işlemleri sonucu elde edilen nitrürleme dereceleri ve kesit görüntüleri.	57
Tablo 4.8. 90 silisyum ve %8 ZrO ₂ ilaveli olarak hazırlanan numunelerde farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen nitrürleme işlemleri sonucu elde edilen nitrürleme dereceleri ve kesit görüntüleri.....	58
Tablo 4.9. 90 silisyum saf ve %8 ZrO ₂ ilaveli peletlerin 1340°C’ de 2 saat süre ile nitrürlenmesi sonucu elde edilen nitrürleme dereceleri ve kesit görüntüleri.	60
Tablo 4.10. 75 ve 90 silisyum ve %8 ZrO ₂ ilaveli peletlerin 1370°C’ de 2 saat süre ile nitrürlenmesi sonucu elde edilen nitrürleme dereceleri ve kesit görüntüleri.	61

Tablo 4.11. 90 silisyum saf ve %8 ZrO ₂ ilaveli peletlerin 1400°C’ de 2 saat nitrülenmesi sonucu elde edilen nitrürleme dereceleri ve kesit görüntüleri.	61
Tablo 4.12. 75 ve 90 silisyum oranlı saf peletlerin 1400°C’ de 1 ve 2 saat süre ile nitrülenmesi sonucu elde edilen nitrürleme dereceleri ve kesit görüntüleri.	63
Tablo 4.13. 90 silisyum içerikli karışımlarla hazırlanan normal dopantlı ve dopant miktarı %50 azaltılmış numunelerin 1370°C’ de 4 saat süre ile gerçekleştirilen nitrürleme işlemleri sonucu elde edilen nitrürleme dereceleri ve kesit görüntüleri.....	65
Tablo 4.14. Kompozisyonlarda kullanılan dopantların sıcaklığa bağlı olarak nitrürleme derecesine etkisi	65
Tablo 4.15. 90 silisyum içerikli karışımlar ile hazırlanan numunelerin 1370°C’ de 2 ve 4 saat süre ile gerçekleştirilen nitrürleme işlemleri sonucu elde edilen nitrürleme dereceleri.	66
Tablo 4.16. 90 silisyum içerikli karışım ile hazırlanan numunelerin 1370°C’ de 2 saat süre ile nitrülenmesi sonrası elde edilen nitrürleme dereceleri ve kesit görüntüleri	67
Tablo 4.17. Y/Sm oksit kompozisyonlu 90 silisyum içerikli karışımlar ile hazırlanan numunelere 1370°C’ de ve 1400°C’de 1 saat bekleme yapılarak gerçekleştirilen nitrürleme işlemleri sonrası elde edilen nitrürleme dereceleri ve kesit görüntüleri.....	67
Tablo 4.18. Y/Sm oksit ilaveli ve 100 silisyum içerikli karışımlar ile hazırlanan numunelerin 1370°C’de 2 saat ve 1420°C’de 2 saat bekleme yapılarak gerçekleştirilen nitrürleme işlemleri sonucu elde edilen nitrürleme dereceleri.	68
Tablo 4.19. 100 silisyum içerikli karışımlarla hazırlanan numunelerin 1370°C’de 2 saat ve 1450°C’de 2 saat bekleme yapılarak gerçekleştirilen nitrürleme işlemleri sonucu elde edilen nitrürleme dereceleri.	68
Tablo 4.20. Ce/Ca oksit ilaveli ve büyük silisyum tane boyutu (9,96-16µm) kullanılarak hazırlanan numunelerde ölçülen nitrürleme dereceleri.	69

Tablo 4.21. 90 silisyum içerikli peletlerin 1370°C’de ve 1450°C’de 1 ve 2 saat bekleme süreleri ile gerçekleştirilen nitrürleme işlemleri sonrası elde edilen nitrürleme dereceleri	70
--	----



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Seramik malzemelerin bileşimlerine göre sınıflandırılması	4
Şekil 2.2. (a) Si_3N_4 ve (b) SiAlON seramiklerinin α ve β kristal yapıları [8].	8
Şekil 2.3. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-AlN}$ sisteminin 1700°C 'deki faz diyagramı [17].	12
Şekil 2.4. $\alpha\text{-SiAlON}$ kararlılık bölgesi ve Me-Si-Al-O-N sistemini gösteren Jänecke Prizması [1].....	12
Şekil 2.5. $\alpha/\beta\text{-SiAlON}$ seramiğinin temsili BE-SEM mikroyapı görünümü [20].	14
Şekil 2.6. Malzemelerin sürünme davranışlarının şematik gösterimi [22].....	16
Şekil 2.7. 1400°C 'de 3 saat nitrürleme sonrası farklı miktarlarda (a) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ seyreltici ve (b) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ seyreltici içeriğine sahip silisyum tozunun XRD grafikleri [27].....	19
Şekil 2.8. 1400°C 'de 3 saat nitrürleme sonrası farklı $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ve $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ seyreltici içeriğine sahip silisyum tozunun (a) genel dönüşüm miktarı (b) $(\omega_\beta /$ $\omega_\alpha) + \omega_\beta$ silisyum tozu katkı oranları [27].	19
Şekil 2.9. Çeşitli nitrürleme derecesine sahip numunelere ait kesit fotoğrafları	30
Şekil 3.1. SiAlON seramiklerin üretim ve karakterizasyon süreç akım şeması	33
Şekil 3.2. SiAlON seramiklerin üretiminde uygulanacak nitrürleme ve sinterleme çevrimi.	36
Şekil 4.1. Farklı sürelerde gerçekleştirilen öğütme işlemi ile elde edilen.....	39
Şekil 4.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan Si tozunun (a) öğütme öncesindeki (b) öğütme sonrasındaki mikroskop görüntüleri ve (c) kimyasal bileşimini gösteren EDX analiz sonucu.....	40
Şekil 4.3. 75 ve 90 Si oranlı Yb sistemi ile hazırlanan numunelerin sinterleme sonrası XRD grafikleri	43
Şekil 4.4. Si tozunun nitrürleme sürecinin şematik gösterimi [54].....	46
Şekil 4.5. Nitrürleme işlemi sonrasında elde edilen peletlerin kesitleri boyunca oluşan kompozisyon değişiminin şematik gösterimi	46
Şekil 4.6. 1370 ve 1400°C sıcaklıklarda 2 saat sürede nitrürlenen Yb oksit ilaveli numunelerin XRD analiz grafikleri.....	49
Şekil 4.7. Yb sisteminde nitrürleme derecesinin (a) süre (b) pelet kalınlığı (c) sıcaklık ve (d) ZrO_2 ilavesi ile değişiminin şematik özeti.....	52

Şekil 4.8. 75 silisyum içerikli peletlerin 1400°C ve 1-2 saat süre ile nitrülenmesi sonucu elde edilen XRD analiz grafikleri	54
Şekil 4.9. 90 silisyum içerikli Y/Sm kompozisyonlu peletlerin 1400°C ve 1-2 saat süre ile nitrülenmesi sonucu elde edilen XRD analiz grafikleri.....	54
Şekil 4.10. 75 silisyum içerikli ve %8 ZrO ₂ ilaveli karışım tozunun TG analiz grafiği	55
Şekil 4.11. 90 silisyum içerikli saf karışım tozunun TG analiz grafiği.....	56
Şekil 4.12. 90 silisyum içerikli ve %8 ZrO ₂ ilaveli karışım tozunun TG analiz grafiği	56
Şekil 4.13. 75 silisyum içerikli peletlerin 1340, 1370 ve 1400°C ‘de 2 saat süre ile nitrülenmesi sonucu elde edilen XRD analiz grafikleri.	58
Şekil 4.14. 90 silisyum içerikli Y/Sm kompozisyonlu peletlerin 1340, 1370 ve 1400°C ‘de 2 saat süre ile nitrülenmesi sonucu elde edilen XRD analiz grafikleri	59
Şekil 4.15. 75 silisyum içerikli Y/Sm kompozisyonlu peletlerin 1400°C ‘de 1 ve 2 saat süre ile nitrülenmesi sonucu elde edilen XRD analiz grafikleri.....	63
Şekil 4.16. 90 silisyum içerikli Y/Sm kompozisyonlu peletlerin 1400°C ‘de 1 ve 2 saat süre ile nitrülenmesi sonucu elde edilen XRD analiz grafikleri.....	64
Şekil 4.17. 90 silisyum içerikli SiAlON numunelerin 1370°C’de 2 ve 4 saat süre ile gerçekleştirilen nitrüleme işlemleri sonrası kesit görüntüleri.....	66
Şekil 4.18. Y/Sm oksit ilaveli numunelerin 1370°C’de 2 saat ve 1420°C’de 2 saat süreli nitrüleme işlemleri sonrası kesit görüntüleri.....	68
Şekil 4.19. 7µm silisyum tozu kullanılarak hazırlanan 100 silisyum içerikli numunelerin 1370°C’de 2 saat ve 1450°C’de 2 saat süreli nitrüleme işlemleri sonrası kesit görüntüleri.	69
Şekil 4.20. Nitrüleme işlemi sonrası SCC kompozisyonlu farklı kalınlıktaki numunelerin kesit görüntüleri ve nitrüleme dereceleri	70
Şekil 4.21. 90 silisyum içerikli peletlerin 1370°C’de ve 1450°C’de 1 ve 2 saat süre ile gerçekleştirilen nitrüleme işlemleri sonrası kesit görüntüleri.....	71

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

α	: Alfa
β	: Beta
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
EDX	: Enerji saçılımlı x-ışınları spektrometresi
BEI	: Geri saçılımlı elektron görüntüsü
K _{IC}	: Kırılma tokluğu
D ₅₀	: Tozların %50'sinin altında olduğu tane boyutu
GPS	: Gaz basınçlı sinterleme
CIP	: Soğuk izostatik presleme
TGA	: Termogravimetrik analiz
HP	: Sıcak presleme
XRD	: X-Işınları Kırınımı

1. GİRİŞ

Teknolojideki ilerleme ile yeni ve üstün özelliklere sahip malzemelerin önemi her geçen gün artmaktadır. Günümüzde kullanılan endüstriyel malzemelerin geliştirilerek iyileştirilmesi ve o malzemelerin yerini alabilecek daha üstün özellikli malzemelerin üretimi oldukça önemli bir çalışma alanı konumundadır.

Yeni ürünlerin üretiminde işlevsel, üstün performans gösterebilecek özelliklere sahip, ucuz ve katma değeri yüksek ileri teknoloji malzemelerine ihtiyaç duyulmaktadır. İleri teknoloji malzemeleri içerisinde yer alan seramik malzemeler geleneksel ve ileri teknoloji seramikleri olarak iki ana grupta değerlendirilmektedirler. Geleneksel seramikler doğal seramik ham maddelerinden elde edilirken, teknolojik seramikler ise saf ve yüksek kalitede üretilen tozlar ile çeşitli üretim süreç ve teknikleri aracılığıyla sentetik olarak üretilmektedirler.

Üretimlerinde uygulanan yöntemler ile sahip olması istenen özellikler bu malzemelere kazandırılır ya da mevcut sahip olduğu özellikler geliştirilerek ve iyileştirilerek yeni ürünlerin kazanımı sağlanmaktadır.

İleri teknoloji seramikleri tıpkı geleneksel seramikler gibi, metal ve metal dışı elementlerle birleşik oluşturan yapılardır. Grup içerisinde yer alan seramiklere örnekler verecek olursak oksit seramikler grubundan alümina (Al_2O_3) ve zirkonya (ZrO_2), nitrürlerde silisyum nitrür (Si_3N_4) ve titanyum nitrür (TiN), karbürlerden ise silisyum karbür (SiC) önemli üyeler olarak karşımıza çıkmaktadır [1].

Genel olarak ileri teknoloji seramikleri mekanik olarak çok güçlü ve sert malzemelerdir. Bunun temel nedeni sahip oldukları güçlü iyonik ve kovalent bağ yapılarıdır. Endüstriyel olarak bu üstün özellikleri ile metal ve polimerlerin yetersiz kaldığı uygulamalarda tercih edilen malzemelerdir.

Bu tez çalışmasında SiAlON seramiklerin üretimi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Nitrür seramikler içerisinde yer alan SiAlON seramikler Si_3N_4 seramiklerin bir üyesi konumundadır. Si_3N_4 seramikler endüstriyel uygulamalarda sahip oldukları düşük yoğunluk, yüksek elastik modülü, aşınma direnci, sertlik ve kırılma tokluğu ile tercih edilen malzemelerdir. Bu seramikler özelliklerini yüksek sıcaklıklarda da koruyabilmekte ve yüksek sıcaklık uygulamalarında aranan malzemeler olarak değerlendirilmektedirler. Özellikle rulman, türbin kanatları, yüksek yük ve gerilme altında çalışan otomotiv parçaları ve talaşlı imalat kesici takım malzemeleri olarak tercih edilmektedirler [2].

SiAlON malzemeler nitrür seramikler içerisinde yer alan en yeni malzemelerden birisidir. SiAlON seramikler Si_3N_4 seramikler gibi üstün özellikleri ile endüstriyel birçok alanda uygulama potansiyeli olan malzemelerdir.

SiAlON seramikleri de aynen Si_3N_4 seramiklerin sahip olduğu gibi α ve β olmak üzere iki kristal yapıya sahiptirler. Si_3N_4 yapısındaki Si ve N atomlarıyla Al, O ve bazı nadir toprak elementlerinin yer değiştirmesiyle elde edilir. Bu değişim, β - Si_3N_4 yapısında gerçekleştiğinde β -SiAlON, α - Si_3N_4 yapısı içerisinde gerçekleştiğinde ise α -SiAlON fazları elde edilmektedir.

α -SiAlON fazı sahip olduğu eş eksenli tane yapısı ve karmaşık kristal yapısı ile yüksek sertliğe sahiptir. β -SiAlON fazı ise çubuksu tane yapısı sayesinde mikroyapıda çatlak saptırma ve çatlak köprüleme gibi tokluk artırıcı mekanizmaları sağlamaktadır. β -SiAlON seramiği α -SiAlON kadar olmasa da Si_3N_4 sahip olduğu gibi çok iyi sertlik ve aşınma direncine sahiptir., β -SiAlON seramiği aynı zamanda çok iyi tokluk özelliklerini de taşıması sayesinde özellikle metal işleme sektöründe kesici takım olarak (yüksek sertlik çubuksu tane yapısı) çok başarılı olduğu görülmektedir [3].

α/β -SiAlON seramikleri ise β -SiAlON'un yüksek mukavemeti ve dayanıklılığı ile α -SiAlON'un yüksek sertlik ve yüksek sıcaklık özelliklerinin bir kombinasyonuna sahip olarak oluşturulan kompozit yapılardır. Bu seramikler, özel koşullar altında dış yüzeyleri iç bünyelerine göre daha yüksek α -SiAlON içeriğine sahip olarak (fonksiyonel aşamalı malzeme) üretilebilirler. α -SiAlON tanesindeki gradyanı, indekslenebilir insert yüzeyine çekirdekten daha yüksek bir sertlik kazandırarak seramik kesim malzemesinin aşınma direncinin yükselmesi sağlanıp iç bünyenin de çatlamaya karşı direncinin aynı seviyede kalması sağlanarak üretimleri gerçekleştirilebilir. Bu sayede iki mükemmel özelliğin aynı malzemede oluşturulması mümkün olmaktadır. Mühendislik uygulamalarında genellikle hem sertlik sağlayan α -SiAlON, hem de tokluk sağlayan β -SiAlON fazlarını aynı anda içeren α/β -SiAlON seramikleri tercih edilmektedir.

Bu çalışmada, üretim maliyetleri göz önüne alınarak, sürecin maliyet performans açısından en uygun şekilde gerçekleşmesi sağlanıp, istenen özelliklere sahip α/β -SiAlON seramiklerinin metalik silisyum başlangıç tozu ile üretimi amaçlanmaktadır. SiAlON üretiminde başlangıç tozu olarak metalik silisyum tozu kullanılmış, hazırlanan farklı kompozisyon yapılarındaki numunelere reaksiyon bağlama tekniği (RBSN) ile silisyum nitrürlenmiş ve gaz basınçlı sinterleme (GPS) tekniği kullanılarak yoğunlaştırılmıştır. SiAlON seramik numuneleri değişik kalınlıklarda disk formunda biçimlendirilmiştir.

Üretim süreci sırasında ve sonrasında yarı ürün ve ürünlerin sahip oldukları özellikler karakterizasyon çalışmaları ile belirlenmiştir

SiAlON seramiklerinin üretim maliyetlerinin yüksek olması ve bu malzemelerin mevcut üretim yöntemlerine alternatif bir üretim yönteminin geliştirilmesine olan ihtiyaç bu çalışmanın ana motivasyonunu oluşturmaktadır. İstenen özelliklerde SiAlON ürünlerin elde edilebilmesi için nitrürleme ve sinterleme kinetikleri optimize edilmiştir. Çalışma kapsamında ulaşılmak istenen hedefler şu şekilde listelenmektedir:

- Silisyum tozunun nitrürleme etkinliği ve yoğunluk değerine etkisi
- İlave oksitlerin (Yb, Y/Sm ve Ce/Ca) silisyumun nitrürlenmesinde sağlamış oldukları olumlu etkinliklerin belirlenmesi
- Nitrürleme ve sinterleme katkı ilavelerinin faz dönüşümleri ve mikroyapısal özellikler üzerindeki etkileri
- Üretim süreci sonunda kullanılan ana ve yardımcı ilavelerin elde edilecek ürünlerin nitrürleme ve yoğunlaştırma dereceleri üzerindeki etkileri,
- Nitrürleme ve sinterleme kinetikleri belirlenerek üretim rejiminin optimizasyonu sağlanarak en ideal üretim şartlarının belirlenmesi olarak belirlenmiştir.

Üretilen seramiklerin nitrürleme ve sinterleme kinetiği üzerinde silisyum tozunun tane boyutu ve kompozisyondaki kullanım miktarı, SiAlON kompozisyonlarında kullanılan nadir toprak elementi oksitleri, numune kesit kalınlığı, nitrürleme sıcaklığı, süresi, nitrürleme ve sinterleme yardımcı ilavelerinin (monoklinik ZrO_2 gibi) gibi parametrelerin etken olduğu düşünülmüş, çalışmalar bu parametrelerin tek tek incelenerek etkilerinin belirlenmesi kapsamında gerçekleştirilmiştir.

2. SİLİSYUM NİTRÜR / SiAlON SERAMİKLERİ

Seramik malzemeler kompozisyonlarına göre oksit ve oksit dışı seramikler olmak üzere Şekil 2.1’de görüldüğü üzere iki ana grupta incelenmektedirler. Oksit seramikler, metal oksit ve silikat esaslı oksit seramikleri içermektedir. Tek metal oksitten oluşan tek fazlı veya karışım oksitlerden oluşan çok fazlı seramik malzemelerdir. Çok az miktarda camsı faz içerirler ya da hiç içermezler. Üretimlerinde yüksek saflıkta sentetik hammaddeler kullanılır. Birçok oksit seramik iyonik bağlı olup, iyonik bağlı malzemelerin genel karakteristiklerine sahiptir. Bu seramikler yüksek kimyasal kararlılığa, düşük termal genleşme ve korozyona karşı dirençlidirler. Oksit seramikler, talaşlı ve kimyasal işleme, mikrodalga, elektrik ve yüksek voltajlı güç ile refrakter uygulamaları gibi geniş kullanım yelpazesine sahip malzemelerdir.



Şekil 2.1. Seramik malzemelerin bileşimlerine göre sınıflandırılması

Silikat Seramikler: İleri teknoloji seramikleri içerisinde en büyük grubu oluştururlar. Kıl minerali doğal silikat kaynağıdır. Tür ve hammadde miktarı değiştirilerek farklı özelliklere sahip çok aşamalı seramik türleri üretilebilir. Silikat seramik malzemeleri:

- Porselenler: Alkali– alüminyum silikatlar
- Steatitler: Magnezyum silikatlar
- Kordieritler: Toprak alkali– silisyum silikatlar
- Mullitler: Alümin silisyum oksit kompozisyonlar olarak sınıflandırabiliriz.

Alüminyum Oksit (Al_2O_3): Tek metal oksitten oluşan ve tek fazlı veya karışım oksitlerden oluşan çok fazlı seramik malzemelerdir. Çok az ya da hiç camsı faz içermezler.

Yüksek saflıkta sentetik hammaddeler kullanılarak, yüksek sıcaklıklarda sinterlenir ve homojen bir mikroyapıya sahip seramiklerdir.

Zirkonyum Oksit (ZrO_2): Diğer seramik malzemelerden farklı olarak ZrO_2 , çok yüksek kırılma tokluğuna sahip olan bir seramik malzemedir. Zirkonyum oksit seramikleri çok yüksek termal genişlemeye sahip olduğundan genellikle seramik ve çelik bağlamak için tercih edilmektedir.

Magnezyum Oksit (MgO): Ergime sıcaklığı $2800^\circ C$ olan MgO , büyük miktarlarda refrakter sanayinde kullanılır. Demir-çelik sanayi ve demir dışı metalürji sanayinde tuğla ve monolitik refrakter olarak uygulamaları vardır. En önemli özelliği ısı iletkenliği ve yüksek sıcaklıklarda elektriksel direncidir. Özel krozeler ve değişik formlardaki seramik malzemeler MgO dan üretilir.

Alüminyum Titanat: Stokiyometrik Al_2O_3 ve TiO_2 'in oluşturduğu bir bileşiktir. $Al_2O_3.TiO_2$ formülüyle gösterilen bir seramik malzemedir. Özellikle alüminyum ergitme işlemlerinde kullanılan borular, nozüller ve çeşitli boyutlarda taşıyıcı kapların ana malzemesini oluştururlar. Ayrıca katalitik konvertörlerde (ara halkası), fırın içi malzeme (raflar, raf ayakları gibi) ve döküm sanayinde kullanılmaktadırlar.

Titanyum Dioksit (TiO_2): Yüksek frekanslı elektrik ekipmanlarında kapasitör olarak kullanılırlar. Diğer malzemelerden ayrıldığı en önemli özelliği geniş bir aralıkta kontrollü dielektrik geçirgenlik ve sıcaklık katsayısına ve düşük kayıp faktörüne sahiptir. Termik santrallerde meydana gelen azot oksitlerin salınımını azaltan katalizörlerin en önemli hammaddesidir.

Oksit dışı seramikleri değerlendirecek olursak karbon, azot, bor ve silisyum bileşikleri olup, SiC , Si_3N_4 , TiB_2 ve AlN gibi seramikler bu sınıf içerisinde yaygın olan malzemelerdir. Bu seramikler yüksek sıcaklıkta ve şiddetli ısı çevrim koşullarında aşınma ve korozyon problemlerinin söz konusu olduğu uygulamalarda yaygın şekilde kullanılırlar. İlaç, petrol ve gaz endüstrisi, vanalar, contalar, dönen parçalar, aşınma plakaları, projeksiyon kaynağı için kaynak konum pimleri, kesici takımlar, aşındırıcı toz püskürtme nozulları, metal şekillendirme parçaları gibi farklı alanlarda kullanılırlar.

Grubun en önemli üyeleri içerisinde yer alan Bor Nitrür, ısı ve mekanik özellikleri, düşük reaktivite özelliği ile birçok uygulama alanında kullanılan inorganik bir malzemedir. Sentetik olarak elde edilen en sert malzemelerden biridir. Sahip olduğu mükemmel ısı şok özelliği, elektriksel yalıtkanlık ile aynı zamanda yüksek ısı iletkenliği bir arada bulundurduğu için özellikle elektronik uygulamalarında teknik elemanların tercih ettikleri

malzeme olmuştur. Hegzagonal ve kübik bor nitrür olarak iki kimyasal formu mevcuttur. Hegzagonal bor nitrür; yüksek sıcaklıklarda refrakter özelliği, yüksek termal şok direnci, yüksek ısı iletkenliği, elektriksel yalıtkanlık, kimyasal kararlılık, yağlayıcılık ve kolay işlenebilirlik gibi üstün özelliklere sahip bir malzemedir. Kübik bor nitrür, elmaştan sonra bilinen en sert malzemedir. Bu özelliği nedeniyle sert malzemelerin kesilmesi ve işlenmesinde, ayrıca yüksek ısı iletkenliği nedeniyle yüksek sıcaklıkta kesme ve aşındırma işlemlerinde kullanılmaktadır [4].

Silisyum karbür çok iyi korozyon ve aşınma direnci, iyi bir ısı iletkenlik, nispeten düşük ısı genleşme katsayısı ve mukavemetini yüksek sıcaklıklarda koruyabilmesi nedeniyle gurubun önemli üyelerinden birisidir. SiC seramikler yüksek sıcaklık uygulamalarında silisyum nitrür seramikler kadar ticari bir önem taşımazlar fakat daha düşük sıcaklıklarda aşınma uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Alüminyum nitrür yüksek ısı elektrik direncine ve yüksek ısı iletkenliğe sahip bir teknoloji seramiğidir. Bu özellikleri alüminyum nitrür malzemeleri yüksek güç elektronik modülleri için ana malzeme haline getirmiştir. Termodinamik olarak alüminyum nitrür, silisyum nitrürden daha kararlı bir yapıya sahiptir.

Titanyum nitrür malzeme aşınma direncini arttırmak için kullanılan bir kaplamadır. Titanyum nitrür kimyasal olarak kararlı, güçlü asitlere karşı korozyon direnci yüksek ve aşınma özellikleri yüksektir. Özellikleri makine sektöründe ve kesme takım koruyucu kaplamalarında, yarı iletken teknolojisinde difüzyon bariyeri olarak hem yapısal hemde elektronik uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadırlar.

2.1. Silisyum Nitrür ve SiAlON Seramiklerin Yapısı

Silisyum nitrür üstün özelliklere sahip, oksit dışı nitrür seramikleri dışında yer alan seramiklerden birisidir. Si₃N₄ sahip olduğu yüksek sertlik, aşınma direnci, düşük ısı genleşme katsayısı, mükemmel ısı şok direnci özelliklerine sahip ve bu özelliklerini de yüksek sıcaklıklarda korumasından dolayı özellikle yüksek performans gerektiren uygulamalar için aranan bir malzeme konumundadır.

Silisyum nitrür esaslı seramiklerin üretimleri oldukça zor olup doğal ham maddeler ile üretimleri mümkün değildir. İlk olarak Sentetik Si₃N₄ 1859 yılında Deville ve Wöhler tarafından bulunmasına rağmen, takip eden yüz yıllık süre içerisinde endüstriyel olarak uygulamaya dönüştürülemedi.

Endüstriyel açıdan öneme sahip yüksek yoğunluklu Si₃N₄ (az miktarda ilave oksit ve nitrür katkıları ile kullanılarak) sıcak presleme (HP) tekniği ile 1960'lı yılların

başlarında elde edilmiştir [5]. Ancak sıcak presleme tekniği ile çok basit parçalar üretim gerçekleştirilebilmekteydi.

Si_3N_4 elde edilmek üzere gerçekleştirilen ilk çalışmalarda SiO_2 'in azotla reaksiyona girmesiyle SiN_2 , Si_2N_2 ve Si_3N_4 fazlarının oluştuğu gözlenmiştir. İlerleyen dönemde basınçsız ve gaz basınçlı sinterleme tekniklerinin geliştirilmesi ile, yüksek yoğunluklu ve kompleks şekilli olan endüstriyel ürünlerin imal edilmesi mümkün olmuştur [6].

Saf Si_3N_4 seramiklerinin katı faz sinterlemesi (sahip olduğu yüksek katı-katı ara yüzey enerjisi nedeniyle) oldukça zordur. Si_3N_4 seramiklerin üretimlerinde özellikle sıvı faz sinterleme yöntemi sayesinde büyük gelişmeler sağlanmıştır. Sıvı faz sinterlemede, sinterlemeyi kolaylaştırmak için bazı ilave oksitlerin (MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3 gibi.) kullanımı ile sıvı faz oluşumu sağlanmakta ve bu sıvı fazın akışkanlığı ile partiküllerin birleştirilmesi mümkün olmaktadır.

1950'lere gelindiğinde XRD analizleri sonucunda, düşük sıcaklık alfa (α) ve yüksek sıcaklık beta (β) polimorfik formlarına sahip Si_3N_4 'ün hegzagonal yapıda iki formu olduğu belirlenmiştir. Bu yapıların kendine özgü üretim yöntemleri, kompozisyon, yapı ve özellikleri bulunsa da temelde Si_3N_4 'ün fiziksel ve kimyasal özelliklerini taşımaktadırlar.

α ve β - Si_3N_4 hegzagonal yapıda bir kafese sahip olmakla beraber c-ekseni boyunca farklılık gösterirler. α - Si_3N_4 'ün c eksenindeki tekrar mesafesi β - Si_3N_4 'ün yaklaşık iki katıdır. Genel formülü $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ şeklinde olan α - Si_3N_4 fazı 1400°C 'ye kadar kararlıdır.

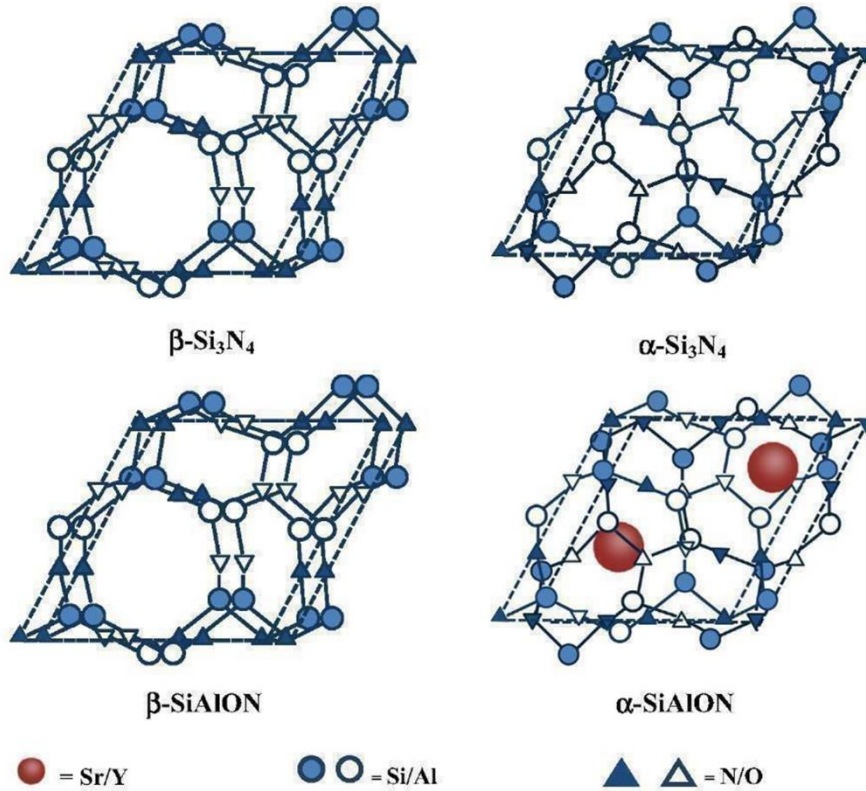
Hegzagonal yapıya sahip olan α - Si_3N_4 yapısında Si-N tabakaları ABCDABCD...şeklinde dizilim gösterir. β - Si_3N_4 yapısında ise ABAB... şeklinde sıralanmaktadır. β - Si_3N_4 'e göre, α - Si_3N_4 'teki ekstra CD tabakasının varlığı, bu tabakanın AB tabakası üzerinde c eksen yönündeki hareketiyle ilgili olup bu dizilime bağlı olarak α - Si_3N_4 daha sert yapıdadır [7].

α ve β fazlarının yanı sıra Si_3N_4 seramiklerinin γ fazı da bulunmaktadır. α ve β normal azot basıncı altında oluşurken, γ oluşumu için yüksek basınç ve sıcaklık gerekmektedir. Üretiminin zor olması nedeni ile γ - Si_3N_4 'ün ticari olarak kullanımı yaygın değildir. Yaygın olarak kullanılan Si_3N_4 seramikleri α - Si_3N_4 ve β - Si_3N_4 kristal yapısındadır. Yüksek mukavemet, aşınma direnci, düşük yoğunluk, yüksek ayrışma sıcaklığı, düşük sürtünme katsayısı ve kimyasal korozyona karşı yüksek direnç Si_3N_4 seramiklerin sahip oldukları üstün özelliklerden bazılarıdır. Si_3N_4 seramiklerin yüzeyinde

bulunan SiO_2 tabakası bu malzemelerin oksidasyona karşı direncini artırmaktadır. Şekil 2.2 (a)'da Si_3N_4 ve 2.2 (b)'de de SiAlON kristal yapıları verilmektedir [8].

1970'li yılların başında ilk olarak β - SiAlON keşfedilmiştir [9]. 1978 yılında Hampshire ve arkadaşları yeni bir SiAlON türü olan α - SiAlON 'u keşfetmişlerdir [10]. Bu iki polimorfik formdan β - SiAlON 'un en önemli avantajı tane yapısına bağlı olarak yüksek tokluk sağlaması ve β - Si_3N_4 'e kıyasla daha kolay sinterlenebilme özelliğidir.

Silisyum nitrür seramiklerinin bir üyesi olan SiAlON seramikleri Si_3N_4 kristal yapısı üzerine kurulmuş malzemelerdir. Si_3N_4 'ün Al_2O_3 ile katı çözelti oluşturması sonucunda elde edilen bu seramikler SiAlON olarak isimlendirilmektedir. SiAlON seramikleri Şekil 2.2 (b)'de görüldüğü gibi Si_3N_4 'ün hegzagonal yapısında meydana gelen Si-Al ve N-O değişimi ile elde edilmektedir. Si_3N_4 en iyi bilinen α ve β modifikasyonları SiAlON malzemelerde de aynı adla anılmaktadır.



Şekil 2.2. (a) Si_3N_4 ve (b) SiAlON seramiklerinin α ve β kristal yapıları [8].

Yük dengesi Li^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Y^{+3} ve çoğu nadir toprak element katyonlarının (bir ya da birden çok) yapıya katılması ile sağlanmaktadır. Bu elementler (Si, Al)-N yapısındaki ara yer boşluklarına girerek ...ABBA... sıralamasını korurlar. İlave olarak

oksijenli bir bileşik kullanılırsa, oksijen atomları yapıda bulunan azot ile kısmi yer değiştirme gösterir [11].

İyonlar arasındaki değerlik farklılığı nedeniyle sistemde yük dengesi bozulmaktadır. Yük dengesini korumak için katılan herhangi bir Me_x katyonu için, α -SiAlON'un genel formülü $Me_mSi_{12-(x+m+n)}Al_{(x+m+n)}O_nN_{16-n}$ şeklinde ifade edilebilmektedir. Formülde m (Si-N) bağının (Al-N) bağıyla yer değişimini temsil ederken, n (Si-N) ile (Al-O) bağlarının yer değişimini göstermektedir. Burada yüksek n değerleri ise β -SiAlON oluşumunu sağlamaktadır.

β - Si_3N_4 katı çözelti durumunda iken, Al_2O_3 ile reaksiyona girdiğinde, Si^{+4} iyonlarının bir kısmının yerini Al^{+3} iyonları, N^{3-} iyonlarının bir kısmının yerini de O^{2-} iyonları alır ve bu sayede Si-Al-O-N katı çözeltisini oluşturur. Bu yapı β -SiAlON olarak adlandırılmıştır. β -SiAlON, (Si-N) ve (Al-O) bağlarının yer değiştirmesiyle oluşmaktadır. Yer değiştirme katsayısı z ile ifade edilmekte ve genel formülü $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ şeklinde gösterilmektedir. β -SiAlON yapısında “z” değeri sıfırdan başlayıp 4,2'ye kadar değişkenlik gösterebilmektedir.

(Si-N) ve (Al-O) bağ uzunlukları birbirine yakın olduğu için kafes bozulmaları α -SiAlON'a göre daha az olmaktadır. Ancak Al-O bağ mukavemeti, Si-N arasındaki bağ mukavemetinden önemli ölçüde daha yüksektir. Bu sebeple SiAlON'da Al, AlO_4 olarak koordine edilir [12].

β -SiAlON sisteminde bulunan fazlardan bir diğeri de silisyum oksinitrür (Si_2N_2O) modifikasyonu olup O-SiAlON şeklinde adlandırılmaktadır. Oluşum mekanizmaları β -SiAlON ile aynı olup $Si_{4-m}Al_mO_{1+m}N_{4-m}$ formülüyle gösterilmektedir. O-SiAlON ile birlikte ($\alpha+\beta$) SiAlON kompozit ve fonksiyonel aşamalı SiAlON seramikleri de diğer SiAlON seramiklerini oluşturmaktadır [13].

SiAlON seramiklerinin Si_3N_4 seramiklere göre avantajları; üretimlerindeki kolaylık (düşük sinterleme sıcaklığı), sahip oldukları yüksek kimyasal dayanım ve yüksek oksidasyon dirençleridir [14].

Tek fazlı α -SiAlON seramikleri, eş eksenli tanelerden oluştuğu için çok iyi sertlik değerine sahiptirler. α -SiAlON seramiklerinde, α -SiAlON tanenin c latis parametresi, β -SiAlON'a göre yaklaşık iki katı olduğundan sertlik değerleri daha yüksektir. α -SiAlON yapısında farklı boyutlarda atomların var olmasıyla ısı iletkenlik düşük, dolayısıyla ısı şok dayanımı β -SiAlON ile karşılaştırıldığında nispeten düşüktür. Bu malzemeler daha

yüksek sertliğe sahip olması ve sinterleme ilavelerinin yapıya girerek daha az miktarda tane sınır fazı bulundurmalarıyla ön plana çıkmaktadır.

β -SiAlON seramikleri yüksek mukavemet (~ 1000 MPa), düşük genleşme katsayısı ve sahip oldukları çok iyi mikroyapısal özellikler ile kendinden takviyeli bir malzeme olarak yüksek kırılma tokluğuna sahiptirler ($8 \text{ MPam}^{1/2}$) [15]. Yüksek sıcaklık uygulamalarında mükemmel termal şok dayanımları ve 1300°C 'ye kadar da çok iyi oksidasyon ve sürünme direncine artı özellikleri olarak bilinmektedir.

α/β -SiAlON seramiklerinde fazların termodinamik dengesi oluşturulduğunda iki optimum bir mikroyapının elde edilebilmesi mümkündür. Özellikle sertlik ve tokluk özelliklerinin bir arada istendiği uygulamalarda α/β -SiAlON seramikleri yeni bir grup olarak SiAlON seramikler içerisinde yerini alır.

SiAlON seramiklerinin sertlik ve tokluğunu kontrol eden mikroyapısal özelliklerdir. Yapısal olarak sahip olması gereken faz oranları yüksek sıcaklıkta yoğunlaşma sırasında gerçekleşen $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümü ile belirlenir. Burada Silisyum nitrürdeki faz dönüşümü kafes yapısının yeniden oluşumu olarak gerçekleşmektedir. Dönüşümün gerçekleşmesi için çözücü ile temas halinde olması gerekmektedir. Kararsız fazın yüksek çözünürlüğü, onu çözeltilinin içerisine doğru itmekte ve daha kararlı ya da daha az çözünürlüklü başka bir faz çökelmektedir. Dönüşüm, silisyum nitrürün sıvı faz sinterlenmesinde 1400°C üzerindeki sıcaklıklarda, α fazının metal-silisyum-oksinitrür sıvısı ile temas etmesi sonucunda gerçekleşmektedir. Termodinamik olarak 1400°C 'de gerçekleşen reaksiyon Eşitlik 2.1 ile açıklanmaktadır.



Yük dengesinin korunabilmesi için ilave bir metal iyonu yapıya girebilmektedir. $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ birim hücresinde ortaya çıkan iki büyük ara boşluk yapının dönüşüm olmaksızın korunması için uygun boyutlara sahip katyonlar içermektedir. Bu boşlukların boyutu $0,13 \text{ nm}$ olup, yapıyı koruyan söz konusu katyonlara bir sınırlama getirmektedir. Yani yapıya girebilecek katyon boyutu sınırlanmakta ve bu şekilde kararlılık sağlanmaktadır.

α -SiAlON yapısında tespit edilmiş olan ilk katyonlar Li^+ ve Mg^{+2} , dur. Daha sonra Na^+ , Ca^{+2} ve Y^{+3} denenmiş ve lantanitlerin büyük bir çoğunluğunun da latise girebilecek özellikte olduğu saptanmıştır [16].

La, Ce, Pr ve Eu ise yapı içerisine girebilen katyonların dışındadır. Bunun nedeni iyon boyutlarının ara yer boşluklarının boyutlarına göre daha büyük olmasıdır. Ancak son

yıllarda yapılan çalışmalar, daha küçük bir iyon boyutuna sahip bir başka katyonla birlikte kullanılmaları durumunda bu katyonlarında yapıya girebildiği belirlenmiştir.

α ve α/β -SiAlON kompozitlerinin mikroyapısı ve faz içeriği daha düşük sıcaklıkta (1300-1600°C) gerçekleşen son sinterleme işleminden önce yüksek oranda belirlenir.

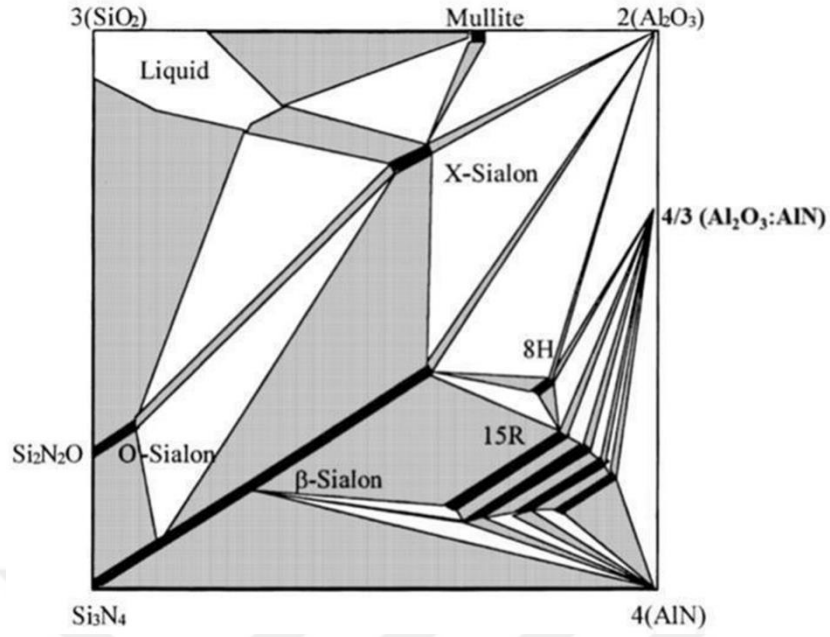
α -SiAlON sadece düşük sıcaklıklarda kararlıdır ve β -SiAlON'a ek olarak yüksek sıcaklıklarda diğer kristal yapılara ya da camsı fazlara dönüşürler. Bu dönüşümün nadir toprak elementlerinin atom numaralarının artışıyla azaldığı bilinmektedir. Örneğin Yb içeren bir sistemde yapıda β -SiAlON çekirdekleri yer almıyorsa α -SiAlON kristal yapısından β -SiAlON'a dönüşüm olmaz.

SiAlON seramikleri uygulama sırasındaki ortam sıcaklığının tane sınır fazının yumuşama sıcaklığını (T_g) yaklaşık olarak 1000°C'yi geçmediği durumlarda güvenle kullanılırlar. Bu sıcaklığın üzerinde ise oksidasyon ve sürünme özellikleri önemli ölçüde kötüleşmektedir. Bu sorunların üstesinden gelebilmek amacı ile SiAlON seramikleri üzerine gerçekleştirilen çalışmaların büyük çoğunluğunu Si-Al-O-N sistemindeki fazlar üzerine ve fazların kararlılığının sağlanması üzerine gerçekleştiği görülmektedir.

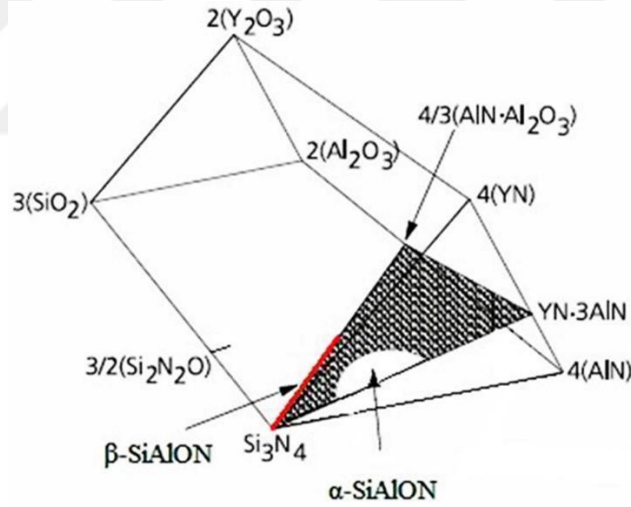
SiAlON sistemi sahip olduğu faz diyagramı dört bileşenli olup, her köşesinde elementlerden birinin yer aldığı eşkenar dörtgen ile tarif edilmektedir. Şekil 2.3'de Si_3N_4 -AlN-SiO₂-Al₂O₃ sistemine ait 1700°C'deki faz diyagramı verilmektedir. Diyagramda görüldüğü üzere β -SiAlON'un kararlı olduğu alan açıkça görülmektedir [17].

SiAlON seramiklerin ısı ve mekanik özellikleri mikroyapıyı oluşturan tanelerin ve tane sınırı fazının yapısı ve morfolojisi tarafından belirlenmektedir. Tane ve tane sınırı fazının kompozisyonu, türü, şekli, sistemdeki tanelerin sahip oldukları ara yüzey enerjileri, bu özelliklerin elde edilmesinde belirleyici en önemli parametreler olmaktadır. Bu faktörlerin sinterleme sırasında kontrol edilmesi son derece önemlidir.

α -SiAlON sistemlerindeki faz ilişkileri ise β -SiAlON'a kıyasla daha karmaşıktır. Şekil 2.4'te α -SiAlON fazlarının oluşumunu gösteren 6 bileşenli Jänecke Prizması verilmektedir [1]. Y₂O₃ katkı ilavesi içeren kompozisyon sistemi ile oluşturulmuştur. Jänecke prizması olarak adlandırılan bu diyagram ile beş bileşenli SiAlON sistemini yani Me-Si-Al-O-N' u göstermek oldukça kolaydır. α -SiAlON faz bölgesi, Si_3N_4 -YN.Al₂O₃-AlN.Al₂O₃ düzlemindeki kırmızı bölgedir. Si_3N_4 -AlN.Al₂O₃ çizgisi boyunca uzanan β -SiAlON katı çözeltisinin (siyah bölge) α -SiAlON düzleminin bir sınırını oluşturduğu da görülmektedir.



Şekil 2.3. Al_2O_3 - Si_3N_4 - SiO_2 - AlN sisteminin $1700^\circ C$ 'deki faz diyagramı [17].



Şekil 2.4. α -SiAlON kararlılık bölgesi ve Me - Si - Al - O - N sistemini gösteren Jänecke Prizması [1].

SiAlON seramiklerin üretiminde kontrol edilmesi gereken bir diğer etken parametrede $\alpha \leftrightarrow \beta$ faz dönüşümüdür. Bu yapısal dönüşüm ile kristal birim hücre yeniden yapılanmaktadır ve bu yapılanma sadece sıvı faz varlığında gerçekleşir. α ve β -SiAlON'lar farklı kompozisyonlarda oldukları için, dönüşüm sadece yeniden yapılanma değil aynı zamanda kimyasal kontrollü bir süreçtir. $\alpha \leftrightarrow \beta$ SiAlON dönüşüm sıcaklığı ($T_{\alpha \rightarrow \beta}$), SiAlON sistemi ve sistemdeki kompozisyon içeriğine bağlı olarak değişir. Düşük atom çaplı metalik katyonlar kullanıldığında, α -SiAlON'un düşük sıcaklıklarda, β -

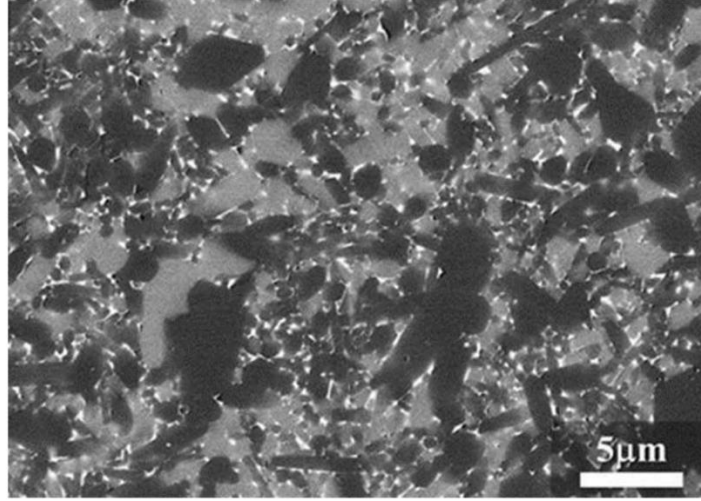
SiAlON'un ise yüksek sıcaklıklarda daha kararlı olduğu bilinmektedir. Üretim esnasında α -Si₃N₄ tozunun kararlılığının düşük olmasından dolayı eğer sistemde ilave katyonlar varsa α -Si₃N₄ oluşumuna kıyasla daha hızlı SiAlON oluşumu gerçekleşir.

Sinterleme ilavesi olarak kullanılan Yb gibi küçük boyuttaki bir katyon ile hızlı bir şekilde α -Si₃N₄ ↔ α -SiAlON dönüşümü gerçekleşir. Sinterleme işleminde kullanılan bu metalik katyonlar sadece matris içerisinde faz dönüşümüne ve tane sınırlarında farklı fazların oluşumuna izin vermezler, aynı zamanda mikroyapının gelişimine de etki ederler. Bu nedenle kullanılan metalik katyonların türü, miktarı ve kullanım şekilleri, mekanik özelliklerin kontrolü açısından oldukça önemlidir [18]. Örneğin, β -SiAlON üretmek için yüksek oranda α -Si₃N₄ içeren başlangıç tozu kullanıldığında çubuksu yapıya sahip β -SiAlON taneleri içeren bir mikroyapı elde edilmektedir .

2.2. SiAlON Seramiklerin Mekanik Özellikleri

Silisyum nitrür esaslı seramikler talaşlı imalat işlemlerinde kesici malzeme olarak kullanılırlar. α/β -SiAlON seramikleri de özellikle dökme demir ve süper alaşımların talaşlı işlenmesinde kullanılan ve tercih edilen diğer malzemelerdir. SiAlON kesici takımlar özellikle yüksek kesme hızı, kısalan işleme süreleri ve yüksek talaş kaldırma oranları ile daha uzun takım ömrüne sahip bu nedenle Si₃N₄ malzemelere göre daha çok tercih edilen malzemelerdir. Bu takımlar yüksek aşınma direncine sahip olmaları ile gelişmiş boyut kontrolü ve hassas yüzey işleme kabiliyetini sağlamaktadırlar.

α/β -SiAlON kesici malzemelerin performansı tane sınır fazı ile belirlenmekte, uygun faz yapısının oluşturulması ile dökme demirler ve süper alaşımlar yüksek kesme hızlarında işlenmeleri mümkün olmaktadır [19]. Şekil 2.5'te temsili bir α/β -SiAlON seramiğinin mikroyapısı görülmektedir. Mikroyapıda çubuksu yapıya sahip ve koyu gri renkteki faz β -SiAlON iken daha açık gri ve göreceli olarak eş eksenli tane yapısındaki faz α -SiAlON fazıdır. Mikroyapıya dağılmış olan ve tanelerin birleşim noktalarında yer alan beyaz faz ise tane sınırı fazı olup, malzemenin yüksek sıcaklık özellikleri önemli ölçüde bu faz tarafından kontrol edilir. Tane sınırı fazının özellikleri ve kristalizasyonu ise kimyasal kompozisyona ve uygulanan ısı işlem koşullarına bağlıdır.



Şekil 2.5. α/β -SiAlON seramiğinin temsili BE-SEM mikroyapı görünümü [20].

Özel uygulamalar için dış yüzeyde iç yüzeyine göre daha yüksek α -SiAlON fazı bulunması ile daha yüksek kesme performansı elde edilmektedir. Bu sayede yüzey aşınma direnci artarken, iç kısımlarda daha zengin olan β -SiAlON fazı ile de darbe dayanımı yüksektir.

SiAlON kesici uçlar süper alaşımların işlenmesinde Al_2O_3 -SiC_w kesici uçlar kadar uzun ömürlü değildir. Bunun sebebi kesme işlemi sırasında oluşan mekanik gerilmeler ve yüksek sıcaklıktaki termal ısınma sonucu oluşan gerilmeler ile malzemenin özelliklerinin korunamamasıdır. Yapı yüksek α -SiAlON ve β -SiAlON artı özelliklerine sahip olsa da mekanik ve ısı özelliklerinin daha da geliştirilerek kesme performansının artırılması gerekmektedir. Bu amaçla SiC, ZrO₂ ve TiN gibi ikincil fazlarla yapının güçlendirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır [21].

Malzemelerde gerilme ile oluşan kırılma seramik malzemelerin kullanımını sınırlandıran en önemli engel durumundadır. Kırılma karakteri malzemenin malzemeye değişmekte, genellikle uygulanan gerilmeye, sıcaklığa ve deformasyon hızına bağlı olarak gerçekleşmektedir. Kırılma tokluğu kavramı (K_{Ic}) ise malzemenin çatlak ilerlemesine karşı gösterdiği direncin ifadesidir. Seramik malzemelerin kırılma tokluğu, metaller ve polimer malzemelere göre oldukça düşük seviyelerde olmasına rağmen seramik malzemeler içerisinde yer alan Si₃N₄ ve SiAlON malzemelerin kırılma tokluk değerleri oldukça yüksek ($5-7 \text{ MPa}^{1/2}$) sayılabilecek değerlerdedir.

Kırılma tokluğunun yüksekliği çatlak dallanması, çatlak köprüleme ve çatlak saptırması mekanizmaları ile sağlanmaktadır. Çatlak dallanması, gerilimden dolayı

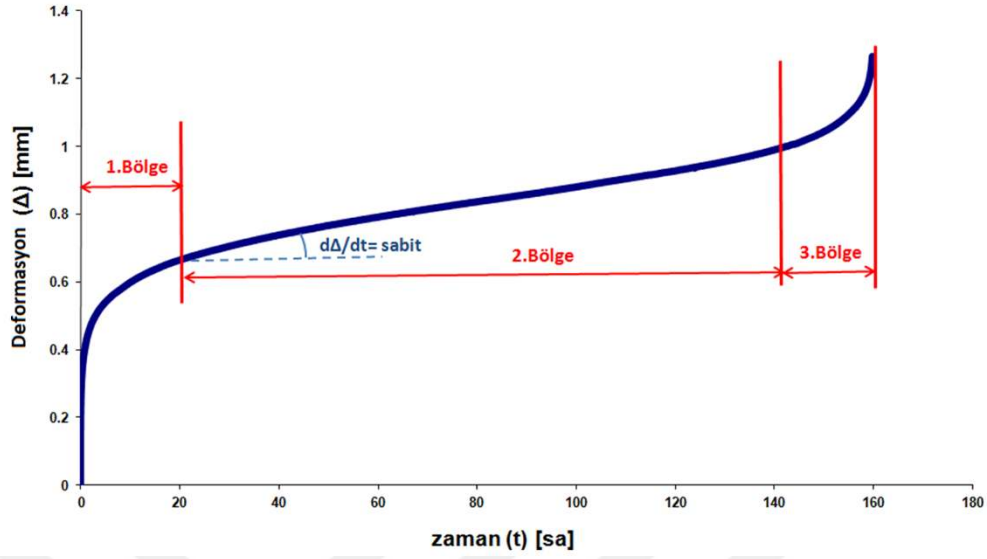
oluşan ana çatlakların taneler ve tanelerin ara yüzeylerinde ayrışmasıdır. Çatlak köprüleme, uzamış taneler birbirlerinden ayrılırken ara yüzeydeki sürtünme kuvvetinden yararlanarak çatlakların enerjisini sönümleyip, kırılmadan çatlakların her iki bölümünü köprülemesidir. Bu sayede kırılmaya karşı olan direnç yükselmektedir. Çatlak saptırma ise çatlak ilerlerken yönünün mikroyapıdaki uzamış taneler tarafından saptırılmasıdır. Si_3N_4 seramiklerde uzamış $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ve SiAlON seramiklerde ise $\beta\text{-SiAlON}$ tanelerinin varlığı, çatlakların yönünü değiştirdiğinden dolayı, her iki malzemede de kırılma tokluğu artmaktadır.

2.3. SiAlON Seramiklerin Yüksek Sıcaklık Özellikleri

Malzemenin yüksek sıcaklıkta sabit yük altında zamana bağlı göstermiş olduğu deformasyon (bozunum) miktarı olarak tanımlanan sürünme yüksek sıcaklık özelliklerinin belirlenmesinde oldukça önemli bir göstergedir. SiAlON seramiklerinin sürünme davranışı taneler arasında bulunan camsı fazın akışkanlığı tarafından kontrol edilmektedir. Sürünme performanslarının belirlenmesi için standart boyutlarda hazırlanmış numunelere yüksek sıcaklık fırını içerisinde çekme, basma veya eğilme gerilimleri uygulanarak numunelerde zamana bağlı olarak oluşan deformasyonlar ölçülmektedir. Sürünme testi sonucunda malzemelerde üç belirgin deformasyon aşaması gözlenir. Şekil 2.6'da şematik olarak görüldüğü üzere, birincil sürünme bölgesinde malzemenin sürünme hızı zamanla azalmakta, ikincil bölgede ise sürünme hızı sabit bir değere ulaşmaktadır. Üçüncül sürünme bölgesinde ise sürünme hızı artarak malzemenin kırılmasıyla süreç sonuçlanmaktadır [22].

Si_3N_4 esaslı seramikler kullanıldıkları çok uygulamada, normal atmosfer koşullarında çok yüksek sıcaklıklara maruz kalmaktadırlar. Si_3N_4 termodinamik olarak kararsız olmasına rağmen yüzeyindeki oksit tabakası sayesinde oksidasyona karşı korumalıdır.

Pasif oksidasyon dayanımı yüzey oksit tabakasının kararlılığı ve sürekliliğine bağlıdır. Saf Si_3N_4 'ün pasif oksidasyon direnci oksijenin yüzeydeki SiO_2 tabakasının içerisindeki difüzyon ile kontrol edildiği yaygın olarak kabul edilen görüştür [23].



Şekil 2.6. Malzemelerin sürünme davranışlarının şematik gösterimi [22].

Si_3N_4 özellikle 1000-1400°C sıcaklık aralığında yaklaşık 486 kJmol^{-1} 'lik bir aktivasyon enerjisiyle çok daha yavaş oksitlenir. Yüksek oksidasyon direnci yüzeydeki SiO_2 ile iç yüzeydeki amorf silisyum oksinitrür ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) çift katlı filmden kaynaklandığını göstermektedir. Aktif oksidasyon üzerine daha az çalışma yapılmıştır. Aktif oksidasyon sürecinin önemi Si_3N_4 seramiklerinin daha düşük oksijen basıncı ya da CO_2 ya da H_2O gibi oksijen içerikli bir ortamın mevcut olması durumunda ve redükleyici şartların mevcut olduğu şartlar altında kullanıldığında ortaya çıktığı görülmektedir.

SiAlON seramikleri üzerine yapılan oksidasyon çalışmaları Si_3N_4 ile karşılaştırıldığında oldukça sınırlıdır. Genel olarak tane sınır fazının ve oksit tabakasının refrakterlik özelliği arttıkça SiAlON seramiklerinin oksidasyon direncinin arttığı gözlenmiştir. Yu J. ve ark. [24] yapmış oldukları çalışmalarda kuru O_2 ortamda 1000-1300°C aralığında α - SiAlON seramiklerinin oksidasyon direncinin Li, Ca, Nd, Y ve Yb dopantlar ile hazırlanan kompozisyonlarda arttığı bildirilmiştir. Bu artışın ilave edilen dopantların tane sınır fazının kırılgenliği üzerinde yapmış olduğu etki olarak ifade edilmiştir. Kırılgenliğin artmasıyla oksit tabakalarındaki oksijen difüzyonunun yükseldiği ve buna bağlı olarak oksidasyon direncinin azaldığı sonucuna varılmıştır. SiAlON seramiklerinin oksidasyon dirençleri tane sınırlarında oluşan sıvı faz ve oksit tabakasında oluşan nadir toprak oksiti ile SiO_2 ikili sisteminin ötektik sıcaklığı ile doğrudan ilgili olduğu belirtilmektedir.

SiAlON seramiklerinde tane sınırı miktarı ve $\text{Re}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sisteminin ötektik sıcaklığı, eklenen katkı maddesi türüne göre değişeceğinden katkı maddelerinin SiAlON'un oksidasyon direnci üzerinde çok büyük bir etkisi vardır. SiAlON seramiklerinin oksidasyon gibi yüksek sıcaklık özellikleri mikroyapısal özellikleri, faz içerikleri ve kullanılan nadir toprak (Re) elementleri (Y_2O_3 , Er_2O_3 gibi) tarafından belirlenmektedir [25].

2.4. Silisyum Nitrür Seramiklerin Sentezi

Si_3N_4 kuvvetli kovalent bağ yapısından dolayı tane sınırı difüzyonu ve latis difüzyonu ile malzeme taşınımının gerçekleşmesi oldukça zordur. Buna bağlı olarak da difüzyon katsayısı düşüktür. Bu sebeple sinterlemenin sağlanabilmesi için sıvı faz oluşturmak üzere kullanılan sinterleme ilavelerine ihtiyaç vardır. En iyi sonuçlar sıvı faz sinterlemesi ile elde edilmektedir. Sıvı faz sinterlenmesinde, katılan sinterleme ilaveleri sıvı faz sinterleme sıcaklığını düşürerek sinterlenmeye katkıda bulunmaktadır. Silisyum nitrürün çeşitli sinterleme ilaveleri kullanılarak sıvı fazla sinterlenmesindeki temel amaç, difüzyon katsayısının çok düşük olmasından dolayı kütle taşınımının, bu sinterleme katkıları ve yüzey silikasıdan oluşan sıvı fazla gerçekleştirilmesine imkân tanımak ve böylece sinterlenmeyi sağlamaktır.

Doğada mineral olarak Si_3N_4 oluşumu çok nadir görülür. Bu nedenle tüm Si_3N_4 esaslı seramikler sentetik olarak üretilmektedir. Si_3N_4 tozlarının sentezlenmesinde kullanılan birçok farklı üretim yolu vardır. Silisyum nitrür tipik olarak metalik silisyum ve gaz halindeki azotun kimyasal reaksiyonuyla sentezlenir. Silisyum ve azot atomlarının güçlü kovalent bağ yapısı difüzyon katsayısını düşürür. Saf Si_3N_4 1850°C 'de silisyum ve azota ayrıştığından tamamen yoğunlaşmanın elde edilebilmesi oldukça zordur. Bu nedenle, yüksek yoğunluklarda sinterlenmiş Si_3N_4 , tipik olarak azot gaz basınçlı ortamda nitrürlenerek ve/veya Y_2O_3 , Al_2O_3 , MgO veya diğer nadir toprak elementleri ile sağlanan refrakter cam fazının varlığında gerçekleştirilen sıvı faz sinterlemesini ile elde edilebilmektedir [26].

Silisyum Nitrür üretmek için kullanılan farklı uygulanma tekniklerine sahip birkaç farklı yöntem vardır. Bu yöntemleri genel hatları ile sınıflandıracak olursak;

- Reaksiyon Bağlı Silisyum Nitrür (RBSN)
- Reaksiyon Bağlı Sinterlenmiş Silisyum Nitrür (SRBSN)

- Gaz Basıncılı Sinterlenmiş Silisyum Nitrür (GPSN)
- Karbotermal Redüksiyon ve Nitrürleme ile üretilen Silisyum Nitrür (CRN-SN)
- Sıcak Preslenmiş Silisyum Nitrür (HPSN)
- Sıcak İzostatik Preslenmiş Silisyum Nitrür (HIP-SN) olarak sınıflandırılabilir.

2.4.1. Reaksiyon Bağlı Silisyum Nitrür (RBSN)

Reaksiyon bağlı silisyum nitrür üretimi, Si_3N_4 tozunun endüstriyel üretimi için ucuz ve basit bir yöntem olarak kabul edilir. Saf silisyum tozu izostatik olarak gözenekli bir ön forma preslenir ve daha sonra yüksek sıcaklıklarda N_2 gazına maruz bırakılır. Bu sayede Si tozu minimum boyut değişikliği ile Si_3N_4 'e dönüştürülür. Nitrürleme reaksiyonu ekzotermiktir. Bununla birlikte yöntem, nihai ürünlerde oldukça düşük oranda $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ içeriği verir ve çok uzun bir süre gerektirir. Bu durum, yüksek nitrürleme sıcaklığının neden olduğu kısmi silisyum ergimesi ve silisyum ile azot arasındaki ekzotermik reaksiyonun açığa çıkardığı ısıdan kaynaklanmaktadır.

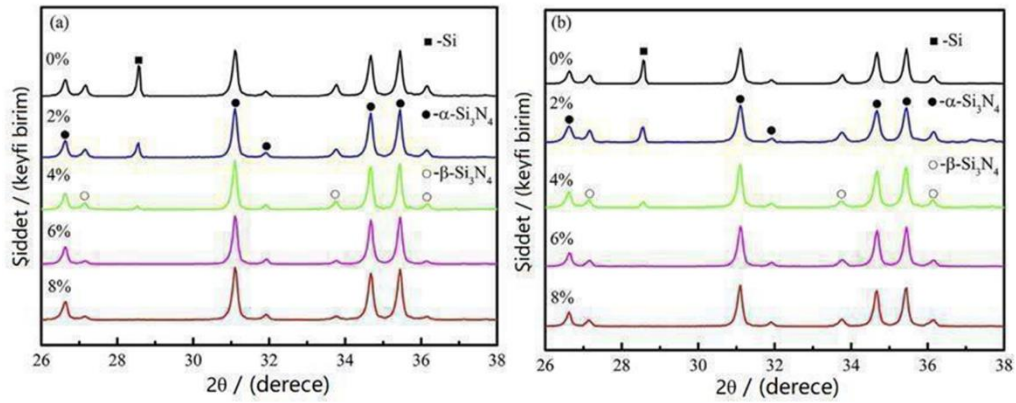
Reaksiyon bağlamalı silisyum nitrür gözenekli bir malzemedir, tipik olarak toz parçacıklarının merkezinde reaksiyona girmemiş Si içerir ve Si_3N_4 kesici takım ailesindeki diğer sinterlenmiş malzemelere kıyasla düşük yoğunluğundan dolayı zayıf mekanik özellikler gösterir. Düşük yoğunluğu sebebiyle (%75-80) teorik yoğunlukta) yüksek oksitlenme davranışı ile birlikte düşük erozyon direncine sahiptir. Bu durum RBSN malzemelerin olası uygulama aralığını sınırlamaktadır.

Hammaddelerin düşük maliyeti (yalnızca Si tozu ve N_2 gazı) ve işlemin basitliği nedeniyle bu yöntemle elde edilen Si_3N_4 seramikler çoğunlukla performansın önemli olmadığı geometrik uyumun istendiği uygulamalarında tercih edilmektedirler.

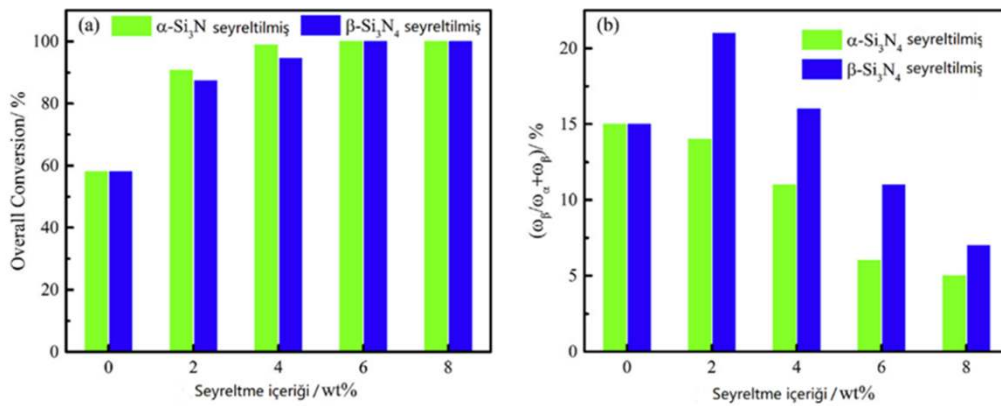
Silisyumun doğrudan nitrülenmesinde ki problemleri çözmek, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ içeriğini arttırmak ve nitrürleme süresini kısaltmak amacıyla bu yöntem ile gerçekleştirilen çok sayıda çalışma olduğu bildirilmektedir. Yöntemin en büyük avantajı, sinterlenmiş parçalarda hacim değişiminin oldukça düşük olmasıdır. Jin ve ark. [27] yapmış oldukları çalışmada Si_3N_4 seyrelticisinin silisyum tozunun doğrudan nitrülenmesi üzerine etkisini araştırmışlardır. Karşılaştırmalı yapılan çalışmalarda Si-Si $_3\text{N}_4$ seyrelticisinin içeriği ağırlıkça %6'ya yükseldiğinde, tam nitrürlenmenin gerçekleştiği tespit edilmiştir. Sonuç olarak $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ve $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ seyrelticilerin nitridasyonu hızlandırdığı ve üründe $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ oluşumunu teşvik ettiği belirlenmiştir. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ve $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ seyrelticisinin kullanımı ile

silisyum tozundaki oksijen içeriğinin azaltarak nitrürlemeyi hızlandırabildiğini göstermişlerdir.

Şekil 2.7 (a) ve (b)'de sırasıyla farklı α - Si_3N_4 ve β - Si_3N_4 seyreltici içeriğine sahip silisyum tozunun 1400°C 'de 3 saat nitrürleme işlemi sonrasında elde edilen XRD grafikleri verilmektedir. Şekil 2.8'de ise farklı seyreltici miktarlarına bağlı olarak elde edilen dönüşüm oranları görülmektedir. Grafiklerde sistemde ilave olarak kullanılan seyrelticisinin nitrürleme sıcaklığını düşürerek α - Si_3N_4 oluşumunu desteklediği ortaya konulmuştur. Her iki seyrelticinin de esas olarak silisyum tozunun doğrudan nitrürlenmesinde ısı kabul edici olarak işlev gördüğü belirlenmiştir. Seyrelticinin, silisyum ve azot arasındaki reaksiyon sonucunda açığa çıkan ilave ısıyı soğurduğu ve böylece nitrürleme işleminde sıvı faz oluşumunu engellediği belirlenmiştir. Kullanılan seyreltici ile Si tozunun ergimesine yol açan fazla ısının ortadan kaldırıldığı görülmüştür.

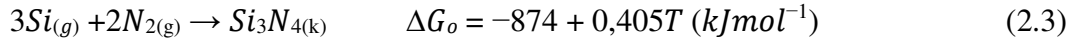
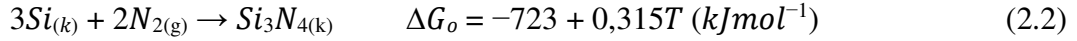


Şekil 2.7. 1400°C 'de 3 saat nitrürleme sonrası farklı miktarlarda (a) α - Si_3N_4 seyreltici ve (b) β - Si_3N_4 seyreltici içeriğine sahip silisyum tozunun XRD grafikleri [27].



Şekil 2.8. 1400°C 'de 3 saat nitrürleme sonrası farklı α - Si_3N_4 ve β - Si_3N_4 seyreltici içeriğine sahip silisyum tozunun (a) genel dönüşüm miktarı (b) $(\omega_\beta / (\omega_\alpha + \omega_\beta)) + \omega_\beta$ silisyum tozu katkı oranları [27].

Silisyumun doğrudan nitrürlenmesi, silisyumun ergime noktasının (1410°C) altındaki sıcaklıklarda ve N₂, N₂/H₂ veya NH₃ gaz ortamlarında gerçekleştirilir. Termodinamik olarak, silisyumun tüm fiziksel hallerde azot ile reaksiyona girebilmektedir. Doğrudan nitrürleme reaksiyonu;



(2.2) nolu reaksiyonda silisyum tozu katı olup, genellikle reaksiyon sonucunda β-Si₃N₄ oluşmaktadır. (2.3) nolu reaksiyonda ise α-Si₃N₄ elde edilmektedir. β-Si₃N₄ sadece sıvı faz mevcut olduğunda oluşmaktadır. Yani β-Si₃N₄ oluşumu sistemde eğer sıvı faz yapıcı ilaveler var ise ya da nitrürleme işlemi silisyum ergime noktası üzerinde gerçekleştirilmesi durumunda oluşmaktadır.

Nitrürleme reaksiyonunun ekzotermik olması reaksiyon sıcaklığının kontrol edilmesini de zorlaştırmaktadır. Reaksiyon ısısı, Si₃N₄'ün sentezi için kullanılabilse de kontrolsüz reaksiyon ve üründeki önemli miktardaki β-Si₃N₄ nedeniyle, yüksek kaliteli Si₃N₄ tozlarının üretimi için uygun değildir. İşlem sonucunda Si₃N₄'ün yığın halinde elde edilmesine ve daha sonra kırma ve öğütme süreçlerine ihtiyaç duyulmasına neden olur. Nihai ürünün kalitesi, hammaddenin saflığına, nitrürleme sonrasında öğütme sürecine ve tozun saflaştırılmasına bağlıdır.

RBSN sürecinde nitrürleme sırasında preslenmiş silisyum tozunun boyutları değişmez. Bunun sebebi, oluşan katı-gaz arayüzey arasındaki reaksiyon sonucu yoğunlaşmanın çekme olmaksızın gerçekleşmemesidir. Bu sayede karmaşık şekilli parçalar herhangi bir ilave işleme gerek kalmadan üretilebilmektedir. Bu yüzden RBSN prosesi ekonomik aynı zamanda seri üretim için uygundur.

Bu yöntemle üretilen ürünlerde Si₃N₄'ün her iki polimorfik yapısı da mevcuttur. Diğer taraftan sinterleme işlemi sonrasında malzemede hacimce %20 kalıntı porozite kalması yöntemin dezavantajını oluşturmaktadır. Porozite ise ikincil faz ilaveleri ile azaltılabilmektedir. Malzemede tane sınırı fazının sınırlı olması avantaj olarak mekanik özelliklerin 1600°C'ye kadar korunabilmesini mümkün kılmaktadır.

2.4.2. Reaksiyon Bağlı Sinterlenmiş Silisyum Nitrür (RBSSN)

Reaksiyon bağlı sinterleme yöntemi RBSN yöntemi ile benzer bir üretim süreci olup, daha yüksek yoğunlukların elde edilebilmesi için başlangıç kompozisyonuna sıvı faz yapıcı ilaveler bulunmaktadır. Silisyum kompakt nitrürlendikten sonra, gözeneklerin yok edilmesi ile daha yoğun bir ürün elde etmek için yüksek basınçlı bir sinterleme fırınına yerleştirilir.

Bu yöntem oldukça eski olup, silisyum nitrür tozunun üretiminin zor olduğu yıllarda alternatif olarak yoğun bir şekilde kullanılmıştır. Malzeme ve işleme maliyetleri artarken, ortaya çıkan özellikler standart RBSN'den daha üstündür. Bununla birlikte, elde edilen malzeme kalıntı Si içerebilmektedir. Buna bağlı olarak da malzeme özellikleri diğer Si_3N_4 imalat seçeneklerinin gerisindedir. Genellikle hafif ve orta düzeyde performans gerektiren ve form, uyum ve işlevin bir arada istenildiği uygulamalar için tercih edilmektedirler.

2.4.3. Gaz Basınçlı Sinterlenmiş Silisyum Nitrür (GPSN)

Diğer üretim yöntemleri içerisinde özellikle yüksek mukavemetli ve karmaşık geometrik yapıdaki Si_3N_4 seramiklerinin elde edilmesinde en yaygın kullanılan sinterleme yöntemi, gaz basınçlı sinterleme (GPS) yöntemidir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda kararsız olan ve sistemden buharlaşabilen ilaveleri içeren kompozisyonların sinterlenmesinde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, yüksek gaz basıncı sayesinde ana bileşen olan Si_3N_4 'ün ayrışması da minimize edilebilmektedir.

GPS'in ilk kullanıldığı malzemelerden birisi çeşitli katkıları içeren silisyum nitrür seramikleri olup, sinterleme koşulu olarak genellikle 1700-2000°C sıcaklık ve 0,1-70 MPa basınç tercih edilmektedir.

Toz karışımlarına herhangi bir şekillendirme yöntemi ile istenen şekil verildikten sonra GPS tekniği ile sinterleme işlemi uygulanır. Az miktarda yüzey işleme gerektiren yoğun Si_3N_4 esaslı seramik parçalar elde edilir. Her ne kadar uygulanan basınç ayrışma (dekompozisyon) sıcaklıklarını yükseltse de en yüksek sinterleme sıcaklığı Si_3N_4 'ün ayrışması ile sınırlandığından yüksek yoğunluklu malzemeler elde etmek için her durumda katkı malzemelerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Si_3N_4 esaslı seramikler için GPS yönteminde, yüksek sıcaklıklarda tane sınırı difüzyonunun daha baskın olduğu koşullar oluşturulabilmektedir. Sinterleme sıcaklıkları

seçilirken uygulanan yüksek basıncın porozite içerisindeki basıncı artırabileceği ve bu sayede de-sinterleme sürecine neden olabileceği unutulmamalıdır. Bu yüzden porların kapalı hale geldiği sıcaklıktan önce yüksek basıncın uygulanmamasına dikkat etmek gerekmektedir. Bu sebeple Si_3N_4 esaslı seramiklerin GPS ile sinterlemesi, iki aşamalı sıcaklık uygulamasını gerektirmektedir. Bu aşamaların ilkinde, malzemede kapalı gözenek aşamasına ulaşılan kadar basınç uygulanmaz, daha sonra ise yoğunlaşmayı sağlamak amacıyla sinterlemenin geri kalanı için yüksek basınç uygulanır. Avantajlarına rağmen ayrışma ve katkı malzemesi yüksek sıcaklıklarda kayba uğramakta bu sebeple gözenek oluşumunun yüksek değerlerde olması önemli bir problem olarak karşımıza çıktığı bildirilmektedir [28].

2.4.4. Karbotermal Redüksiyon ve Nitrürlemeyle Silisyum Nitrür (CRNSN)

Karbotermal redüksiyon ve nitrürleme yöntemi Si_3N_4 üretimi için uygulanan ilk yöntemdir. İşlem, akışkan bir azot gazı atmosferi altında $1400^{\circ}C$ ila $1500^{\circ}C$ arasındaki sıcaklıklarda karbon ve silisyum toz karışımlarının nitrürlenmesini içerir. İlk adımda, silisyumun karbon ile indirgenmesiyle SiO gazının oluşumunu gerçekleştir (Eşitlik 2.4).



Sistemde oluşan CO , mevcut silisyum oksit miktarını azaltabilmektedir.



Sistem içindeki karbon, CO_2 'i azaltarak CO 'in yeniden oluşmasına neden olmaktadır.



CO gazı süreçte üretilen SiO gazı ve N_2 ile tepkimeye girerek,



reaksiyonları sonucunda Si_3N_4 oluşumu gerçekleşmektedir.

Sinterleme sürecinde yoğunlaşma, kütle taşınımının hacim veya tane sınırı difüzyonu yoluyla gerçekleşmesini gerektirdiği için ve bu difüzyonun ısı ile aktive edilen bir işlem olmasından, daha yüksek sinterleme sıcaklıkları, yüksek yoğunluğa sahip ürünlerin elde edilmesini sağlamaktadır. Diğer taraftan sinterleme sıcaklığının yüksek olması Si_3N_4 'ün Si ve N_2 bileşenlerine ayrışmasına sebep olmaktadır.

Si_3N_4 güçlü kovalent bağ yapısı nedeniyle sinterleme ilavelerinin sistemde kullanılmasıyla yoğunlaştırılabilirliği mümkün olmaktadır. Yardımcı ilave oksit olarak kullanılan MgO , Y_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 , BeO_2 , Al_2O_3 , Li_2O veya bunların oluşturdukları bileşikler katkı elemanı olarak kompozisyonlarda kullanılmaktadır. Bu oksit ilaveleri sıvı faz oluşumunu sağlamakta ve bu sayede yoğunlaşma sıvı faz sinterlenmesiyle gerçekleştirilmektedir. Bu oksitler Si_3N_4 tozlarının yüzeyindeki SiO_2 ile reaksiyona girerek oksinitrür cam fazını oluşturmaktadırlar [29].

Bu yöntem ile Si_3N_4 seramik tozunun tane boyutunun küçük olması sağlanır, elde edilen toz yüksek oranda $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ fazı içermesinin yanı sıra, ekonomik ve kolay uygulanabilir oluşu ile bu yöntemle elde edilen ürünler tercih edilmektedirler.

2.4.5. Sıcak Preslenmiş Silisyum Nitrür (HPSN)

Yüksek sıcaklıklarda tek eksenli olarak silisyum nitrür tozunun (sinterleme katkı ilaveleri ile) yüksek sıcaklıklarda preslenmesi ile üretilir. Yüksek yoğunluğa sahip Si_3N_4 seramikleri ilk olarak sinterleme ilavesi olarak MgO kullanılarak sıcak presleme yöntemi ile elde edilmiştir [30]. Bu tür sıcak preslenmiş Si_3N_4 seramikleri (HPSN), mukavemette azalma olmaksızın 1000°C 'ye kadar olan sıcaklıklarda kullanılabilen malzemelerdir. Yüksek ekipman maliyeti ve ürünlerin işlenmesindeki zorluklardan dolayı özellikle basit şekilli parçaların düşük miktarlardaki üretim için sınırlı kullanıma sahiptir.

2.4.6. Sıcak İzostatik Preslenmiş Silisyum Nitrür (HIPSIN)

Si_3N_4 esaslı seramiklerin üretiminde kullanılan bir başka yöntem de tek eksenli basınç yerine izostatik basıncın uygulanması esasına dayanan, sıcak izostatik presleme (HIPSIN) yöntemidir. Ön nitrülenmiş Si tozu (saf Si_3N_4) az miktarda sinterleme yardımcıları ile karıştırılır ve tamamen yoğun bir yapı oluşturmak için tek eksenli veya izostatik olarak yüksek basınç ve sıcaklıkta preslenir. Tek eksenli presleme, bileşen geometrisini basit şekillerle sınırlar, ancak tipik olarak izostatik preslemeden daha hızlı ve düşük maliyetlidir.

Sıcak izostatik presleme, ilk olarak özel alaşımlar ve sert metallerin üretimi için geliştirilmiştir. Seramik parçaların üretim tekniklerinin geliştirilmesi 1700°C üzerindeki sıcaklıklarda kullanılabilen ve daha üstün özelliklere sahip Si_3N_4 seramiklerin üretimini sağlayan HIPSIN tekniğinin de gelişimini sağlamıştır. HIPSIN yöntemi ile yüksek

yoğunluklu kompleks parçaların üretilebilmesi mümkündür. Toz peletler ile sinterlenmiş Si_3N_4 ve reaksiyon bağlı Si_3N_4 ' de bu yöntemle yoğunlaştırılabilir.

Toz peletler ve RBSN büyük ve açık porlara sahip oldukları için uygulanan gazın olumsuz etkilerini önlemek amacıyla numune önceden kapsüllenmektedir. Kontrollü olarak yapılan soğutma esnasında ise cam kapsül kırılır ve kum püskürtülerek yüzey işlemi uygulanmaktadır. Sinterlenmiş Si_3N_4 'te ise açık porozite olmasa da kapsülleme yapılmaktadır. Buradaki amaç mevcut olan kapalı porozitenin yok edilmesidir [31].

Bu işlem sırasında bir kompresörün yardımı ile ön sinterlenmiş numunelerde kalan kalıntı poroziteyi gidermek için yüksek bir gaz basıncı uygulanır. Tek eksenli sıcak presleme yönteminden çok daha yüksek basınçlar uygulanabilen bu sistemde yüksek yoğunluğa sahip ürünlerin elde edilebilmesi mümkündür. Böylece düşük yoğunluklu seramik parçalar düşük sinterlenme aktivitesine sahip tozlar ve düşük miktarda ilave içeren kompozisyonlar diğer yöntemlere kıyasla kolaylıkla üretilebilirler.

Bu yöntem tam yoğun malzeme üretimini mümkün kılarken yöntemin pahalılığı ve yüksek yatırım maliyeti önemli dezavantajlarıdır. Elde edilen Si_3N_4 malzemesi diğer üretim tekniklerinde elde edilen yoğunlukların daha yüksek yoğunluklarda ve en etkileyici özelliklerine sahip ürünlerin elde edilmesini sağlamaktadır. Ancak hammadde, işleme ve kalıplama maliyetleri diğer seçeneklere kıyasla yüksektir.

2.5. Silisyum Nitrür ve SiAlON Seramiklerin Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Silisyum nitrür seramiklerinde, Si-N arasındaki güçlü kovalent bağlar sayesinde sertlik yüksektir. Ancak bağ yapıları nedeni ile, bu malzemeleri tam yoğunluğa kadar sinterlemek oldukça zordur. Yüksek kırılma tokluğunun yanı sıra yüksek sertlik ve dayanımın aynı anda elde edilmek istenmesi üretim sürecinin yakından kontrol edilmesini zorunlu kılmaktadır. Yapılan literatür çalışmaları sonucunda çalışmaların çoğunlukla α -SiAlON, β -SiAlON ve α/β -SiAlON seramiklerinin üretimi ve mikroyapı özellikleri üzerinedir [32-44].

Bu malzemeler bilimsel olarak çok sayıda çalışmaya konu edilmiş olmasına rağmen Si_3N_4 esaslı seramiklerin endüstriyel uygulamaları halen sınırlıdır. Bunun temel nedeni alternatiflerine göre daha pahalı tozların kullanımı ile maliyeti yüksek bir malzeme olmasıdır [33]. Çalışmalar özellikle Si_3N_4 seramiklerinin üretim maliyetlerinin

düşürülmesi ve bu amaçla düşük sıcaklıkta sinterlemenin sağlanması üzerine yoğunlaşmaktadır.

Geleneksel sinterleme yöntemleriyle istenilen yoğunluğa ulaşamamaktadır. Bunun nedeni Si ve N atomları arasındaki var olan kuvvetli kovalent bağların, tozların difüzyonunu engellemesi ve buna bağlı olarak istenen yoğunluk değerlerine ulaşamamasıdır. Difüzyon sürecini hızlandırmak için yüksek sıcaklıklara çıkmak yapılması gereken bir uygulama gibi görünse de daha öncedende belirtildiği gibi yüksek sıcaklıkta Si_3N_4 bünyesindeki azotun buharlaşması sonucu bileşenlerin ayrışması bir engel oluşturmaktadır.

Silisyum nitrür seramiklerde tam yoğunluğa ulaşmak için bilinen en pratik yöntem sıvı faz sinterlemesidir. Bunun için yapıya bir miktar sinterleme ve yardımcı katkı ilaveleri (MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3 ve diğer uygun nadir toprak elementleri) ilave edilmektedir. Bu sinterleme katkı maddeleri ile sinterleme işleminde kullanılan Si_3N_4 tanelerinin üzerindeki SiO_2 tabakası reaksiyona girerek sistemde bir sıvı faz oluşturmakta, bu sayede difüzyon hızlı bir şekilde gerçekleşip yapıdaki porozite yok edilebilmektedir.

Sinterleme sürecinin kontrolü ve işlem sonrası istenen malzeme özelliklerine ulaşılabilmesi için, kullanılan tozların saflığı, tane boyutları ve dağılımları ve sinterleme parametrelerinin (sıcaklık, süre, ısıtma hızı vb.) seçimi oldukça önemlidir.

Si_3N_4 seramiklerin sıvı faz sinterlenmesini kolaylaştıran metalik katyonların seçimi oldukça önemlidir. Mekanik özellikler üzerinde doğrudan etkili olan, mikroyapıdaki tanelerin boyut ve dağılımlarının kontrolü, sinterleme ilavelerinin türüne bağlıdır. Sinterleme sonrası bu ilaveler ile mikroyapıda düşük ara yüzey enerjisine sahip çubuksu taneler elde edilmektedir. Sistemde tamamen kullanılmadan kalan sıvı faz, taneler arası bölgelerde yer alır. Yüksek sıcaklık başta olmak üzere seramiğin özellikleri üzerinde olumsuz etkisi bulunan bu sıvı fazın, sinterleme sonrası ısıl işlemle kristal faza dönüştürülmesi ile bu olumsuz etki ortadan kaldırılmaktadır.

Kullanılacak metalik katyonlar tek veya çoklu olarak ilave edilebilirler. Ce, La, Pr ve Eu katyonlarının iyonik yarıçapları büyük olduğu için daha küçük katyon boyutuna sahip kararlı katyonlarla beraber kullanılmaları gerekmektedir.

Literatürde SiAlON ve Si_3N_4 seramiklerinin üretim çalışmaları, mikroyapısal özelliklerinin geliştirilmesi ve bu sayede mekanik özelliklerin iyileştirilmesi üzerine

yoğunlaştığı görülmektedir. İlk üretimi gerçekleştirilen malzemenin β -SiAlON olduğu bilinmektedir. β -SiAlON seramiklerinin üretim yöntemleri;

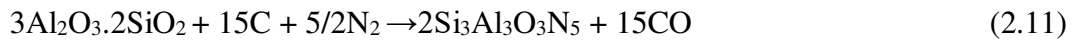
- Al_2O_3 'ün Si_3N_4 ile azot atmosferinde reaksiyon-sinterlemesi,



- Si_3N_4 'ün reaksiyon ile bağlanması,



- Doğal alümina silikatların (kil) karbotermal indirgenmesi ve nitrülenmesi,



- Metalik alüminyumun indirgenmesi ve nitrülenmesi şeklindedir.



Ekonomik açıdan bakıldığında en pahalı yöntem, Si_3N_4 'ün maliyetinin yüksek olmasından dolayı ilk yöntemdir. Diğer yöntemler kısmen daha ucuzdur. SiAlON seramiklerinin üretimi silisyum nitrür kadar zor olmasa da üretim maliyetleri oldukça yüksektir. Bu malzemelerin üretiminde günümüzdeki çalışmaların doğal hammaddeler kullanılarak doğrudan SiAlON üretimi ve üretilen ürünlerin mikroyapı, mekanik özelliklerinin geliştirilmesi üzerine yoğunlaştığı görülmektedir. Üretilen malzemenin mekanik özellikleri üzerinde başlangıç tozlarının kalitesi oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Tozların yoğunlaştırmasında etken olan yöntemler;

- Düşük yoğunluğa sahip gözenekli ürünlerin sinterleme ile yoğunlaştırılması,
- Yüksek yoğunluğa sahip ürünlerin preslenerek sinterleme ile üretimi,
- Tam yoğunluğun elde edilmesi için aynı anda hem presleme ve hem de sinterleme işlemlerinin aynı anda gerçekleştirilmesidir.

SiAlON seramikler, saflığı yüksek olan Si_3N_4 , AlN, SiO_2 ve/veya Al_2O_3 gibi ilavelerle genel olarak basınçsız sinterleme, sıcak presleme, sıcak izostatik presleme ve gaz basınçlı sinterleme yöntemleri ile üretilen malzemelerdir. Sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme teknikleri diğer yöntemlere göre oldukça pahalı tekniklerdir. Gaz basınçlı sinterleme ve basınçsız sinterleme düşük maliyetleri nedeniyle çok daha yaygın kullanılan tekniklerdir. Genelde tercih edilen yöntem GPS sinterlemedir. Bu yöntem ile

yüksek kalitede Si_3N_4 ve SiAlON seramik malzemeler az miktarda sinterleme katkı maddelerinin kullanılmasıyla 1-10 MPa arası düşük basınçlarda üretilmektedirler. Sinterleme iki basamaktan oluşmaktadır. İlk olarak bünyedeki mevcut gözeneklerin düşük azot gazı basıncı uygulanarak, kapalı gözenek haline getirilmesi ve daha sonra da yüksek azot gazı basıncı altında yüksek sıcaklık uygulanarak kapalı porların tamamen yok edilmesidir.

İlk kademede azot gaz basıncı kompozisyon türüne göre, kapalı gözenek yapısına ulaşılan sinterleme koşulları belirlenerek tayin edilir. Daha sonra ise yüksek sıcaklık ve yüksek azot gaz basıncı altında sinterleme işlemleri gerçekleştirilerek yoğun seramik yapı elde edilir.

Reaksiyon bağlama ve sonrasında gerçekleştirilen sinterleme işlemi ile elde edilecek ürünün faz bileşiminin oluşumu, üretim süreci parametrelerine (toz hazırlama, nitrürleme ve sinterleme rejimine) bağlıdır. Süreçteki etken faktörlerin doğru seçimi ve birbirleri ile ilişkisi oldukça istenen sonuçların elde edilebilmesi açısından oldukça önemlidir.

Sinterleme sonrası kompozisyon türüne bağlı olarak elde edilecek faz içeriği ve mikroyapısal özellikler SiAlON seramiklerinin yüksek sıcaklık mekanik özelliklerini etkileyen en önemli parametrelerdir.

Zhang ve ark. [34] SiAlON seramiklerin üstün özelliklere sahip olmalarına rağmen, üretim maliyetlerinin yüksek seviyelerde olması nedeniyle kullanım miktarlarının düşüklüğünü göz önüne almışlar, istenen özelliklere sahip SiAlON seramiklerini düşük maliyetlerle üretmeyi amaçlamışlardır. Sinterleme tekniği olarak basınçsız ve gaz basınçlı sinterleme tekniklerini kullanmışlardır. Elde ettikleri ürünlerin analiz sonuçlarına göre reaksiyon bağlama tekniğinin bu malzemelerin düşük maliyetle üretiminde büyük bir potansiyel barındırdığını bildirmişlerdir.

Hyuga ve ark. [35] reaksiyon bağlama ve ön sinterleme süreci ile başlangıç toz karışımına monoklinik ZrO_2 ilavesi yaparak, $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ seramiklerini, basınçsız sinterleme yöntemiyle elde etmişlerdir. Burada z değerleri 1, 2 ve 3 seçilerek kompozisyonlar hazırlanmıştır. ZrO_2 ilaveli kompozisyonlar başarılı bir şekilde nitrürlenmiş ve takip eden ön sinterleme işlemi sonucunda teorik yoğunluğa yakın yoğunluk değerleri elde edilmiştir. ZrO_2 ilave edilmeden hazırlanan kompozisyonlarda

ise sinterleme yetersiz kalmıştır. Kompozisyonda kullanılan ZrO_2 miktarı, silisyum miktarı ile bağlantılı olarak kütlece %7,32 (silisyum miktarı kütlece %69,35) ile %6,16 (silisyum miktarı kütlece %34,73) arasında sisteme ilave edilmiştir. ZrO_2 hem silisyumun nitrülenme hem de β -SiAlON'un sinterlenme işleminde sinterleme katkı maddesi olarak etkin bir rol oynamıştır.

Bir başka çalışmada Hyuga ve ark. [36] ZrO_2 'in nitrüleme üzerine etkisini ve $MgAl_2O_4$ katkı sistemi kullanarak yüksek yoğunluklu sinterlenmiş reaksiyon bağlı silisyum nitrür (SRBSN) üretmeye çalışmışlardır. Seramik malzemelerde ZrO_2 tane sınırı faz içinde ayrı parçacıklar olarak eklendiği, bu durumda ilk toz tane boyutunun önemli olduğu ve büyük boyutlu ilave tanelerin mekanik özellikler üzerinde olumsuz etkisinin olduğu, sinterlenmiş bünyede hata oluşturduğu bildirilmiştir. Reaksiyon bağlama yöntemiyle silisyum nitrür seramiklerinin üretiminde, silisyumun ergime sıcaklığı olan $1413^\circ C$ 'de, silisyum ve azot gazı arasında ekzotermik nitrüleme reaksiyonu meydana gelmektedir. Gerçekleşen ekzotermik reaksiyona bağlı açığa çıkan ısıнын etkisi ile nitrüleme çok hızlı meydana gelir. Bu nedenle nitrülemenin daha düşük sıcaklıklarda yapılması gerekir. Hyuga ve ark. yukarıda yapmış oldukları çalışmada ZrO_2 ilave edilen numunelerde $1375^\circ C$ 'de nitrülemenin %95 oranında gerçekleştiği, ZrO_2 ilavesiz numunelerde ise aynı sıcaklık değerindeki nitrüleme seviyesinin %45,5 olduğunu ifade etmişlerdir. Sonuç olarak ZrO_2 ilaveli numunelerin nitrülenmesi için gereken zamanın önemli ölçüde düşük olduğu tespit edilmiştir.

Brown ve ark. [37] sinterleme ilavesi olarak sadece Y_2O_3 kullanarak reaksiyon bağlama yöntemi ile β -SiAlON seramiklerini, basınçsız sinterleme yöntemiyle başarılı bir şekilde üretmişlerdir. Bu çalışmada ilave edilen Y_2O_3 nitrüleme işleminde silisyum tozu yüzeyindeki SiO_2 ile reaksiyona girerek nitrüleme işleminin hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlamıştır.

Nitrülemenin hızlı bir şekilde gerçekleşmesi için, katalitik destekleyici katkı malzemesi kullanılarak katalitik nitrüleme yapılır. Bu amaçla Si_3N_4 ve SiAlON seramiklerin üretiminde Fe, Cr, Ca, Ag katalizör olarak kullanılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Katalitik tetikleyici olarak Fe yoğunlaşmada aktif rol oynamasına rağmen, Si_3N_4 ve SiAlON seramiklerinin mekanik özellikleri üzerinde olumsuz etkisi söz konusudur. Demir sistemdeki silisyum ile reaksiyona girerek Fe_xSi fazını oluşturmakta ve istenmeyen bu faz sistemde kalarak, özellikle kırılma tokluğu ve Weibull modülü

değerini olumsuz yönde etkilemektedir. Hyuga ve ark. [38] çeşitli nadir toprak oksitleri katkıladıkları silisyum tozlarını reaksiyon bağlama yöntemiyle nitrürlemişlerdir. Çalışmada gerçekleştirilen termo-gravimetrik analiz sonuçları CeO_2 ve Eu_2O_3 'ün nitrürleme reaksiyon sıcaklığını düşürdüğü ve belirli bir sıcaklıkta silisyum nitrüre dönüştürülen silisyum miktarında artışa neden olduğu bildirilmiştir. Silisyum ve azot arasındaki reaksiyon ekzotermik olup nitrürleme işlemi silisyumun ergime sıcaklığına yakın değerlerde yapılmaktadır. Bu sayede nitrürleme işlemi kolaylaşmaktadır. Yüksek sıcaklık etkisi ile sistemde silisyum ergimesi olarak nitrürlemede sorun yaşanmaktadır. Bu sorunu çözmek için birçok araştırmacı toz ve reaksiyon bağlı silisyum nitrür (RBSN) için ham silisyum tozu ile beraber katalitik nitrürleme ilaveleri kullanarak nitrürleme çalışmaları yapmışlardır.

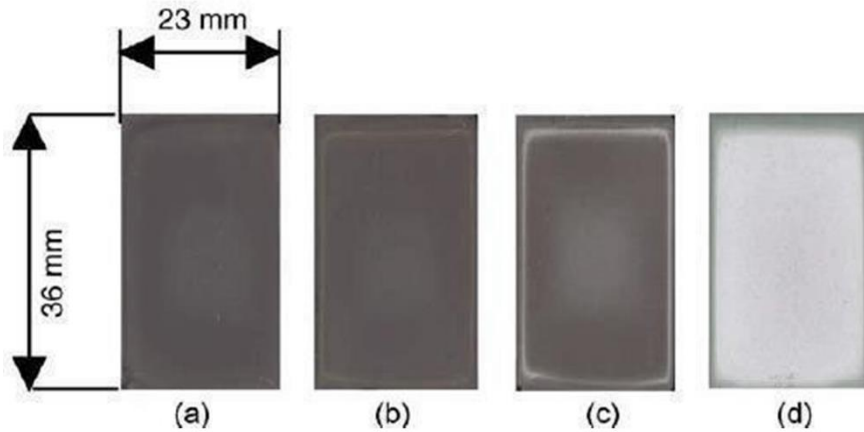
Eu_2O_3 , CeO_2 ve Lu_2O_3 ilavesi ile ekzotermik reaksiyonun başlangıç sıcaklığının düştüğü, numune bünyesinde sıcaklık yükselmesi ile iç kısımlarda silisyum ergimesinin meydana geldiği belirlenmiştir.

SiAlON seramiklerinin üretiminde reaksiyon bağlama ve ön sinterleme işleminin birlikte uygulandığı çalışmalarda elde edilen başarılı sonuçlar nedeniyle, gelecekteki üretim teknikleri içerisinde bu yaklaşımın önemli bir yere sahip olacağı beklenmektedir.

Lee ve ark. [39] gerçekleştirdikleri çalışmada, farklı sinterleme ilaveleri kullanarak, düşük basınçta SiAlON seramiklerini üretmişler ve bu ilavelerin SiAlON 'un mekanik özellikleri ve oksidasyon davranışları üzerine etkilerini incelemişlerdir. Gerçekleştirdikleri çalışma Y_2O_3 ilavesinin sinterlemeye etkisi incelendiği için bu kısımda değerlendirilmiştir. Hazırladıkları kompozisyonlara başlangıç tozu olarak $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ve kütlece %5-20 arası miktarlarda Y_2O_3 , Sc_2O_3 ilave ederek 0,1 MPa azot gazı basıncında, 1750 ve 1800°C'de 3 saat süre sinterlemişlerdir. Sinterleme işlemi sonrası en iyi sonuçları her iki ilave oksitte de kütlece %10-15 arasında kullandıklarında elde ettiklerini bildirmişlerdir. Y_2O_3 kompozisyon bileşimi ile hazırladıkları numunelerde %94,4 oranında yoğunlaşma elde edilirken, Sc_2O_3 ile hazırlanan kompozisyonlarda ise %97,9 oranında yoğunlaşma elde edilmiştir. En yüksek mukavemet değeri Sc_2O_3 kullanılan kompozisyonda 506 MPa olarak ölçülmüştür. Sinterleme ilavelerin kullanım miktarlarının azalması ile numunelerin oksidasyon dirençlerinde artış tespit edilmiştir.

Yamane ve ark. [40] silisyum nitrür seramik üretiminde ağırlıkça %16 ve %24,6 oranında CeO_2 kullanmış ve sinterlemeyi kolaylaştırmak için ağırlıkça %5 ZrO_2 ya da Al_2O_3 tercih edilmiştir. Numuneler 1750°C ve 1800°C 'de 1 bar azot atmosferinde 2 saat süre ile sinterlenmiştir. CeO_2 diğer sinterleme ilaveleri içerisinde daha yüksek yoğunluk elde etmek için öncelikle tercih edilen ilave türüdür. CeO_2 'e ilave olarak Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 ve MgO kompozisyonlarda tercih edilmiştir. Sonuç olarak ağırlıkça %16 CeO_2 ile hazırlanan kompozisyonun azot gazı altında 1800°C 'de 2 saat süre ile sinterlenmesi sonucu en iyi yoğunluk değerlerinin elde edildiği görülmüştür. CeO_2 miktarının %24,6'ya çıkarılmasıyla ve ZrO_2 ilavesi ile yapılan denemelerde ZrO_2 'in iyi bir katkı maddesi olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada Ce ilave oksit sisteminin sinterleme özellikleri belirlendiği için bu bölümde değerlendirilmiştir. Reaksiyon bağlama yöntemi ile gerçekleştirilen bir çalışma olmayıp kullandığımız Ce/Ca oksit sisteminin sinterleme davranışı özelliklerinin değerlendirilmesi açısından önemli bir çalışma olarak değerlendirilmiştir.

Park ve ark. [41] Y_2O_3 ve Al_2O_3 ilaveli silisyum tozundan reaksiyon bağlama tekniği ile Si_3N_4 üretmişler, nitrürleme işlemi sonucunda %90 üzerinde bir nitrürleme derecesi elde etmişlerdir. Bu çalışmada numuneler 36 mm çapında ve 23 mm kalınlığında hazırlanmış ve nitrürleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Nitrürleme sonrası numunelerin kesit görüntüleri Şekil 2.3' de verilmektedir.



Şekil 2.9. Çeşitli nitrürleme derecesine sahip numunelere ait kesit fotoğrafları
(a)- %30 (b)- %50 (c)- %70 (d)- %90 nitrürleme derecesi [45].

Yapılan çalışmada nitrürleme derecesi %30 olan numunede koyu gri siyaha yakın bir kesit, %90 nitrürleme derecesine sahip olan numunede ise açık gri-beyaz renkli bir

kesit görüntüsü tespit edilmiştir. Dış yüzeyde α -Si₃N₄ miktarı %77,3 iç yüzeyde %75,2 oranında elde edilmiştir. C numunesinin gri renkli bölgesinde ise %99 oranında elde edilmiştir. Bu farklı α -Si₃N₄ oluşumunun nedeni olarak, Si₃N₄ ile azot gazı arasında homojen bir etkileşimin olmadığı, numunenin değişik bölgelerinde farklı azot gaz basıncı sebebi ile SiO kaybı olduğu bildirilmiştir. Bu durumda da SiO₂ yüzey tabakasında farklı çatlaklar olduğu ve çatlakların büyüklüğüne bağlı olarak ta N₂ gazının Si ile temas miktarının bölgesel olarak değişerek ve reaksiyonun gerçekleşme süresi ve miktarının farklılık gösterdiği şeklinde açıklanmaktadır. Bu farklı düşük basınç numunede bölgesel olarak hem nitrüleme derecesi hem de α -Si₃N₄ miktarlarında farklılıkları oluşturmaktadır. Bu farklılık da Şekil 2.9'da görüldüğü üzere numune kesitinde bölgesel renk kontrastı ile belirgin bir şekilde algılanmaktadır.

Bu farklı oluşum ve düzen değişkenliği numunelerin sabit değişmeyen statik basınç sistemde homojen olarak sağlanarak giderilmiştir. Numuneler grafit bir pota içerisine alınarak işlem gerçekleştirilmiştir. Sistemde azot gazının bütün numuneler ve numune yüzeyleri ile eşit olarak teması sağlanarak nitrüleme kinetiği ve difüzyon hızı numunede homojen gerçekleşen reaksiyon hızı ile kontrol edilebilmiştir.

Hughs ve ark. [42] yaptıkları çalışmada, nitrüleme sırasında numunenin iç bölgelerindeki sıcaklık ile yüzeydeki sıcaklıktan daha yüksek olduğunu bu durumun büyük kesitli numunelerde sıcaklık gradyanı oluşturduğunu bildirmişlerdir. Oluşan sıcaklık gradyanı sonucunda sıcaklık yükseldikçe numune ve azot gazı arasındaki etkileşim ekzotermik olarak gerçekleşmekte ve iç kısımda sıcaklık yükselmesi bu sebeple de ısı artışı sonucu sıkışma oranı yükselmektedir. Bu durum yoğunluk artışında olumlu olsa da yüksek ısı nedeniyle silisyum ergimesi problemi oluşmaktadır.

Guo ve ark. [43] aynı katkı ilaveleri ile hazırladıkları aynı süreç şartlarında ürettikleri sinterlenmiş reaksiyon bağlı silisyum nitrür ve sinterlenmiş silisyum nitrür malzemeleri içerikleri, yoğunlaşma davranışları, mikroyapısal özellikleri, ısı ve mekanik özellikleri açısından kıyaslamışlardır. Elde ettiklerin sonuçları, MgO-Y₂O₃ katkılı SRBSN yoğunluğunun, aynı katkılarla üretilen SSN' den daha düşük olduğu, Eu₂O₃-MgO-Y₂O₃ katkı maddelerinin yoğunlaşma miktarının ZrO₂-MgO-Y₂O₃ ilave sistemine göre daha düşük olduğu tespit etmişlerdir. SRBSN numunesinin yoğunluğunun ve ısı iletkenliğinin sırasıyla %99,5 ve 66,5 Wm⁻¹K⁻¹ olduğu bulunmuş, SSN numunesinin ise %99,0 oranında yoğunlaştığı ve ısı iletkenlik değerinin 56,8 Wm⁻¹K⁻¹ değerinde kaldığı görülmüştür.

Benzer yoğunluk ve daha yüksek ısı iletkenliğe sahip olan SRBSN, SSN seramiğine göre daha düşük maliyetli Si başlangıç tozu ile hazırlanmıştır. Çalışma sonucunda, nitrürleme katalizörü ve yoğunlaştırmaya yardımcı olan ilave oksit yardımcılarının kombinasyonu ile SRBSN üretim tekniğinin uygun maliyetli Si₃N₄ seramikleri üretiminde umut verici olduğu belirtilmiştir.

Li ve arkadaşları [44] başlangıç malzemelerinde %0 ile %100 arasında değişen Si tozu ilavesi ile numuneler üretmişler, mekanik ve ısı özelliklerin iyi bir kombinasyonu daha uygun maliyetlerle elde etmeyi başarmışlardır.

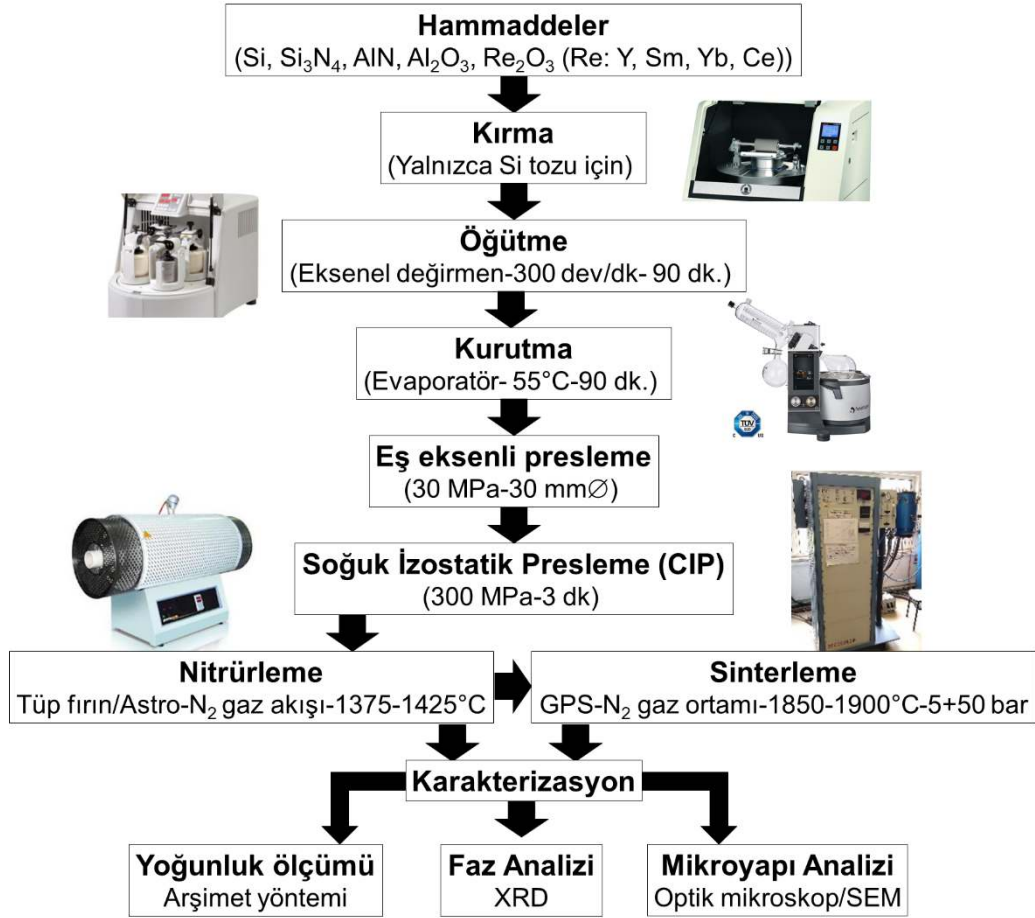
Gerçekleştirilen çalışmada yüksek saflıkta Si ham tozları ve ayrıca ZrO₂ + Gd₂O₃ + MgO sinterleme katkıları kullanılmıştır. ZrO₂, Si nitrürleme işlemini kolaylaştırmak için katalizör olarak kullanılmıştır. Sonuçlar, Si ilavesi ve basınçsız sinterleme tekniği ile Si₃N₄ seramik parçaların özellik ve performanstan ödün vermeden düşük maliyet ve yüksek etkinliğe sahip bir şekilde üretilebileceğini göstermektedir. Si tozunun eklenmesi, sinterlenmiş yoğunluğun yanı sıra malzemelerin mikroyapısal özellikleri ve ısı iletkenliğini de olumlu yönde etkilemektedir. Elde edilen sonuçlara göre, başlangıç malzemesi olarak %25 Si kullanılarak oluşturulan kompozisyonlu numunelerde, eğilme mukavemeti 924 ± 54 MPa, ısı iletkenlik 60 Wm⁻¹K⁻¹ ve kırılma tokluğu ise 10,3 MPa/m² olarak tespit edilmiştir.

Çalışma sonucunda elde edilen değerler Guo ve ark. [43] yapmış olduğu çalışmadaki elde edilen sinterlenmiş silisyum nitrür değerinden daha yüksek ısı iletkenlik ve oldukça iyi mekanik özellikler olduğu, Si kullanımının mekanik özellikleri olumsuz şekilde etkilemediği ve beklenen yüksek değerli mekanik ve ısı özelliklerin elde edilebildiği görülmektedir.

Gerçekleştirilen literatür çalışmaları sonucunda kompozisyon karışımlarında kullanacağımız Y/Sm, Ce/Ca ve Yb oksit ilaveli sistemler ile nitrürleme ve sinterleme çalışmalarında sonuçlar elde edilmiş, oksit sistemlerin mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilemediği belirlenmiştir. Nitrürleme sürecinde en hızlı üretimin reaksiyon bağlama yöntemi ile elde edilebileceği ve yöntemin diğer tekniklerden çok daha ucuz bir yöntem olduğu tespit edilmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında, metalik silisyum tozu ile en ekonomik ve hızlı bir üretim süreciyle yoğun SiAlON seramiklerin üretimi amaçlanmaktadır. Bu kapsamda SiAlON kompozisyonlarının üretiminde kullanılacak kompozisyonların hazırlanması, şekillendirme, nitrürleme ve sinterleme işlemleri üretim aşamasının ana kademelerini oluşturmaktadır. Üretilen kompozisyonların yoğunluk ölçümleri, faz ve mikroyapı analizleri ise karakterizasyon çalışmaları başlığı altında Şekil 3.1’de verilen akım şemasında gösterildiği gibi gerçekleştirilmiştir:



Şekil 3.1. SiAlON seramiklerin üretim ve karakterizasyon süreç akım şeması

3.1. Hammadde ve Kompozisyonlar

Üretimleri gerçekleştirilen SiAlON kompozisyonlarında Tablo 3.1’de bileşimleri ve isimleri verilen üç farklı ilave oksit sistemi ile çalışılmış, her bir sistem için sıcaklık, süre, kalınlık, Si/Si₃N₄ oranı, ısıtma rejimi gibi parametrelerin nitrürleme sürecine etkileri irdelenmiştir.

Tablo 3.1. SiAlON kompozisyonlarının bileşim girdileri.

	Si ₃ N ₄	AlN	Al ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	CeO ₂	CaCO ₃
Yb/Ca	82,40	3,32	0,46	13,00	-	0,64	-	0,18
Y/Sm/Ca	87,00	2,75	1,25	-	8,10	0,70	-	0,20
Ce/Ca	88,27	3,52	1,97	-	-	-	3,95	2,29

İstenilen özelliklere sahip SiAlON seramiklerin elde edilmesinde uygun özelliklere sahip tozların belirlenmesi ve üretim süreç parametrelerinin ortaya konulması son derece önemlidir. Üretim sürecinde yüksek kaliteye sahip metalik Si ile ilave oksit tozların (Y₂O₃, CeO₂, Sm₂O₃ vb.) birlikte kullanımını nihai olarak bir α/β -SiAlON seramiği elde edebilmek adına gereklidir.

Karışımlarda silisyum tozu ile birlikte α -Si₃N₄ (UBE-SN-E10-Japonya) tozu nihai kompozisyondaki toplam Si₃N₄ miktarının %0, 25 ve 50'sini oluşturacak şekilde kullanılmış, kalan miktarlar ise özellikleri Tablo 3.2'de verilen ve Selen Kimya San. ve Tic. A.Ş. firmasından tedarik edilen metalik Si tozunun nitrürlenmesi sonucunda tamamlanmıştır.

Nitrürleme işlemi sonrası numunelerde yapılan ağırlık kazanım ölçümleri sonucu nitrürleme dereceleri belirlenmiştir. Nitrürleme derecelerinin hesaplanmasında aşağıdaki formül kullanılmıştır.

$$\text{Nitrürleme Derecesi (\%)} = \frac{1,6667(W_s - W_0)}{W_{Si}}$$

Burada W_s nitrürleme sonrası numune ağırlığı, W₀ nitrürleme öncesi numune ağırlığıdır. W_{Si} ise nitrürleme öncesi numunedeki ağırlıkça silisyum miktarının ağırlığıdır.

Kompozisyonlarda Si₃N₄ ve metalik Si tozunun dışında α -SiAlON fazının kararlı kılınması amacıyla AlN (Tokuyama-Japonya), CaO (CaCO₃ formunda), ve Y, Ce, Sm ve Yb nadir toprak elementi oksitleri (Re₂O₃ (Re: Y, Ce, Sm, Yb)) (Treibacher-Avusturya) kullanılmıştır. Al₂O₃ (Sumitomo-Japonya) ise temelde β -SiAlON fazını kararlı kılmak ve sinterleme sırasında sıvı faz oluşturmak amacıyla kompozisyonlarda yer almaktadır. Kompozisyon hazırlama sürecinde Si₃N₄ ve AlN tozlarının yüzey oksitleri de dikkate alınmış ve düzenlemeler bu husus da değerlendirilerek gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.2. Metalik silisyum tozunun genel özellikleri

Item No.	Si	Fe	Al	Ca
2202	99	0.20	0.20	0.02
Ambalaj : 1 ton Bigbag çuval				

3.2. Öğütme

Çalışmada kullanılan Si tozlarının tane boyutları ideal boyut olan $D_{50} = 2 \mu\text{m}$ 'nin çok üzerinde olduğundan (70-80 μm arası) kırma ve öğütme işlemleri uygulanmıştır. Kırma işlemi WC-Co halkalı kırıcı cihazı ile uygulanırken, öğütme işleminde Fritsch Pulverisette 5 marka eksenel 4 hazneli öğütücü değirmen kullanılmıştır. Öğütme kaynaklı kirliliklerin en az seviyede tutulabilmesi için öğütücü değirmen hazne ve bilye malzemesi olarak $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiAlON}$ seçilmiştir. 300 dev/dk. dönüş hızında 90 dk. süre ile uygulanana öğütme işleminde ortam olarak ise izopropil alkol kullanılmıştır.

Çalışmada, Yb/Ca, Ce/Ca ve Y/Sm/Ca dopant sistemleri ile SiAlON malzemeler tasarlanmıştır. Sinterlemede sıvı faz oluşturma görevinin yanı sıra, α -SiAlON fazının kararlılığının korunmasında önemli rol üstlenen Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Sm_2O_3 ve CaO bileşenleri SiAlON kompozisyonunu oluşturmaktadır. Tablo 3.1'de tasarlanan SiAlON kompozisyonlarının içerikleri verilmektedir.

3.3. Şekillendirme

Eksenel bilyeli değirmende hazırlanan kompozisyon karışımları önce rotary evaporatörde kurutulmuş, daha sonra ise tek yönlü pres ile 20-30 MPa basınçta şekillendirilmiştir. Burada amaç tozlara pelet şeklini kazandırmaktır. Asıl ham yoğunluk ise soğuk izostatik presleme tekniği ile arttırılmıştır. İşlem 300 MPa değerindeki sıvı basıncının 3 dk. süre ile sızdırmaz bir polimer (lateks özellikli) malzeme içerisinde yer alan peletlere iletimi ile gerçekleştirilmiştir.

3.4. Nitrürleme ve Sinterleme

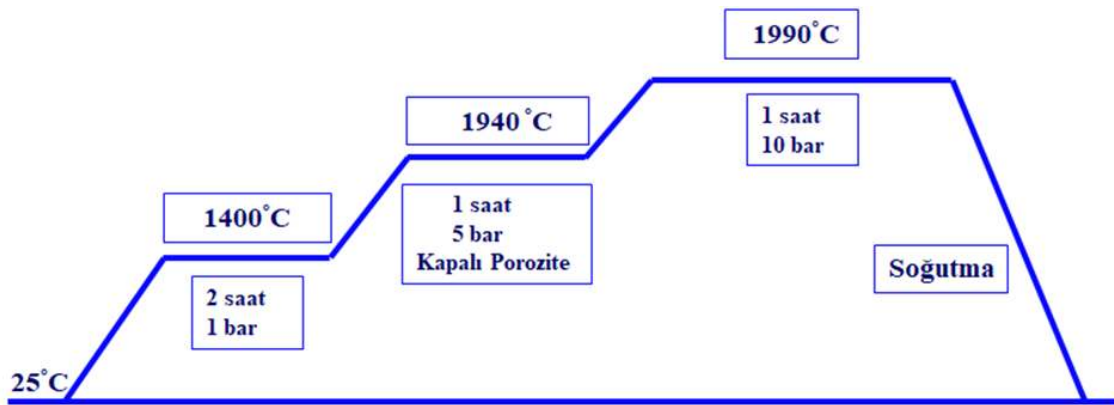
Hazırlanan SiAlON peletler tüp fırında ve atmosfer kontrollü gaz basınçlı fırınında nitrürlenmesi gerçekleştirilmiştir. Şekillendirilen numunelerin nitrürleme işlemleri 1340, 1370, 1400, 1420 ve 1450°C sıcaklıklarda sabit ve kademeli ısıtma ile değişken bekleme rejimleri uygulanarak N_2 gaz akışlı ortamda doğrudan reaksiyon bağlama yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

Numunelerin nitrürleme dereceleri hesaplanırken nitrürleme öncesi ağırlık ölçülmüş ve nitrürleme sonrası ağırlık ölçümü gerçekleştirilmiştir. Nitrürleme sonrası

elde edilmesi gereken teorik ağırlık hesaplanarak elde edilen değere bölünerek nitrürleme derecesi belirlenmiştir. Ölçümler kapalı hassas terazi ile gerçekleştirilerek en hassas ölçüm değerleri ile işlemler gerçekleştirilmiştir.

Nitrürleme işlemi 1 bar azot gazı altında genel olarak 1-2 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Bazı nitrürleme denemeleri ise 1, 2, 4 ve 8 saat bekleme süreleri uygulanarak gerçekleştirilmiş, sürenin etkisinin ortaya konulması amaçlanmıştır.

Sistemde bağlayıcı kullanımı mevcut ise nitrürleme öncesi bünyede bulunan bağlayıcının sistemden uzaklaştırılması için 450°C'de 2-3 dk beklenerek sistemden ayrıştırılması sağlanmıştır. Sinterleme işlemi gaz basıncı sinterleme (GPS) tekniği ile (FCT-FPW180/2200 sinterleme fırınında) gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen sinterleme denemelerinde ilk olarak 1 bar basınç altında 1350°C' de 2 saat süreli nitrürleme işlemi ve bu işlemi takiben aynı basınç uygulanarak 1725°C' de 2,5 saat süreli sinterleme işlemi uygulanmıştır. Ürünler sinterleme işlemi öncesi bor nitrür ile kaplanarak fırına yerleştirilmektedir. Basıncı sinterleme denemelerinde ise ilk aşamada 5 bar azot gazı basıncında yaklaşık 1940°C'de 1 saat süre ile ön sinterleme işlemi uygulanıp, bu işlemi izleyen ikinci aşamada ise 1990°C'de 10 bar azot gazı basıncında 1 saat süre ile sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Kademeli sinterlemenin amacı numunelerdeki porozitenin ilk aşamada kapalı gözenek yapısına getirilmesi, ikinci basamakta ise tamamen yok edilmesidir. Şekil 3.2'de aynı anda nitrürleme ve sinterleme işlemlerinin uygulandığı ısıtma rejiminin şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 3.2. SiAlON seramiklerin üretiminde uygulanacak nitrürleme ve sinterleme çevrimi.

3.5. SiAlON Seramiklerin Karakterizasyonu

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda kullanılan tozların (özellikle öğütürerek tane boyutunu küçültüğümüz Silisyum tozunun) istenilen tane boyut aralığında olması ve bu

değerin kütleli olarak homojen olarak gerçekleşmesi oldukça önemlidir. Bu amaçla öğütme işlemleri sonrası silisyum tozunun tane boyut dağılımı lazer difraksiyon yöntemi ile tespit edilmiştir. Ölçümde toz dağıtıcı ortamı olarak izopropil alkol kullanılmıştır.

3.5.1. Yoğunluk ölçümü

Yoğunluk ölçümü Arşimet yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Sinterleme işlemleri sonrasında numuneler 1 saat süre ile saf su içerisinde bekletilerek kaynatılmış, porların içerisindeki havanın atılarak yüzeyde bulunan açık porozitenin içerisine suyun dolması sağlanmıştır. Arşimet terazisi kullanılarak numuneler tartılmış ve numune ağırlıkları ölçülüp yaş ağırlık (W_3) olarak kaydedilmiştir. Yaş ağırlıklara ilave olarak numunelerin su içerisinde asılı vaziyetteki ağırlıkları (W_2) ve kuru durumdaki ağırlıkları (W_1) eşitlik (3.1) ve (3.2) kullanılarak sırasıyla yığınsal yoğunluk (gcm^{-3}) ve % açık porozite değerleri elde edilmiştir.

$$\text{Yığınsal yoğunluk} = \frac{(W_3 - W_1)}{(W_3 - W_2)} \times \rho_{\text{su}} \quad (3.1)$$

$$\text{Açık porozite} = \frac{(W_3 - W_1)}{(W_3 - W_2)} \times 10 \quad (3.2)$$

3.5.2. Faz analizi

Pelet numunelerde elde edilen fazların kalitatif analizleri X-ışınları difraktometresi ile tespit edilmiştir. Bu analizler, Rigaku Rint X-ışınları difraktometresi ile, Cu tüpüne 40kV gerilim ve 30 mA akım uygulanarak elde edilen $\text{CuK}\alpha$ ışınımı ($\lambda=1,54046 \text{ \AA}$) kullanılarak yapılmıştır.

Kompozisyon numunelerin içerdikleri faz analizleri gerçekleştirilirken çoğunlukla ($2\theta = 0 - 70$) aralığında taranarak analizler gerçekleştirilmiştir. İşlem sonunda elde edilen X-ışını spektrumundan, $\alpha\text{-SiAlON}$ için (102) ve (210) düzlemlerinden, $\beta\text{-SiAlON}$ için ise (101) ve (210) düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının şiddet değerleri, eşitlik (5.3) kullanılarak $\beta\text{-SiAlON}$ oranı hesaplanmıştır.

$$\frac{I_\beta}{I_\beta + I_\alpha} = \frac{1}{1 + K\left[\left(\frac{1}{W_\beta}\right) - 1\right]} \quad (3.3)$$

Eşitlikte I_β ve I_α sırasıyla β ve α -SiAlON için X-ışını şiddet değerleri, K sabit değeri ise β (101) ve α (102) yansımaları için 0,518, β (210) ve α (210) yansımaları için 0,544 olarak kabul edilir. W_β ise β -SiAlON için hacimsel yüzdedir.

3.5.3. Mikroyapı analizi

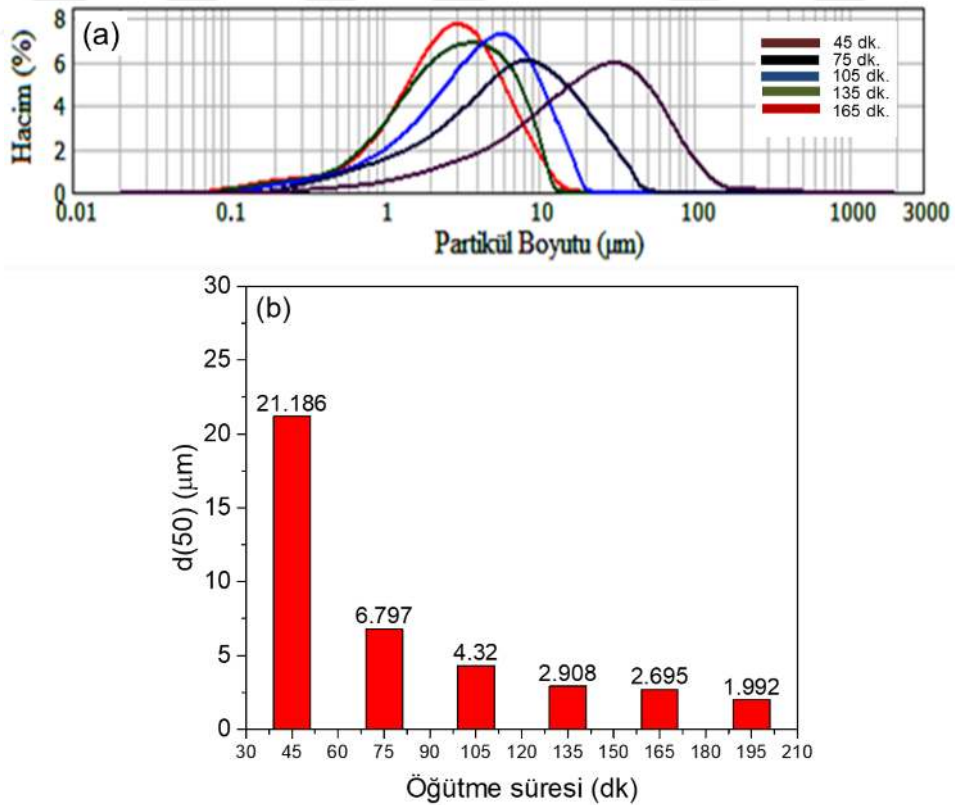
SiAlON kompozisyon çalışmalarında katkı maddesine ve sinterleme koşullarına bağlı olarak mikroyapıdaki gelişmeleri tespit etmek amacı ile kesik yüzeyli parlatılmış numunelerin mikroyapısal analizleri (Zeiss Supra 50VP) FEG-taramalı elektron mikroskobu ve bu mikroskoba bağlı geri yansıyan elektron detektörü, kimyasal analizler ise enerji saçılımlı X-ışınları (EDX) detektörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Mikroyapı analizleri için numuneler kesilmiş ve yüzeylerinin parlatılması amacıyla kalıba alma işlemi gerçekleştirilmiştir. Numunelerin yüzeyleri otomatik parlatma cihazında (Struers-TegraPol 25) sırasıyla, 9, 6, 3 ve 1 μm elmas partikülleri içeren solüsyonlar ve bu solüsyonlara uygun parlatma diskleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler, parlatma işlemi sırasında yüzeylerine gelebilecek toz ve parçacıkları uzaklaştırmak için saf suda ultrasonik cihazda temizlenerek, aseton ile yüzeyleri silinmiştir. SiAlON numuneler elektronik iletkenliğe sahip olmadıkları için, elektron mikroskobu analizlerinde yüzeylerinin iletken özellik kazandırılması gerekmektedir. Mikroyapı analizleri esnasında numuneler elektron demeti tarafından yüzeylerinde elektriksel yüklenme olmaması için altın ile kaplanmıştır. Analiz esnasında ikincil elektronlar ve geri yansıyan elektronlar kullanılarak görüntüler elde edilmiştir.

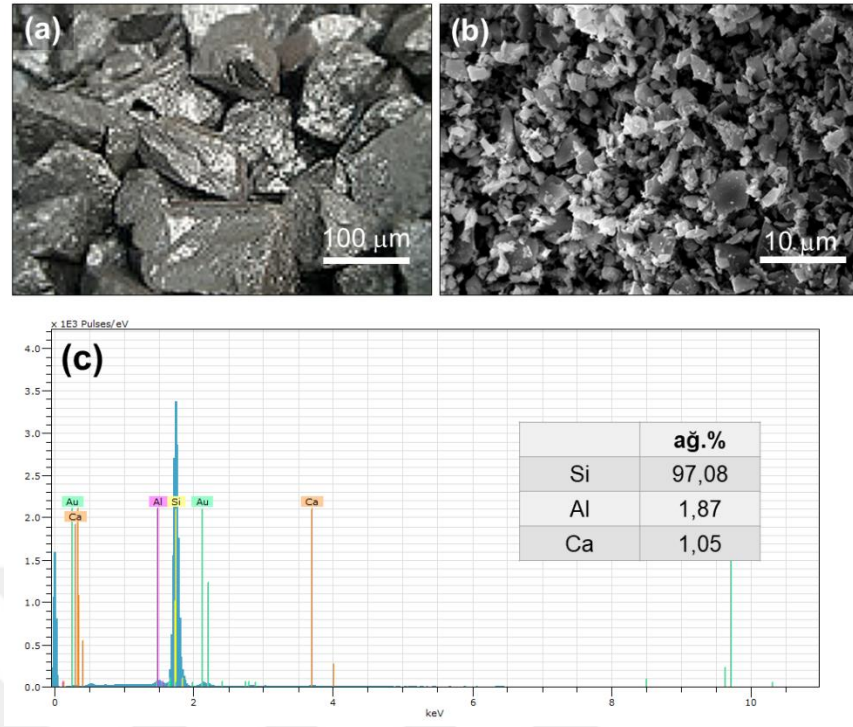
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

4.1. Silisyum Tozunun Öğütülmesi

Çalışmada kullanılan silisyum tozunun ortalama tane boyutu $d_{50} = 45-70 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüş, bu değer Si tozunun doğrudan doğruya kompozisyonlarda kullanılabilmesi için oldukça yüksek olması nedeniyle toz öğütme işlemine tabii tutulmuştur. Şekil 4.1 (a) ve (b)'de sırasıyla farklı sürelerde gerçekleştirilen öğütme işlemleri sonrasında elde edilen tane boyut dağılımı grafikleri ve ortalama tane boyutu (d_{50}) değerindeki değişimi gösteren grafikler verilmektedir. Öğütme işleminin ilk 45 dakika sonrasında $0,3-150 \mu\text{m}$ aralığındaki boyutlarda değişen geniş bir dağılım gözlenirken (Şekil 4.1 (a)), artan öğütme süreleri ile boyut dağılımının daraldığı görülmektedir. Bunun yanı sıra, ortalama tane boyutunun da artan öğütme süresi ile parabolik bir azalma eğilimi gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 4.1 (b)). 195 dakikalık öğütme işlemi sonrasında ortalama tane boyutunun hedef değer olan $2 \mu\text{m}$ 'nin altına düşmesiyle öğütme işlemi sonlandırılmış, toz kompozisyonlarda kullanıma uygun hale getirilmiştir. Şekil 4.2 (a) ve (b)'de sırasıyla öğütme öncesi ve öğütme sonrasında tozun mikroskop görüntüleri kıyaslamalı olarak verilmektedir.



Şekil 4.1. Farklı sürelerde gerçekleştirilen öğütme işlemi ile elde edilen (a) tane boyut dağılım grafikleri ve (b) ortalama tane boyutundaki değişim grafiği



Şekil 4.2. Deneyisel çalışmalarda kullanılan Si tozunun (a) öğütme öncesindeki (b) öğütme sonrasındaki mikroskop görüntüleri ve (c) kimyasal bileşimini gösteren EDX analiz sonucu

4.2. Yb Sisteminde Si Tozunun Nitrürlenme Davranışı

Nadir toprak elementi oksitleri Al_2O_3 ve MgO gibi geleneksel sinterleme ilavelerine kıyasla yüksek refrakter özellikleri sayesinde Si_3N_4 seramiklerinde ilave olarak daha yaygın tercih edilirler. Yb_2O_3 ise nadir toprak elementleri içerisinde yüksek oksitlenme direnci ve mukavemet özelliklerinin yanı sıra termal iletkenliğin artırılması adına ön plana çıkmaktadır. Kim ve ark. [45] ise yüksek oranda Yb_2O_3 ilavesinin Si-nitrürlenme sürecini hızlandırdığını, bunu ise yapıda bulunan oksijen seviyesini düşürerek gerçekleştirdiğini ifade etmişlerdir.

Nitrürlenme açısından ise Zhu ve ark. [46] Yb_2O_3 'ün başlangıç aşamasında SiO_2 tabakasıyla reaksiyona girip $1150^\circ C$ 'de $Yb_4Si_2O_7N_2$ oluşumunun sağlanmasında bir Si_3N_4 tabakası meydana getirdiğini ve Si tozunun nitrürlenme sürecini hızlandırdığını ifade etmişlerdir.

Yukarıdaki veriler ışığında Yb_2O_3 sinterlemenin dışında nitrürleme süreci için de önemli katkılar sağlayan bir ilave durumundadır. Bu nedenle bu tez çalışmasında Si içeren SiAlON kompozisyonlarda Y_2O_3 ve CeO_2 ile beraber kullanımı uygun görülmüştür. Yb sisteminde Si tozu içeriği ile hazırlanan kompozisyon için aşağıda listelenen etken parametreler incelenmiştir:

- Si/Si+Si₃N₄ oranının (%75 ve 90 oranları) etkisi
- Numune kesit kalınlığının etkisi
- Nitrürleme koşullarının (sıcaklık, süre, ısıtma hızı ve bekleme süresinin) etkisi.
- Nitrürleme yardımcısı olarak kullanılan ZrO₂'nin etkisi

4.2.1. Si / Si + Si₃N₄ oranının etkisi

Yapıda aspekt oranı (boy/en) yüksek β -SiAlON tanelerinin oluşumunu sağlamak ve yüksek yoğunluk elde etmek amacıyla [47-51] yapıda Si₃N₄ tozu ile birlikte kullanılan Si tozunun miktarı nitrürleme sürecinde önemli bir parametre durumundadır.

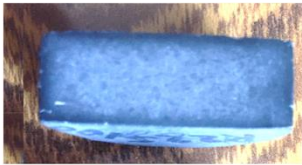
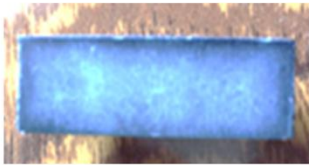
Bu kapsamda gerçekleştirdiğimiz nitrürleme çalışmasında Yb sistemi ile %75 ve %90 Si içeriği kullanılarak ikişer adet hazırlanan numunelere Astro sinterleme fırınında, 1350°C'de 2 saat nitrürleme ve takibinde 1725°C'de 2,5 saat sinterleme işlemi uygulanmıştır.

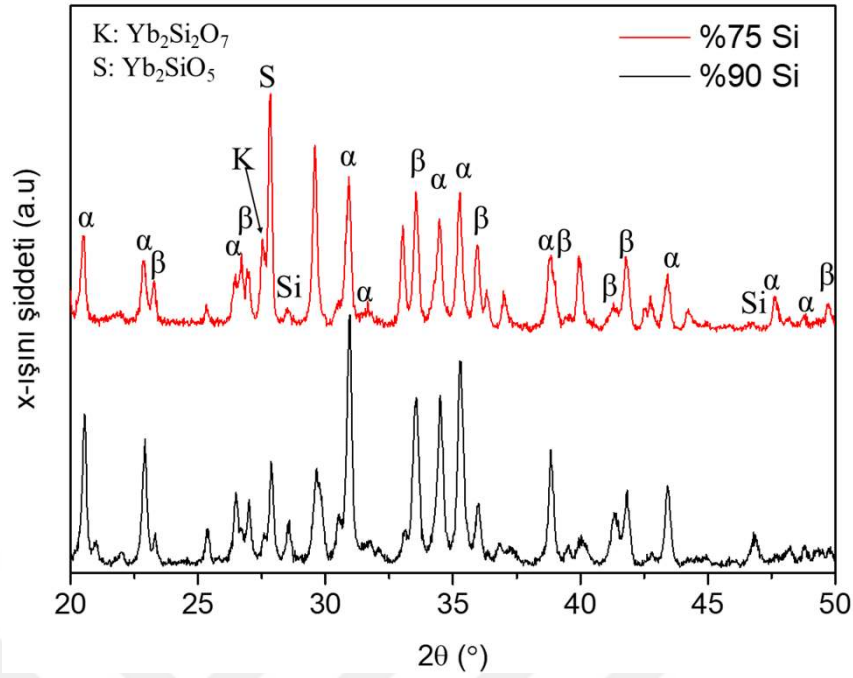
Tablo 4.1'de kompozisyonlarda hesaplanan nitrürleme dereceleri, sinterleme işlemi sonrasında numunelere ait kesit görüntüleri, sıralı olarak gerçekleştirilen nitrürleme ve sinterleme işlem koşulları verilmektedir. %75 Si içeren numunelerde nitrürleme sonrasında ~%98 oranında nitrürleme işleminin gerçekleştiği görülürken, Si oranının artmasıyla nitrürleme oranının belirgin biçimde azaldığı (~%90) belirlenmiştir. Şekil 4.3'te önce 1350°C'de nitrürleme, sonrasında 1725°C sıcaklıkta gerçekleştirilen sinterleme ile elde edilen %75 ve %90 Si içeren numunelere ait XRD grafikleri verilmektedir. Nihai ürünlerde %75 Si içeren numunede daha fazla olmakla beraber yüksek oranlarda α -SiAlON fazının ve Yb nitrür fazlarının oluştuğu görülmektedir.

Park, D. ve ark. [41] yapmış oldukları çalışmada oluşan faz oranlarındaki farkın (α oranının yükselmesi ya da bölgesel olarak farklılık göstermesi) ve ilave olarak sistemde ortaya çıkan ikincil fazların (nitrür ve silikat yapıların) oluşmasındaki temel etkenin sürecin gerçekleştiği ortamdaki basınç değerinin değişken olması yani sistem iç basıncının sabitliğinin korunamamasından kaynaklandığını bildirmişlerdir. Bu fazların oranı ve ikinci istenmeyen fazların ortaya çıkmasının sebebi nitrürleme işlemi tamamlanmadan serbest Si ile Yb₂O₃ ilavesinin nitrürleme reaksiyonuna göre daha düşük bir sıcaklıkta gerçekleşmesidir. Gerçekleştirilen çalışma sonucunda çözüm olarak sistem iç basıncının kontrolü ile bu sorunun giderildiğini bildirmişlerdir.

Yapıdaki nitrür fazlarının oluşumunun engellenmesi için nitrürleme işlem rejiminin çok önemli olduğu belirlenmiştir. Nitrürlemenin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi ve sistem iç basıncının sabit değerde tutulması gerektiği (numuneye etki eden basıncın sabitliği) belirlenmiştir. Tablo 4.1’ deki numunelerin kesit yüzeylerine dikkatli baktığımızda yapısal farklılıkları değişik renk tonlarında (gri, koyu gri) o görebilmekteyiz. XRD grafikleri yapıda reaksiyona girmeden kalan serbest Si varlığını göstermekte olup, nitrürleme koşullarının (sistem iç basıncı, sıcaklık ve bekleme süresi) hedeflenen fazların elde edilmesinde en etken belirleyici faktör olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Tablo 4.1. 75 ve 90 silisyum içerikli numunelerin 1350°C 2 saat nitrürleme ve sonrasında 1725°C’de 2,5 saat sinterlenmesi sonucu elde edilen kesit görüntüleri ve nitrürleme dereceleri.

	75 Silisyum		90 Silisyum	
Temsili kesit görüntüleri				
Nitrürleme derecesi (%)	97,85	98,15	91,63	90,09
Kalınlık (mm)	8.30	7,80	8,10	8,40
Nitrürleme sıcaklığı (°C)	1350		1350	
Nitrürleme süresi (saat)	2		2	
Sinterleme sıcaklığı (°C)	1725		1725	
Sinterleme süresi (saat)	2,5		2,5	



Şekil 4.3. 75 ve 90 Si oranlı Yb sistemi ile hazırlanan numunelerin sinterleme sonrası XRD grafikleri

4.2.2. Nitrürleme süresinin etkisi

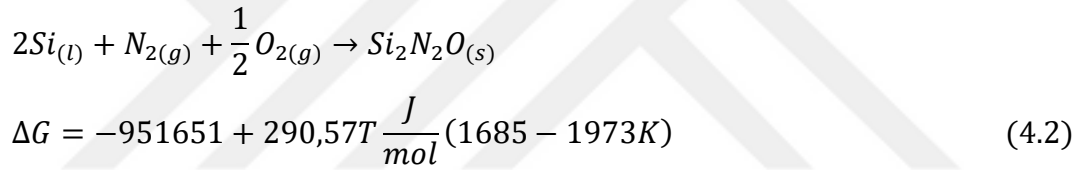
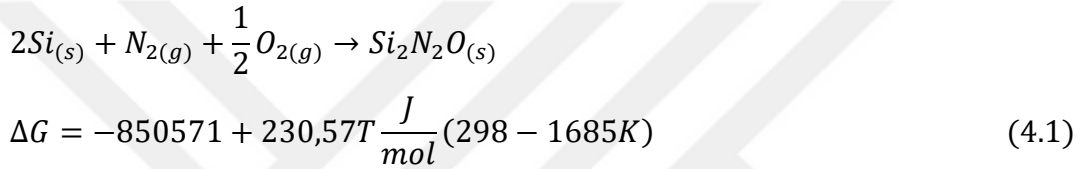
Farklı Si içeriklerine sahip kompozisyonlar ile nitrürleme ve sonrasında sinterlenme davranışlarının ortaya konulması amacıyla gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda nitrürleme sürecinin yüksek oranlarda $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiAlON}$ elde edilmesinde belirleyici olduğunu tespit edilmiştir.

Si tozlarının nitrürleme süreci oldukça karmaşık olup, Moulson ve ark. [52] nitrürleme sürecinin Si taneleri üzerinde Si_3N_4 tanelerinin çekirdeklenmesi ve büyümesi, sonrasında ise sistemde yer alan azot ve silisyum arasındaki yüzey difüzyonu ve buharlaşma/yoğuşma reaksiyonları ile devam ettiğini ileri sürmüşlerdir. Yüzeyde nitrürleme sürecinin ilerlemesiyle reaksiyonun gerçekleşmesi için gereken Si miktarının azaldığı ve sonrasında durma noktasına geldiği ifade edilmiştir.

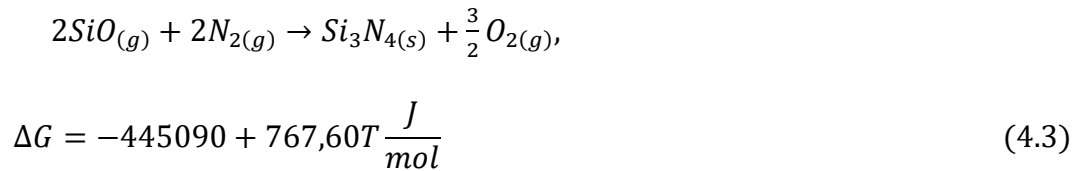
Jennings ve ark. [53] ise Si_3N_4 'ün α ve β formlarının oluşumunda farklı mekanizmaların etkili olduğunu belirtmişlerdir. α - Si_3N_4 oluşumu için moleküler azot ve gaz fazındaki silisyumun reaksiyonunun geçerli olduğu, β - Si_3N_4 oluşumu için ise atomik azot ve sıvı veya katı formdaki silisyumun reaksiyona girdiğini bildirmişlerdir.

Si tozunun doğrudan nitrürleme mekanizması açısından en kapsamlı açıklama ise Yao ve ark. [54] tarafından yapılmış olup, Şekil 4.4'te süreç şematik olarak özetlenmiştir. Nitrürlemenin ilk aşamasında Si taneleri N_2 atmosferinde yer alan düşük miktardaki O_2 'yi

yakalar ve pelet yüzeyinde ince bir SiO₂ tabakasının oluşumunu sağlar. Bu tabaka reaksiyon hızının düşmesine neden olurken, SiO₂ tabakası ve serbest silisyum arasındaki O₂'nin kısmi basıncı sürekli azalma eğilimi göstererek oksidasyon süreci pasiften aktive dönüşür. Bunun sonucunda ortama gaz fazında SiO salınır. Tane yüzeylerinde bulunan SiO₂ tabakası ise dekompozisyona ve Si ile SiO arasındaki reaksiyona bağlı olarak inceler. SiO₂ ince filminin çatlamasıyla SiO gazı çatlaklardan atmosfere salınırken N₂ gazı bu çatlaklardan iç kısımlara doğru ilerleyerek reaksiyona girmemiş serbest silisyumu bağlar. Bu sayede kısa kolonlar şeklinde Si₃N₄ taneleri oluşur. O₂ kısmi basıncının yüksek olduğu yerlerde Si₂N₂O fazı Eşitlik 4.1 ve 4.2'de gösterildiği gibi tamamlanmamış nitrürleme sürecinin ürünü olarak yapıda yer alır:



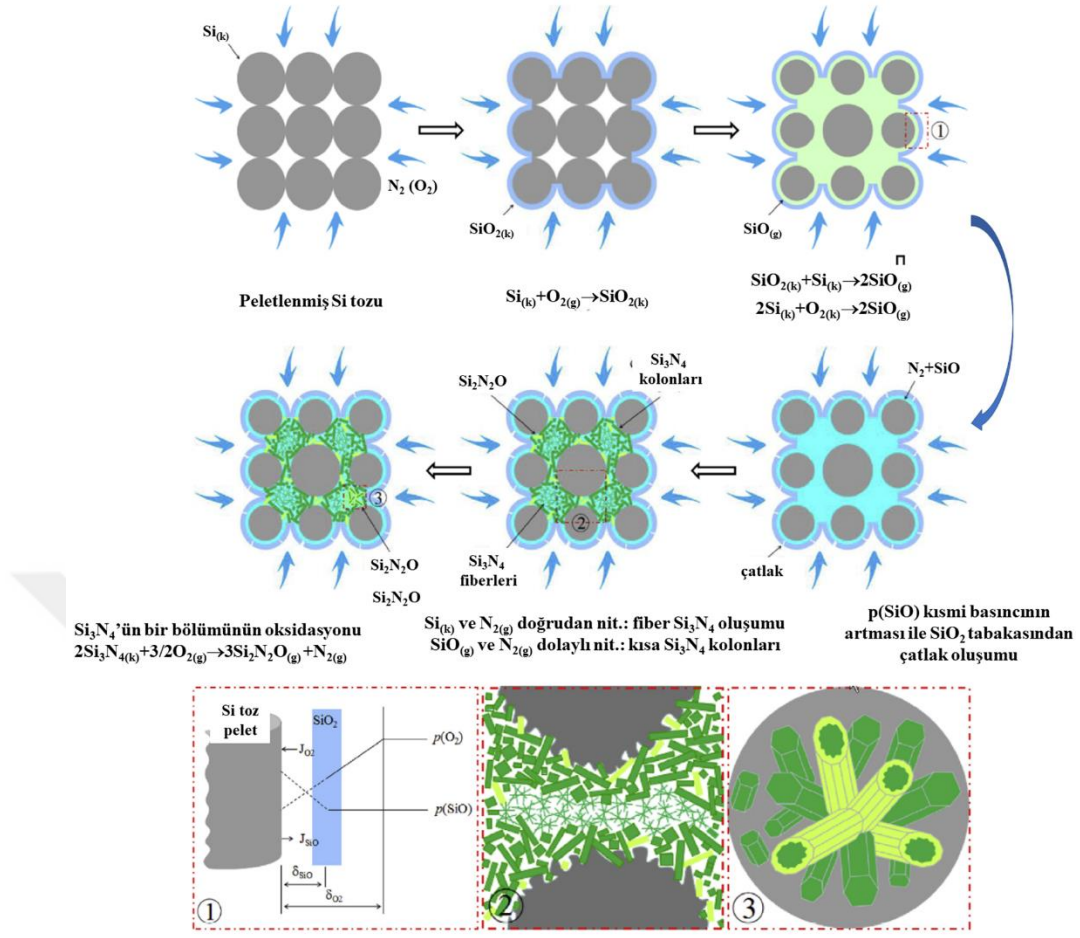
Sürecin bu şekilde ilerlemesi sıcaklığa bağlı olup, düşük sıcaklıklarda gaz fazındaki SiO'nun kısmi basıncı SiO₂ tabakasını kırmaya yeterli olmaz ve N₂ gazı için bir difüzyon yolu oluşmaz. Buna bağlı olarak merkeze yakın yerlerde reaksiyona girmeden kalan Si adacıkları bulunur. Yarı kararlı SiO gazı Eşitlik 4.3'te gösterildiği gibi ortamdaki N₂ gazı ile reaksiyona girerek fiber şeklinde Si₃N₄ tanelerini oluşturur ve bu durum porozite içlerinde sürekli tekrar eder [54].



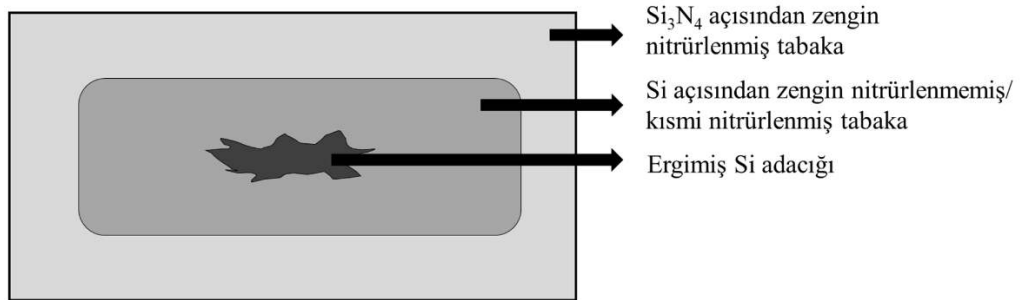
Literatürde açıklanan nitrürleme süreç basamaklarında gaz fazında oluşan SiO'nun kısmi basıncının tane yüzeylerinde oluşan oksit tabakasının parçalanmasında ve hazırlanan peletin kesiti boyunca sürecin ilerlemesinde kritik bir rolü olduğu anlaşılmaktadır. Pelet kesitleri incelendiğinde ise sürecin başarısının doğrudan değerlendirilebilmesine olanak tanıyan Şekil 4.5'te şematik olarak gösterilen farklı renk

ve kalınlıklara sahip tabakaların oluşumu söz konusudur. En dış bölümde N_2 gazının kolaylıkla penetre olabildiği yüksek oranda Si_3N_4 açısından zengin bir tabaka yer alırken, iç kısımlarda yetersiz nitrülenmeye bağlı olarak Si açısından zengin bir tabaka yer almaktadır. Orta bölümde ise Eşitlik 4.1-4.3'te de görüldüğü gibi şiddetli ekzotermik reaksiyonlarında etkisiyle sıklıkla rastlanan ergimiş Si adacıklarının oluşturduğu koyu renkli bir bölüm bulunmaktadır. Nitrülenme sürecinin getirdiği kompozisyon değişimine bağlı olarak oluşan tabakaların renk ve sayıları kompozisyona göre değişiklik gösterebilmektedir. Nitrülenme sürecinin etkinliğinin doğrudan değerlendirilebilmesine olanak tanıyan kesit boyunca görülen renk değişimi kompozisyon değişimi hakkında önemli bilgi vermektedir. Benzer şekilde Hermann ve ark. [55] tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda sinterlenmiş Si_3N_4 seramiklerinin kesitleri boyunca farklı renklere sahip tabakaların bulunması ve renk farklılıklarının kompozisyon değişiminden kaynaklandığının gösterilmesiyle kesit boyunca gözlenen renk farklılıklarının önemli veriler sunduğunu göstermektedir.

Tablo 4.2'de Si/ Si_3N_4 oranı 90/10 olan Yb oksit ilaveli numunelerde 1 ve 2 saat süreler ile gerçekleştirilen nitrüleme işlemi sonrasında nitrülenme dereceleri ve kesit görüntüleri verilmektedir. 1 saat sonunda yaklaşık 16 mm kalınlığında olan numunelerde yüzeyden 4-5 mm derinliklere kadar etkin bir nitrülenme süreci gerçekleşirken, sürenin 2 saate arttırılması Si açısından zengin nitrülenmeden kalan bölgenin alanını önemli derecede azaltmıştır. Numune kalınlığının 1,5 mm daha azalması ile nitrülenme seviyesinin 2 saate %97'lere ulaştığı belirlenmiş, bu koşullarda numune merkezinde oldukça sınırlı bir bölümde nitrülenmeden kalan Si içeriği yüksek bölge görülmüştür. Sonuç olarak Yb sisteminde yüzeyden 7-8 mm gibi bir derinlikte etkin bir nitrüleme işlemi için sürenin 2 saatin üzerinde tutulması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.4. Si tozunun nitrülenme sürecinin şematik gösterimi [54].



Şekil 4.5. Nitrülenme işlemi sonrasında elde edilen peletlerin kesitleri boyunca oluşan kompozisyon değişiminin şematik gösterimi

Tablo 4.2. Yb oksit ilaveli numunelerin 1400°C'de 1 ve 2 saat süre ile gerçekleştirilen nitrürleme işlemi sonrası özellikleri

	1 saat nitrürleme	2 saat nitrürleme	2 saat nitrürleme
Temsili kesit görüntüleri			
Nitrürleme derecesi (%)	91,12	94,63	97,84
Kalınlık (mm)	16,20	16,40	14,90
Nitrürleme sıcaklığı (°C)	1400		
Si/Si₃N₄ oranı	90/10		

4.2.3. Numune kalınlığının etkisi

Tablo 4.3'te 8,10 mm, 15,65 mm ve 16,20 mm kalınlıklara sahip Si/Si₃N₄ oranı 90/10 olan numunelerin nitrürleme dereceleri ve kesit görüntüleri verilmektedir. 8,10 mm kalınlıkta numune kesitinde dış bölüme göre merkezde belirgin olmayan bir bölgenin varlığı fark edilebilir düzeyde olsa da kesitin yüksek bir renk homojenliğine sahip olduğu görülmektedir. Kalınlığın 15,65 mm'ye artırılması ile merkeze yakın olan bölgenin nitrürleme derecesinin düşük olduğu (%94,42), kalınlığın yaklaşık 0,5 mm daha artırılması ile nitrürleme derecesinin %91,63 seviyelerine düştüğü belirlenmiştir. Nitrürleme derecesindeki bu düşüş aynı zamanda kesitte merkezde yer alan koyu renkli bölgenin daha belirgin hale gelmesinden de anlaşılmaktadır. Tablo 4.2'de verilen benzer kalınlığa sahip numuneler için 1400°C sıcaklıkta gerçekleştirilen nitrürleme sonuçlarında bu bölgenin merkezde daha sınırlı bir alanda görülmesi sıcaklığın nitrürlemedeki olumlu etkisine işaret etmektedir.

Tablo 4.3. Kesit kalınlıkları 8,10 mm, 16,65 mm ve 16,20 mm olan Yb oksit ilaveli numunelerin 1370 °C’de 2 saat süre ile gerçekleştirilen nitrürleme işlemi sonrası özellikleri

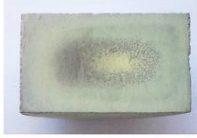
	8,10 mm	15,65 mm	16.20 mm
Temsili kesit görüntüleri			
Nitrürleme derecesi (%)	97,92	94,42	91,63
Nitrürleme süresi (saat)	2	2	2
Nitrürleme sıcaklığı (°C)	1370		
Si/Si₃N₄ oranı	90/10		

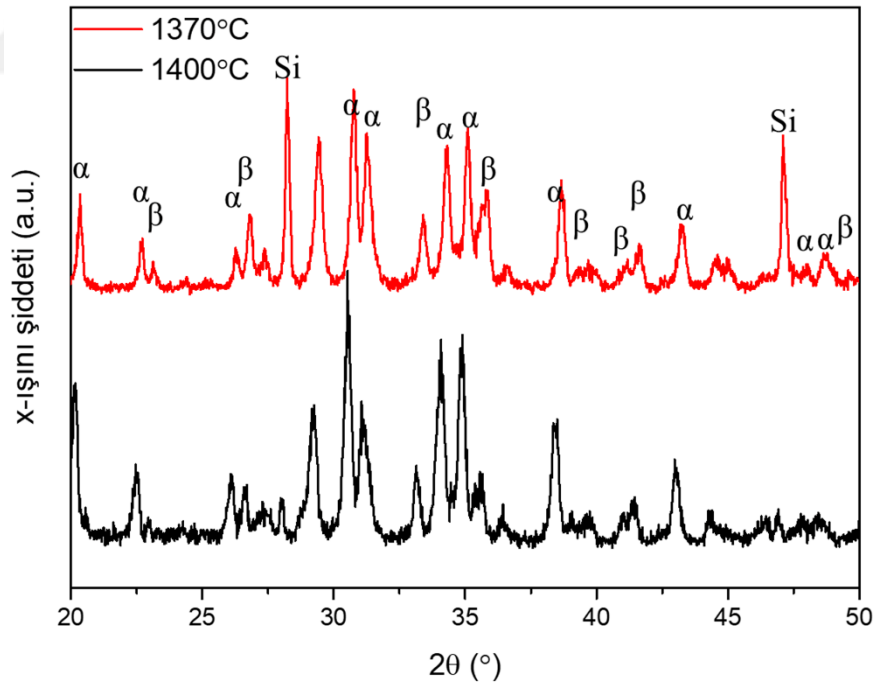
4.2.4. Nitrürleme sıcaklığının etkisi

Nitrürleme sıcaklığı yüzeyde oluşan SiO₂ tabakasının ayrışması sonucunda ortama verilen SiO gazının kısmi basıncının artarak bu tabakasının parçalanması ve takiben nitrürleme işleminin gerçekleşebilmesi için gerekli parametrelerin başında gelmektedir. Tablo 4.4’te görüldüğü gibi 1370°C sıcaklıkta 2 saat süre ile gerçekleştirilen denemede %97,62 oranında nitrülenme derecesi elde edilmiş olup, 1400°C’de bu değerin neredeyse sabit kaldığı belirlenmiştir. Numunelerin merkezinde görülen silisyum elementi açısından zengin, eliptik bölgeler ve 1400°C sıcaklıkta nitrürlenmemiş numunenin merkezinde daha koyu renkte görülen ve serbest Si ergimesinden kaynaklanan bölgenin varlığı sıcaklık artışına rağmen nitrülenmenin tam olarak gerçekleşmediğini göstermektedir. Numune kesitlerinden alınan XRD analizleri de 1400°C sıcaklıkta çok daha az olmakla beraber, yapıda nitrülenmeden kalan Si varlığını doğrulamaktadır. Nitrürleme sıcaklığının 1400°C’nin üzerine çıkarılması tüm kesit boyunca tam nitrülenmenin sağlanabileceği ihtimalini beraberinde getirirse de silisyumun ergime sıcaklığının 1410°C olması nedeniyle numunenin tam merkezinde Şekil 4.5’te de şematik olarak gösterildiği gibi bir bölgenin Si ergimesi nedeni ile ergiyik adacık olarak kaldığı belirlenmiştir. Bu durum tam nitrülenme için silisyumun katı fazda kalıp, ergime gerçekleşmeden önce N₂ ile reaksiyonu sonucunda nitrülenme işleminin tamamlanmasını zorunlu kılmaktadır. Eşitlik 4.1-4.3 ile verilen nitrülenme reaksiyonlarının şiddetli ekzotermik reaksiyonlar olması sistemin sıcaklığının artmasına

neden olarak ergime sıcaklığı 1410°C olan Si elementinin yapıda katı faz olarak tutulmasını güçleştirmektedir.

Tablo 4.4. 1370 ve 1400 °C sıcaklıklarda 2 saat sürede nitrürlenene Yb oksit ilaveli numunelerin özellikleri

	1370°C	1400°C
Temsili kesit görüntüleri		
Numune kalınlığı (mm)	16,20	16,40
Nitrürleme derecesi (%)	97,62	97,88
Nitrürleme süresi (saat)	2	2
Si/Si₃N₄ oranı	90/10	



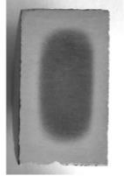
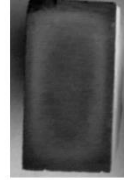
Şekil 4.6. 1370 ve 1400 °C sıcaklıklarda 2 saat sürede nitrürlenene Yb oksit ilaveli numunelerin XRD analiz grafikleri

4.2.5. ZrO₂ ilavesinin etkisi

Si tozunun yüzeyinde yer alan oksit tabakasının uzaklaştırılması nitrürlenme reaksiyonlarının gerçekleşebilmesi için son derece yüksek önem taşımaktadır. Bunun için kullanılan Si tozunda yer alan oksijen seviyesinin en aza indirgenmesi adına tozun nitrürleme öncesinde H₂+Ar gaz karışımı ile işleme tabi tutulması yaklaşımlardan bir tanesidir [56]. Yb₂O₃ ilavesi de benzer şekilde oksit tabakası ile reaksiyona girerek bu tabakanın sistemden uzaklaşmasını sağlamaktadır [57]. Çok düşük oksijen seviyelerine rağmen yüksek saflıktaki Si tozlarının düşük sıcaklıklarda (>1200°C) nitrürlenmesi için de 10 saatin üzerinde süreler gerekmektedir. Bu sürelerin azaltılarak reaksiyon kinetiğinin artırılması için genel yaklaşım ise Fe, Cr ve ZrO₂ gibi metal ve oksitlerin sisteme ilave edilmesidir. Hyuga ve ark. [58] 16 farklı nadir toprak elementi ve ZrO₂ ilavelerinin nitrürlenme kinetiğine etkilerini karşılaştırmışlar ve ZrO₂ ile birlikte CeO₂ ve Eu₂O₃ ilavelerinin diğer ilavelere göre daha yüksek nitrürlenme hızı sağladıklarını ifade etmişlerdir.

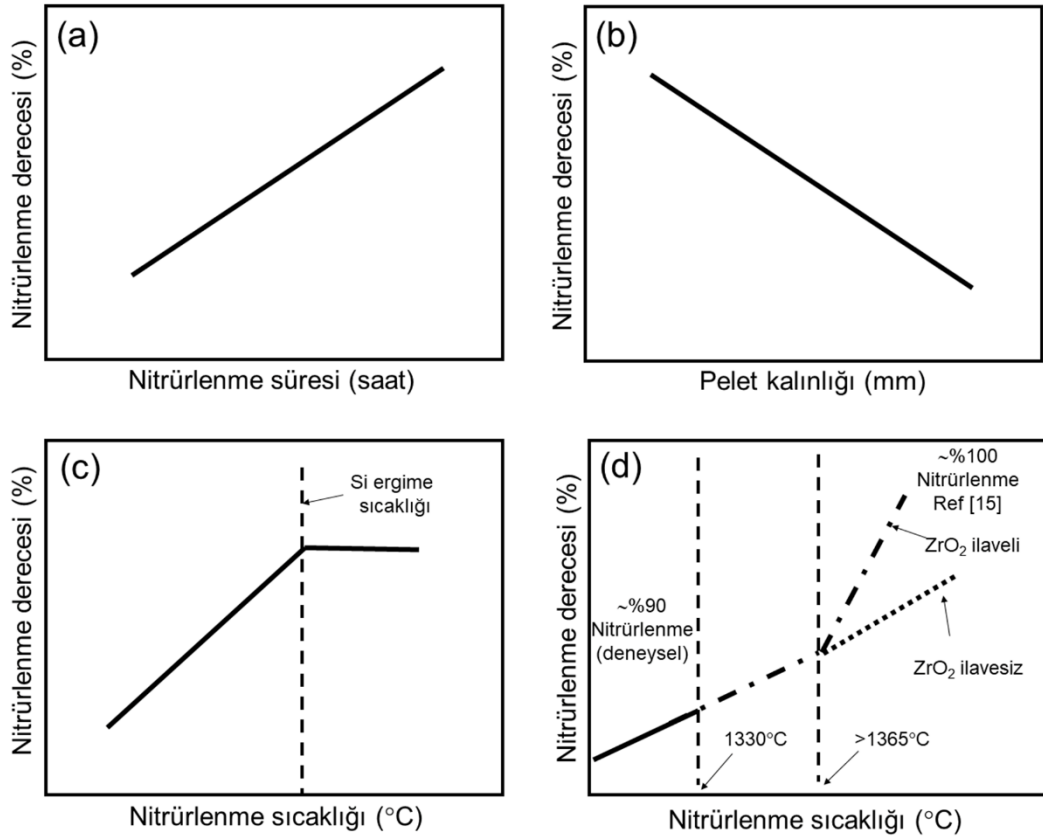
ZrO₂ ilavesinin Si tozunun nitrürlenme sürecine olumlu etkileri nedeniyle kompozisyon içerisine %8 oranında ilave edilmiş ve 1330°C gibi görece olarak düşük sayılabilecek bir sıcaklıkta nitrürlenme davranışına etkileri kıyaslamalı olarak incelenmiştir. Tablo 4.5'te de görüldüğü üzere, ZrO₂'nin hem %75 hem de %90 Si oranlarında Si içeren kompozisyonların herhangi bir etkisinin bulunmadığı sonucuna ulaşılmıştır. ZrO₂ içeren numunelerde istenen düzeyde nitrürlenme elde edilememesinde nitrürleme sıcaklığının düşük olmasının etkisinin önemli olduğu düşünülmektedir. Hyuga ve ark. [59] ZrO₂ ilaveli kompozisyon için nitrürlenme sürecine bağlı ağırlık kazanımının gözlemlendiği en düşük sıcaklığın 1365°C olduğunu ifade etmişler, bu sıcaklığın altında ise ZrO₂'nin etkin olmadığını belirtmişlerdir. Sonuç olarak Yb sistemi için ZrO₂ ilavesinin nitrürlenme sürecine olan olumlu etkilerinin ortaya konulabilmesi için gereken sıcaklığın 1350°C'nin üzerinde olduğu görülmüştür.

Tablo 4.5. 1330°C sıcaklıkta 8 saat sürede nitrürlenmiş saf ve ZrO₂ ilaveli numunelerin özellikleri

	75Si	75Si-ZrO ₂	90Si	90Si-ZrO ₂
Temsili kesit görüntüleri				
Nitrürleme derecesi (%)	91,38	89,00	90,09	90,57
Nitrürleme süresi (saat)	8	8	8	8
Nitrürleme sıcaklığı (°C)	1330			

4.2.6. Sonuçlar

Şekil 4.7 (a)-(d)'de sırasıyla Yb₂O₃ sisteminde hazırlanan Si içerikli kompozisyonların nitrürleme süresi, pelet kalınlığı, nitrürleme sıcaklığı ve ZrO₂ katalizör ilavesi parametrelerinin nitrürleme sürecine etkileri özetlenmektedir. Nitrürleme süresi üzerine gerçekleştirilen denemelerde kalın numunelerde (~16 mm) %95 ve üzerinde nitrürlemenin elde edilebilmesi için sürenin en az 2 saat tutulması gerektiği belirlenmiştir (Şekil 4.7 (a)). Nitrürleme süreci difüzyon hızına bağlı bir süreç olduğundan numune kalınlığı sürecin başarısında önemli bir paya sahip olup, kalınlığın artmasıyla nitrürleme derecesinin düştüğü gözlenmiştir (Şekil 4.7 (b)). Süreçte en belirleyici parametrelerin başında gelen sıcaklık nitrürleme derecesi ile Şekil 4.7 (c)'deki gibi doğrusal bir değişim gösterse de nitrürleme sürecinde gerçekleşen ekzotermik reaksiyonlar ve bunun sonucunda serbest silisyumun ergime riski sürecin yakından kontrol edilmesini gerektirmektedir. Si ergimesi gerçekleşen numunelerde nitrürleme derecesinin sıcaklık artışıyla değişmediği bulunmuştur. Son olarak literatürde 1365°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda etkin bir nitrürleme katalizörü olarak ifade edilen ZrO₂'in etkinliğinin görülmesi için 1330°C'den yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulduğu ZrO₂ ilaveli ve ilavesiz kompozisyonlarda %90'lar seviyesinde kalan nitrürleme derecelerinden anlaşılmıştır.



Şekil 4.7. Yb sisteminde nitrürlenme derecesinin (a) süre (b) pelet kalınlığı (c) sıcaklık ve (d) ZrO₂ ilavesi ile değişiminin şematik özeti

4.3. Y/Sm Sisteminde Si Tozunun Nitrürlenme Davranışı

Hyuga ve ark [57] tarafından yapılan çalışmada katalitik tetikleyicinin kullanılmadığı kompozisyonlarda nitrürleme derecesinin %8 değerinde, CeO₂ kullanımında 1275°C’de nitrürleme derecesinin %40’ın üzerinde ve Eu₂O₃ kullanımında ise nitrürleme derecesinin 1200°C de %50 oranında gerçekleştiği tespit edilmiştir. Diğer nadir toprak elementi oksitlerinde ise 1250-1275°C sıcaklık aralığında %20-30 oranında nitrürleme derecesine ulaşıldığı belirlenmiştir.

Y ve Sm oksit nadir toprak elementleri içerisinde oldukça önemli ağırlık kazanç oranları sağlamakta ve nitrürleme başlangıç sıcaklığını (960°C gibi) daha düşük sıcaklıkta başlamasını mümkün kılmaktadır. Çalışmanın bu bölümünde Y/Sm oksit sistemli karışımların nitrürleme işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Y₂O₃ oksit nitrürleme sıcaklığını düşürmede itici rol üstlenmekte sürecin çık hızlı tamamlanmasını sağlamaktadır. Sm₂O₃ ise aynı zamanda ağırlık kazanımını güçlendirmektedir. Y/Sm sisteminde Si tozu içeriği ile hazırlanan kompozisyon için

aşağıda listelenen ve bir önceki bölümde değerlendirdiğimiz etken parametreler incelenmiştir:

- Si/Si₃N₄ oranının (%75, 90 ve 100 oranları) etkisi
- Numune kesit kalınlığının etkisi
- Nitrürleme koşullarının (sıcaklık, süre, ısıtma hızı ve bekleme süresinin) etkisi.
- Nitrürleme yardımcısı olarak kullanılan ZrO₂'nin etkisi

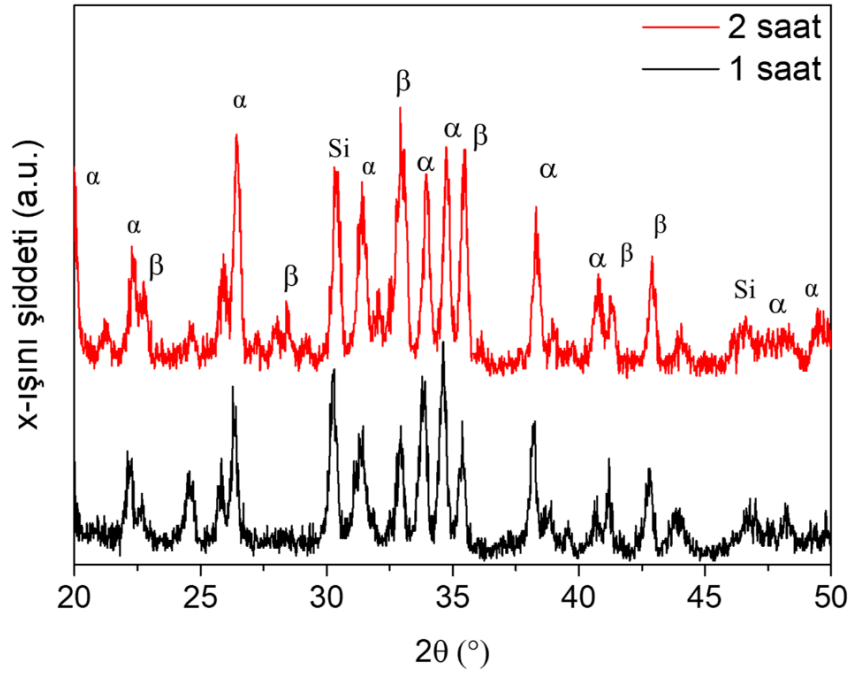
4.3.1. Si/Si₃N₄ oranının etkisi

Y/Sm oksit sistemi ile 75 ve 90 silisyum oranlı olarak peletlere 1400°C' de 1 ve 2 saat süre ile nitrürleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın amacı kompozisyon içeriğindeki silisyum oranının değişmesi ile nitrürleme etkinliğinin değişiminin belirlenmesidir. Çalışma sonrası peletlerin kesit görüntüleri ve nitrürleme dereceleri Tablo 4.6' da verilmektedir.

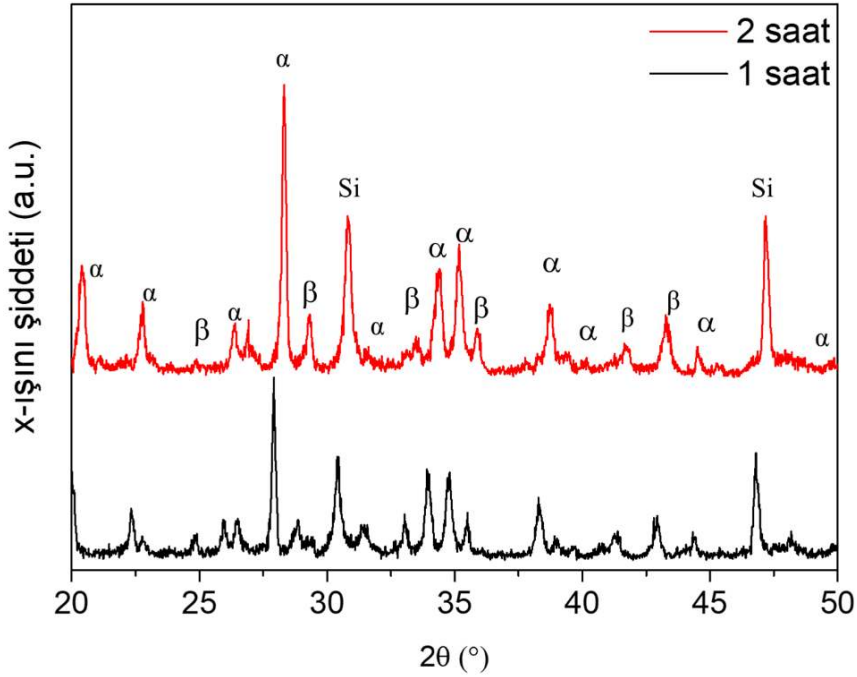
Tablo 4.6. 75 ve 90 silisyum oranlı saf karışımlar ile hazırlanan peletlere 1400°C' de 1 ve 2 saat süre ile gerçekleştirilen nitrürleme işlemi sonucu elde edilen nitrürleme dereceleri ve kesit görüntüleri.

	75 Si	75 Si	75 Si +ZrO ₂	75 Si +ZrO ₂
Temsili kesit görüntüleri				
Nitrürleme derecesi (%)	90,43	91,37	80,38	91,25
Nitrürleme süresi (saat)	1	2	1	2
Nitrürleme sıcaklığı (°C)	1400			
Kalınlık (mm)	16,25	15,65	19,00	19,55

Numunelerin nitrürlenmesi sonucu elde edilen XRD analiz grafikleri de Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da görülmektedir.



Şekil 4.8. 75 silisyum içerikli peletlerin 1400°C ve 1-2 saat süre ile nitrürlenmesi sonucu elde edilen XRD analiz grafikleri



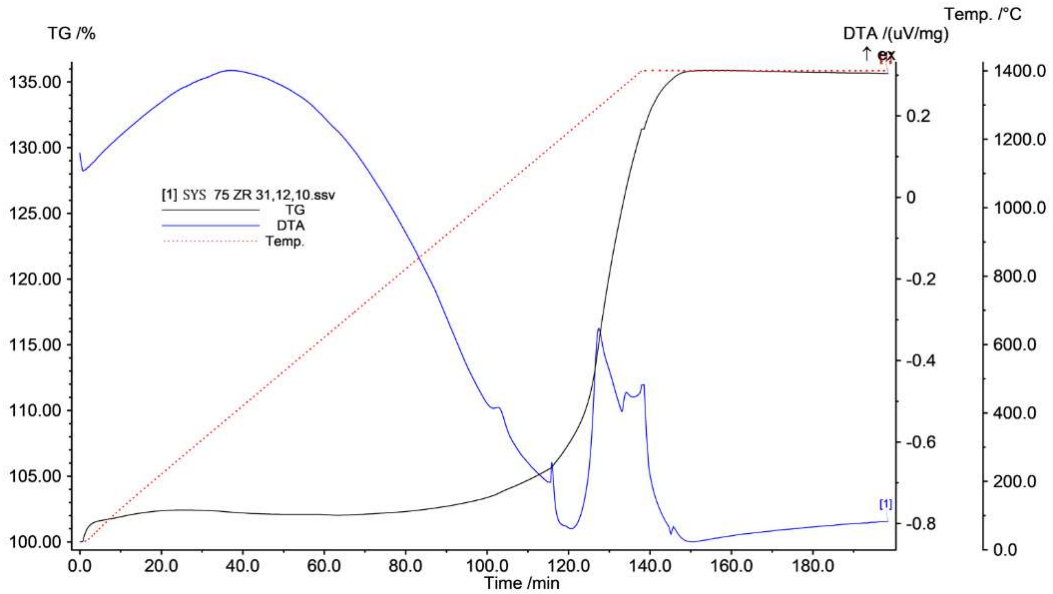
Şekil 4.9. 90 silisyum içerikli Y/Sm kompozisyonlu peletlerin 1400°C ve 1-2 saat süre ile nitrürlenmesi sonucu elde edilen XRD analiz grafikleri

1400°C’de gerçekleştirilen nitrürleme işlemi sonucunda 3 pelette ortalama %91 ve bir pelet de ise %80 nitrürleme derecesi elde edilmiştir. 75 silisyum saf peletlerde 1 ve 2 saat bekleme sürelerinde %90 ve %91 nitrürlenme dereceleri elde edilmiştir. Bekleme

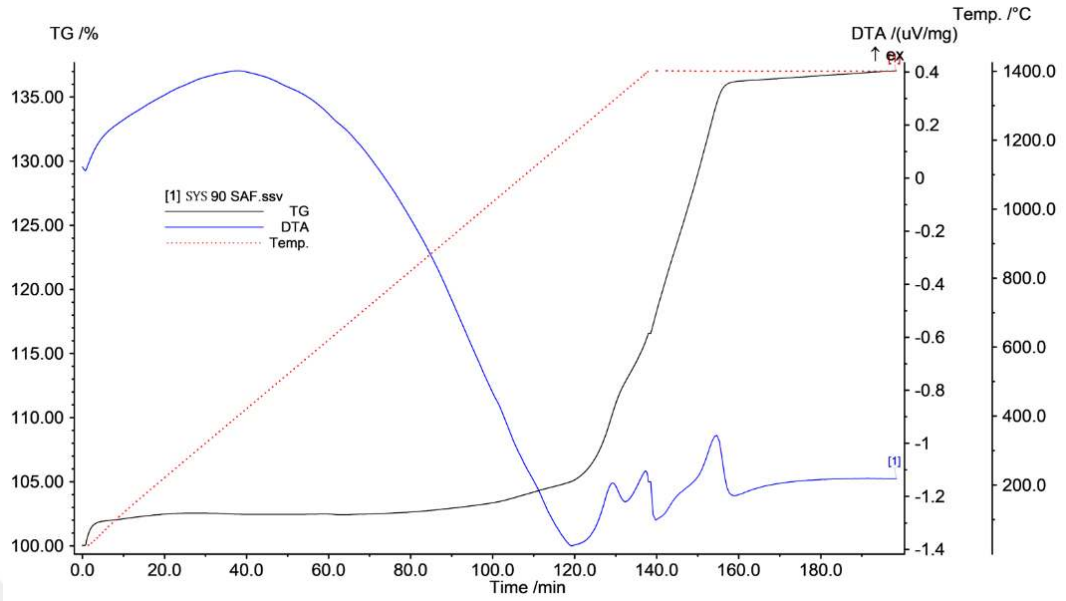
süresini 1 ve 2 saat seçilmesi pek olumsuz bir etki olarak kendini göstermemiştir. Ancak 90 silisyumlu peletlerde 1 saat beklenme süresinde %80 2 saat bekleme süresinde ise %91 nitrürleme derecesi elde edilmiştir Silisyum oranının yükselmesi ile tam nitrürleme için süreye ihtiyaç olduğu görülmüştür. 90 silisyumlu karışımlarda bekleme süresinin en az 2 saat seçilmesi gerektiği sürenin optimum olarak kesit ve kompozisyon içeriğine bağlı olarak nitrürleme etkinliğine olumlu etki sağladığı görülmüştür.

4.3.2. ZrO₂ ilavesinin etkisi

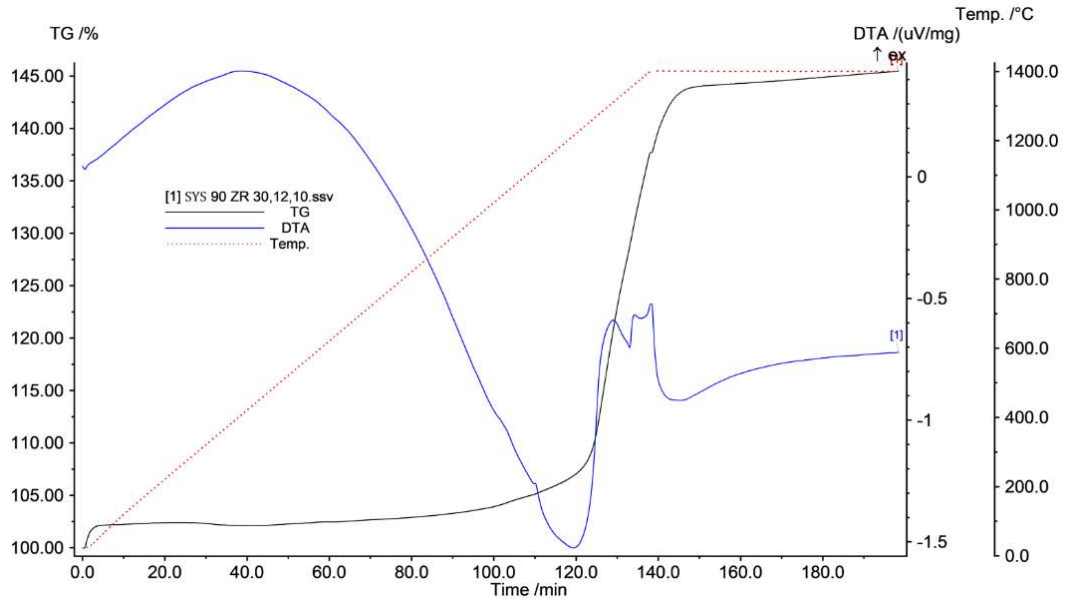
Y/Sm oksit sisteminde ilk çalışma olarak 75 ve 90 silisyum içerikli saf ve ağırlıkça %8 ZrO₂ ilaveli ikişer numune hazırlanmıştır. Nitrürleme işlemleri öncesi kompozisyon karışımlarının TG analiz işlemleri 1400°C’ de 1 saat bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde ısıtma hızı 10°Cdk⁻¹ olarak uygulanmış ve her toz karışımının nitrürleme dereceleri tespit belirlenmiştir. Grafiklerden elde edilen sonuçlara göre 90 silisyumlu karışımın %74 oranında nitrürlendiği, ağırlıkça %8 ZrO₂ ilaveli 90 silisyum oranlı kompozisyon karışımının ise %100 nitrürlendiği tespit edilmiştir. 75 silisyum içerikli kompozisyonun %8 ZrO₂ ilaveli karışım tozunun TG analizi sonucu bu karışım tozunda da nitrürleme derecesi yaklaşık %100 olarak tespit edilmiştir. TG analiz grafikleri Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12’de sırası ile görülmektedir.



Şekil 4.10. 75 silisyum içerikli ve %8 ZrO₂ ilaveli karışım tozunun TG analiz grafiği



Şekil 4.11. 90 silisyum içerikli saf karışım tozunun TG analiz grafiği



Şekil 4.12. 90 silisyum içerikli ve %8 ZrO₂ ilaveli karışım tozunun TG analiz grafiği

Y/Sm kompozisyonlu karışımlar ile hazırlanan pelet numunelerin nitrürleme çalışmaları Protherm tüp fırında 1340°C, 1370°C ve 1400°C' 2 saat süre ısıtma uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda silisyum toz oranı 75 ve 90 seçilmiş peletler saf ve ZrO₂ ilaveli olarak hazırlanan numuneler ile gerçekleştirilmiştir. Nitrürleme işlemleri 1 bar basınç ve 0,80 mldk⁻¹ azot gaz akışı sağlanarak tüp fırında ortalama 8 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Numuneler 27 mm çapında, kesit kalınlıkları (16-17 mm) kalın ve (7- 8 mm) ince olarak adlandırdığımız pelet biçiminde

biçimlendirilip soğuk izostatik preste (CIP) 300 MPa basınçla 3 dk sürede preslenerek hazırlanmışlardır.

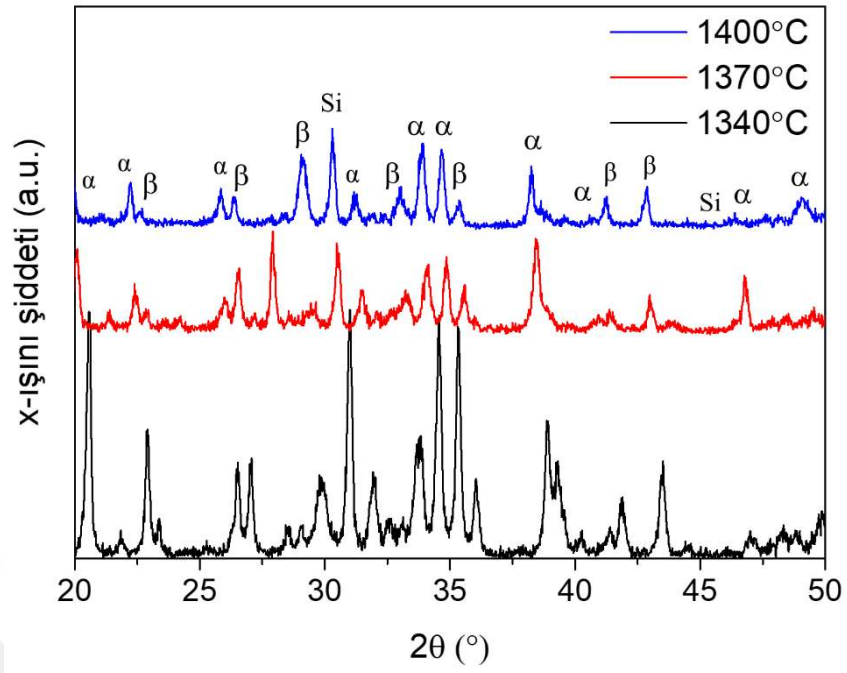
Gerçekleştirilen çalışmalarda saf ve ZrO_2 ilave edilerek hazırlanan pelet numunelere, farklı sıcaklık ve bekleme süreleri uygulanarak nitrürleme işlemleri uygulanmıştır.

İlk olarak Y/Sm kompozisyonlu peletler 75 silisyum ve %8 ZrO_2 ilaveli Y/Sm karışımlar kullanılarak hazırlanmış ve bu karışımlara 1340°C-1370°C ve 1400°C’de 2 saat süreli nitrürleme işlemleri gerçekleştirilmiştir.

İkinci çalışmada ise tek değişken olarak Si oranı 90 seçilerek aynı içerikli kompozisyon karışımlarına 1340°C-1370°C ve 1400°C’de 2 saat süreli nitrürleme işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.7. 75 silisyum ve %8 ZrO_2 ilaveli olarak hazırlanan numunelerde farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen nitrürleme işlemleri sonucu elde edilen nitrürleme dereceleri ve kesit görüntüleri.

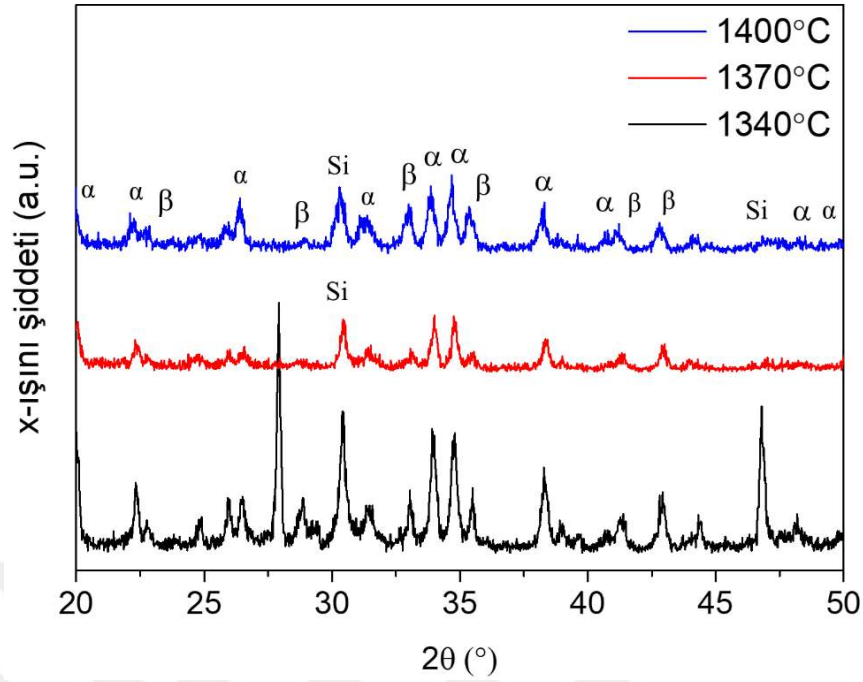
	1340°C	1370°C	1400°C
Temsili kesit görüntüleri			
Nitrürleme derecesi (%)	97,88	95,84	95,54
Kalınlık (mm)	13,75	14,38	19,55
Nitrürleme süresi (saat)	2		
Si/Si₃N₄ oranı	75/25		



Şekil 4.13. 75 silisyum içerikli peletlerin 1340, 1370 ve 1400°C 'de 2 saat süre ile nitrülenmesi sonucu elde edilen XRD analiz grafikleri.

Tablo 4.8. 90 silisyum ve %8 ZrO₂ ilaveli olarak hazırlanan numunelerde farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen nitrürleme işlemleri sonucu elde edilen nitrürleme dereceleri ve kesit görüntüleri.

	1340°C	1370°C	1400°C
Temsili kesit görüntüleri			
Nitrürleme derecesi (%)	87,14	91,96	89,06
Kalınlık (mm)	14,74	15,50	18,50
Nitrürleme süresi (saat)	2		
Si/Si₃N₄ oranı	90/10		



Şekil 4.14. 90 silisyum içerikli Y/Sm kompozisyonlu peletlerin 1340, 1370 ve 1400°C 'de 2 saat süre ile nitrülenmesi sonucu elde edilen XRD analiz grafikleri

Nitrürleme işlemleri sonucunda ZrO_2 ilaveli numunelerde Si oranı 75 ve 90 seçilerek oluşturulan peletlerde istenilen nitrürleme dereceleri elde edilememiştir. 75 Silisyum oranlı ve ZrO_2 ilaveli üç numunede, her üç sıcaklıkta Si kaldığı XRD analiz grafikleri ile belirlenmiştir. ZrO_2 ilavesi ile nitrürleme derecesi bir miktar yükselse de bu yükselişte etken olan diğer parametrenin de kesit kalınlığı olduğu görülmüştür. ZrO_2 'in düşük nitrürleme sıcaklığında (1340°C) etken olmadığı nitrürlemeye ilave katkı sağlamadığı görülmüştür. Literatür incelemelerinde de belirttiğimiz üzere ZrO_2 nitrürlemede aktif olarak rol alması için sıcaklığın minimum 1360°C olması gerekmektedir. 90 Silisyum karışımlı kompozisyonlarda da Si yapıda görülmüş ancak 75 Si peletlerin üçünde de yoğun olarak tespit edilen miktar 90 silisyumlu yapıda özellikle 1340°C'de tespit edilmiştir. Diğer sıcaklıklarda da Si tespit edilmiş ancak oranı 1340°C'deki numuneden çok daha düşüktür.

90 Silisyum içerikli yapının nitrürleme derecesi 75 Si karışımlardan düşük çıkmıştır. Yapıda Si ergimesi özellikle 1370 ve 1400°C'de Tablo 4.8'de kesit görüntülerinde de görüldüğü üzere meydana gelmiş Si nitrülenmeden ergiyik adacık olarak numune merkezinde olduğu belirlenmiştir.

90 Silisyum saf ve %8 ZrO₂ ilaveli peletler karşılaştırma olarak Tablo 4.9 ve Tablo 4.10'da verilmiştir. Tablo 4.9'da 1370°C, Tablo 4.10 ise 1400°C'de işlem gören numunelere ait özellik ve nitrürleme dereceleri görülmektedir. İlk kıyaslamada iki numunede 1340°C' de 2 saat süre ile nitrürlenmiş ancak ikisinin de nitrürlenme derecesi düşük çıkmıştır. ZrO₂ hiçbir şekilde aktif rol almamış ve nitrürlenme derecesine katkı sağlamamıştır. Zr ilaveli numunenin nitrürleme derecesinin yüksekliği tamamen numune kesit kalınlığının küçük olması sebebinden kaynaklanmaktadır.

Nitrürleme yardımcısı olarak kullanılan ZrO₂'in silisyum oranına bağlı olarak etkisini değerlendirecek olursak 75 ve 90 Si içerikli iki numunede de 1370°C'de Si ergimesi tespit edilmiştir. Ergime silisyum oranının yükselmesi ile çok daha fazla oluşmuştur. 1400°C'de ise 75 silisyumlu numunenin kesit kalınlığı daha yüksek olmasına rağmen 90 Si numuneden daha yüksek nitrürlendiği ve silisyum ergimesinin bu numunede çok düşük seviyede olduğu görülmüştür.

Tablo 4.9. 90 silisyum saf ve %8 ZrO₂ ilaveli peletlerin 1340°C' de 2 saat süre ile nitrürlenmesi sonucu elde edilen nitrürleme dereceleri ve kesit görüntüleri.

	90 Silisyum	90 Silisyum + 8 ZrO ₂
Temsili kesit görüntüleri		
Nitrürleme derecesi (%)	84,86	87,14
Kalınlık (mm)	17,70	14,74
Nitrürleme sıcaklığı (°C)	1340	1340
Nitrürleme süresi (saat)	2	2

Tablo 4.10. 75 ve 90 silisyum ve %8 ZrO₂ ilaveli peletlerin 1370°C' de 2 saat süre ile nitrülenmesi sonucu elde edilen nitrürleme dereceleri ve kesit görüntüleri.

	90 Silisyum + 8 ZrO ₂	75 Silisyum + 8 ZrO ₂
Temsili kesit görüntüleri		
Nitrürleme derecesi (%)	91,96	95,84
Kalınlık (mm)	15,50	14,38
Nitrürleme sıcaklığı (°C)	1370	1370
Nitrürleme süresi (saat)	2	2

Tablo 4.11. 90 silisyum saf ve %8 ZrO₂ ilaveli peletlerin 1400°C' de 2 saat nitrülenmesi sonucu elde edilen nitrürleme dereceleri ve kesit görüntüleri.

	90 Silisyum + 8 ZrO ₂	75 Silisyum + 8 ZrO ₂
Temsili kesit görüntüleri		
Nitrürleme derecesi (%)	89,06	95,54
Kalınlık (mm)	18,50	19,55
Nitrürleme sıcaklığı (°C)	1400	1400
Nitrürleme süresi (saat)	2	2

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen ZrO₂ ilaveli peletlerde kesit görüntülerinden de görüldüğü üzere 1370°C ve 1400°C' de gerçekleştirilen nitrürleme işlemleri sonucu 90 silisyum ve 75 silisyum ZrO₂ ilaveli olarak hazırlanan numunelerde iç kısımlarda silisyum ergimesi meydana geldiği belirlenmiştir. 75 Silisyum ve 90 Silisyum içerikli

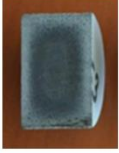
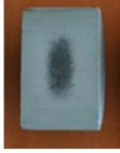
numunelerde nitrürleme sıcaklığının artması ile nitrürlenme etkinliğinin yükseldiği ancak sıcaklık ile birlikte pelet kalınlığının da yükselmesi sonucu peletlerin iç (merkez) kısımlarında Si ergimesi meydana geldiği belirlenmiştir. Burada Si tane boyutunun küçülmesi, Si oranının yükselmesi ve sıcaklığın yüksek seçilmesi ekzotermik reaksiyonu tetiklemiş ve silisyum ergimesi sorunu oluşmuştur.

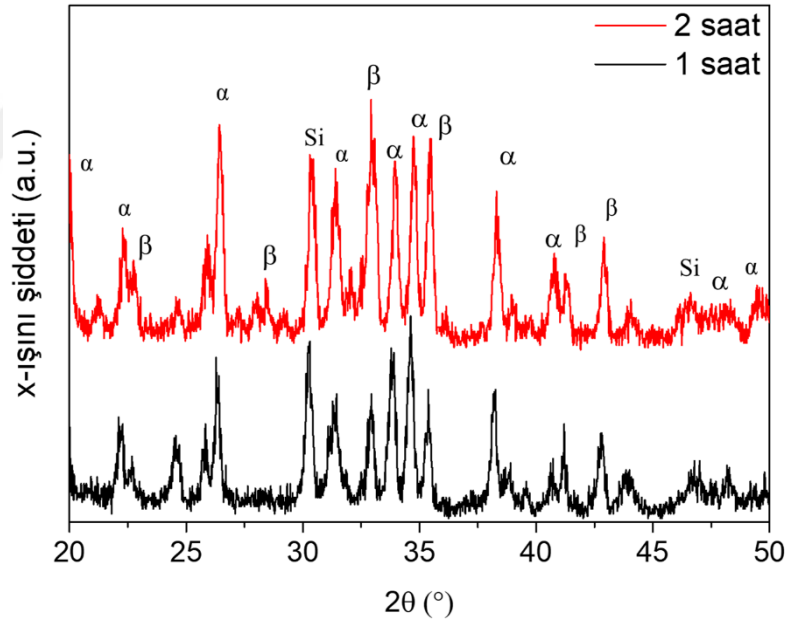
İlk çalışmada %85-88 arası nitrürlenme sağlanırken sıcaklığın yükselmesi ile bu değer %92-98 olarak elde edilmiştir. Hem saf hem de ZrO_2 ilaveli peletlerde sıcaklık nitrürlenme etkinliğini olumlu yönde etkilemiştir. 75 silisyum ve 90 silisyumlu karışımlarda ZrO_2 'in nitrürlemeye ilave katkı sağladığı görülmüştür. 75 silisyumlu peletin nitrürleme derecesinin 90 silisyumlu peletten yüksek olmasının sebebi ise kesit kalınlığı ile açıklayabiliriz. Kesit kalınlığının düşmesi ile nitrürleme derecesi bir miktar yükselmektedir. ZrO_2 'in düşük nitrürleme sıcaklığında etken olmadığı sıcaklık nedeni ile nitrürlemeye ilave katkı sağlamadığı görülmüştür. Yüksek sıcaklıkta ise ZrO_2 etkisi artmakta ancak ısıtma rejiminin ve nitrürleme rejiminin çok kontrollü gerçekleştirilmesi gerektiği tespit edilmiştir. Sistemdeki iç basıncın sabit kalması ve bekleme süresinin çok kontrollü olarak uygulanması gerekmektedir. Aksi durumda numune iç kısımlarında Si ergime sorunu oluşmakta ve bu olumsuz etki kalınlık ve bekleme süresinin artması ve ilave olarak Si oranının yükselmesi ile kendini göstermektedir. Si oranının yüksekliği ZrO_2 'in etkisini artırsa da beraberinde kontrol tam sağlanamadığında süreçte Si ergimesi sorununu güçlendirmektedir.

4.3.3. Nitrürleme süresinin etkisi

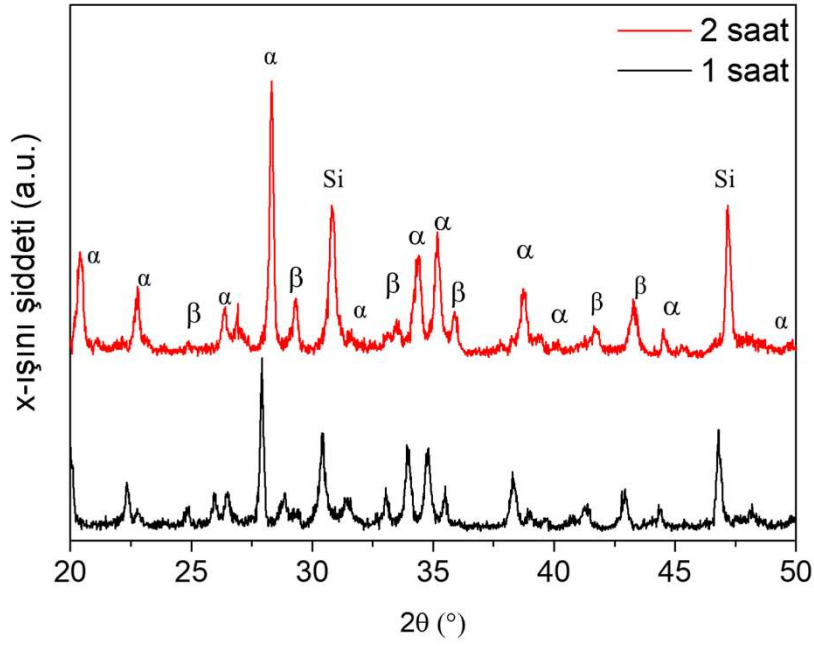
Bu bölümde silisyum ergimesinin yapıda silisyum fazlalığından mı yoksa nitrürleme sıcaklığı ile bekleme süresinin uzun seçilmesi nedeni ile olduğu incelenmiştir. Bu kapsamda silisyum oranı kütlece 75 ve 90 olarak belirlenen kompozisyonlar ile hazırlanan numunelere $1400^{\circ}C$ 'de 1 ve 2 saat süre ile nitrürleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nitrürleme dereceleri ve kesit görüntüleri Tablo 4.12'de numunelere ait XRD analiz grafikleri ise Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da görülmektedir.

Tablo 4.12. 75 ve 90 silisyum oranlı saf peletlerin 1400°C’ de 1 ve 2 saat süre ile nitrürlenmesi sonucu elde edilen nitrürleme dereceleri ve kesit görüntüleri.

	75 Si	75 Si	90 Si	90 Si
Temsili kesit görüntüleri				
Nitrürleme derecesi (%)	90,43	91,37	80,38	91,25
Nitrürleme süresi (saat)	1	2	1	2
Nitrürleme sıcaklığı (°C)	1400			
Kalınlık (mm)	16,25	15,65	19,00	19,55



Şekil 4.15. 75 silisyum içerikli Y/Sm kompozisyonlu peletlerin 1400°C ‘de 1 ve 2 saat süre ile nitrürlenmesi sonucu elde edilen XRD analiz grafikleri



Şekil 4.16. 90 silisyum içerikli Y/Sm kompozisyonlu peletlerin 1400°C 'de 1 ve 2 saat süre ile nitrülenmesi sonucu elde edilen XRD analiz grafikleri

En uygun nitrüleme süresinin 2 saat olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan görüldüğü üzere bir diğer etken parametrenin de numune kalınlığı olduğu, ince numunelerde nitrüleme derecesinin yükseldiği belirlenmiştir.

XRD analizleri sonucu, bünyede az bir miktarda silisyum kaldığı ve iç kısımda boşluk oluşumu tespit edilmiştir. Kalınlık azaldıkça oluşan boşluk miktarı azalmış ve/veya ortadan kalkmıştır. Numune bünyesinde kalınlık azaldıkça saf silisyumun kalmadığı ve ergimenin gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Nitrüleme için en ideal sürenin 2 saat olduğu nitrüleme başarımı için bekleme süresinin 2 saat aşmaması gerektiği ve bu kurala bağlı olarak numune kesit kalınlığı ve ısıtma rejiminin (nitrüleme sıcaklığının sabit ya da değişken seçilerek bekleme sürelerinin optimizasyonunun) oluşturulmasının çok önemli olduğu belirlenmiştir.

4.3.4. Kompozisyon dopant miktarının etkisi

Y/Sm kompozisyonlu 90 silisyum içerikli karışımlar ile hazırlanan numunelere 1370°C' de 4 saat süre ile tüp fırında N_2 gaz akışlı ortamda nitrüleme işlemi uygulanmıştır. Aynı kompozisyonlarla hazırlanan karışımların dopant miktarı %50 azaltılarak numuneler hazırlanmış ve bu numunelerde aynı şartlarda nitrülenmiştir. Nitrülemeye numuneler ortalama 8 mm kalınlıklarda birer adet hazırlanmıştır.

Nitrürleme işlemi sonrası numunelerin nitrürlenme dereceleri ve kesit görüntüleri Tablo 4.13’de görülmektedir.

Tablo 4.13. 90 silisyum içerikli karışımlarla hazırlanan normal dopantlı ve dopant miktarı %50 azaltılmış numunelerin 1370°C’ de 4 saat süre ile gerçekleştirilen nitrürleme işlemleri sonucu elde edilen nitrürleme dereceleri ve kesit görüntüleri.

	Normal	Dopant (%50)
Temsili kesit görüntüleri		
Nitrürleme derecesi (%)	95,72	93,20
Kalınlık (mm)	7,90	7,65
Nitrürleme sıcaklığı (°C)	1370	
Nitrürleme süresi (saat)	4	

Gerçekleştirilen nitrürleme çalışmalarında kompozisyonların bünyesinde mevcut olan dopantların nitrürlemeye etkisi detaylı olarak incelenmiştir.

Y_2O_3 ve Sm_2O_3 ’in nitrürlemeye etkisi nitrürleme çalışmaları süresince değerlendirilmiş, sıcaklığa ve bekleme süresine bağlı olarak elde nitrürleme dereceleri tespit edilmiştir. Tablo 4.15’ de kullanılan dopant sisteminde sıcaklığa bağlı olarak elde edilen nitrürleme dereceleri verilmektedir.

Tablo 4.14. Kompozisyonlarda kullanılan dopantların sıcaklığa bağlı olarak nitrürleme derecesine etkisi

Dopant	1340°C	1370°C	1400°C	Kademeli Isıtma
Y_2O_3 - Sm_2O_3	84,86	97,82	90,25	92,10

Y/Sm oksit ilaveli kompozisyonlarda 1340°C ve 1400°C’ de etkinin düştüğü en iyi değerlere 1370°C’ de ulaşıldığı tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda ekzotermik reaksiyon oluşumu gerçekleşmekte ve Si ergimesi sorunu yaşanmaktadır. Aynı şekilde nitrürleme süresini uzatmak ta aynı sorunun çıkmasına neden olmaktadır.

Nitrürleme işlemi sırasında kullanılan azot gaz basıncının sistemde homojen olarak dağıtılması gerektiği nitrürleme çalışmalarının kinetiği açısından oldukça önemli olmaktadır. Sistemdeki nitrürleme kinetiği bu sayede reaksiyon hızının kontrolü ile sağlanabilmektedir.

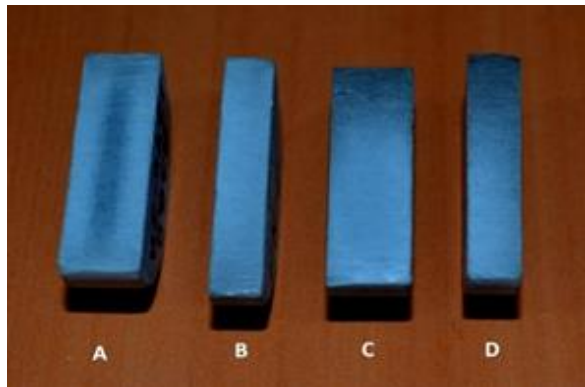
4.3.5. Numune kesit kalınlığının etkisi

Numune kalınlıklarının artması ve kullanılan silisyum toz oranının yükselmesi ile nitrürleme derecesinin olumsuz olarak etkilendiği tespit edilmiştir. Kalın numunelerde göbek kısmında Si kaybı nedeniyle boşluklar elde edilmiştir. Bu bölümde kesit kalınlığının nitrürleme derecesine etkisi incelenmiştir.

Y/Sm oksit kompozisyonlu 90 silisyum içerikli karışımlar ile hazırlanan numunelere 1370°C’ de ilk olarak 4 saat süre ile takibinde de 8 saat süre ile Protherm tüp fırında N₂ gaz akışlı ortamda nitrürleme işlemi uygulanmıştır. Numuneler kalın, orta ve ince kesit kalınlıklı olarak üçer adet hazırlanmış nitrürleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Nitrürleme sonrası elde edilen nitrürleme dereceleri Tablo 4.15’de verilmektedir.

Tablo 4.15. 90 silisyum içerikli karışımlar ile hazırlanan numunelerin 1370°C’ de 2 ve 4 saat süre ile gerçekleştirilen nitrürleme işlemleri sonucu elde edilen nitrürleme dereceleri.

	2 saat		4 saat	
	Orta	İnce	Orta	İnce
Nitrürleme Derecesi (%)	95,08	93,90	79,69	83,67
Kalınlık (mm)	8,10	5,25	8,19	5,10



Şekil 4.17. 90 silisyum içerikli SiAlON numunelerin 1370°C’de 2 ve 4 saat süre ile gerçekleştirilen nitrürleme işlemleri sonrası kesit görüntüleri.

- A. SYS 90 - Orta-1370-2 saat (8,10 mm).
- B. SYS 90 - İnce-1370-2 saat (5,25 mm).
- C. SYS 90 - Orta-1370-4 saat (8,19 mm).
- D. SYS 90 - İnce-1370-4 saat (5,10 mm).

4.3.6. Nitrürleme ısıtma rejiminin etkisi

90 Si içerikli kompozisyonlar ile hazırlanan numunelere N₂ gaz akışlı ortamda 1370°C 1 saat ve 1400°C 1 saat bekleme yapılarak tüp fırında nitrürleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Nitrürleme işlemi sonrası elde edilen ağırlık kazanım ve nitrürleme dereceleri Tablo 4.16’da verilmektedir.

Tablo 4.16. 90 silisyum içerikli karışım ile hazırlanan numunelerin 1370°C’de 2 saat süre ile nitrülenmesi sonrası elde edilen nitrürleme dereceleri ve kesit görüntüleri

	Nitrürleme Derecesi (%)	Kalınlık (mm)	
SYS 90 Si İnce	95,12	5,25	
SYS 90 Si Kalın	95,58	8,15	

Y/Sm oksit ilaveli ve 90 Si içerikli kompozisyonlar ile hazırlanan numunelere N₂ gaz akışlı ortamda 1370°C 1 saat ve 1400°C 1 saat bekleme yapılarak tüp fırında nitrürleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Nitrürleme işlemi sonrası elde edilen ağırlık kazanım ve nitrürleme dereceleri Tablo 4.17’de verilmektedir.

Tablo 4.17. Y/Sm oksit kompozisyonlu 90 silisyum içerikli karışımlar ile hazırlanan numunelere 1370°C’de ve 1400°C’de 1 saat bekleme yapılarak gerçekleştirilen nitrürleme işlemleri sonrası elde edilen nitrürleme dereceleri ve kesit görüntüleri

	Nitrürleme Derecesi (%)	Kalınlık (mm)	
SYS 90 Si İnce	95,95	4,40	
SYS 90 Si Kalın	96,90	7,90	

4.3.7. Silisyum tozunun (%100) kullanımının etkisi

Y/Sm oksit kompozisyon ile 100 silisyum içerikli hazırlanan numunelere N₂ gaz akışlı ortamda nitrürleme işlemi gerçekleştirilmiştir. İlk nitrürlemede Si tane boyutu 2 µm seçilmiş ve 1370°C 2 saat ve 1420°C’de 2 saat bekleme yapılarak tüp fırında nitrülenmiştir. Nitrürleme işlemi sonrası elde edilen nitrürleme dereceleri Tablo 4.18’de verilmektedir. (Si d₅₀ = 2 µm). Numunelerin kesit görüntüleri ise Şekil 4.18’de verilmektedir.

Tablo 4.18. Y/Sm oksit ilaveli ve 100 silisyum içerikli karışımlar ile hazırlanan numunelerin 1370°C'de 2 saat ve 1420°C'de 2 saat bekleme yapılarak gerçekleştirilen nitrürleme işlemleri sonucu elde edilen nitrürleme dereceleri.

Numune	Nitrürleme Derecesi (%)	Kalınlık (mm)
SYS 102 K	97,307	16,20
SYS 102 I	96,759	8,25



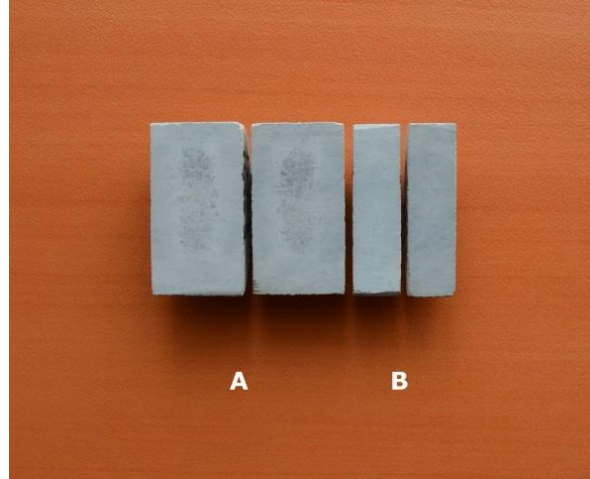
Şekil 4.18. Y/Sm oksit ilaveli numunelerin 1370°C'de 2 saat ve 1420°C'de 2 saat süreli nitrürleme işlemleri sonrası kesit görüntüleri.

- A. 100 silisyum içerikli kompozisyon (16,20 mm).
B. 100 silisyum içerikli kompozisyon (8,25 mm).

Bir sonraki nitrürlemede Si tane boyutu 7 μm seçilip, 1370°C'de 2 saat ve 1450°C'de 2 saat bekleme yapılarak tüp fırında nitrürleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Nitrürleme işlemi sonrası elde edilen nitrürleme dereceleri Tablo 4.19'da verilmektedir.

Tablo 4.19. 100 silisyum içerikli karışımlarla hazırlanan numunelerin 1370°C'de 2 saat ve 1450°C'de 2 saat bekleme yapılarak gerçekleştirilen nitrürleme işlemleri sonucu elde edilen nitrürleme dereceleri.

Numune	Nitrürleme Derecesi (%)	Kalınlık (mm)
SYS 107 K	96,73	14,95
SYS 107 I	95,58	7,70



Şekil 4.19. $7\mu\text{m}$ silisyum tozu kullanılarak hazırlanan 100 silisyum içerikli numunelerin 1370°C 'de 2 saat ve 1450°C 'de 2 saat süreli nitrürleme işlemleri sonrası kesit görüntüleri.

- A. 100 silisyum içerikli kompozisyon (14,95 mm).
B. 100 silisyum içerikli kompozisyon (7,70 mm).

4.4. Ce/Ca Sisteminde Si Tozunun Nitrürlenme Davranışı

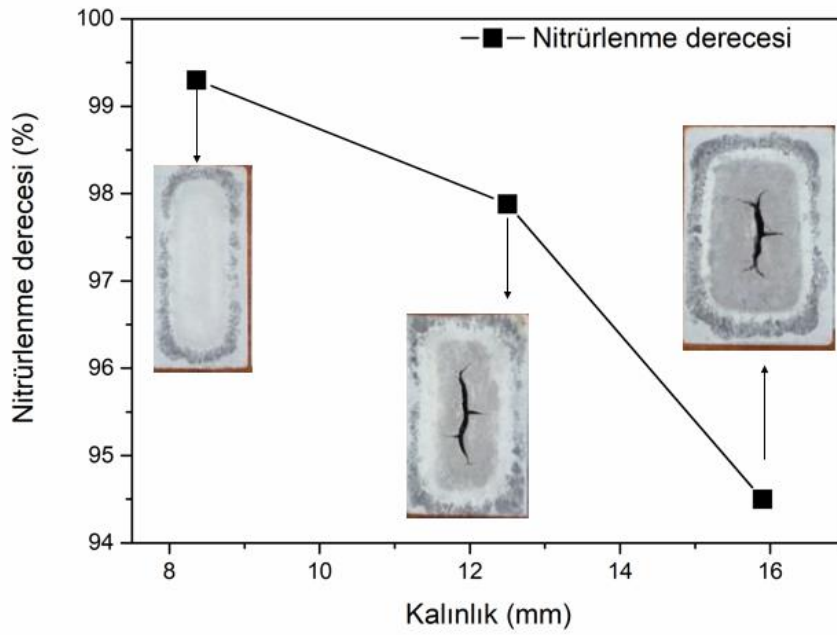
CeO_2 içerikli SiAlON kompozisyonlarında, Ce katyonunun nitrürleme derecesini olumlu yönde etkilediği gerçekleştirilen literatür çalışmalarından belirlenmiştir. CeO_2 nitrürleme başlangıç sıcaklığını düşürmekte, 1275°C ' de bünyenin %40 oranında nitrürlenmesini sağladığı ve yoğunlaştırıcı olarak aktif rol oynadığı tespit edilmiştir [38].

4.4.1. Silisyum tane boyutunun etkisi

Gerçekleştirilen çalışmalarda Si tane boyutunun nitrürleme kinetiği üzerindeki etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Silisyum tozunun tane boyut dağılımı yükseltilerek 90 silisyum içerikli karışımlar hazırlanmıştır. Si tane boyutu 1 numaralı numunede $9,961\mu\text{m}$ ve 2 numaralı numunede $16\mu\text{m}$ seçilmiş, hazırlanan numunelere 2 saat süre ile nitrürleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Nitrürleme işlemleri sonucu nitrürleme dereceleri Tablo 4.20' de verilmektedir. Burada (N_1)'de silisyum toz tane boyutu $9,961\mu\text{m}$, (N_2)' de ise $16\mu\text{m}$ kullanılmıştır. Kıyaslama için önceki çalışmalarda elde edilen (N_3)'ün nitrürleme derecesi verilmiştir. Bu numunenin silisyum toz tane boyutu ise $2\mu\text{m}$ 'dir.

Tablo 4.20. Ce/Ca oksit ilaveli ve büyük silisyum tane boyutu ($9,96\text{-}16\mu\text{m}$) kullanılarak hazırlanan numunelerde ölçülen nitrürleme dereceleri.

	SCC90Si (N1)	SCC90Si (N2)	SCC90Si (N3)
Nitrürleme Derecesi (%)	99,30	97,88	94,50
Kalınlık (mm)	8,36	12,50	15,90



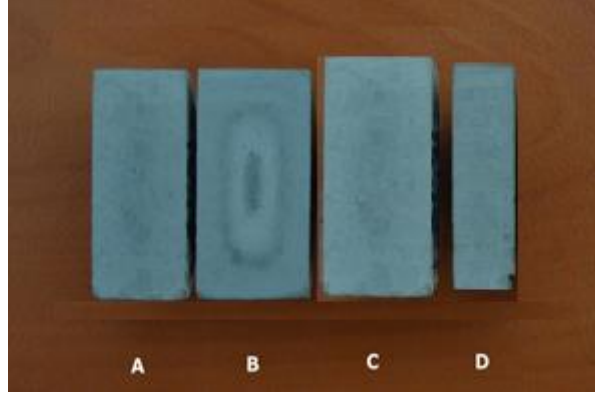
Şekil 4.20. Nitrürlenme işlemi sonrası SCC kompozisyonlu farklı kalınlıktaki numunelerin kesit görüntüleri ve nitrürlenme dereceleri

4.4.2. Numune kesit kalınlığının etkisi

Si içerikli kompozisyon ile hazırlanan numunelere N_2 gaz akışlı ortamda $1370^{\circ}C$ ve $1450^{\circ}C$ 'de 1 saat ve diğer çalışmada da 2 saat bekleme yapılarak tüp fırında nitrürlenme işlemi uygulanmıştır. Nitrürlenme işlemi sonrası elde edilen nitrürlenme dereceleri Tablo 4.21'de verilmektedir. Bu çalışmada Si $d_{50} = 2$ ve $7 \mu m$ toz boyutu kullanılmıştır. Kesit görüntü resimleri ise Şekil 4.19'da görülmektedir.

Tablo 4.21. 90 silisyum içerikli peletlerin $1370^{\circ}C$ 'de ve $1450^{\circ}C$ 'de 1 ve 2 saat bekleme süreleri ile gerçekleştirilen nitrürlenme işlemleri sonrası elde edilen nitrürlenme dereceleri

	SCC90Si (A)	SCC90Si (B)	SCC90Si (C)	SCC90Si (D)
Nitrürlenme Derecesi (%)	96,30	97,23	97,22	96,90
Kalınlık (mm)	11,70	15,30	13,15	7,40
Si Tane Boyutu (μm)	7	2	7	7
Nitrürlenme Süresi (h)	2	1	2	1



Şekil 4.21. 90 silisyum içerikli peletlerin 1370°C'de ve 1450°C'de 1 ve 2 saat süre ile gerçekleştirilen nitrürleme işlemleri sonrası kesit görüntüleri.

- A. SCC 90 silisyum içerikli kompozisyon (11,80 mm). Si 7 μ m (2h + 2h)
- B. SCC 90 silisyum içerikli kompozisyon (15,30 mm). Si 2 μ m (1h + 1h)
- C. SCC 90 silisyum içerikli kompozisyon (13,15 mm). Si 7 μ m (2h + 2h)
- D. SCC 90 silisyum içerikli kompozisyon (7,40 mm). Si 7 μ m (1h + 1h)

Si tane boyutunun yükselmesi ve kesit kalınlığının azalması ile 1 saat sürede elde edilen nitrürleme derecesinin 2 saatlik bekleme süresinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Si Tane boyutunun küçülmesi 2 μ m ile bekleme süresinde 1 saatlik kademeli ısıtma ile en yüksek nitrürleme derecesi elde edilmiştir. Si tane boyutu 7 μ m seçilen peletlerde merkezdeki Si ergimesinin kalmadığı tespit edilmiştir.

Gerçekleştirilen çalışmalarda ulaşılmak istenen hedef nitrürleme sıcaklığı ve süresinin belirlenmesi olmuştur. Nitrürleme sonucunda da ağırlık kazanımlarının sağlanarak nitrürleme derecesi yüksek seviyede sağlanarak istenilen sonuçlara ulaşılmıştır. Ce/Ca içerikli kompozisyonlarda kesit kalınlığı düşük ve ısıtma rejimi kademeli seçildiğinde yüksek nitrürleme dereceleri %98 ve üzeri elde edilmiştir.

5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

SiAlON seramik malzemelerin ekonomik olarak üretimlerinin gerçekleştirilmesi ürünün ucuza tedariki ve kullanım oranının yükseltilmesi açısından önemlidir. Bu doktora çalışmasında temel hedef SiAlON seramiklerin ekonomik ve kısa sürede üretimlerinin gerçekleştirilmesi olarak belirlenmiştir.

SiAlON seramiklerin üretiminde, metalik silisyum tozu ana hammadde olarak kullanılmış, ekonomik ve hızlı bir şekilde seramiklerin üretimleri gerçekleştirilmiştir. Üretim sürecinde Si tozundan reaksiyon bağlama yöntemi ile Si_3N_4 eldesi ve gaz basınçlı sinterleme ile yoğun bünyelerin elde edilmesi yöntem olarak belirlenmiş ve elde edilen ürünlere karakterizasyon (faz ve mikroyapı analizleri) çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

SiAlON kompozisyonların üretiminde hedeflenen dönüşüm ve istenilen yoğunluklar elde edilmiştir. Silisyum tozu ile hazırlanan karışımlar ile aynı Si_3N_4 ile hazırlanan değerler elde edilmiş çok daha ucuz bir şekilde elde edilebildiği belirlenmiştir. Nitrürleme işleminde kompozisyon düzenlemeleri ve nitrürleme yardımcı girdilerin oldukça önemli olduğu belirlenmiştir. Gerçekleştirilen nitrürleme çalışmalarında, nitrürleme sıcaklığı, nitrürleme süresi numune kalınlıkları ve kompozisyonların bünyesinde mevcut olan oksit ilavelerin nitrürlemeye etkisi detaylı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar;

1. Çalışmalarda üç oksit sistemi ile hazırlanan karışımlara nitrürleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Yb sisteminde nitrürleme sıcaklığının diğer oksit sistemlerine göre yüksek sıcaklıkta başladığı, bu sebeple nitrürleme sıcaklığına hızlı bir şekilde çıkılarak ısıtma rejiminin uygulanması gerektiği görülmüştür. Eğer ısıtma yavaş gerçekleşirse sistemde ikincil nitrür fazların azot ile reaksiyonu sonucu oluştuğu tespit edilmiştir.
2. Yb oksit sisteminde nitrürleme süresinin artması ile nitrürleme derecesi yükselmekte bu sıcaklıkta en fazla 2 saat bekleme yapılarak işlemin gerçekleştirilmesi gerektiği belirlenmiştir. Nitrürleme sıcaklığının yüksek seçilmesi ($1375^{\circ}C-1400^{\circ}C$) ve bekleme süresinin de en az 2 saat seçilmesi sonucu yüksek nitrürleme dereceleri elde edilmiştir.
3. Yb oksit sistemli karışımlarda pelet kesit kalınlığı arttıkça (10 mm ve üzeri) nitrürleme derecesi düşmektedir.

4. Yb oksit sistemli karışımlarda ZrO_2 ilavesi ile $1365^{\circ}C$ 'ye kadar nitrürleme ilave derecesine etkisi olmamakta ancak $1365^{\circ}C$ üzeri sıcaklıklarda 75 ve 90 Si içerikli karışımlarda %100'e yakın nitrürleme dereceleri elde edilmiştir
5. Y/Sm oksit sistemi ile gerçekleştirdiğimiz çalışmalarda literatür çalışmalarından farklı olarak nitrürleme sürecinin çok hızlı bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Nitrürleme daha düşük sıcaklıkta başlamakta ve çok hızlı bir şekilde sonuçlanmaktadır. $1370^{\circ}C$ ve üzerinde yüksek nitrürleme dereceleri 2 saat bekleme süreleri ile elde edilmiştir.
6. Ce/Ca oksit içerikli kompozisyonlarda ise sıcaklığın artması ile nitrürleme derecesinin yükseldiği belirlenmiştir. Kesit kalınlığının yüksek seçilen peletlerde sıcaklığın yükselmesi sonucu numune iç kısımlarında CeO_2 'li kompozisyon numunelerinde numune kalınlığının artması ile silisyumun ergime problemi ortaya çıkmaktadır.
7. Ce/Ca oksit içerikli kompozisyonlar gerçekleştirilen çalışmalarda karışımda kullanılan Si tane boyutu küçük ise ($2\ \mu m$) sistemde SiO miktarının artması ile oluşan fazla oksijen ısı yükselmesine neden olmaktadır. Bu sebeple ısıtma rejiminin kademeli seçimi ve numune kesit kalınlığının düşürülmesi ile bu sorun giderilmiştir.
8. Ce/Ca oksit içerikli kompozisyonlu karışımlarda nitrürleme reaksiyonu ne kadar düşük sıcaklıkta başlarsa yüksek sıcaklıkta fazla bekleme gereği de kalmamaktadır. Azot gazı ile silisyum ne kadar erken sıcaklıkta reaksiyona girerse yüksek sıcaklıkta reaksiyona girmemiş silisyumun ergime ya da SiO olarak sistemden uzaklaşması sorunu da ortadan kalkmaktadır.
9. Yapılan çalışmalarda Ce/Ca sisteminde kademeli ısıtma ve bekleme rejimi ile ince kesitli (7-8 mm) peletlerde yüksek nitrürleme dereceleri elde edilmiş ve Si ergimesi görülmemiştir.
10. Ce/Ca oksit içerikli kompozisyonlu karışımlarda metalik silisyum toz hammaddesi çoğunlukla $2\ \mu m$ ve $7\ \mu m$ seçilerek çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Si toz tane boyutu yüksek seçilmesinin nitrürleme işlemlerinde dezavantaj oluşturmadığı görülmüştür. Ce oksit sistemlerinde kesit kalınlığının azalması ve Si toz tane boyutunun $7\ \mu m$ seçilmesi ile çok yüksek nitrürleme dereceleri kademeli ısıtma ile elde edilmiştir. Aynı üretim sürecinde toz tane boyutu $2\ \mu m$ seçilerek

işlem gerçekleştirildiğinde nitrürleme derecesi düşmüş ve merkezde Si reaksiyona girmeden kaldığı hatta merkezde Si ergidiği belirlenmiştir.

11. Bütün oksit sistemlerinde hazırlanan karışımlarda Si/Si₃N₄ oranı 50/75/90 ve 100 seçilerek kompozisyonlar üç oksit siteminde hazırlanmıştır. Si oranının artması ile nitrürleme rejiminin (sıcaklık, bekleme süresi ve ısıtma rejiminin sabit ya da kademeli seçimi) oksit sitemlerine göre belirlenmesi gerektiği belirlenmiş, doğru nitrürleme rejimi uygulandığında yüksek nitrürleme derecelerinin elde edilebildiği görülmüştür. Çalışmalarda Si oranının artması ile nitrürleme derecelerinde kayıp görülmemiştir.
12. Oksit sistemlerinde ısıtma rejim düzenlemeleri ile seramik bünyelerinin daha hızlı ve daha düşük sıcaklıklarda nitrürlenmeleri sağlanmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Kademeli ısıtma rejimi ile bütün oksit sistemlerinde yüksek nitrürleme dereceleri elde edilmiştir.
13. Nitrürleme yardımcı ilavesi (ZrO₂) kullanılarak karışımlar düzenlenmiş ve nitrürlemeye etkisi değerlendirilmiştir. Yüksek Si kullanımı ve nitrürleme sıcaklığının yüksek seçilmesi ile ZrO₂'in nitrürlenme derecesini olumlu yönde etkilediği görülmüştür.
14. Sistemin nitrürlenme reaksiyon hızının hızlı bir şekilde gerçekleşmesi üretimin hızlı bir şekilde gerçekleşmesi bakımından oldukça önemli olmaktadır. Nitrürleme işlemi sırasında kullanılan N₂ gaz basıncının sistemde homojen olarak dağıtılması ile nitrürleme çalışma kinetiği açısından oldukça önemli olup ancak bu şekilde yüksek hızlarda işlem gerçekleştirilebilmektedir.

Tamamlanmış olan bu doktora çalışması ile, Si tozundan reaksiyon bağlama yöntemi SiAlON seramiklerin üretiminde en önemli parametrenin kullanılan oksit cinsi olduğu görülmüştür. Kullanılan oksit sistemine göre Si tozunun boyut ve oranının (Si/Si₃N₄) hazırlanması ve bu karışıma göre en uygun nitrürleme rejiminin uygulanarak başarılı sonuçların yani yüksek nitrürlenme derecelerinin elde edilmesi mümkün olmaktadır.

Çalışmalarda Si tane boyutu 2 µm ve 7 µm seçilerek hazırlanan karışımların nitrürleme rejimleri oluşturulmuştur. 7 µm tane boyutu ile 2 µm tane boyutundan daha yüksek nitrürleme dereceleri elde edilmiştir. İlerleyen süreçlerde tane boyutunun daha da

yükseltilerek reaksiyon bağlama tekniği ile nitrürleme çalışmalarının gerçekleştirilmesi önerilir.

Endüstriyel olarak uygun boyutlu prototipler belirlenerek örneğin metalürji sektöründe kullanılan boru biçimli tüp ya da kılıf kapların bu teknikle üretilebilirliğinin gerçekleştirilmesi yöntemin uygulanabilirliğinin araştırılması açısından oldukça önemli çalışma konusu olarak değerlendirilebilir.

Isıtma rejimi ve reaksiyon bağlama tekniğinde kullanılan N_2 gaz akış rejiminde yapılabilecek düzenlemeler ile nitrürleme rejiminin geliştirilmesi sağlanabilir. Sistem iç basıncının statik olarak sabit değerli bütün sistemde sağlanması gerektiği, N_2 gazının etkinliğinin H_2 ve O_2 ile yükseltilerek zenginleştirilmesinin de araştırılması gereken önemli parametreler olduğu gerçekleştirilen çalışmalarda görülmüştür. Bu parametrelerinde üretim sürecinde düzenlenerek, en ideal şartların oluşturulması, başarılı sonuçların elde edilmesi açısından gereklidir.

KAYNAKÇA

- [1] Petzow, G. and Herrmann, M. “High Performance Non-Oxide Ceramics II”, Structure and Bonding, Vol. 102 (2002) p. 51, Springer Verlag, Berlin.
- [2] Mandal, H. “Heat treatment of SiAlON ceramics”, Doktora Tezi, University of Newcastle Upon Tyne, 1992.
- [3] <https://www.ceramtec.com.tr/seramik-malzemeler/sialon/>
- [4] <https://nanokar.com/blog/makale/Bor-Nitrur-Nedir--Kullanim-Alanlari-121.html>
- [5] Jack, K. H., ve Wilson, W. J., “Ceramics based on the Si-Al-O-N and related systems”, Nature (Phys. Sci), 238, 28, (1972)
- [6] Jack, K. H., “SiAlONs and related nitrogen ceramics for industrial applications”, Printed in the chemical industry, Published by Ellis Horwood Limited, Chichester, (1982).
- [7] Jack, K. H. Prospects for nitrogen ceramics in engine applications. International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines -- 5th, Shanghai, May 29-June 1, 1994, 32-8 (1995).
- [8] Oyama, Y., Kamigaito, O., 1971. Solid solubility of some Oxides in Si₃N₄. Japanese Journal of Applied Physics 10. 1637.
- [9] Rueanngoen A. et al. / Journal of Nuclear Materials 455 (2014) 464–469.
- [10] Wild, S., Grieveson, P. and Jack, K.H., “Special Ceramics 5”, Ed. By Popper, 1972, p. 271
- [11] Wang C. M, Pan X. Q, Ruhle M, Riley F. L. and Mitomo M., Silicon nitride crystal structure and observations of lattice defects, J. Mater. Sci., 1996, 31, 5281-5298.
- [12] Park, Y.J., Kim H. D. And Halloran, J. W. International Journal of Applied Ceramic Technology, Vol.8, No. 4, 2011.
- [13] Hampshire, S., Park, H. K., Thompson, D. P. ve Jack, K.H., “ α -SiAlON ceramics,” Nature, 274, 880-882, 1978.
- [14] http://www.materials-design.co.jp/catcalc/SiAlON_E.htm

- [15] Ziegler, G, Heinrich, J., Wötting, G., “Review Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride” Journal of Materials Science 22, (1987) 3041-3086.
- [16] Mandal, H. ve Thompson, D.P., “The Mechanism of $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON Transformation”, Proceedings of Euro Ceramics IV, Riccione, Italy, 327-334, 1995.
- [17] Mackenzie, K.J., Sheppard, C.M., Barris, G.C., et al., 1998. Kinetics and mechanism of thermal oxidation of SiAlON ceramic powders. *Thermochimica Acta* 318, 91–100.
- [18] 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.
- [19] Kara, F., Turan, S., Kara, A., Akkaşoğlu U., Çelik, A., Marulcuoğlu, H, Mandal, H., “Processing and Performance of α/β -SiAlON Ceramics”, IV. Uluslararası Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Kongresi (SERES'18), 10- 12 Ekim 2018, Eskişehir.
- [20] Çelik, A., “SiAlON Seramiklerinin Karbon Fiber Takviyeli Polimer Kompozit Malzemelerin Delme Operasyonlarındaki Performansları” Doktora Tezi, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Anadolu Üniversitesi, Ağustos 2013.
- [21] Lee, B. T., ve Hiraga, K., “Microstructure and Micro-Indentation Fracture of SiC-Whisker-Reinforced Si_3N_4 Composite Studied by High-Resolution Electron Microscopy”, *Mater. Trans. JIM*, 34, 930, (1993).
- [22] Ulukut S., “SiAlON Seramiklerinin Sürünme Davranışına Yoğunluk ve Isıl İşlemin Etkisi ve Mikroyapı Karakterizasyonu”. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, 2014.
- [23] Çorapcıoğlu, Gülcan., “ α -SiAlON Seramiklerinin Oksidasyon Davranışının İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Seramik Mühendisliği, Anadolu Üniversitesi, 2008.

- [24] Yu J., Du H, Shuba R., Chen I-W., “Dopant-dependent oxidation behavior of α -SiAlON ceramics”, *J. Mater. Sci.*, August 2004, Volume 39, Issue 15, pp 4855–4860.
- [25] Çelik, A., “Oxidation Behavior of Y_2O_3 and Er_2O_3 -doped- α/β -SiAlON Ceramics”, *Academic Platform Journal of Engineering and Science* 7-3, 381-388, 2019.
- [26] Rakshit J., Das P. K., “Optimization of time–temperature schedule for nitridation of silicon compact on the basis of silicon and nitrogen reaction Kinetics”, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 23, No. 4, August 2000, pp. 249–253.
- [27] X.Jin, P. Xing, Y. Zhuang, J. Kong, S. Jiang, D. Wei “Effect of Si_3N_4 diluent on direct nitridation of silicon powder” *Ceramics International* 45 (2019) 10943–10950.
- [28] Kingery, W. D., *Solid State Phenomena*, 25-26 (1992) 1.
- [29] Kuşkonmaz, N., Toy, Ç., Addemir, O., Tekin, A., “Karbothermal Redüksiyon ve Nitrürleme ile Si_3N_4 Seramik Toz Sentezini Etkileyen Parametreler”, 7. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, Ankara, Cilt 1, 587- 599, 1993.
- [30] Riley, F., *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [2] 245-65 (2000).
- [31] Karakuş, N., “Nitrür Esaslı Seramik Tozların Yerli Hammaddelerden Üretilmesi ve Karakterizasyonu” Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi. 2010.
- [32] D. Suttor, G. S. Fischman, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (5) 1063-67 (1992).
- [33] MinKee K. “A cyclic process for the nitridation of Si powder” *Mat. Sci. Eng. A* 408 (2005) 85-91.
- [34] Zhang C. “Pressureless sintering of β -SiAlON with improved geren strength by using metallic Al powder” *Mater. Lett.* 57 (2003) 3352-3356.
- [35] Hyuga H. “Fabrication of pressureless sintered dense β -SiAlON via a reaction-bonding route with ZrO_2 addition” *Cer. Int.* 35 (2009) 1927-1932.

- [36] Hyuga H. "Fabrication and mechanical properties of Si_3N_4 ceramics with ZrO_2 - MgAl_2O_4 additive system via reaction bonding route. Mater. System 26 (2008) 29-34.
- [37] Brown I.W.M. "Preparation of SiAlONs by the nitrided pressureless sintered technique" J. European Cer. Soc. 6 (1990) 191-200.
- [38] Hyuga H., Zhou Y., Kusano D., Hirao K. and Kita H. "Nitridation Behaviors of Silicon Powder Doped with Various Rare Earth Oxides" J. Ceramic Soc. Japan, 119 [3] 251-253, 2011.
- [39] Lee S.H. "Low pressure sintering of SiAlON using different sintering additives" J. Cer. Soc. Japan 116 (1) (2008) 130-136.
- [40] Yamane J., Imai M., Yano T. "Fabrication and Basic Characterization of Silicon Nitride ceramics as an inert matrix" Progress in Nuclear Energy, 50, 621-624, 2008.
- [41] Park D., Kim H., Lim K., Bang K., Park C., "Microstructure of Reaction-Bonded Silicon Nitride Fabricated under Static Nitrogen Pressure" Mater. Sci. Eng. A 405, 158-162, 2005.
- [42] Hughs G.S, Mcgreavy C, Merkin J.H, "A Theoretical Model of the Manufacture of Reaction-Bonded Silicon Nitride with Particular Emphasis on the Effect of Ambient Reaction Temperature and Compact Size", J. Mater. Sci. 15, 2345–2353, 1980.
- [43] Guo W-M., Wu L-X., Ma T., You Y., Lin H-T., "Rapid fabrication of Si_3N_4 ceramics by reaction-bonding and pressureless sintering", Journal of the European Ceramic Society 36, 3919–3924, 2016.
- [44] W. Li, Y. Wu, R. Huang, S. Ye, Lin H-T., "Effect of Si addition on the mechanical and thermal properties of sintered reaction bonded silicon nitride" Journal of the European Ceramic Society 37, 4491-4496, 2017.
- [45] Kim, H. N., Ko, J. W., Kim, J. M., Park, Y. J., Lee, J. W., Kim, H. D., ... & Seo, I. S. (2016). Enhanced nitridation of silicon compacts by Yb_2O_3 addition. Ceramics International, 42(6), 7072-7079.

- [46] Zhu, X., Zhou, Y., & Hirao, K. (2004). Effect of sintering additive composition on the processing and thermal conductivity of sintered reaction-bonded Si₃N₄. *Journal of the American Ceramic Society*, 87(7), 1398-1400.
- [47] Li, W., Wu, Y., Huang, R., Ye, S., & Lin, H. T. (2017). Effect of Si addition on the mechanical and thermal properties of sintered reaction bonded silicon nitride. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(15), 4491-4496.
- [48] Lee, J. S., Mun, J. H., Han, B. D., & Kim, H. D. (2003). Effect of β -Si₃N₄ seed particles on the property of sintered reaction-bonded silicon nitride. *Ceramics International*, 29(8), 897-905.
- [49] Park, Y. J., Park, M. J., Kim, J. M., Lee, J. W., Ko, J. W., & Kim, H. D. (2014). Sintered reaction-bonded silicon nitrides with high thermal conductivity: the effect of the starting Si powder and Si₃N₄ diluents. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(5), 1105-1113.
- [50] Lee, S. Y., Amoako-Appiagyei, K., & Kim, H. D. (1999). Effect of β -Si₃N₄ seed crystal on the microstructure and mechanical properties of sintered reaction-bonded silicon nitride. *Journal of materials research*, 14(1), 178-184.
- [51] Gregory, O. J., & Richman, M. H. (1984). The role of Si₃N₄ additions in the reaction bonding of silicon compacts. *Journal of materials science letters*, 3(2), 112-116.
- [52] Moulson, A. J. (1979). Reaction-bonded silicon nitride: its formation and properties. *Journal of Materials Science*, 14(5), 1017-1051.
- [53] Jennings, H. M. (1983). On reactions between silicon and nitrogen. *Journal of Materials Science*, 18(4), 951-967.
- [54] Yao, G., Li, Y., Jiang, P., Jin, X., Long, M., Qin, H., & Kumar, R. V. (2017). Formation mechanisms of Si₃N₄ and Si₂N₂O in silicon powder nitridation. *Solid State Sciences*, 66, 50-56.
- [55] Herrmann, M., & Goeb, O. (2001). Colour of gas-pressure-sintered silicon nitride ceramics Part I. Experimental data. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(3), 303-314.
- [56] Herrmann, M., & Goeb, O. (2001). Colour of gas-pressure-sintered silicon nitride ceramics Part II. Thermodynamic considerations. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(4), 461-469.
- [57] Jovanovic, Z. R. (1998). Kinetics of direct nitridation of pelletized silicon grains

in a fluidized bed: experiment, mechanism and modelling. *Journal of materials science*, 33(9), 2339-2355.

- [58] Hyuga, H., Zhou, Y., Kusano, D., Hirao, K., & Kita, H. (2011). Nitridation behaviors of silicon powder doped with various rare earth oxides. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 119(1387), 251-253.
- [59] Hyuga, H., Yoshida, K., Kondo, N., Kita, H., Sugai, J., Okano, H., & Tsuchida, J. (2009). Nitridation behaviour of ZrO_2 added silicon powder with different ZrO_2 particle sizes. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 117(1362), 157-161.



ÖZGEÇMİŞ

ORCID NO: 0000-0002-7690-1230

Ad Soyad : Altan Çetinkaya

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 1992, Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji Mühendisliği, Lisans
- 1997, Osmangazi Üniversitesi, Seramik Mühendisliği, Y. Lisans
- 1995-2018, Öğretim Görevlisi, Anadolu Üniversitesi
- 2018- Devam ediyor, Öğretim Görevlisi, Eskişehir Teknik Üniversitesi