

**ENDÜSTRİYEL UYGULAMALAR İÇİN
SİAION/CAM KOMPOZİT SİSTEMLERİNİN
MEKANİK VE ISIL ŞOK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Ezgi AKKAŞOĞLU

Eskişehir, 2016

**Endüstriyel Uygulamalar İçin
SiAlON/Cam Kompozit Sistemlerinin
Mekanik ve Isıl Şok Özelliklerinin İncelenmesi**

Ezgi AKKAŞOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Semra KURAMA

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Ağustos, 2016

Bu Tez Çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1410F408 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ezgi AKKAŞOĞLU'nun "Endüstriyel Uygulamalar İçin SiAlON/Cam Kompozit Sistemlerinin Mekanik ve Isıl Şok Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı tezi 01/08/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

	<u>Unvanı-Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. SEMRA KURAMA
Üye :	Doç. Dr. HAKAN GAŞAN
Üye :	Yard. Doç. Dr. GÖKTUĞ GÜNKAYA

.....
Enstitü Müdürü

ÖZET

ENDÜSTRİYEL UYGULAMALAR İÇİN SiAlON/CAM KOMPOZİT SİSTEMLERİNİN MEKANİK VE ISIL ŞOK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ezgi AKKAŞOĞLU

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ağustos, 2016

Danışman Prof. Dr. Semra KURAMA

Bu çalışmanın temel amacı, endüstriyel ve mühendislik amaçlı uygulamalarda yaygın olarak kullanılan α -SiAlON seramiklerin yüksek sıcaklık mekanik özelliklerini koruyarak ısı şok dayanımının iyileştirilmesidir. Bu amaçla, mikroyapısal özellikleri iyi olan Y- α -SiAlON sistemine farklı miktarlarda (ağırlıkça %0-10 oranında) ve farklı kompozisyon içeriklerine sahip baryum aluminasilikat (BAS) cam tozları eklenmiştir. Gaz basınçlı sinterleme yöntemiyle üretilen Y- α -SiAlON/BAS numuneler, X-ışınları kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Mekanik özelliklerinin belirlenmesi için Vickers sertlik testi ve indentasyon metodu kullanılmış olup ısı şok dayanımı ise Anstis metodu kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca, numunelere basınçsız sinterleme metodu kullanılarak ısı işlem uygulanmış ve ısı işlemin ısı şok dayanımı üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Sonuç olarak, Y- α -SiAlON'ların tokluk ve ısı şok dayanımının BAS camının kompozisyonu ve miktarına bağlı değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Alınan sonuçlara göre, en fazla iyileşmenin BaO-CaO-Al₂O₃-B₂O₃ kompozisyonuna sahip BAS cam-seramiğinde olduğu görülmüştür. Ayrıca cam katkı miktarının artmasıyla mekanik özellik ve ısı özelliklerde de artış olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kompozit, Cam, α -SiAlON, BAS, Mekanik Özellikler, Isıl Şok

ABSTRACT

IMPROVMENT OF MECHANICAL AND THERMAL SHOCK PROPERTIES OF SiAlON/GLASS COMPOSITES FOR INDUSTRIAL APPLICATION

Ezgi AKKAŞOĞLU

Department of Material Science and Engineering

Anadolu University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, August, 2016

Supervisor: Prof. Dr. Semra KURAMA

The main aim of this study, high temperature α -SiAlON ceramics which are widely used in industrial and engineering application is to improve thermal shock resistance while retaining the mechanical properties. For this purpose, barium aluminosilicate (BAS) powder which have different amounts (0-10 wt%) and different compositions was added in the Y- α -SiAlON which has excellent microstructural features. Produced by gas pressure sintering method Y- α -SiAlON / BAS composite samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Vickers hardness test and indentation method is used to determine the mechanical and thermal shock resistance was examined using Anstis method. In addition, heat treatment was applied to the sample with using pressurless sintering method. The effect of heat treatment on thermal shock resistance was examined.

Consequently, the Y- α -SiAlON of toughness and thermal shock resistance has been found to vary depending on the BAS composition and amount. According to the results, it was found that the greatest improvement BaO-CaO-Al₂O₃-B₂O₃ composition. Also the mechanical properties and thermal properties of glass by increasing the amount of additives have been found to be increased.

Keywords: Composite, Glass, α -SiAlON, BAS, Mechanical properties, Thermal Shock.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca, fikir ve önerileriyle bana her zaman yol gösteren, bilgi ve tecrübeleri ile çalışmalarımı yönlendiren danışman hocam Prof. Dr. Semra KURAMA'ya ve SEM çalışmalarındaki katkılarından dolayı değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Gökтуğ GÜNKAYA'ya,

Laboratuvar çalışmalarım süresince bana destek veren tüm yüksek lisans ve doktora yapan arkadaşlarıma,

Yüksek lisans öğrenimim boyunca yanımda olan desteklerini esirgemeyen değerli dostlarım Mustafa KAHRAMAN, Mehmet Can ALTÜMSEK ve Emel DÜZGÜNŞOY'a

Bütün eğitim hayatım boyunca yardım ve desteği ile bana moral veren ve maddi, manevi her zaman yanımda olan annem Emine HAYTA'ya, kardeşim Buse Nur OKUR'a ve teyzem Ayşe HOSAFLIOĞLU'na,

Son olarak, her türlü zorluğa karşı güçlü durmam için desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyen ruh eşim Ufuk AKKAŞOĞLU'na sonsuz teşekkürler.

Ezgi AKKAŞOĞLU

Ağustos, 2016

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

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

.....
Ezgi AKKAŞOĞLU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARINA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1.GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR	4
2.1. Si ₃ N ₄ ve SiAlON Seramikleri	4
2.2. Si ₃ N ₄ ve SiAlON Seramiklerinin Kristal Yapısı	4
2.2.1. β-SiAlON seramikleri	6
2.2.2. α-SiAlON seramikleri	8
2.3. Sinterleme ve Üretim Teknikleri	9
2.3.1. Sıvı faz sinterleme	10
2.3.2. Üretim yöntemleri	11
2.4. Baryum Aluminasilikat (BAS) Cam-Seramikleri	16

2.4.1. Baryum Aluminasilika (BAS) cam-seramiklerin genel özellikleri	16
2.4.2. Baryum Aluminasilikat (BAS) cam-seramiklerin kristal yapısı.....	17
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	19
3.1. Kompozisyon Tasarımı	19
3.1.1. Baryum aluminasilikat (BAS) cam-seramiklerin kompozisyon tasarımı.....	19
3.1.2. Baryum aluminasilikat (BAS) cam-seramiklerin üretimi	20
3.1.3. Baryum aluminasilikat (BAS) cam-seramiklerin faz karakterizasyonu	21
3.1.4. Baryum aluminasilikat (BAS) cam-seramiklerin ısı analizleri ...	23
3.1.4.1. Dilatometrik analiz	23
3.1.4.2. Isı mikroskobu analizi	25
3.1.5. Baryum aluminasilikat (BAS) cam-seramiklerin mikroyapı karakterizasyonu	27
3.2. SiAlON Kompozisyon Tasarımı	29
3.3. SiAlON/BAS Kompozisyonun Tasarlanması	30
3.3.1. Başlangıç kompozisyon tasarımı	30
3.4. SiAlON/BAS Kompozitlerin Üretimi	31
3.4.1. Toz hazırlama ve öğütme	31
3.4.2. Şekillendirme	32
3.4.3. Sinterleme ve ısı işlem	33
3.5. SiAlON/BAS Kompozitlerin Yoğunluk Ölçümü	35

3.6. SiAlON/BAS Kompozitlerin Faz Karakterizasyonu	35
3.7. SiAlON/BAS Kompozitlerin Mikroyapı Karakterizasyonu	36
3.8. SiAlON/BAS Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi	36
3.9. SiAlON/BAS Kompozitlerin Isıl Şok Dayanımının İncelenmesi	39
4. DENEYSEL SONUÇLAR	40
4.1. Yoğunluk Ölçümü	40
4.1.1. Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ölçümleri	40
4.1.2. Isıl işlem uygulanmış numunelerin yoğunluk ölçümleri	41
4.2. Faz Karakterizasyonu	42
4.2.1. Sinterlenmiş numunelerin faz karakterizasyonu	42
4.2.2. Isıl işlem uygulanmış numunelerin faz karakterizasyonu	45
4.3. Mikroyapı Karakterizasyon Sonuçları	48
4.3.1. Sinterlenmiş numunelerin mikroyapı karakterizasyonu	48
4.3.2. Isıl işlem uygulanmış numunelerin mikroyapı karakterizasyonu	56
4.4. Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi	63
4.4.1. Sinterlenmiş numunelerin mekanik özelliklerinin incelenmesi.....	63
4.4.2. Isıl işlem uygulanmış numunelerin mekanik özelliklerinin incelenmesi	71
4.5. Isıl Şok Özelliklerinin İncelenmesi	79
4.5.1. Sinterlenmiş numunelerin ısı şok özelliklerinin incelenmesi	79

4.5.2. Isıl işlem uygulanmış numunelerin ısıl şok özelliklerinin incelenmesi	81
5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	84
KAYNAKÇA	87
ÖZGEÇMİŞ	89

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. α -Si ₃ N ₄ ve β -Si ₃ N ₄ 'ün kristal yapıları	5
Şekil 2.2. a) α -Si ₃ N ₄ 'ün c ekseninden görünümü b) β -Si ₃ N ₄ 'ün c ekseninden görünümü	6
Şekil 2.3. Si ₃ N ₄ -AlN-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ sisteminin 1700°C'deki faz diyagramı	7
Şekil 2.4. Me-Si-Al-O-N sistemi gösteren Jänecke Prizması	8
Şekil 2.5. Kingery Modelinin gösterimi	10
Şekil 2.6. Sıcak presleme cihazının şematik olarak gösterimi	12
Şekil 2.7. Sıcak izostatik presleme cihazının şematik olarak gösterimi	13
Şekil 2.8. SPS cihazının şematik olarak gösterimi	14
Şekil 2.9. GPS cihazının şematik olarak gösterimi	15
Şekil 2.10. Camdan cam-seramik oluşumu (a) çekirdek oluşumu (b) kristal oluşumu (c) cam-seramik mikroyapısı	16
Şekil 2.11. BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ faz diagramı	17
Şekil 2.12. (a) Selsian fazının kristal yapısı (b) Hekzaselsian fazının kristal yapısı	18
Şekil 3.1. BAS cam seramik tozlarının üretimi	20
Şekil 3.2. B1 kodlu BAS camının x-ışınları karakterizasyonu	21
Şekil 3.3. B2 kodlu BAS camının x-ışınları karakterizasyonu	22
Şekil 3.4. B3 kodlu BAS camının x-ışınları karakterizasyonu	23
Şekil 3.5. B1, B2 ve B3 kodlu BAS camlarının dilatometre analiz sonuçları	24
Şekil 3.6. B1, B2 ve B3 kodlu BAS camlarının ısı mikroskobu analiz sonuçları ...	26
Şekil 3.7. B1 kodlu BAS camının taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) görüntüsü	27

Şekil 3.8. B2 kodlu BAS camının taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) görüntüsü.....	28
Şekil 3.9. B3 kodlu BAS camının taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) görüntüsü.....	29
Şekil 3.10. Kompozisyon tasarımı.....	30
Şekil 3.11. Toz/Bilye/Alkol oranının gösterimi.....	32
Şekil 3.12. Sinterleme rejiminin şematik gösterimi.....	33
Şekil 3.13. Vickers sertlik deneyinin şematik gösterimi.....	37
Şekil 3.14. Vickers sertlik deneyinde oluşan çatlak ve çatlak uzunluklarının şematik gösterimi.....	38
Şekil 3.15. Isıl şok dayanımı analizinin şematik gösterimi.....	39
Şekil 4.1. Ağırlıkça %0-10 oranında B1 katkılı sinterlenmiş Y- α -SiAlON numunelerin x-ışınları karakterizasyonu	43
Şekil 4.2. Ağırlıkça %0-10 oranında B2 katkılı sinterlenmiş Y- α -SiAlON numunelerin x-ışınları karakterizasyonu	44
Şekil 4.3. Ağırlıkça %0-10 oranında B3 katkılı sinterlenmiş Y- α -SiAlON numunelerin x-ışınları karakterizasyonu	45
Şekil 4.4. Ağırlıkça %0-10 oranında B1 katkılı ısıtma işlemi uygulanmış Y- α -SiAlON numunelerin x-ışınları karakterizasyonu	46
Şekil 4.5. Ağırlıkça %0-10 oranında B2 katkılı ısıtma işlemi uygulanmış Y- α -SiAlON numunelerin x-ışınları karakterizasyonu	47
Şekil 4.6. Ağırlıkça %0-10 oranında B3 katkılı ısıtma işlemi uygulanmış Y- α -SiAlON numunelerin faz analizi.....	48
Şekil 4.7. I ₃ kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) analizi	49
Şekil 4.8. I ₅ kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) analizi	50
Şekil 4.9. I ₁₀ kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) analizi	50
Şekil 4.10. K ₃ kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) analizi	52

Şekil 4.11. K ₅ kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) analizi	52
Şekil 4.12. K ₁₀ kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) analizi	53
Şekil 4.13. H ₃ kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) analizi	54
Şekil 4.14. H ₅ kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) analizi	55
Şekil 4.15. H ₁₀ kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) analizi	55
Şekil 4.16. I _{3HT} kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) analizi	57
Şekil 4.17. I _{5HT} kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) analizi	57
Şekil 4.18. I _{10HT} kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) analizi	58
Şekil 4.19. K _{3HT} kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) analizi	59
Şekil 4.20. K _{5HT} kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) analizi	59
Şekil 4.21. K _{10HT} kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) analizi	60
Şekil 4.22. H _{3HT} kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) analizi	61
Şekil 4.23. H _{5HT} kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) analizi	61
Şekil 4.24. H _{10HT} kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) analizi	62
Şekil 4.25. (a) I ₃ (b) I ₅ (c) I ₁₀ kodlu BAS katkılı sinterlenmiş Y- α -SiAlON numunelerin yüzeyindeki izlerin optik görüntüleri	63
Şekil 4.26. (a) K ₃ (b) K ₅ (c) K ₁₀ kodlu kodlu BAS katkılı sinterlenmiş Y- α -SiAlON numunelerin yüzeyindeki izlerin optik görüntüleri	64

Şekil 4.27. (a) H ₃ (b) H ₅ (c) H ₁₀ kodlu BAS katkılı sinterlenmiş Y- α SiAlON numunelerin yüzeyindeki izlerin optik görüntüleri	64
Şekil 4.28. a) I ₃ (b) I ₅ (c) I ₁₀ kodlu BAS katkılı ısıtma işlemi uygulanmış Y- α SiAlON'ların çatlak ilerlemesinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri	67
Şekil 4.29. a) K ₃ (b) K ₅ (c) K ₁₀ kodlu BAS katkılı ısıtma işlemi uygulanmış Y- α SiAlON'ların çatlak ilerlemesinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri	68
Şekil 4.30. (a) H ₃ (b) H ₅ (c) H ₁₀ kodlu BAS katkılı sinterlenmiş Y- α -SiAlON numunelerin çatlak ilerlemesinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri	68
Şekil 4.31. Ağırlıkça %0-10 oranında BAS katkılı ısıtma işlemi uygulanmış Y- α -SiAlON numunelerin oda sıcaklığındaki tokluk sonuçları	70
Şekil 4.32. (a) I _{3HT} (b) I _{5HT} (c) I _{10HT} kodlu BAS katkılı ısıtma işlemi uygulanmış Y- α -SiAlON numunelerin yüzeyindeki izlerin optik görüntüleri	71
Şekil 4.33. (a) K _{3HT} (b) K _{5HT} (c) K _{10HT} kodlu BAS katkılı ısıtma işlemi uygulanmış Y- α -SiAlON numunelerin yüzeyindeki izlerin optik görüntüleri	72
Şekil 4.34. (a) H _{3HT} (b) H _{5HT} (c) H _{10HT} kodlu BAS katkılı ısıtma işlemi uygulanmış Y- α -SiAlON numunelerin yüzeyindeki izlerin optik görüntüleri	72
Şekil 4.35. (a) I _{3HT} (b) I _{5HT} (c) I _{10HT} kodlu BAS katkılı ısıtma işlemi uygulanmış Y- α -SiAlON'ların çatlak ilerlemesinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri	72
Şekil 4.36. a) K _{3HT} (b) K _{5HT} (c) K _{10HT} kodlu BAS katkılı ısıtma işlemi uygulanmış Y- α -SiAlON'ların çatlak ilerlemesinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri	76
Şekil 4.37. a) H _{3HT} (b) H _{5HT} (c) H _{10HT} kodlu BAS katkılı ısıtma işlemi uygulanmış Y- α -SiAlON'ların çatlak ilerlemesinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri	77
Şekil 4.38. Ağırlıkça %0-10 oranında BAS katkılı ısıtma işlemi uygulanmış Y- α -SiAlON'ların oda sıcaklığındaki tokluk sonuçları	78
Şekil 4.39. I ₃ , I ₅ , I ₁₀ kodlu BAS katkılı sinterlenmiş Y- α -SiAlON'ların çatlak ilerlemesi analizi	79

Şekil 4.40. K ₃ , K ₅ , K ₁₀ kodlu BAS katkılı sinterlenmiş Y- α -SiAlON'ların çatlak ilerlemesi analizi	80
Şekil 4.41. H ₃ , H ₅ , H ₁₀ kodlu BAS katkılı sinterlenmiş Y- α -SiAlON'ların çatlak ilerlemesi analizi	80
Şekil 4.42. I _{3HT} , I _{5HT} , I _{10HT} kodlu BAS katkılı sinterlenmiş Y- α -SiAlON'ların çatlak ilerleme analizi	81
Şekil 4.43. K _{3HT} , K _{5HT} , K _{10HT} kodlu BAS katkılı sinterlenmiş Y- α -SiAlON'ların çatlak ilerleme analizi	82
Şekil 4.44. H _{3HT} , H _{5HT} , H _{10HT} kodlu BAS katkılı sinterlenmiş Y- α -SiAlON'ların çatlak ilerleme analizi	83

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Tablo 3.1. Cam seramik yapımında yaygın olarak kullanılan modifiye ediciler	19
Tablo 3.2. Cam kompozisyonları	19
Tablo 3.3. BAS Camlarının dilatometrik analiz sonuçları	24
Tablo 3.4. BAS Camlarının ısı mikroskobu analiz sonuçları	26
Tablo 3.5. BAS/SiAlON kompozisyon içeriği	30
Tablo 3.6. Kullanılan tozlar ve özellikleri	31
Tablo 3.7. Ağırlıkça %0-10 oranında BAS camı katkılı sinterlenmiş Y- α -SiAlON numunelerin kodları	34
Tablo 3.8. Ağırlıkça %0-10 oranında BAS katkılı ısı işlem uygulanmış Y- α -SiAlON numunelerin kodları	34
Tablo 4.1. Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk sonuçları	40
Tablo 4.2. Isıl işlem uygulanmış numunelerin yoğunluk sonuçları	41
Tablo 4.3. Ağırlıkça %0-10 oranında BAS katkılı sinterlenmiş Y- α -SiAlON numunelerin oda sıcaklığındaki mekanik özellik analizi sonuçları	65
Tablo 4.4. Ağırlıkça %0-10 oranında BAS katkılı ısı işlem uygulanmış Y- α -SiAlON numunelerin oda sıcaklığındaki mekanik özellik analiz sonuçları	73

1. GİRİŞ

İleri teknoloji malzemelerine olan talep teknolojideki gelişmelerle birlikte günden güne artmaktadır. Son yıllarda özelliklerini yüksek sıcaklıklarda koruyabilmelerinden dolayı tercih edilen ileri teknoloji malzemelerinin arasından sıyrılan seramik malzemeler endüstrinin ilgi odağı olmuşlardır. Silisyum nitrür esaslı, silisyum alüminyum oksit-nitrür olarak bilinen SiAlON'lar en çok ilgi çeken ileri teknoloji seramik malzemelerinden biridir.

SiAlON'lar, Si_3N_4 'de Si ve N ile O ve Al'nin kısmi yer değiştirmesi sonucu oluşmaktadır. Üretimi silisyum nitrür (Si_3N_4), alüminyum nitrür (AlN) ve alüminanın (Al_2O_3) sinterlemesiyle gerçekleşir. Silisyum alüminyum oksit-nitrür malzemelerin en önemli özellikleri yüksek sıcaklıklardaki mukavemet ve sertliklerini koruması, yüksek korozyon direnci, düşük yoğunluğa sahip olması, diğer seramiklerle karşılaştırıldığında düşük termal genleşme katsayılarının bulunması nedeniyle çok iyi ısı şok direnci göstermesidir. Bu malzemeler, üstün mekanik özelliklerinden ötürü birçok mühendislik alanında kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları, yüksek sertlik ve aşınma direncinden dolayı kesici uç ve öğütücü ortam olarak kullanılması, yüksek sıcaklıklara, kimyasal reaksiyonlara direnç ve yüksek ısı iletkenlik özelliklerinden dolayı yakıt hücrelerinde kullanılması, düşük yoğunluk ve uygun elektriksel özelliğiyle valflarda, gaz türbinlerinde, katalitik dönüştürücülerde ve bujilerde kullanılmasıdır.

SiAlON'ların kullanılabilmesi için yapılan araştırmaların sayısı günden güne artmaktadır. SiAlON malzemelerin en yaygın kullanım alanlarına bakıldığında, mekanik özelliklerde karşılaşılan ısı sirkülasyonlarının etkisi üzerine yapılan çalışmaların önemli yer tuttuğu görülmektedir [1]. Özellikle 1400 °C üzeri sıcaklıklardaki uygulamalar için, ısı sirkülasyon araştırmalarında kullanılmak üzere, kendiliğinden güçlendirilen α -SiAlON malzemeler geliştirilmiştir. Bu malzemelerde α -SiAlON'un geleneksel eş eksenli tane yapısını iğnemsiz tane şekline dönüştürmesiyle oluşturulmuştur. Yapıda iğnemsiz α -SiAlON taneleri oluşmasıyla birlikte çatlak köprüleme, çatlak saptırma ve tane çıkması gibi toklaştırma mekanizmalarını aktif hale getirmiştir. Bu mekanizmalar, tokluğun artırılmasını sağlamıştır. Ayrıca α -SiAlON'ların, kristal yapısına sıvı fazdaki katyonları katabilmesinden dolayı, oluşan tane sınır fazı miktarında azalma meydana gelmektedir. Bundan dolayı, ısı ve mekanik özelliklerinde büyük ölçüde iyileşme sağlanmaktadır. Ancak taneler arasında oluşan kalıntı camsı faz, α -SiAlON'larda nispeten daha az olsa da, yüksek sıcaklıklarda

kullanımında yapıda bir yumuşamaya sebebiyet vermektedir. Bu sorunu çözmek adına son yıllarda cam-seramik katkılı SiAlON'lar üzerine çalışmalar yapılmaktadır.

Yapılan bu çalışmada, hem literatürde az miktarda var olan cam-seramik katkılı kendiliğinden güçlendirilmiş (self-reinforced) α -SiAlON araştırmalarının doğrulanması hem de mekanik ve yüksek sıcaklık özellikleri geliştirilmiş yeni bir malzeme keşfedilerek literatüre katkıda bulunulması amaçlanmıştır. Bu çalışmada $Me_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ genel formülüne göre Si_3N_4 -9AlN: R_2O_3 (R=Y) α -SiAlON düzleminde yer alan tek katyonlu α -SiAlON kompozisyonları, RO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃ (R=Ba, Ca ve Mg) bileşimindeki cam kompozisyonları ile ağırlıkça %0-10 oranında katkılanmıştır.

Belirtilen kompozisyonlara sahip cam-seramiklerin üretimi iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. İlk aşama, toz metodu kullanılarak 1550°C'de 1 saat bekletilip oda sıcaklığındaki suyun içine dökülmesiyle BAS cam parçalarının oluşturulmasıdır. İkinci aşama ise, 800°C'de 24 saat süreyle bekletilerek ısıtma işlemi uygulanmasıyla birlikte BAS cam-seramiklerinin üretilmesidir. Üretilen cam-seramiklerin, ısıtma karakterizasyonları ısı mikroskobu ve dilatometre kullanılarak yapılmıştır. Cam katkılarının kalitatif faz analizi için X-ışınları kırınım yöntemi (XRD) kullanılmıştır. Ayrıca içyapı karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır.

Cam-seramik katkılanmış α -SiAlON seramikleri, gaz basınçlı sinterleme metodu ile 1850°C'de 2 saat süreyle sinterlenerek üretilmiştir. Elde edilen numunelerin yoğunlukları ölçülerek, kompozisyonların yoğun bir yapı oluşturup oluşturmadığı incelenmiştir. Yeterli yoğunluğa sahip numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile içyapıları incelenerek, X-ışınları kırınım yöntemi (XRD) ile de faz analizleri gerçekleştirilmiştir. Sinterlenmiş numunelerin mekanik ve ısıtma şok özelliklerinin belirlenmesi için Vickers sertlik yöntemi ve Anstis metodu kullanılmıştır.

Sinterlenmiş numunelerde oluşan taneler arası camsı fazın kristallendirilmesi amacıyla basınçsız sinterleme yöntemiyle 1650°C'de 1 saat süreyle ısıtma işlemi uygulanmıştır. Isıtma işlemi sonrası numunelerin ağırlık kayıpları ve yoğunlukları incelenmiştir. Ayrıca ısıtma süreci içerisinde yapıdaki farklı fazların belirlenebilmesi için X-ışınları kırınım yöntemi (XRD) ve mikro yapıda meydana gelen değişikliklerin incelenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) yöntemi kullanılmıştır. Isıtma işlemi yapılmış numunelerin sertlik ve kırılma tokluğu gibi mekanik özelliklerinin belirlenmesi için Vickers sertlik metodu ve indentasyon yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca ısıtma işleminin, ısıtma şok özellikleri üzerindeki etkisinin belirlenmesi için Anstis metodu kullanılmıştır. Isıtma

işlem uygulanmış numuneler için elde edilen tüm veriler (yoğunluk, faz kompozisyonu, mikroyapı ve mekanik özellikler) göz önünde bulundurularak sinterlenmiş numunelerin sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

Alınan sonuçlara göre cam katkısının kompozisyonunun ve miktarının, Y- α -SiAlON'ların mekanik özellikleri ve ısıl şok dayanımları üzerindeki etkileri incelenmiştir.

2. LİTERATÜR

2.1. Si₃N₄ ve SiAlON Seramikleri

Silisyum nitrür (Si₃N₄), nitrür seramik ailesi içerisinde yer alan temel malzemelerden bir tanesidir. İlk olarak 1857 yılında bulunmuş olmasına rağmen bu malzemenin pratikte kullanımı 1940'lı yıllarda başlamıştır [2]. Mühendislik uygulamaları için geliştirilen silisyum nitrürün (Si₃N₄) gerek üretim süreçleri gerekse kompozisyon açısından birçok çeşidi bulunmaktadır. Silisyum nitrür, mükemmel yüksek sıcaklıktaki mekanik özelliklerini, oksidasyon ve ısıl şok direnci özellikleri ile birleştirmesi nedeniyle ilgi çeken bir malzeme olmuştur [3].

SiAlON seramikleri ise, silisyum nitrür - alümina sistemindeki katı çözelti üzerine yapılan çalışmalar sonucunda 1971'de Japonya'da Kamigaito, Oyama ve 1972'de İngiltere'de Jack ve Milson tarafından birbirlerinden bağımsız olarak bulunmuştur [4]. Si₃N₄'ün yapısında meydana gelen Si-Al ve N-O değişimi ile oluşmuş olan bu seramikler, adını da silisyum (Si), alüminyum (Al), oksijen (O) ve azot (N) elementlerinin simgelerinden almıştır.

SiAlON seramiklerinin endüstriyel uygulamalar ve mühendislik seramikleri sınıfına girmesinin en önemli sebebi yüksek sıcaklık uygulamalarında (>1400°C) kullanılabilmesidir. Ayrıca SiAlON seramikler mekanik, ısıl ve kimyasal özellikler sağladıklarından dolayı oldukça büyük ilgi alanı oluşturmuşlardır.

2.2. Si₃N₄ ve SiAlON seramiklerin kristal yapısı

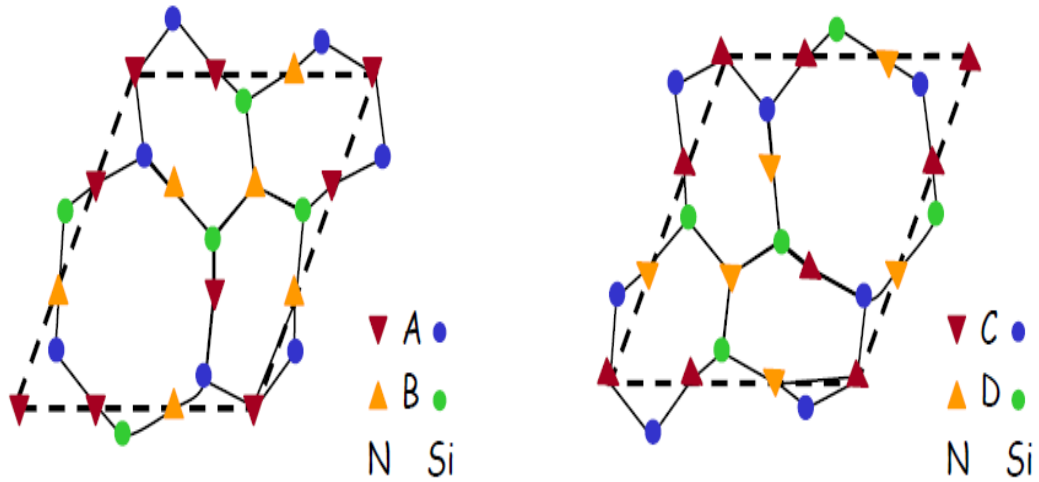
Kristal yapısı, bir malzemenin termal iletkenliğini etkileyen çok önemli bir faktördür [5]. Bu sebepten dolayı bir malzemenin ısıl şok özellikleriyle ilgili bir çalışma yapılması için sahip olduğu kristal yapısı özellikleri bilinmelidir.

Silisyum nitrür α , β ve γ olmak üzere üç ayrı kristal yapı modifikasyonuna sahiptir. Bunlardan α ve β normal azot basıncı altında oluşurken, γ yüksek basınç ve sıcaklık gerektirmektedir [6]. γ -Si₃N₄'ün üretimi yüksek maliyet gerektirdiği için endüstride yaygın olarak α ve β - Si₃N₄ kristal yapısı kullanılmaktadır.

β -Si₃N₄ hekzagonal kafes yapısındadır. α - Si₃N₄ kristal yapısı konusunda ise uzun bir süre kararsızlık yaşanmıştır. Hardie ve Jack (1957) β -Si₃N₄'ün kristal yapısını hekzagonal olarak tanımlarken Kato ve arkadaşları (1975) trigonal bir yapıda olduğunu savunmuştur [7-8-9]. Son yıllarda bulunmuş olan γ -Si₃N₄ ise kübik spinel kafes yapısında

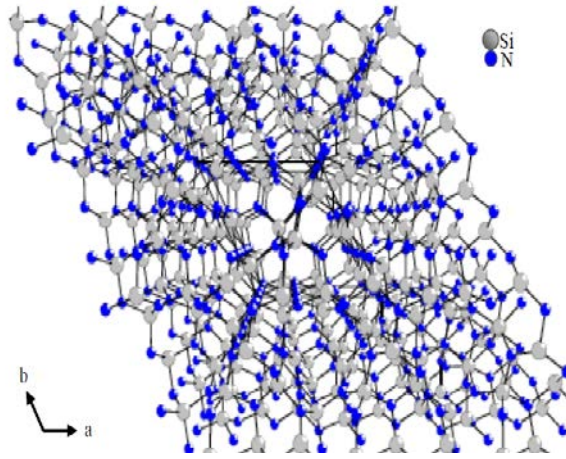
olup olup iki Si atomunun altı N atomuyla oktahedral olarak bağlanması ve bir Si atomunun dört N atomuyla tetrahedral olarak bağlanmasıyla oluşur [10].

β ve α - Si_3N_4 yapıları SiN_4 tetrahedrallerinin köşelerinin paylaşılması ile oluşmaktadır. Şekil 2.1’de görüldüğü üzere yapıda silisyum ve azot atomları c-ekseni boyunca β ve α modifikasyonları için sırası ile *ABAB...* ve ya *ABCDABCD...* şeklinde sıralanmaktadır [11].

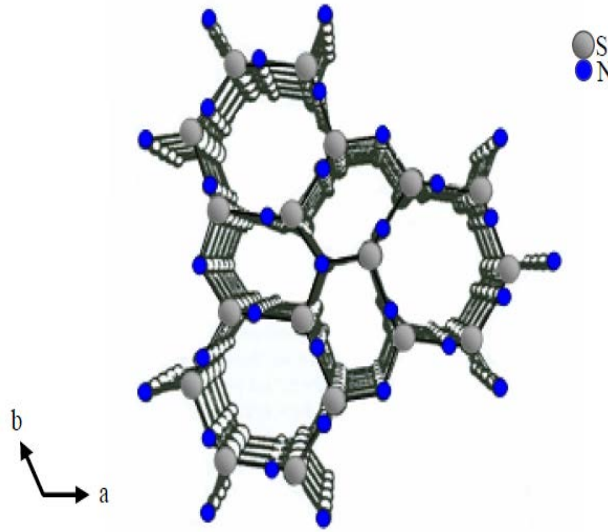


Şekil 2.1. α - Si_3N_4 ve β - Si_3N_4 'ün kristal yapıları [12]

β - Si_3N_4 'ün birim hücreesinde, SiN_4 tetrahedralleri c-eksenine paralel bir şekilde sürekli hekzagonal tüneller oluşturacak şekilde sırasıyla $2/3$ ve $1/3$, x ve y koordinatlarında birbirlerine bağlanmışlardır. α - Si_3N_4 'deki CD tabakası AB tabakası ile aynı olup sadece c-ekseni ile 180 derecelik bir açı yaptığı görülmektedir. β - Si_3N_4 'ün kristal yapısındaki sürekli tüneller burada $1/3$, $2/3$, $3/8$ ve $2/3$, $1/3$, $7/8$ koordinatlarındaki iki tabaka ile yer değiştirmektedir. Böylece, α - Si_3N_4 hekzagonal birim hücresi $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ olarak tanımlanmaktadır. Si-N tabakaları β - Si_3N_4 kristal yapısında ideal dizilim olarak kabul edilmektedir. Şekil 2.2’de verilen α - Si_3N_4 'ün c-ekseni parametresi β - Si_3N_4 'ün c-ekseni parametresinin iki katı büyüklüğünde olduğu görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 2.2. a) α - Si_3N_4 'ün c ekseninden görünümü [13] b) β - Si_3N_4 'ün c ekseninden görünümü [14]

Endüstride yaygın olarak kullanılan SiAlON seramikleri, Si_3N_4 kristal yapısı üzerine kurulmuş bir malzemedir. Si_3N_4 'ün en iyi bilinen ve modifikasyonları SiAlON malzemelerinde de aynı isimde anılmaktadır [12]. Bu malzemeler α ve β -SiAlON olmak üzere iki temel formu içerir.

2.2.1. β -SiAlON seramikleri

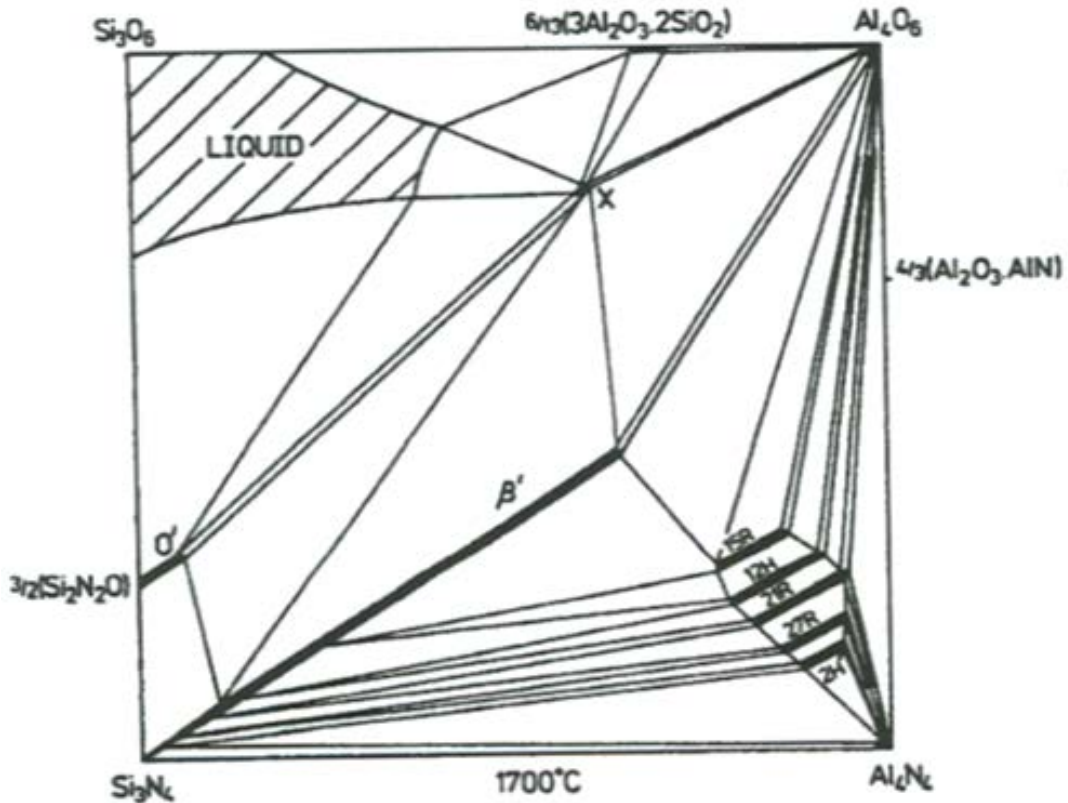
β - Si_3N 'de silisyum atomu ile alüminyum atomunun, silisyum miktarının üçte ikisine kadar yer değiştirmesi ve yük dengesinin korunabilmesi açısından eşit konsantrasyonda azotun oksijenle yer değiştirmesi ile β -SiAlON oluşmaktadır [15]. İlk bulunduğu β -SiAlON'ların Si_3N_4 'lerden Al_2O_3 'e kadar uzanan bir grup olduğu

düşünülmüş fakat Lumby ve ark. bunların Si_3N_4 ve $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_2$ kompozisyonuna kadar uzanan bir grup olduklarını göstermişlerdir [16-17].

β -SiAlON'un genel formülü $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ şeklindedir. Burada z ($0 < z < 4.2$), Al ve O'in yer değiştirme miktarlarını göstermektedir. Böylelikle z ($0 < z < 4.2$) değeri kadar (Si-N) bağı, aynı z değeri kadar (Al-O) bağı ile yer değiştirmiş olur. Al-O ve Si-N bağ uzunlukları benzer olduğu için (0.175 ve 0.174 Å) yüksek çözünürlük mümkündür [10].

β - Si_3N_4 yapısında Al^{+3} , Si^{+4} 'nün yerine girer ve O^{-2} 'nin yerine N^{-3} 'ün girmesiyle yük dengesi sağlanır. Bağ uzunlukları arasında farkın küçük olması sebebiyle, yer değiştirme sonrasında çok az kafes deformasyonu oluşur ve birim hücre boyutu çok az genişler.

β -SiAlON'un atomlarının dizilimlerinin β - Si_3N_4 'e benzemesinden dolayı, mekanik ve ısıl şok özellikleri bu malzemeye yakındır. Kimyasal özellikler göz önüne alındığında SiAlON, Al_2O_3 ile benzer özellikler göstermektedir. β -SiAlON seramikleri genelde 4'lü faz diyagramları ile ifade edilmektedir. Si_3N_4 -4AlN-2Al₂O₃-3SiO₂ köşelerde yer alır [10-18]. Şekil 2.3'e bakıldığında β -SiAlON'un kararlılık alanı, çizgi şeklinde görülmektedir. β -SiAlON, Si_3N_4 -AlN:Al₂O₃ çizgisi üzerinde oluşup, yapısında Al ve O miktarı oldukça fazladır.



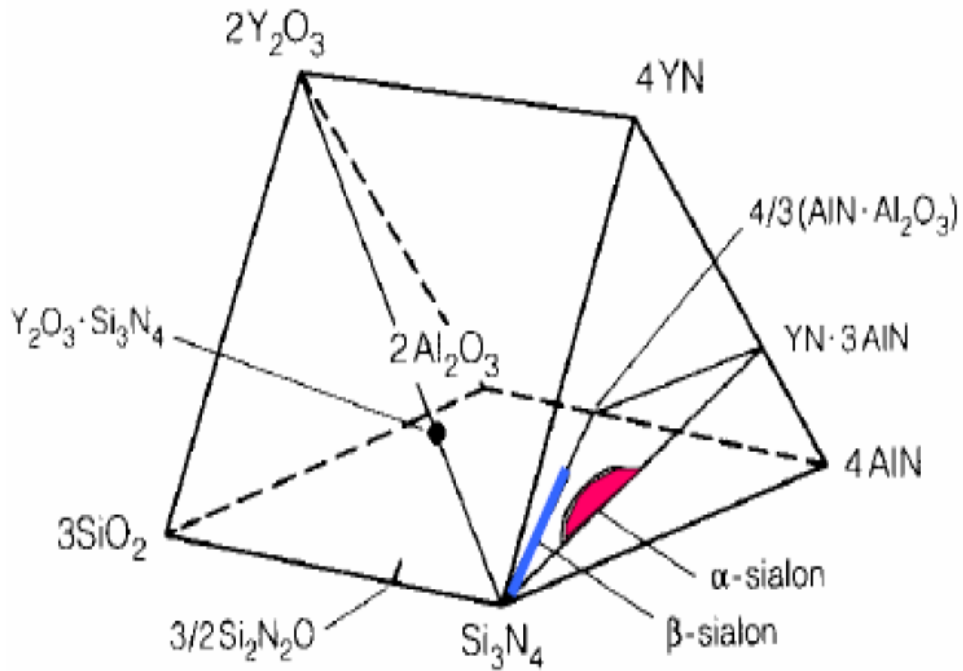
Şekil 2.3. Si_3N_4 -AlN-SiO₂-Al₂O₃ sisteminin 1700°C'deki faz diyagramı [19].

2.2.2. α -SiAlON seramikleri

α -SiAlON seramikler, β -SiAlON'lardan çok kısa bir süre sonra bulunmuş olup $M_{(m/v)}Si_{12-(m+n)}Al_{(m+n)}O_nN_{(16-n)}$ formülü ile ifade edilirler. Burada M; Li, Mg, Ca, Y gibi katyonları ve nadir toprak elementlerinin birçoğunu ifade etmektedir. X değeri, (m) değerinin M katyonunun değerliğine (v) bölünmesi ile elde edilir. Minimum katyon miktarı Me^{1+} için $x=1$ ve Me^{2+} için $x=0,5$, Me^{3+} için $x=0,33$ 'tür. Teorik olarak üst çözünürlük limiti $x=2$ 'dir. Ancak arayer boşluklarının tamamen dolduğu oksijen içermeyen α -SiAlON üretimi oldukça güç olduğu için şimdiye kadar $x=2$ değeri gözlenmemiştir. Oksijen yapıda olduğunda kısmi yük dengesini sağlar ve böylece gerekli arayer metal katyonlarının miktarını azaltır [13-18].

α -SiAlON birim hücresi dört tane Si_3N_4 hücresini içerir ve Me-Si-Al-O-N faz diyagramında Si_3N_4 , $4/3(Al_2O_3 \cdot AlN) - MeN \cdot 3AlN$ iki boyutlu faz aralığında bulunur. Denge diyagramında α -SiAlON, Me iyonları ile stabilize olur [20].

α -SiAlON sistemlerindeki faz ilişkileri ise sinterleme ilavelerinin kristal yapıya girmesiyle üç boyuta taşınır. Bu malzemede yapı karmaşık olduğundan Şekil 2.4'de gösterilen Jänecke Prizması ile açıklanabilir. Burada α -SiAlON fazının oluştuğu kararlı bölge kırmızı renk ile β -SiAlON'un oluşum bölgesi ise Si_3N_4 köşesinden uzanan mavi renkli çizgi ile gösterilebilir.



Şekil 2.4. Me-Si-Al-O-N sistemi gösteren Jänecke Prizması [18].

Literatürde α ve β SiAlON fazlarının oluşumları incelendiğinde bazı α -SiAlON sistemlerin 1200-1500°C aralığında kararsız olduğunu ve β -SiAlON'a dönüştüğünü göstermiştir. Bu olay özellikle yüksek sıcaklıkta kullanılacak olan SiAlON seramiklerinde büyük önem taşımaktadır. Çünkü sıcaklık değişimiyle birlikte dönüşüm meydana geldiğinde, malzemenin kimyasal ve mekanik özellikleri de değişecektir. Bu dönüşümle birlikte faz içeriğinin ve mikro yapının optimizasyonu için mükemmel bir mekanizma oluşturulmuş olur. β fazı çubuksu biçimli tane yapısıyla tokluk sağlarken, α fazı eş eksenli tane yapısına sahiptir. α -SiAlON'un eş eksenli tane yapısının bir sonucu olarak kırılma tokluğu iğnemsiz tane yapısına sahip β -SiAlON'dan düşüktür. Aynı zamanda birbirinden çok farklı boyutta tanelerden oluşmasından dolayı ısı iletkenlikleri düşük, dolayısıyla da ısı sok dirençleri β -SiAlON'lara göre daha kötüdür [7].

Endüstride üretilen ürünün uygun mekanik ve ısı özelliklere sahip olabilmesi adına birbirleriyle ideal olarak uyumlu olan α -SiAlON ve β -SiAlON fazları aynı anda kullanılmaktadır. Değişik α -SiAlON: β -SiAlON oranlarında, gerekli nitrür ve oksit başlangıç tozları karıştırılıp, tek basamaklı süreçte basınçsız sinterlenip, kompozitler üretilerek yapılmıştır.

Son yıllarda ise ticari alanda genellikle kullanılan bu kompozitlerin yerini α -SiAlON malzemelerin tane yapısını iğnemsiz tane yapısına dönüştürerek üretilmiş kendiliğinden güçlendirilmiş (self-reinforced) α -SiAlON malzemeler kullanılmaktadır. Literatürde bu konuyla ilgili yeterli çalışma bulunmamasıyla birlikte elde sonuçlar SiAlON'un endüstride yaygın bir şekilde kullanımı için umut vaat etmektedir. Örneğin, Shen ve ark.'nın yaptığı çalışmada [21] iğnemsiz α -SiAlON eldesi ile hem tok hem sert SiAlON gelişimi ile her aşınma koşulu için dayanıklı SiAlON üretimi yapılmıştır. Kendiliğinden güçlendirilmiş α -SiAlON'ların sahip olduğu üstün özelliklerden yararlanılabilmesi ancak yoğun bir şekilde üretilmeleri ile mümkündür.

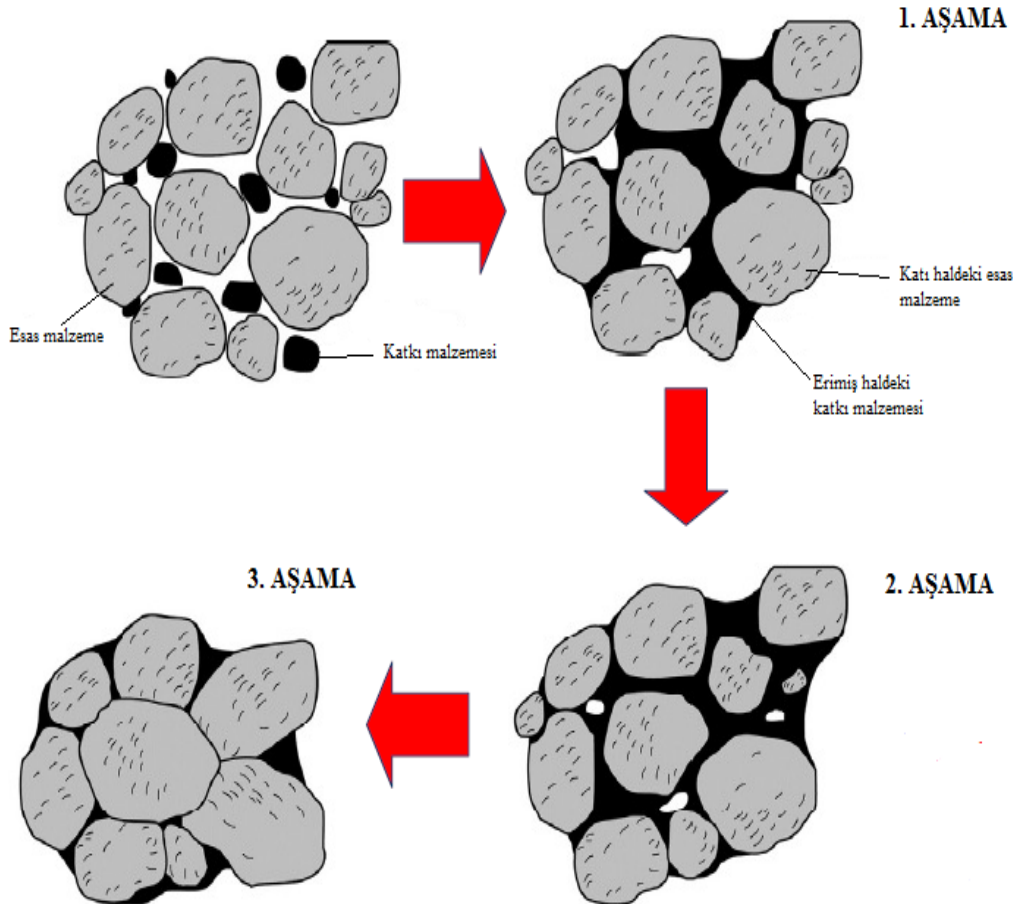
2.3. Sinterleme ve Üretim Teknikleri

Si₃N₄ ve SiAlON seramiklerin yüksek derecede kovalent bağ yapısından dolayı yüzeyden sinterlenmesi, tane sınırı difüzyonu ve latis difüzyonu ile malzeme taşınımının gerçekleşmesi zordur. Dolayısıyla sinterleme ilavesi kullanılarak yoğunlaştırma yapılması gerekmektedir. Bu nedenle sıvı faz sinterlemesiyle yoğun ürün eldesi sağlanmaktadır.

2.3.1. Sıvı faz sinterleme

Sıvı faz sinterlenmesi, eklenen sinterleme ilaveleri ile birlikte sıvı faz sinterleme sıcaklığı düşürülerek sinterlenmeye katkıda bulunmaktadır. Sıvı fazla sinterlenmesindeki temel amaç, difüzyon katsayısının (azot atomlarının 1400°C’de ki difüzyon katsayısı $6,8 \times 10^{-10}$ m²/s silisyum atomlarının 1400°C’de ki difüzyon katsayısı $0,5 \times 10^{-19}$ m²/s) çok düşük olmasından ötürü kütle taşınımının, sinterleme katkıları ve yüzey silikasından oluşan sıvı fazla gerçekleştirilmesine imkân tanımdır. Bu sayede Si₃N₄’ün yoğunlaşmasına izin veren oksinitrür sıvısı oluşturulmuş olup yoğunlaşma sağlanmış olur.

Sıvı faz sinterlenmesi, Kingery tarafından 1959 yılında yapılan bir çalışmada üç aşamalı olarak tanımlanmıştır [22]. Şekil 2.5’de, Kingery’nin bulmuş olduğu sıvı faz sinterleme modelindeki parçacıkların yeniden düzenlenmesi, çözeltilin çökmesi ve tane büyümesi aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Kingery Modelinin gösterimi [23]

❖ Parçacıkların yeniden düzenlenmesi aşamasında;

Başlangıç nitrür tozlarının yüzeyindeki oksit tabakası, sinterleme ilaveleriyle (genelde oksitlerdir) reaksiyona girer ve ötektik sıvısını oluşturur. Yeniden düzenlenme aşaması, bu sıvı fazın oluşumundan hemen sonra her bir katı parçacığın kılcal kuvvetlerin etkisi altında hareketleriyle gerçekleşir. Yeniden düzenlenme esnasında paketleme artmakta ve dışsal bir basınç durumunda kapiler kuvvetler artarak yoğunlaşma sürecini başlatmaktadır. Bu aşama tane şeklinde, büyüklüğünde ve kristal fazlarda herhangi bir değişikliğe yol açmadan devam etmektedir [24-25].

❖ Çözeltinin çökmesi aşamasında;

İkinci aşama, çözelti-difüzyon-yeniden çökme olarak adlandırılmaktadır. Bu aşamada sıvı fazın aşırı doygunluğu sayesinde sıvı içinde çekirdeklerin oluşumu başlar. Fakat SiAlON sisteminde malzemenin yeniden çökmesi genellikle mevcut tanelerle gerçekleşir. Büyük taneler çözünmeye karşı karardır ve malzeme çökmesi için uygun bölgelerdir. Yeniden çökme, çözünmemiş SiAlON çekirdekler üzerinde SiAlON malzemesinin büyümesi şeklinde olur [20].

❖ Tane büyümesi:

Son aşama da ise yapı içerisinde bulunan kapalı gözenekler kapanmakta ve yuvarlak köşeli tanelerin oluşumu gerçekleşmektedir [20]. Tane büyümesi aşamasında, sıvı kompozisyonu ve geçici zaman, nihai tane boyutu ve şeklini etkiler [26].

2.3.2. Üretim yöntemleri

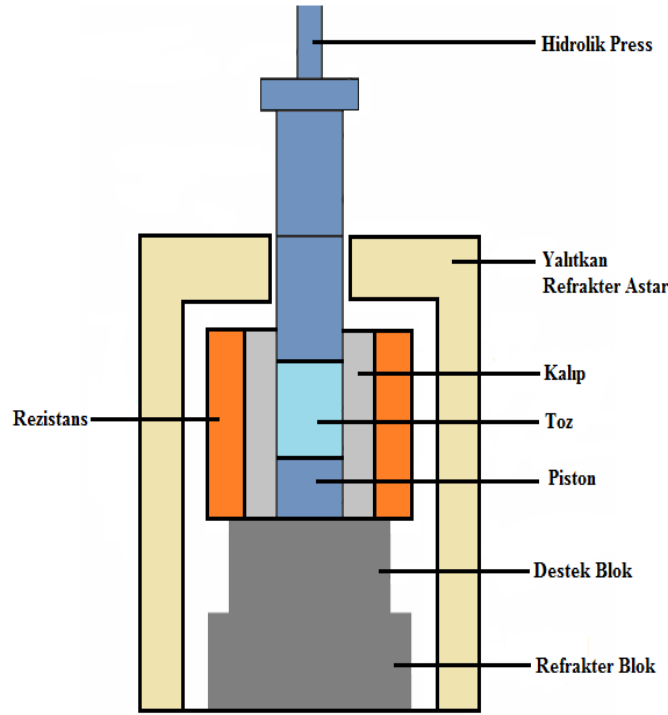
Si₃N₄ ve Si₃N₄ esaslı seramiklerin üretimi için sıvı faz sinterlemesi içeren üretim yöntemleri kullanılması gerekmektedir. Bunlardan bazıları;

- Reaksiyon bağlamalı sinterleme (RBNS)
- Sıcak presleme (HP)
- Sıcak izostatik presleme (HIP)
- Gaz basınçlı sinterleme (GPS)
- Spark plazma sinterleme (SPS) yöntemleridir.

Reaksiyon bağlamalı sinterleme, birden fazla bileşene sahip bir hammaddenin bileşenlerinin sinterleme prosesi esnasında reaksiyona girerek yoğunlaşmayı ve son bileşime ulaşmayı sağlayan bir tekniktir [27].

Si_3N_4 ve Si_3N_4 esaslı seramiklerin üretim yöntemlerinden biri olan bu yöntemde, şekillendirilmiş yaş peletler 1200°C - 1450°C arasında azot gazı atmosferinde üretilir. Bu yöntemin dezavantajı, yüksek poroziteli (%20-30 oranında) ürünler oluştuğu için nihai ürünün mukavemet değeri çok düşüktür.

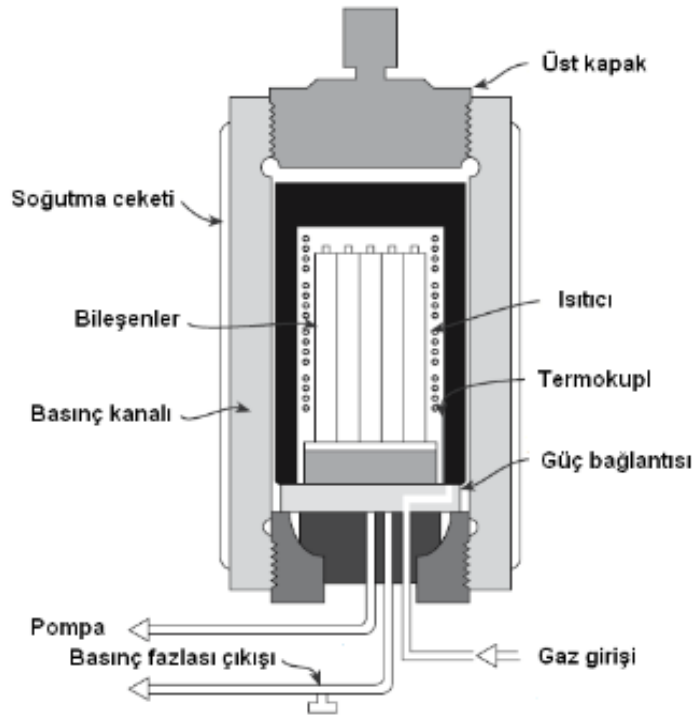
Sıcak presleme yöntemi ise yüksek mukavemetlere ve geliştirilmiş yoğunluklara ulaşabilmek için daha ileri düzeyde bir üretim yöntemidir. Şekil 2.6 'de gösterildiği üzere kalıp etrafında yerleşen ısıtıcı elemanlar ile preslemeyi uygulayacak hidrolik sistem ve bunlara yardımcı sistemlerden oluşmaktadır. Sıcak presleme işlemi kalıp boşluğunun toz malzeme ya da önceden soğuk şekillendirme yöntemlerinden biriyle şekillendirilmiş malzeme ile doldurulması ve istenilen koşullarda ısıtmanın ve preslemenin gerçekleştirilmesi ile uygulanır [28].



Şekil 2.6. Sıcak presleme cihazının şematik olarak gösterimi [29]

Bu yöntemde, yoğunlaşmaya yardımcı olacak bir oksit içeren silisyum nitrür tozları, grafit kalıbın içerisinde $15\text{-}40\text{ MPa}$ ' a kadar tek yönlü olarak preslenmekte ve aynı zamanda indüksiyon fırını yardımıyla $1600\text{-}1800^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılmaktadır. Sıcak preslenme sonunda üretilen Si_3N_4 ve Si_3N_4 esaslı seramikler yüksek teorik yoğunluk ve yüksek mukavemete sahiptir. Ancak, bu yöntemde üretim bazı basit geometrik şekillerin üretimiyle sınırlıdır [27].

Sıcak izostatik presleme (HIP) yöntemi, yoğun Si_3N_4 ve Si_3N_4 esaslı seramik malzeme üretim yöntemlerinden biridir. Bu yöntemde, ilk olarak malzeme şekillendirilir. Ardından, metal (paslanmaz çelik, Titanyum (Ti) veya Tantalum (Ta)) veya cam kapsül içine alınarak, Şekil 2.7’de şematik olarak gösterilen fırın içerisine konulur. Daha sonra numune, fırın içerisinde bulunan uçucu kirlilikleri uzaklaştırmak için vakumda ısıtılır. Gaz alma işlemi yapıldıktan sonra kap kapatılır. Daha sonra, basınç uygulama cihazının içerisine bırakılır. Burada genellikle kimyasal olarak tepkimeye girmeyen gaz (argon) kullanılarak 200-300 MPa basınçta ve 2000-2200°C sıcaklıkta sinterleme gerçekleştirilir. Karmaşık şekilli parçalar sıcak izostatik preslemeyle üretilirler. Çok az oranda katkı maddesi kullanımı bu yöntemin en önemli avantajlarından.

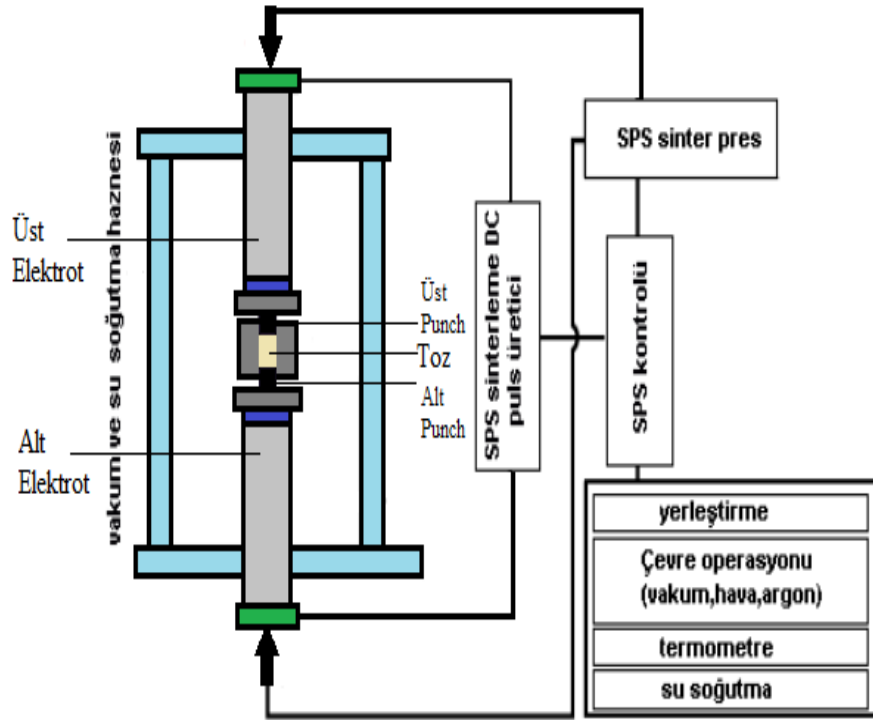


Şekil 2.7. Sıcak izostatik presleme cihazının şematik olarak gösterimi [30]

Spark plazma sintering (SPS) yöntemi, temel çalışma prensibi, grafit kalıp sistemi ve kompakt hâle gelmesi istenen tozun içerisinden yüksek akım yoğunluğuna sahip doğru elektrik akımının (DC) geçirilmesidir. Diğer sinterleme yöntemlerinin aksine, spark plazma sinterleme tekniğinde numune içeriden ısınır. SPS yönteminde, sisteme dışarıdan bağlı herhangi bir harici ısıtıcı olmaksızın, elektrik akımını oluşturan ve bu akımı kalıp sistemine götüren bir elektrik akım jeneratörü bulunmaktadır. Böylece 600°C/dk. gibi

yüksek ısıtma ve soğutma hızlarına çıkılabildiği gibi, sinterleme işlemi dakikalar içerisinde tamamlanabilmektedir [31].

Buna göre, Şekil 2.8’de SPS cihazının şematik çiziminde gösterildiği üzere, grafit kalıp içerisinde yerleştirilen Si_3N_4 ve Si_3N_4 esaslı seramik malzeme tozları çok yüksek direkt elektrik akımı (3000A) kullanılarak ısıtılır ve sinterlenir. Buradaki ısıtma Joule etkisiyledir. Elektrik akımı grafit kalıbın aralarına yerleştirildiği iki metal punç tarafından kalıba iletilir. Bu sırada sinterleme süresi ve maksimum sıcaklıkta bekleme zamanı düşebilir. Bu yüzden, tane büyümesi hızlı soğutma ve daha kısa bekleme süresiyle sınırlanır. Daha kısa bekleme süresi de daha ince taneli bir mikro yapılı malzeme üretimine imkân sağlar [25-32].

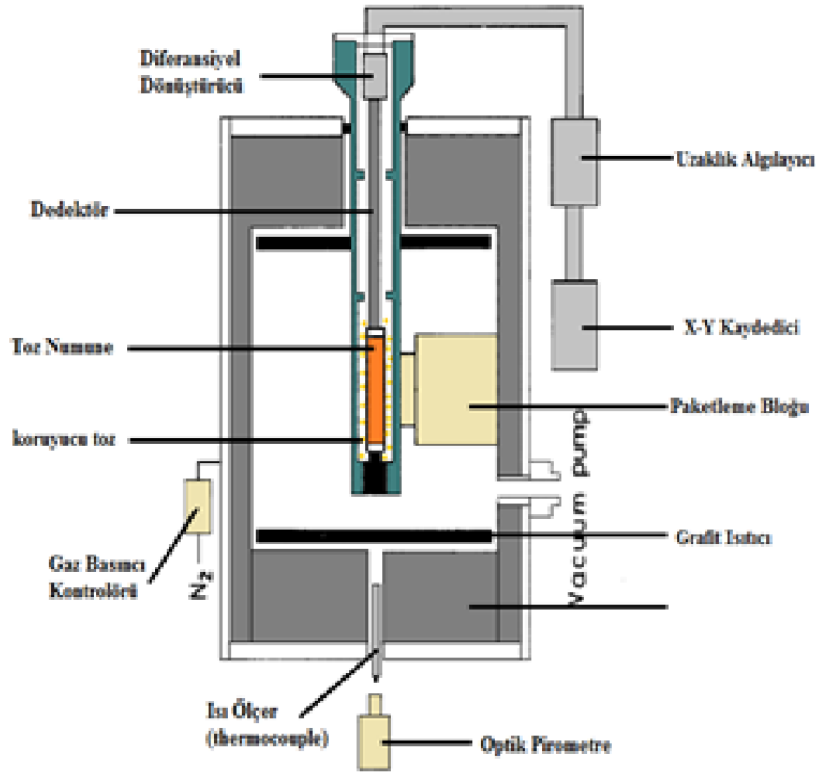


Şekil 2.8. SPS cihazının şematik olarak gösterimi [33]

Gaz basınçlı sinterleme yöntemi, GPS yüksek sıcaklıklarda kararsız olan ve uçucu olan katkıları içeren Si_3N_4 ve Si_3N_4 esaslı seramik malzemelerin sinterlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Yoğun, karmaşık şekilli silisyum nitrür esaslı seramiklerin üretimi sağlanabilir. GPS ekonomik, daha iyi ısıl ve mekanik özellikte olan malzeme üretimine olanak tanır.

GPS, ilk olarak 1976 yılında Mitomo tarafından [34], Si_3N_4 'ün bozunumunun yüksek gaz basıncı uygulanarak önlenilebileceği azot gazı kullanılarak gösterilmiştir. GPS'de azot gaz basıncı SiAlON tozunun ısıl dekompozisyonunu engellenerek yüksek sıcaklıklarda sinterlenme meydana gelir.

Şekil 2.9'da gösterildiği üzere, Si_3N_4 ve Si_3N_4 esaslı seramik malzeme tozları preslenip şekil verilerek bor nitrür pota içerisine konur. Daha sonra fırın içerisine yerleştirilir ve yüksek basınç ve yüksek sıcaklık altında sinterlenir.



Şekil 2.9. GPS cihazının şematik olarak gösterimi

Gaz basınçlı sinterleme methodu, kendiliğinden güçlendirilmiş (self-reinforced) α - SiAlON üretimi için en uygun üretim methodlarından biridir. Bu yöntemde α - SiAlON 'un eş eksenli tane yapısını iğnemsiz tane yapısına dönüştürecek sıvı faz ortam daha az miktardadır. Ayrıca daha fazla ısıya dayanıklı sinterleme ilavelerinin kullanımını sağlayarak yüksek sıcaklık özellikleri iyileşir.

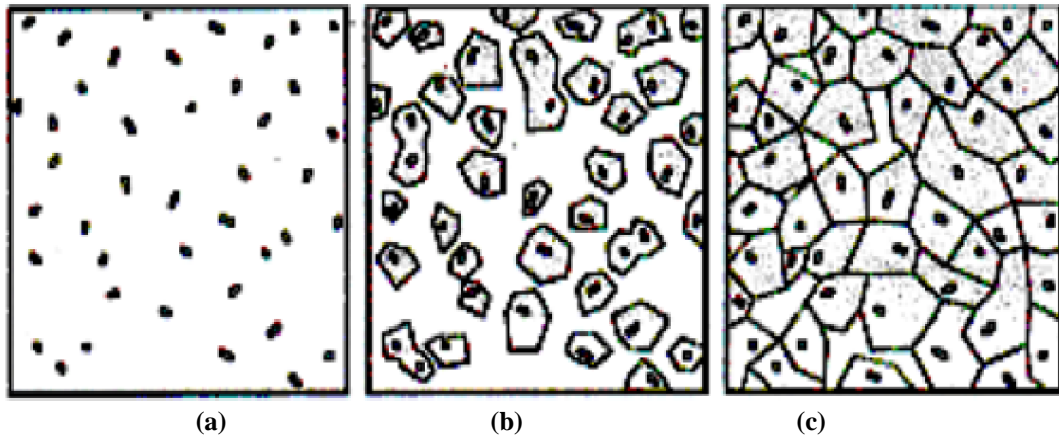
GPS'te iğnemsiz tane şeklinin oluşması için sıvı fazı oluşturacak sinterleme katkı maddesi çeşidi ve sinterlemeyi kolaylaştıracak sinterleme katkı maddelerinin oluşturduğu sıvı faz miktarı dikkat edilmesi gereken önemli konulardandır. Çünkü sinterleme

esnasında bu malzemelerin türüne ve miktarına göre oluşacak taneler arasında kalıntı faz oluşturmaktadır. Bu kalıntı fazlar ise α -SiAlON'un sertlik, kırılma tokluğu, ısıl şok özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Örneğin eğer sinterleme esnasında yetersiz sıvı faz varsa iğnemi tanelerinin büyümesi gecikir. Aşırı sıvı faz var ise eş eksenli taneler anormal şekilde büyürler. Bu sebeple tokluk değerinde artış meydana gelir. Ayrıca tane sınır fazının yapıda çok fazla olması durumunda ısıl iletkenlik bu faza bağlı olarak değerlendirilir.

2.4. Baryum Aluminasilikat (BAS) Cam-Seramikleri

2.4.1. Baryum Aluminasilikat (BAS) cam-seramiklerin genel özellikleri

Cam-seramikler, kristalleşmeye uygun camların kontrollü yöntemle kristalleştirilmesi sonucu üretilen malzemelerdir [35]. Şekil 2.10'da gösterilen cam seramik oluşumuna bakıldığında, ilk önce cam içerisine metal veya oksitler eklenerek çekirdeklenme merkezi oluşturulur. Daha sonra ise kristalin fazlar bu çekirdekler üzerinden büyürler [36].

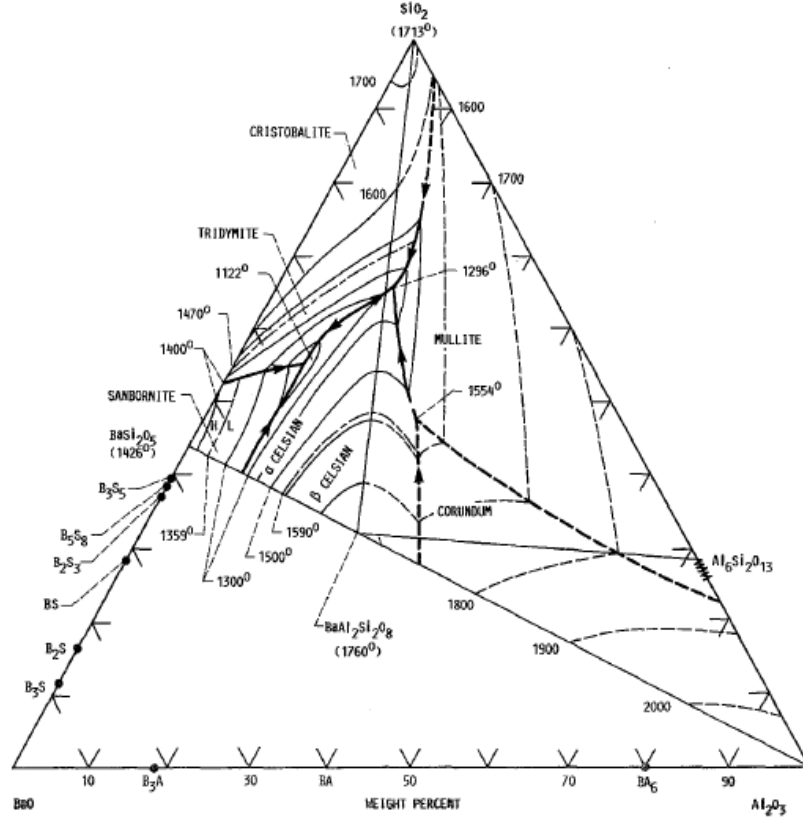


Şekil 2.10. Camdan cam-seramik oluşumu (a) çekirdek oluşumu, (b) kristal oluşumu, (c) cam-seramik mikroyapısı [36-37].

Endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan Baryum Alümina Silika ($\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) cam-seramikleri, sahip oldukları yüksek mukavemet ve düşük ısıl şok katsayısıyla ($2,29 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$) en önemli cam seramik çeşitlerinden biridir.

$\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 'in genel üçlü faz diyagramına bakıldığında Baryum Alumina Silikat (BAS) cam-seramiklerinin oluştuğu bölge Şekil 2.11'de gösterilmiştir. Buna göre BAS cam seramiklerinin dört farklı fazının olduğu ve yüksek ergime sıcaklığına sahip

(1760°C) olduğu görülmüştür. Ayrıca düşük ötektik sıcaklığına (1175°C) sahiptir. Ergime sıcaklığının diğer cam seramiklerden daha yüksek olması, yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilen en önemli malzemelerden biri olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.11. BaO-Al₂O₃-SiO₂ faz diagramı [38]

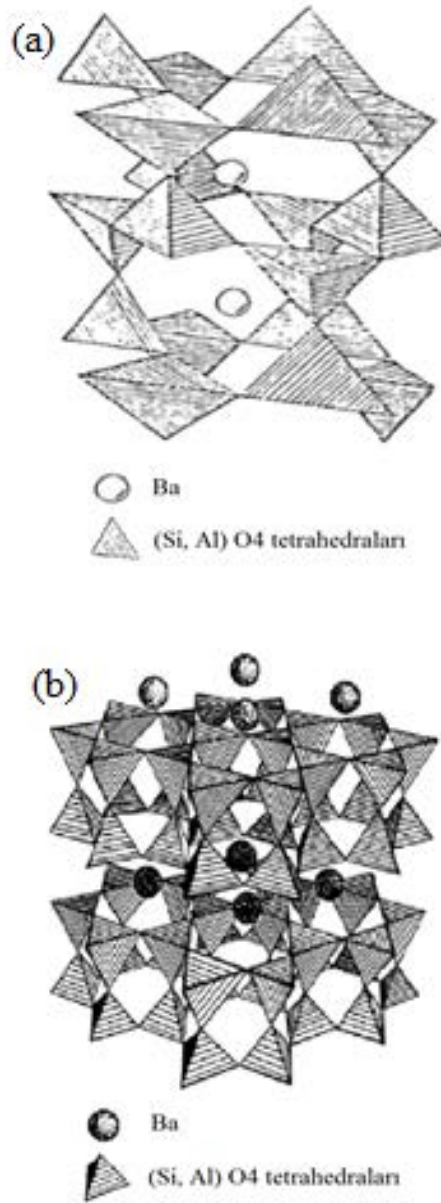
2.4.2. Baryum Aluminasilikat (BAS) cam-seramiklerin kristal yapısı

BAS camlarının dört ayrı kristalin modifikasyonu olduğu kabul görmektedir. Bunlardan ilki monoklinik kristal yapıya sahip olan selsian fazı, ikincisi ise aynı kristal yapıya sahip paraselsian fazıdır. Diğer iki tanesi ise hegzagonal kristal yapıya sahip heksaselsian ve ortorombik kristal yapıya sahip heksaselsian fazıdır [39].

Şekil 2.12'de monoklinik selsian ve hegzagonal heksaselsian fazlarının kristal yapıları şematik olarak gösterilmiştir. Ito ve ark. tarafından yapılan çalışmada, heksaselsianın kristal yapısı, dört köşesini paylaşan silika tetrahedraların içeren iki katmanlı ve iki boyutlu hegzagonal levhalardan meydana gelmektedir. Ba⁺² bu ikili levhalar arasında bulunmakta ve iki levhayı bir arada tutmaktadır [40]. Orthorombik

kristal yapıdaki oksijen atomlarının bulunduğu yerlerin farklı olması sebebiyle ortorombik kristal yapıya sahip olduğu Takeuchi ve ark. tarafından bulunmuştur. Orhorombik hekzaselsian fazını kristal yapısının hegzagonal selsian fazından tek farkı ise, oksijen atomlarının pozisyonlarının yapıda farklı yerlerde bulunmasıdır [41-42].

Şekil 2.12’de gösterilen selsian ve aynı kristal yapıya sahip paraselsian fazının kristal yapısına bakıldığında ise silika tetrahedraların üç boyutlu olarak bağlanmış olduğu ve kendine özgü zig zag bir yapı oluşturduğu görülmüştür [42]. Ba⁺² atomları silika tetrahedraların boşluklarına yerleşmiştir.



Şekil 2.12. (a) Selsian fazının kristal yapısı (b) Hekzaselsian fazının kristal yapısı [42-44]

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kompozisyon Tasarımı

3.1.1. BAS cam-seramik sisteminin kompozisyon tasarımı

Bu çalışmada, BaO-SiO₂-Al₂O₃'ün sahip olduğu mekanik özelliklerin iyileştirilmesi ve ısıl dayanımının artırılması amaçlanmıştır. Buna göre, Tablo 3.1'de verilen modifiye edici oksitlerin cam-seramik malzemelere kazandırdığı özellikler de göz önüne alınarak üretimi yapılacak cam kompozisyonlarının genel formülü RO-MO-SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃ (M = Ba, Ca) olacak şekilde üç farklı kompozisyon tasarlanmıştır. Ayrıca Tablo 3.2'de gösterildiği üzere BaO ve CaO'in yanı sıra Y₂O₃ ve La₂O₃ gibi lantanitler katılarak camın sinterleme esnasındaki viskozite kontrolü sağlanması amaçlanmış olup refrakterlik özelliklerinin iyileşmesi hedeflenmiştir.

Tablo 3.1. Cam seramik yapımında yaygın olarak kullanılan modifiye ediciler [46]

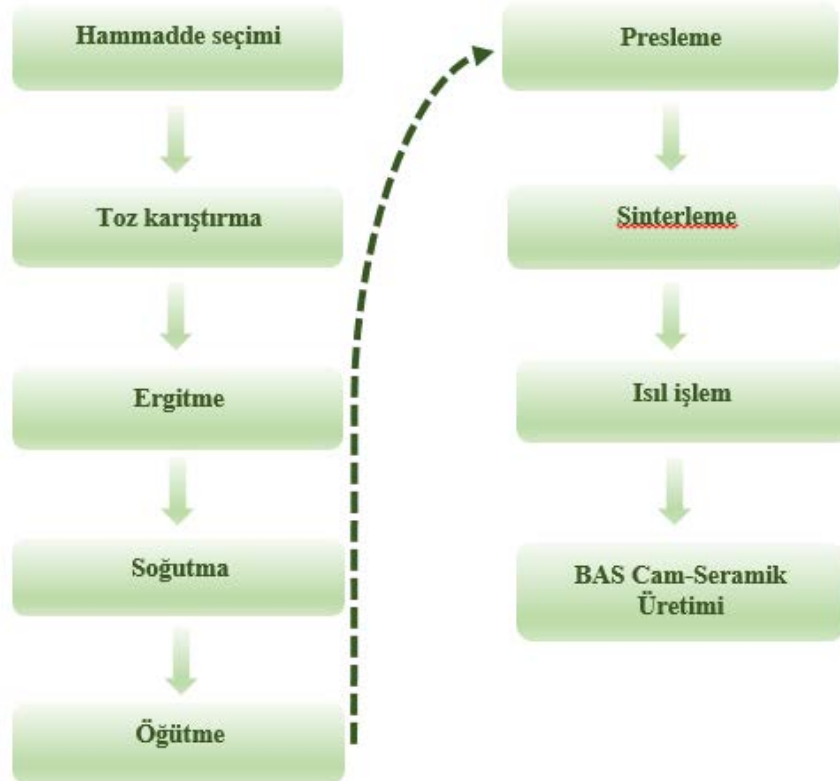
Modifiye Edici	Kazandırdığı Özellikler
BaO, CaO, MgO	T_g (camsı geçiş sıcaklığı) ve T_s (yumuşama sıcaklığını) düşürür, cam seramiğin ısıl genleşme katsayısını yükseltir.
La ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , Nd ₂ O ₃	Vizkoziteyi ayarlar, refrakterlik özelliğini iyileştirir, cam seramiğin uzun dönemli kullanımı esnasında ısıl genleşme katsayısını stabilize eder.
Al ₂ O ₃	Kristalizasyonun başından sonuna kadar vizkoziteyi kontrol altına alır.
B ₂ O ₃	Isıl genleşme katsayısı, T_g , T_s ve vizkoziteyi düşürür, ısıl genleşme özelliğini artırır.

Tablo 3.2. Cam kompozisyonları

Cam Kompozisyonları	BaO (%ağ)	CaO (%ağ)	Al ₂ O ₃ (%ağ)	SiO ₂ (%ağ)	La ₂ O ₃ (%ağ)	Y ₂ O ₃ (%ağ)	B ₂ O ₃ (%ağ)
B1	46,5	0	8,8	18,2	14	0	12,5
B2	36,5	10	8,8	18,2	14	0	12,5
B3	46,5	0	8,8	18,2	0	14	12,5

3.1.2. Baryum alumina silikat (BAS) cam-seramiklerinin üretimi

Kompozisyon tasarımı belirlenen BAS cam-seramiklerinin üretimi toz metodu kullanılarak yapılmıştır. Bu yöntem, klasik cam-seramik yöntemlerine alternatif bir üretim yöntemi olarak kullanılmaktadır [47]. Şekil 3.1' de toz metoduyla BAS üretiminin verilen akış şemasına göre, öncelikle kompozisyon tasarımına uygun olacak şekilde seçilmiş tozların karışımı yapılır. Daha sonra, karışım bir pota içerisinde ergitilmek üzere bir fırına konur. Fırında ergitilmiş olan sıvı cam, su içerisinde dökülerek hızlı bir şekilde soğutulması sağlanır. Küçük taneler halinde elde edilen camlar öğütülerek toz haline getirilir. Oluşan cam tozları belirli bir tane boyutuna getirildikten sonra preslenir. Presleme işleminden sonra cam-seramik üretiminde iki yol izlenir. Birinci yöntemde preslenen kompakt cam malzeme camsı bir yapı olacak şekilde sinterlenir ve daha sonra ısı işlem uygulanır. Diğer yöntemde ise, sinterleme adımı için kullanılan aynı pişirme süreci boyunca kontrollü çekirdeklenme ve kristallenme meydana gelir [48].



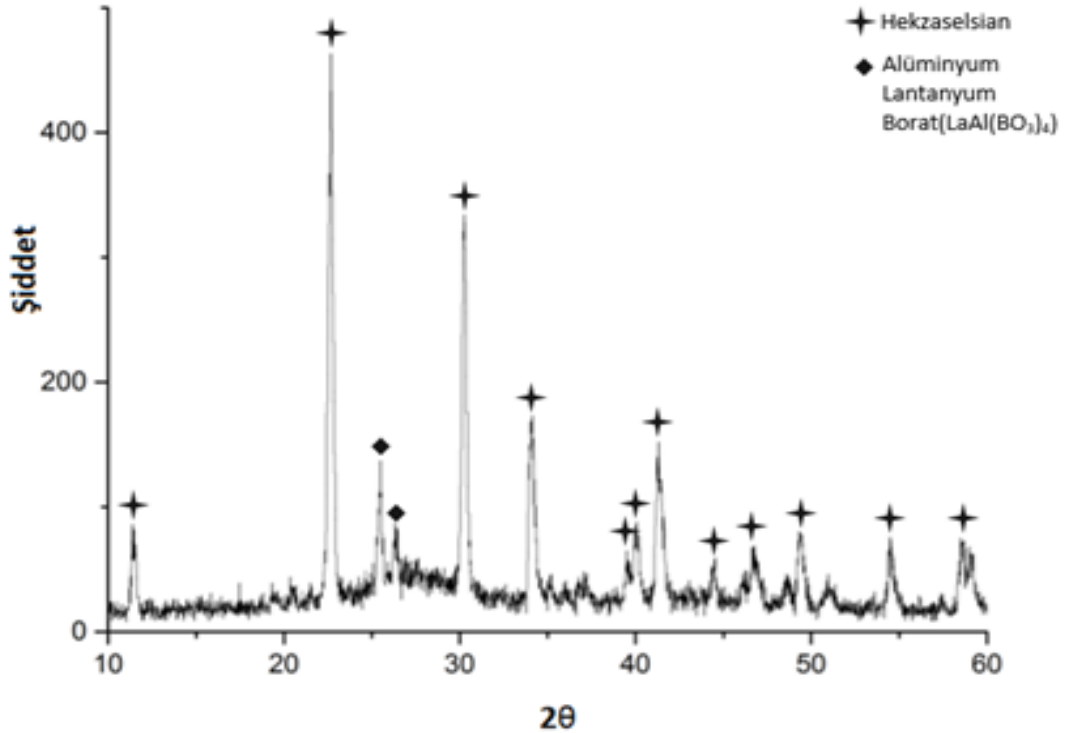
Şekil 3.1. BAS cam seramik tozlarının üretimi

Bu çalışmada, ağırlıkça yüzdeleri daha önce belirlenmiş (Tablo 3.2) $BaCO_3$, $CaCO_3$, H_3BO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , La_2O_3 ve Y_2O_3 tozları homojen bir şekilde karıştırılmıştır.

Daha sonra karıştırılan bu tozlar alümina pota içerisinde, 10°C/dk ısıtma hızına sahip kutu fırında (Protherm) 1550°C’de 1 saat bekletilip oda sıcaklığındaki suyun içine dökülmüştür. Hızlı soğumanın etkisiyle Baryum Alumina Silikat (BAS) camları üretilmiştir. Oluşan camlar, yaklaşık 60 sn halkalı değirmen yardımıyla öğütülüp B1, B2 ve B3 kodlu BAS cam kompozisyonlarına ait tozlar haline getirilmiştir. Üretilen bu tozlarından yaklaşık 2 gram tartılarak, el presi yardımıyla (Carver) her kompozisyon için üç ayrı tablet basılmıştır. Tüm tabletler, 5°/dk ısıtma hızıyla 800°C’deki kutu fırında (Protherm) 24 saat süreyle bekletilerek kristalleştirme işlemi yapılmıştır.

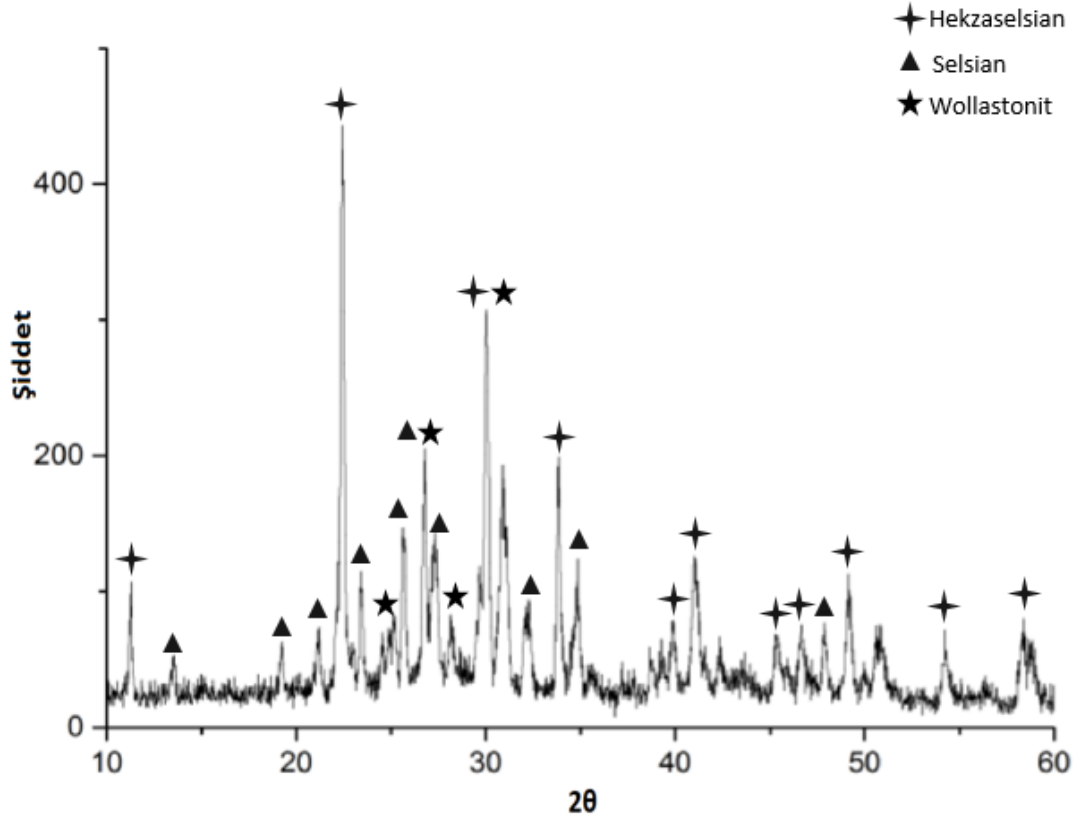
3.1.3. Baryum alumina silikat (BAS) cam-seramiklerinin faz karakterizasyonu

Kristalizasyon işlemleri tamamlandıktan sonra oluşan fazları belirlenebilmesi için Mini flex marka X-ışınları difraktometresi yardımıyla yapılan analizde $\text{CuK}\alpha_1$ ışınması kullanılmıştır ($\lambda = 1.54056\text{\AA}$). Bragg kanununa göre işleyen bu sistemde, analiz yapılırken oluşabilecek açı sapmaları ve hatalı sonuçlara engel olmak için numune yüzeyinin düzgün olmasına dikkat edilmiştir. Bundan dolayı numunelere analiz öncesinde parlatma işlemi uygulanmıştır. Analiz, numunenin yüzey kısmından 10-70 °C arasında 2°/dk hızla çekilmiştir. Alınan sonuçlar Şekil 3.2, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4’de verilmiştir.



Şekil 3.2. B1 kodlu BAS camının x-ışınları karakterizasyonu

Şekil 3.2' deki B1 kodlu BAS camının faz karakterizasyon sonuçlarına yapı içerisinde kristalizasyon süresine bağlı olarak (24 saat süreyle 800°C sıcaklık kullanılarak) öncelikle hekzaselzian fazı oluşmuştur. Ayrıca içeriğindeki H₃BO₃'den ötürü alüminyum lantanyum borat fazına rastlanmıştır. Elde edilen veriler, literatürde Sashwati Gosh ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmasında var olan faz analizi sonuçları ile uyumludur [49].

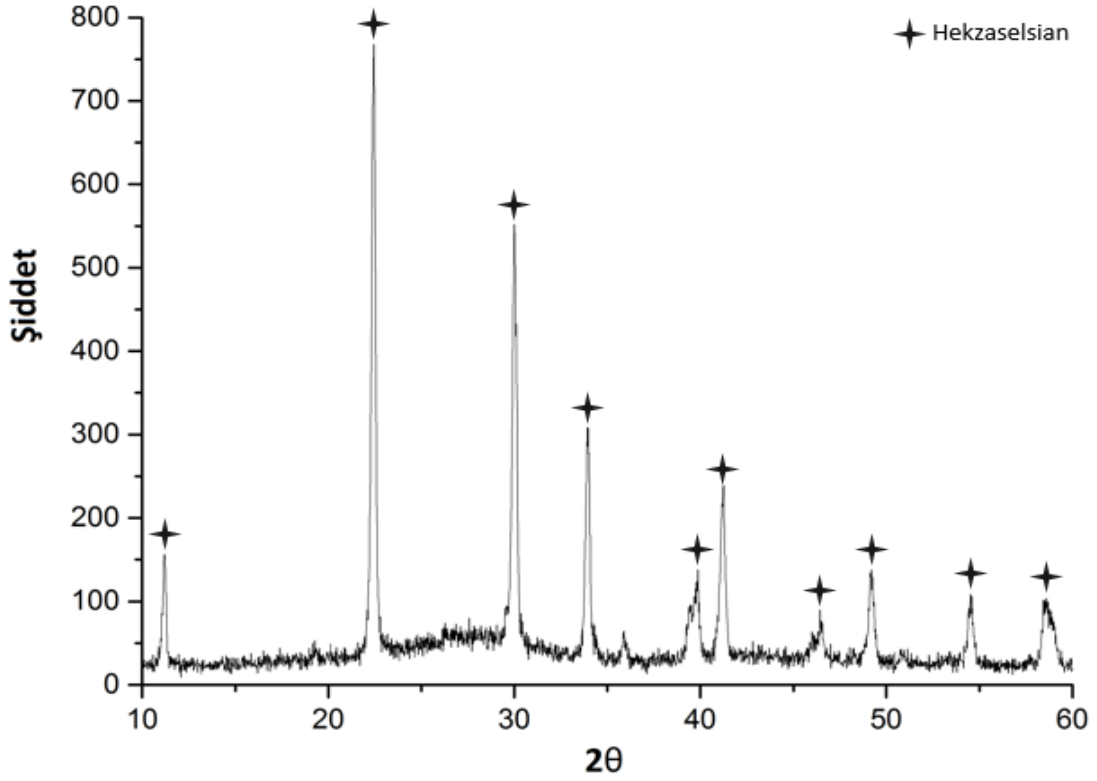


Şekil 3.3. B2 kodlu BAS camının x-ışınları karakterizasyonu

Şekil 3.3' deki B2 kodlu BAS camının kesit bölgesinden alınan faz karakterizasyon sonuçlarına bakıldığında, kristalizasyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak öncelikle hekzaselzian fazı oluştuğu görülmüştür. Ancak kristalizasyonun devam etmesiyle yapıda %10 ağırlık oranındaki CaO'nun, yapının devitrifikasyon eğilimini artırarak monoklinik yapıdaki selsian fazının oluşumunu kolaylaştırdığı ve selsian fazının oluşumunu gerçekleştirdiği düşünülmektedir. Ayrıca kompozisyon içeriğinde bulunan CaCO₃'den ötürü wollastonit (CaSiO₃) fazlarının bulunduğu X-ışınları karakterizasyonu ile tespit edilmiştir.

Şekil 3.4' deki B3 kodlu BAS camının kesit bölgesinden alınan faz karakterizasyon sonuçlarına bakıldığında ise hekzaselzian fazının oluşumu gözlenmiştir. B1 ve B2 kodlu

camda olduğu gibi kristalizasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak sadece heksaselsian fazı oluştuğu görülmüştür.



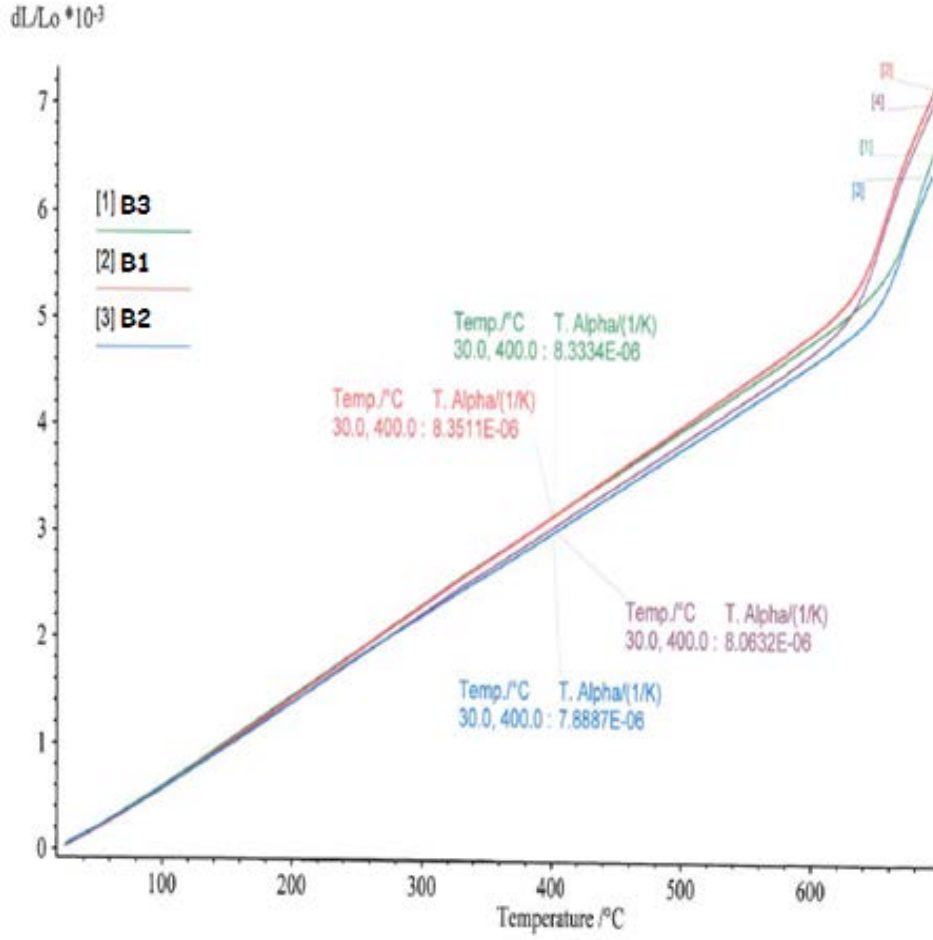
Şekil 3.4. B3 kodlu BAS camının x-ışınları karakterizasyonu

3.1.4. Baryum alumina silikat (BAS) camlarının ısı analizleri

Kristalizasyon işlemleri tamamlanarak oluşturulan cam-seramik tabletlere, ısı şok katsayısı, camsı geçiş sıcaklığı, yumuşama sıcaklığı ve erime sıcaklığı gibi ısı özelliklerinin belirlenmesi için ısı mikroskobu analizi ve dilatometrik analiz yapılmıştır.

3.1.4.1. Dilatometrik analiz

B1, B2 ve B3 kodlu BAS cam-seramik kompozisyonlarının ısı genleşme katsayılarının belirlenebilmesi için dilatometrik analizleri yapılmıştır. Dilatometrik analiz için çubuk şekline getirilmiş her bir BAS kompozisyonun sıcaklığa bağlı olarak gösterdiği uzunluk değişimi sayesinde ısı genleşme katsayıları hesaplanmıştır. Şekil 3.5'te kullanılan B1, B2 ve B3 kodlu BAS camlarının dilatometrik sonuçları verilmiştir.



Şekil 3.5. B1, B2 ve B3 kodlu BAS camlarının dilatometre analiz sonuçları

Şekil 3.5’ te gösterilen dilatometrik analiz grafiği değerlendirildiğinde en düşük termal genleşme katsayısı değerini B2 kompozisyonuna ait olduğu görülmektedir.

Tablo 3.3. BAS Camlarının dilatometrik analiz sonuçları

Cam Kompozisyonu	Isıl genleşme katsayısı α ($10^{-6}/K$ 30-400°C)
B1	8,35
B2	7,88
B3	8,33

Literatürde daha önce Sashwati Gosh ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada BaO miktarının artmasıyla bağlanmamış oksijen sayısında artış meydana geldiği ve ısı genleşme katsayısında artış meydana getirdiği görülmüştür [50]. Ayrıca Sohn ve arkadaşlarının yapmış olduğu B₂O₃/ SiO₂ oranının sabit tutularak yapılan çalışmada, BaO miktarının artırılmasıyla ısı genleşme katsayısının artmış olduğu bulunmuştur [51]. Yapılan çalışmada, B1 ve B3 kompozisyonlarındaki BaO miktarı (% 46,5 ağı.) ile B2 kompozisyonundaki BaO miktarı (% 36,5 ağı.) dikkate alındığında, B2 kompozisyonundaki BaO miktarı daha az olduğu için bağlanmamış oksijen sayısı daha az miktardadır. Bundan dolayı, B2 kompozisyonunun ısı genleşme katsayısının daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bulunan ısı şok katsayı değeri, daha önce yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında, daha düşük bir değer olduğu görülmektedir. Örneğin, Piao ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, aynı kompozisyon içeriğine sahip BaO-CaO-La₂O₃-SiO₂-B₂O₃ camının ısı şok katsayısı $10,8 \times 10^{-6}/K$ olarak bulunmuştur.

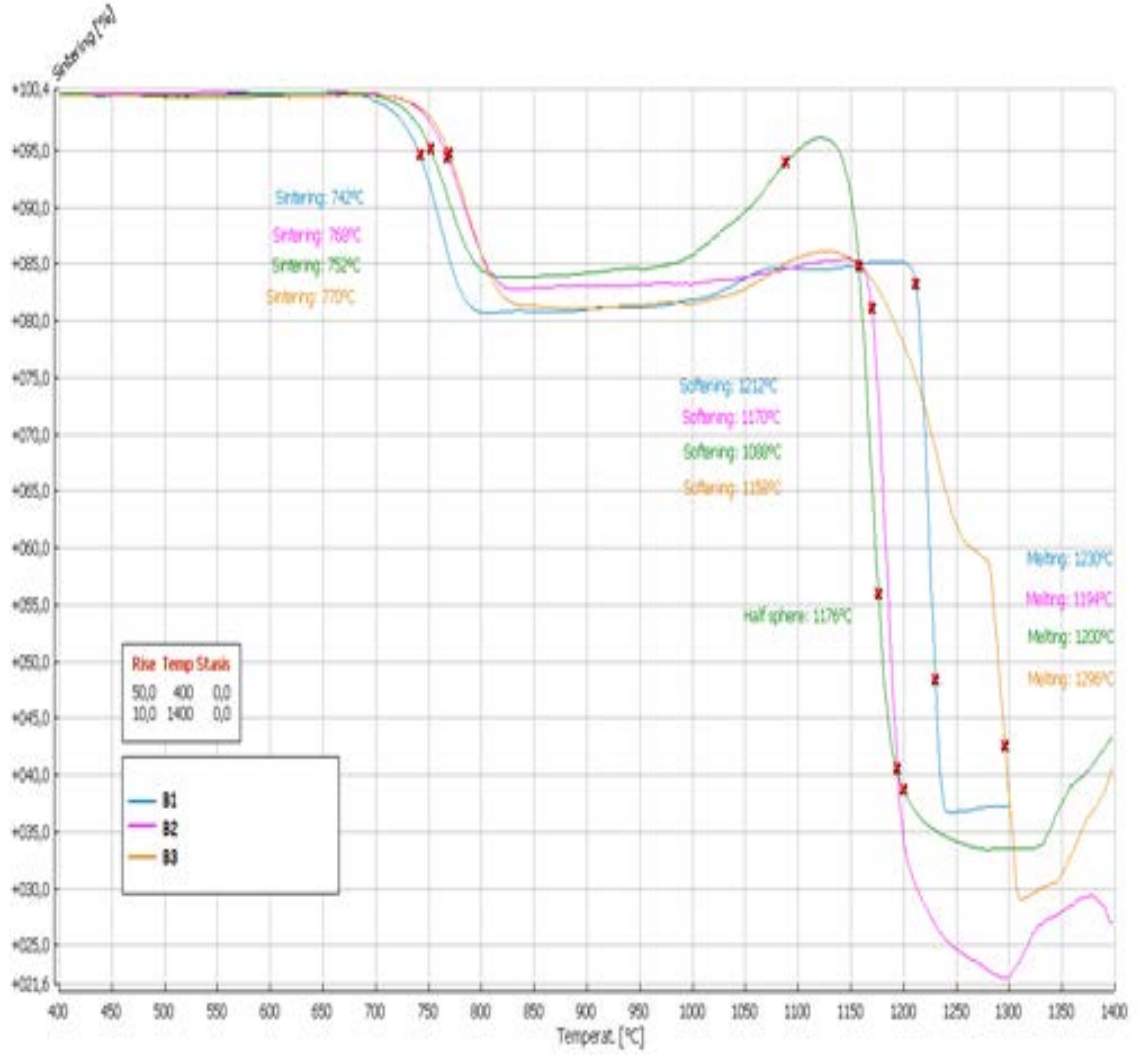
Ayrıca, B2 kodlu kompozisyonunun ısı genleşme katsayısının düşük olmasının bir diğer sebebi de kompozisyona eklenen CaO'in, sinterleme işlemi sırasında wallostonit ($6,5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$) bileşimini oluşturmasıdır. Faz analizi sonuçları incelendiğinde, heksaselsian fazının yanı sıra selsian ($2,9 \times 10^{-6}/^{\circ}C$) fazının yapıda oluşması da cam-seramiğin ısı genleşme katsayısının düşmesine sebep olan bir diğer etkidir.

Ağırlıkça %14 La₂O₃ katkılı B1 kodlu BAS camı kompozisyonu ve ağırlıkça %14 Y₂O₃ katkılı B3 kodlu kompozisyon ile karşılaştırıldığında ise ısı genleşme katsayıları arasında önemli bir fark gözlenmemiştir. Her iki kompozisyonda aynı olan BaO miktarı sebebiyle ısı genleşme katsayıları birbirine yakın bir değerdedir.

3.1.4.2. Isı mikroskobu analizi

Isı mikroskobu, bir numunenin sıcaklığa bağlı olarak deformasyon ve erime davranışlarını göstermektedir [53]. Bu davranışlar oluşurken numunenin sinterleme, yumuşama, küre, yarı küre ve ergime sıcaklıkları gibi karakteristik sıcaklıklarının belirlenmesi sağlanmaktadır. Ayrıca analiz esnasında taban açısı, köşe açısı, genişlik değişimi, yükseklik değişimi ve alan değişimi verileri, sıcaklığın fonksiyonu olarak grafik haline dönüştürülmektedir. Numuneler, analiz için 63 mikronluk elekten geçirilerek

numune hazırlama kalıplarında şekillendirilmiştir. Şekil 3.6’da BAS cam-seramik tozlarının ısı mikroskobu analiz sonuçları gösterilmektedir.



Şekil 3.6. B1, B2 ve B3 kodlu BAS camlarının ısı mikroskobu analiz sonuçları

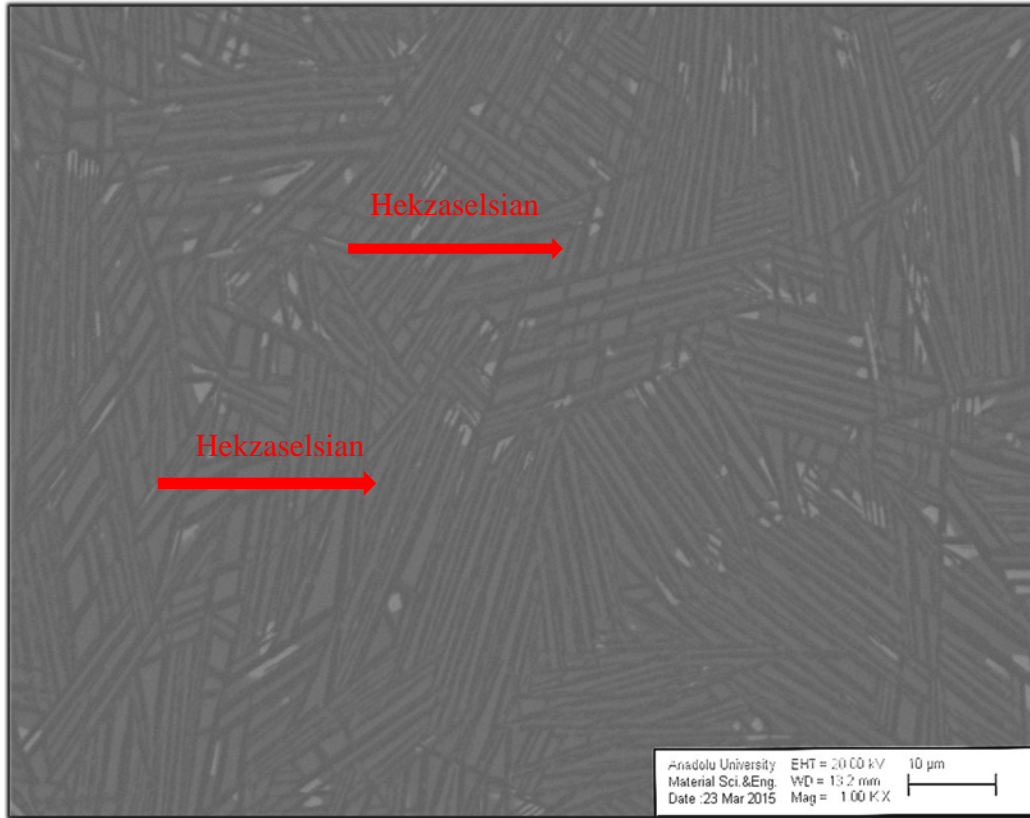
Bu grafiklerden elde edilen veriler Tablo 3.4’ de özetlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde en yüksek ergime sıcaklığı B1 kodlu BAS kompozisyonunda olduğu görülmektedir (1230°C). Lahn ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada açıklandığı gibi La_2O_3 miktarı arttıkça yumuşama sıcaklığının arttığı gözlemlenmiştir [54]. La_2O_3 miktarı (ağırlıkça %14) en yüksek olduğundan yumuşama sıcaklığı en yüksek olan B1 kompozisyonudur.

Tablo 3.4. BAS Camlarının ısı mikroskobu analiz sonuçları

Cam Kompozisyonu	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Yumuşama Sıcaklığı (°C)	Ergime Sıcaklığı (°C)
B1	742	1212	1230
B2	768	1170	1194
B3	752	1088	1200

3.1.5. Baryum alümina silikat (BAS) camlarının mikroyapı karakterizasyonu

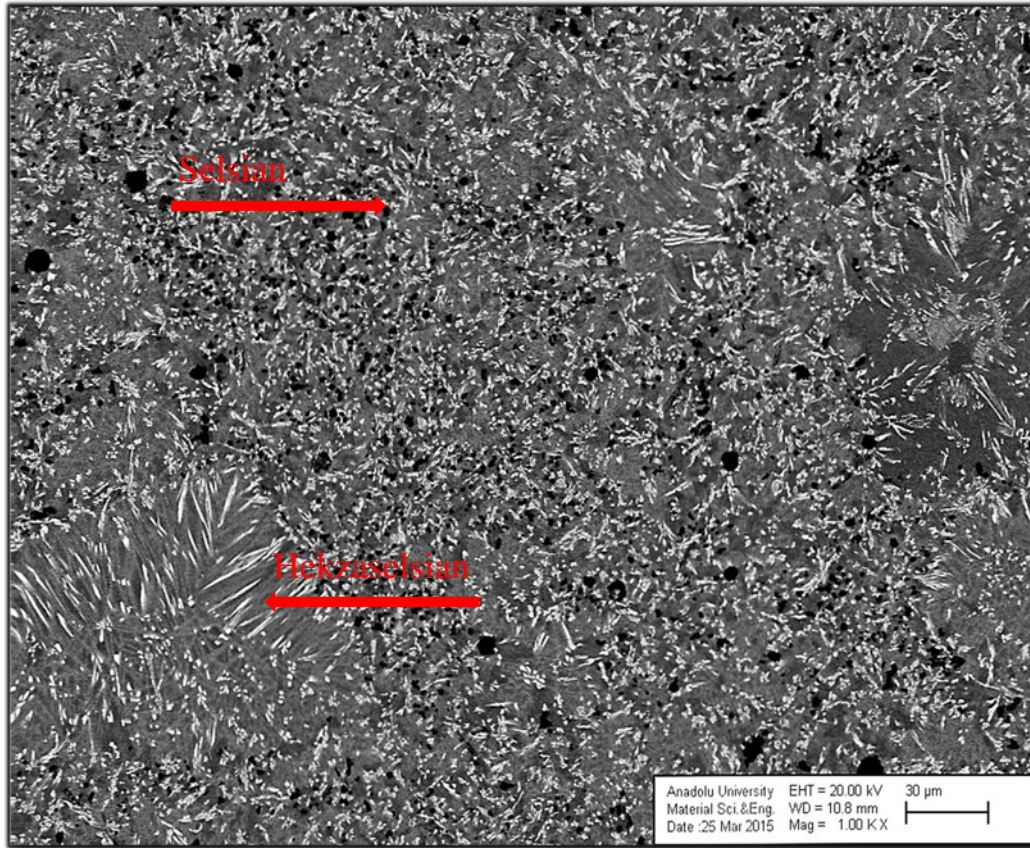
B1, B2 ve B3 kodlu BAS camlarının 24 saat süreyle 800°C’de kristalleştirme amaçlı ısı işlem uygulandıktan sonraki mikroyapı görüntüleri, yüzeylerine uygulanan parlatma işleminden sonra taramalı elektron mikroskobu (Zeiss-Supra 50 VP) yardımıyla incelenmiştir. Alınan sonuçlar Şekil 3.7, Şekil 3.8 ve Şekil 3.9’da verilmiştir.



Şekil 3.7. B1 kodlu BAS camının taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) görüntüsü

Şekil 3.7' deki B1 kodlu La_2O_3 katkılı $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ camının mikroyapı görüntüsüne bakıldığında kristalizasyon işleminin başarıyla gerçekleştirildiği ve yapıda kristalleşme sağlandığı görülmüştür. Dallanmış gri görülen bölgeler hekzaselsian fazının varlığını göstermiştir. Beyaz olarak görülen bölgeler ise, yapıda ısıl işlem sonrası oluşmuş olan alüminyum lantanyum borat fazını göstermektedir. Ayrıca daha açık griyle görülen bölge amorf fazını belirtmektedir.

Kristalizasyon işlemi esnasında, yapıda bulunan uçucu elementlerin (B_2O_3) uzaklaşması sonucunda oluşmuş olan ve parlatma işlemi sonrasında tane çıkması sebebiyle oluşan porların olduğu görülmektedir.



Şekil 3.8. B2 kodlu BAS camının taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) görüntüsü

Şekil 3.8'de görülen B2 kodlu $\text{La}_2\text{O}_3\text{-BaO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ camında iğne şeklinde dallanmış yapıyla hekzaselsian fazı mevcuttur. Ayrıca yapıda tabak şeklinde selsianın yanı sıra kompozisyon içeriğinde bulunan CaCO_3 'den ötürü oluşan wollastonit (CaSiO_3) fazında bulunduğu görülmüştür.

Isıl işlem süresine bağlı olduğu düşünülen taneler arası bağlanma tam sağlanamamış, yapıda daha fazla por oluşmuştur. Bunun sebebinin kompozisyonda var olan B₂O₃'ün ısıtılma sıcaklığında yapıdan uzaklaşmasının olduğu düşünülmektedir.



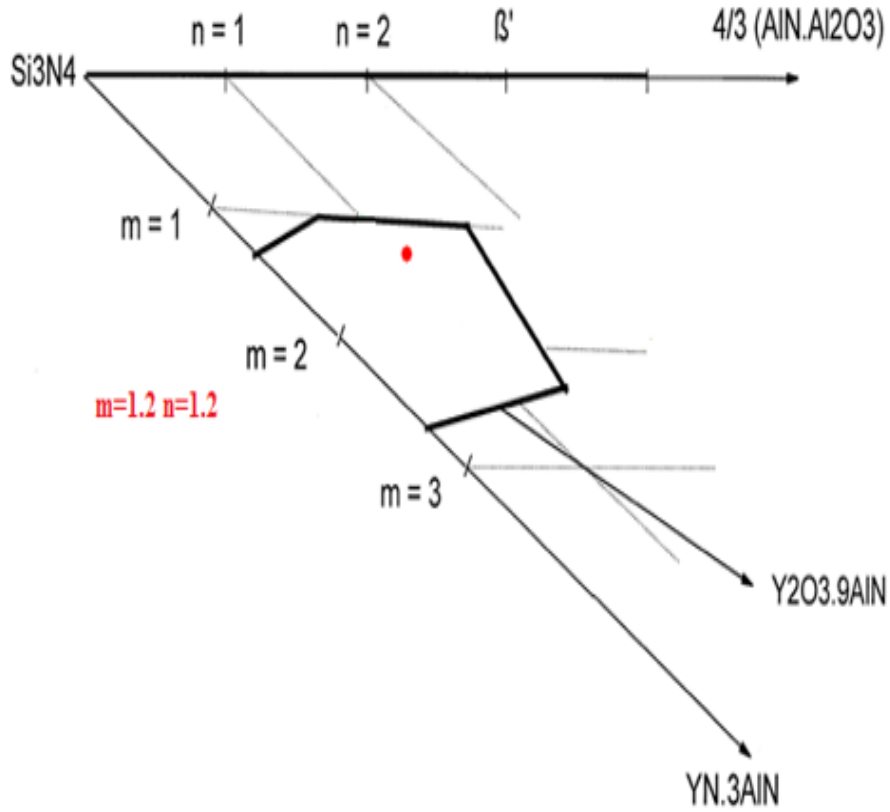
Şekil 3.9. B3 kodlu BAS camının taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) görüntüsü

Şekil 3.9'da görülen B3 kodlu Y₂O₃-BaO-Al₂O₃-SiO₂ camının taramalı elektron mikroskobu (Zeiss-Supra 50 VPTM) bakıldığında mikroyapı görüntüsü incelendiğinde dallanmış şekilde bulunan hekzaselsian fazının olduğu görülmüştür. Yapıda bağlanmanın daha fazla olmasından dolayı diğer cam seramiklerin yapısında bulunan boşlukların miktarlarıyla karşılaştırıldığında daha az miktarda boşlukların olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla daha yoğun bir yapı elde edildiği görülmüştür.

3.2. SiAlON Kompozisyon Tasarımı

Çalışmada kullanılan α -SiAlON kompozisyonları, $M_{(m/v)}Si_{(12-(m+n))}Al_{(m+n)}O_nN_{(16-n)}$ temel alınarak hazırlanmıştır. Burada M; Y katyonlarını, x; yapıya ne kadar metal atomunun girdiğini, m ve n değerleri ise sırasıyla Si-Al ve N-O atomlarının yer değişim miktarını belirtmektedir.

Şekil 3.10’da gösterildiği üzere α -SiAlON kompozisyonları, Si_3N_4 - $9\text{AlN}:\text{R}_2\text{O}_3$ (R=Y) düzleminde yer alan tek katyonlu α -SiAlON kompozisyonlarıdır. m ve n değerleri 1,2 olacak şekilde tasarımı yapılmıştır. Buna göre α -SiAlON kompozisyonlarının genel formülü, $\text{Y}_{1,2}\text{Si}_{9,6}\text{Al}_{2,4}\text{O}_{1,2}\text{N}_{14,8}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.10. Seçilen kompozisyon tasarımı

3.3. SiAlON/BAS Kompozisyonunun Tasarlanması

3.3.1. Başlangıç kompozisyon tasarımı

Çalışmada kullanılan kompozisyon içeriği Feng Ye ve arkadaşları [1] tarafından kullanılan α -SiAlON kompozisyonu temel alınarak hazırlanmıştır. Tablo 3.5’ de gösterildiği üzere kompozisyon içeriği olarak Si_3N_4 , AlN, Al_2O_3 , Y_2O_3 tozları ve daha önceden hazırlamış olduğumuz B1, B2 ve B3 kodlu $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (BAS) tozları kullanılmıştır. Ayrıca hesaplamalar yapılırken oksit dışı tozların (Si_3N_4 ve AlN) yüzeyinde bulunan oksit tabakaların miktarı da (ağ.%2,38 yüzey SiO_2 ve ağ.%1,8 yüzey Al_2O_3) göz önünde bulundurulmuştur. Kompozisyon içeriğinde kullanılan tozların içerdiği fazlar ve safsızlıklar gibi özellikleri ise Tablo 3.6’ da verilmiştir.

Tablo 3.5. *BAS/SiAlON kompozisyon içeriği*

Numune	Si ₃ N ₄ (% ağı.)	AlN (% ağı.)	Al ₂ O ₃ (% ağı.)	Y ₂ O ₃ (% ağı.)	BAS (% ağı.)
%3 BAS/SiAlON	75,7497	16,1259	0,6965	7,5958	3
%5 BAS/SiAlON	75,7497	16,1259	0,6965	7,5958	5
%10 BAS/SiAlON	75,7497	16,1259	0,6965	7,5958	10

Tablo 3.6. *Kullanılan tozların özellikleri*

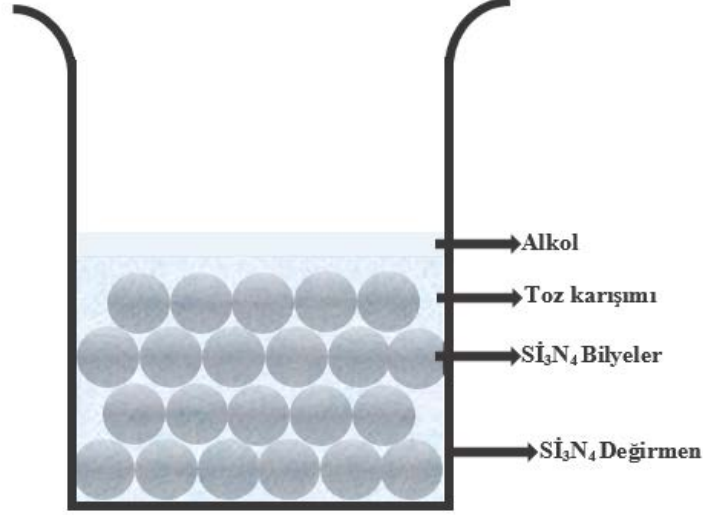
Toz	Ticari Kaynak	İçerdikleri safsızlıklar ve yüzey oksitleri (ağı.)	İçerdikleri fazlar
Si ₃ N ₄	UBE (E-10)	%1,4 O	%95 α- Si ₃ N ₄ %5 β- Si ₃ N ₄
AlN	H.C. Starck Berlin (Grade C)	%1,6 O	%100 AlN
Al ₂ O ₃	Alcoa (A17)	%0,08 Na ₂ O %0,03 SiO ₂ %0,03 CaO	%100 Al ₂ O ₃
La ₂ O ₃	Aldrich Chemical Co.	%99,9 saflıkta	%100 La ₂ O ₃
Y ₂ O ₃	Aldrich Chemical Co.	%99,9 saflıkta	%100 Y ₂ O ₃

3.4. SiAlON/BAS Kompozitlerinin Üretimi

3.4.1. Toz hazırlama ve öğütme

Çalışmada kullanılacak tozlar, tasarlanan kompozisyonlara uygun olacak şekilde 20 g'lık karışımlar halinde hazırlanmıştır. Toz karışımları, yaş öğütme tekniği kullanılarak, izopropil alkol ortamında, Si₃N₄ değirmen ve Si₃N₄ bilyalar kullanılarak öğütülmüşlerdir. Öğütme için Fritsch firmasına ait Pulverisette 5 model eksenel değirmen kullanılmıştır. 1/1,5/2 toz/bilye/alkol oranı göz önüne alınarak, değirmen içerisine 20g olarak tartılmış toz karışımı, hacimce 1/1,5 toz/alkol oranında izopropil alkol (80 ml) ilave edilmiş ve

ağırlıkça 1/1,5 toz/bilya oranında bilya (60 gram) kullanılmıştır. Öğütme işlemi, 3 saat süreyle tozların 300 dev/dk'da döndürülmesiyle gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.11. Toz/Bilye/Alkol oranının gösterimi

Hazırlanan sıvı karışımı alkolden arındırmak amacıyla, döner kurutucuda (Heidolph, WB2000) sıcaklık ve dönme hızı sırasıyla 55°C'de 60 dev/dk olacak şekilde kurutulmuştur. Kurutulmuş olan toz karışımları, 300 µ'luk elekten geçirilerek toz topaklanması sorunu çözülmüş ve preslenmeye hazır hale getirilmiştir.

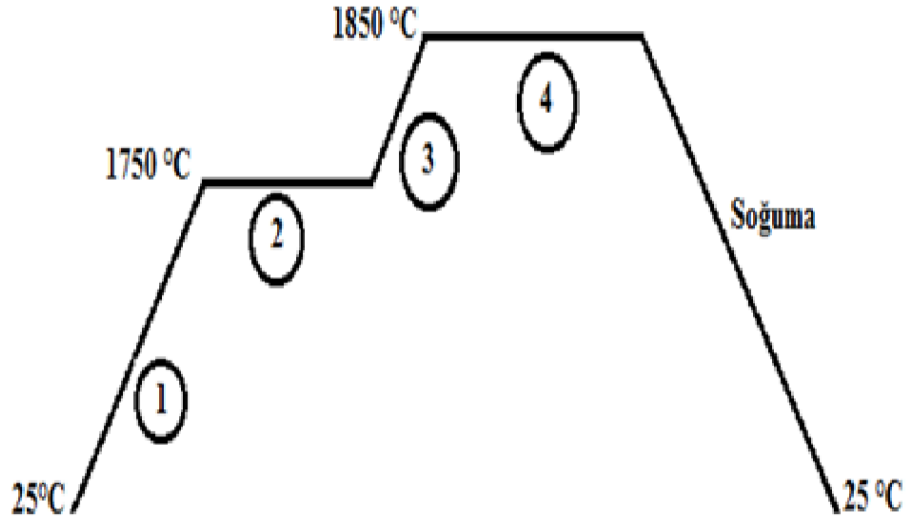
3.4.2. Şekillendirme

Presleme işlemi için önce tozlar 2'şer gram olarak tartılmıştır. Daha sonra yaklaşık 10 MPa basınç altında tek eksenli el presinde (Carver) tablet şekline getirilmişlerdir. Toz preslenirken ilk önce, granüller birbiri üzerinde kayar ve yeniden düzenlenir. Daha sonra, granüller deforme olmaya başlar ve büyük granüller arasındaki gözeneklerin hacmi azalır. En son olarak ise partiküller yeniden düzenlenir. Presleme yapılırken basıncının düşük tutulması gerekmektedir. Bunun yapılmasındaki amaç, farklı basınç bölgelerinin neden olduğu laminasyon ve çatlamların önlenmesidir.

Düşük yaş yoğunluğa sahip tabletlerin homojen basınç altında yaş yoğunluklarının artırılması için 300 MPa basınç altında soğuk izostatik pres (CIP Stansted Fluid Power FPG2568/2569) kullanılarak tekrar preslenmişlerdir. Soğuk izostatik preste kullanılan sıvının basınç iletim sistemi, Pascal kanununa göre çalışmakta ve buna göre sıvı, uygulanan basıncı numuneye aynen ve homojen olarak iletmektedir.

3.4.3. Sinterleme ve ısıl işlem

Belirli bir yoğunluğa ve şekle sahip tabletlerin sinterlenmesi için gaz basınçlı sinterleme fırını (FCT-FPW 180/250-2-220-100SP) kullanılmıştır. Şekil 3.12’ de şematik olarak gösterildiği üzere gaz basınçlı sinterleme işlemi, 1850°C’de 2 saat süre ile 30 bar basınç altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.12. Sinterleme rejiminin şematik gösterimi

Numunelerin sinterlenme sürecinde (1) numarayla gösterilen basamakta oda sıcaklığında olan fırının sıcaklığı 1 bar basınç altında 10°C/dk ile ısıtılarak 1750°C'ye çıkarılmıştır. (2) numarayla gösterilmiş olan basamakta ise, numunelerin 1750°C'de 5 bar'lık gaz basıncında 60 dakika bekletilmesiyle açık gözeneklerin kapaması ve daha yoğun bir ürün eldesi amaçlanmıştır. (3) numaralı basamakta, basınç değeri 30 bar'a, sıcaklık 10°C/dk ısıtma hızıyla 1850°C'ye yükseltilmiştir. (4) numaralı basamakta gösterilmiş olan soğutma işlemi, kontrolsüz olarak maksimum hızda gerçekleşmiştir.

Numunelerin sinterlenmesinin ardından yoğunluk ölçümü sonucu en yoğun numuneler seçilip ısıl işleme tabi tutulmuşlardır. Numunelerin ısıl işlemi, basınçsız sinterleme fırını kullanılarak (Thermal Technology LLC.) atmosfer basıncı altında 5°/dk ısıtma hızıyla 1650°C'de 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.

Ağırlıkça %0-10 oranında B1, B2 ve B3 kodlu BAS camı katkılandırılmış Y- α -SiAlON numunelerin gaz basınçlı sinterleme metoduyla üretilmesinden sonra yapılacak olan deneylerde kolaylık sağlaması için isimlendirme yapılmıştır. Sinterlenmiş numunelerin ve ısıl işlem uygulanmış numunelerin kodları sırasıyla Tablo 3.7 ve Tablo 3.8'da verilmiştir.

Tablo 3.7. Ağırlıkça %0-10 oranında BAS camı katkıli sinterlenmiş $Y-\alpha-SiAlON$ numune kodları

Kod	BAS Katkı oranı (% ağı.)-Kompozisyon
I₃	%3 ağı. T1 kodlu BAS
I₅	%5 ağı. T1 kodlu BAS
I₁₀	%10 ağı. T1 kodlu BAS
K₃	%3 ağı. T2 kodlu BAS
K₅	%5 ağı. T2 kodlu BAS
K₁₀	%10 ağı. T2 kodlu BAS
H₃	%3 ağı. T4 kodlu BAS
H₅	%5 ağı. T4 kodlu BAS
H₁₀	%10 ağı. T4 kodlu BAS

Tablo 3.8. Ağırlıkça %0-10 ağı. BAS camı katkıli ısıtıl işlem uygulanmış $Y-\alpha-SiAlON$ numune kodları

Kod	BAS Katkı oranı (% ağı.)-Kompozisyon
I_{3HT}	%3 ağı. T1 kodlu BAS
I_{5HT}	%5 ağı. T1 kodlu BAS
I_{10HT}	%10 ağı. T1 kodlu BAS
K_{3HT}	%3 ağı. T2 kodlu BAS
K_{5HT}	%5 ağı. T2 kodlu BAS
K_{10HT}	%10 ağı. T2 kodlu BAS
H_{3HT}	%3 ağı. T4 kodlu BAS
H_{5HT}	%5 ağı. T4 kodlu BAS
H_{10HT}	%10 ağı. T4 kodlu BAS

3.5. SiAlON /BAS Kompozitlerin Yoğunluk Ölçümü

Sinterlenen numunelerin ve ısıtılmış numunelerin yoğunluk hesaplamaları Arşimet prensibi kullanılarak hesaplanmıştır. Bir maddenin bir sıvı içindeki ağırlığının, o maddenin kuru ağırlığı ile batmaya karşı gösterdiği direnç kuvvetinin farkına (ya da yer değiştiren sıvı miktarına) eşit olduğu prensibine dayanır (ASTM C373). Bunun için numunelerin kuru ağırlığı, yaş ağırlığı ve askıdaki ağırlığı olmak üzere 3 farklı ağırlığı kullanılır. Yoğunluk hesaplaması için Eşitlik 3.1 de verilen formül kullanılmaktadır.

$$\text{Yoğunluk (g/cm}^3\text{)} = W_3 \times \rho_{\text{su}} / W_2 - W_1 \quad (3.1)$$

Burada,

W_1 = Kuru numune ağırlığı (gr)

W_2 = Sıvı içindeki asılı ağırlık (gr)

W_3 = Sıvı sızdırılmış haldeki ağırlıktır (gr)

ρ_{su} = suyun yoğunluğu (g/cm³)

Yoğunluğun doğru bir şekilde hesaplanabilmesi için numunedeki porların içerisinde olan havadan kurtulmak gereklidir. Dolayısıyla numuneler bir sıvı içerisinde atılarak porlara sıvının dolmasıyla havanın uzaklaşması sağlanır. Ancak numune sıvı içine atıldığında, su porların içine girememektedir. Bu nedenle, numuneler sıvı içerisinde kaynatılarak veya vakuma alınarak porların içerisinde su girişi sağlanır.

Bu çalışmada, numuneler 2,5 saat süreyle saf su içerisinde kaynatılmış olup porların içerisindeki havanın atılıp yerine suyun dolması sağlanmıştır. Daha sonra havası giderilen suyun içerisinde numuneler Arşimet terazisi kullanılarak askıdaki ağırlıkları tartılmış (W_1), sudan çıkarılan numuneler üzerlerindeki su silindikten sonra yaş ağırlıkları ölçülmüş (W_2). Son olarak numuneler tamamen kurutulduktan sonra kuru tartımları alınarak (W_3), yoğunlukları hesaplanmıştır.

3.6. SiAlON/BAS Kompozitlerinin X-ışınları karakterizasyonu

X-ışınları difraktometresi (Rigaku Rint 2000) yardımıyla yapılan faz analizinde $\text{CuK}\alpha_1$ ışınması ($\lambda = 1,54056\text{\AA}$) kullanılmıştır. Bragg kanununa göre işleyen bu sistemde, açı sapmalarına ve dolayısıyla hatalı sonuçlara engel olmak için numune yüzeyinin düzgün olmasına dikkat edilmiştir. 2θ açıları 20-50° arasında tutulmuş ve elde edilen

sonuçlar JCPDS indeksindeki verilerle karşılaştırılarak faz analizi yapılmıştır. α ve β -SiAlON fazlarının yaklaşık oranı pik şiddetlerinden hesaplanmıştır [7-8].

Oluşan α -SiAlON ve β -SiAlON fazlarının kalitatif analizleri, α -SiAlON'un (102) ve (210), β -SiAlON'un (101) ve (210) yansıma şiddetleri ve Eşitlik 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\frac{I_{\beta}}{I_{\beta} + I_{\alpha}} = \frac{1}{1 + K \times \left[\left(\frac{1}{W}\right) - 1\right]} \quad (3.2)$$

I_{α} ve I_{β} sırasıyla elde edilmiş olan α ve β -SiAlON piklerinin şiddetlerini göstermektedir. W_{β} , β -SiAlON'un sistemdeki ağırlıkça oranını ifade etmektedir. K , β (101) – α (102) yansımaları için 0,518 β (210) – α (210) yansımaları için ise 0,544 değerinde eşitlik sabitleridir [8-53].

3.7. SiAlON/BAS Kompozitlerin Mikroyapı Analizi

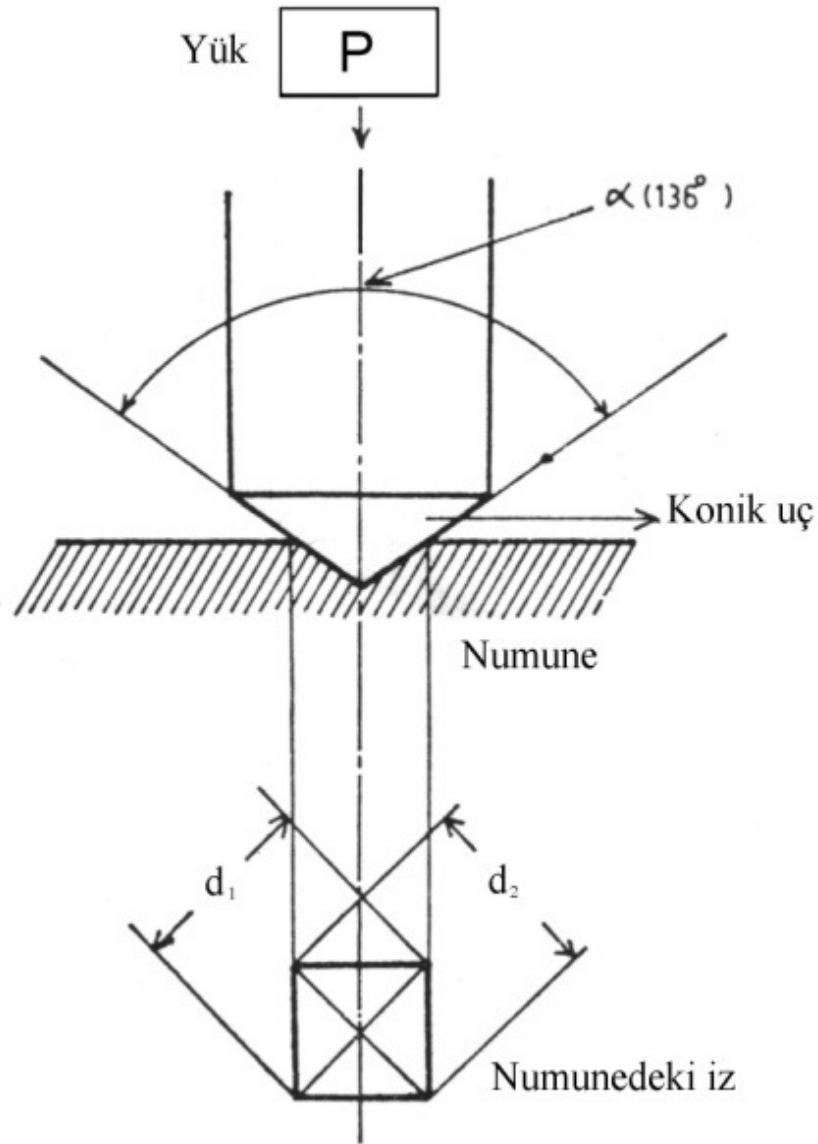
Sinterlenen ve ısıl işlem uygulanmış numunelerin mikroyapı analizleri taramalı elektron mikroskobu (Zeiss-Supra 50 VP ve Phenom PRO-X) kullanılarak yapılmıştır. Mikroyapı analizi için öncelikle hasas kesme cihazında (Struers-Secotom 1) kesilmiş numuneler, soğuk kalıplama yöntemiyle kalıba alınmıştır. Daha sonra parlatma işlemi, otomatik parlatma cihazı (Struers Tegrapol 25) ve cihaza uygun parlatma diskleri kullanılarak önce kaba sonrada ince parlatma yapılarak gerçekleştirilmiştir. Parlatma işleminden sonra, tüm numuneler mikroskopta incelenmeden önce yüzey iletkenliğinin sağlanması ve yüzey şarjlanmasının önlenmesi amacıyla Au/Pd ile 18 sn süre ile kaplanmıştır. Mikroyapı analizleri, taramalı elektron mikroskobu (Zeiss-Supra 50 VP) kullanılarak geri saçılımlı elektron (BSE) ve ikincil elektron (SE) görüntü modları ile gerçekleştirilmiştir.

3.8. SiAlON/BAS Kompozitlerin Mekanik zelliklerinin İncelenmesi

Hem sinterlenmiş numuneler hem de ısıl işlem uygulanmış numuneler, hasas kesme cihazı (Struers-Secotom 1) ve kesici disk yardımı ile iki eşit parçaya blnmştir. İkiye ayrılan numunelerin birer parçalarının yüzeyleri analizlerde kullanılması için parlatılmıştır. Parlatma işlemi sonrası düzgün yüzeylere sahip olan numunelerin sertlik

ölçümleri Vickers sertlik yöntemiyle ve Şekil 3.13’de şematik olarak gösterilen ve tepe açısı 136° olan elmas kare piramit uç kullanılarak yapılmıştır.

Sertlik ölçüm cihazı (EmcoTest M1C) kullanılarak, oda sıcaklığında 10 kg yük altında 10 sn yük uygulanarak yapılmıştır. Yük uygulanmasıyla oluşan yüzeydeki çatlak boylarının tespit edilmesiyle sertlik (H_V) ve tokluk (K_{1C}) değerleri hesaplanmıştır. Her sinterlenmiş ve ısıl işlem uygulanmış numune için 3 ayrı ölçüm uygulanmış ve ortalama değerler alınmıştır.



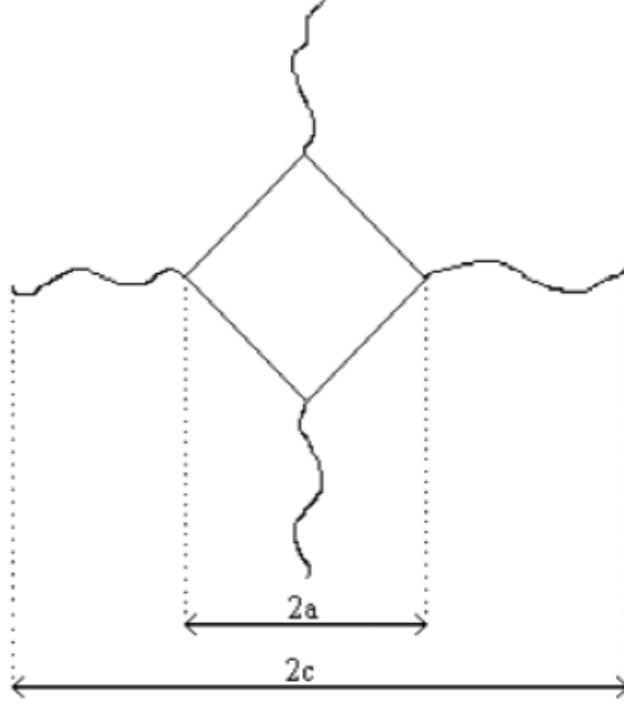
Şekil 3.13. Vickers sertlik deneyinin şematik gösterimi [55]

Vickers sertlik deneyinde alınan sonuçlar kullanılarak numunelerin sertlik değerlerinin hesaplanması için Eşitlik 3.3’deki formül kullanılmıştır. Bu eşitlik;

$$H_v \text{ (GPa)} = (0.47 \times P) / a^2 \quad (3.3)$$

P: Uygulanan yük (kg)

a: Şekil 3.14'da şematik olarak gösterilmiş diyagonalin yatay uzunluğunun yarısı (m)



Şekil 3.14. Vickers sertlik deneyinde oluşan çatlak ve çatlak uzunluklarının şematik gösterimi [20]

Numunelerin kırılma tokluk değerleri, Vickers sertlik deneyi sonucu oluşmuş çatlak ve çatlak uzunlukları ölçüldükten sonra belirlenen sertlik değerlerinin, kırılma malzemelerin kırılma tokluğunu ölçmek için kullanılan Eşitlik 3.4'de verilen Evans & Charles formülünde yerine konulmasıyla hesaplanmıştır. Bu formül;

$$K_{IC} \times \Phi = 0,15 \times k \times (c/a)^{-3/2} \times H_v a^{1/2} \quad (3.4)$$

K_{IC} : Kırılma tokluğu ($MPa\sqrt{m}$)

Φ : Sabit (≈ 3)

H_v : Vickers sertliği (GPa)

k: Düzeltme faktörü (yüksek c/a değerleri için $\approx 3,2$)

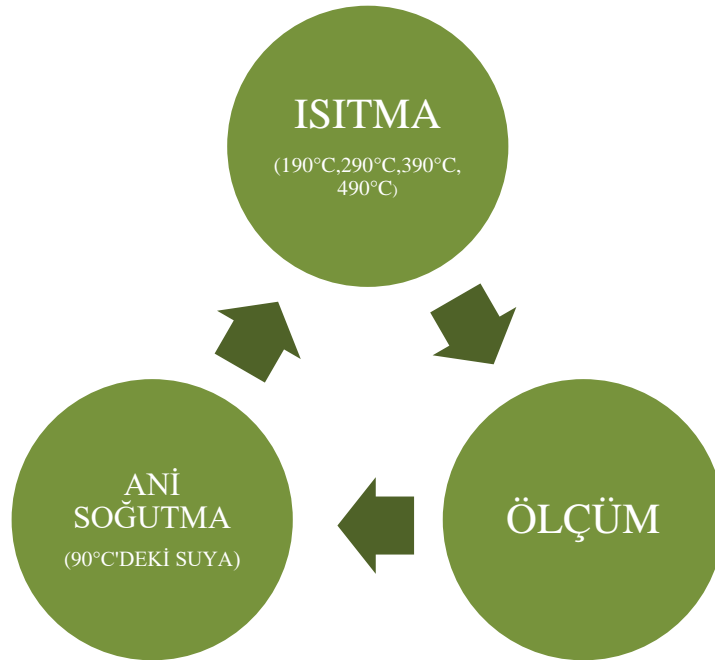
c: Şekil 3.16'da şematik olarak gösterilmiş Çatlağın ortalama uzunluğu (m)

a: Şekil 3.16'da şematik olarak gösterilmiş diyagonalin yatay uzunluğunun yarısı (m) şeklindedir.

3.9. SiAlON/BAS Kompozitlerin Isıl Şok Davranışlarının İncelenmesi

Bu çalışmada, literatürde daha önce Petterson ve arkadaşlarının [56] yapmış olduğu ısıl şok dayanımı analiz yöntemine benzer şekilde numunelerin ısıl şok davranışları analiz edilmiştir. Buna göre, sinterlenmiş ve ısıl işlem uygulanmış numunelerin ısıl şok davranışları Andersson ve Rowcliffe [57] tarafından bulunmuş olan indentasyon soğutma tekniği (indentation quench method) ile incelenmiştir. İndentasyon soğutma tekniğinin temelinde, numune yüzeyindeki çatlakların, farklı numunelerin farklı yüksek sıcaklıklarda ısıtılıp 90°C'deki suyun içerisine atılmasıyla meydana gelen değişim sonucu ısıl şok direncinin belirlenmesi yer alır.

Bu çalışmada, indentasyon soğutma yöntemi temel alınarak hazırlanmış düzeneğin şematik gösterimi Şekil 3.15'te gösterilmiştir. Buna göre, öncelikle oda sıcaklığında numunelerin parlatılmış yüzeyinde bulunan Vickers çatlak uzunlukları ölçülmüştür. Daha sonra numuneler, 190°C'deki kutu fırın (Protherm PRF) içerisinde 20 dakika bekletilip 90°C'deki saf su içerisine atılarak Vickers çatlaklarında meydana gelen değişimler ölçülmüştür. Bu işlem, bir döngü olacak şekilde, su sıcaklığı ile fırın sıcaklığı arasındaki farkta 100°C'lik artışlar yapılarak 290°C, 390°C ve 490°C'lik sıcaklıklar için de uygulanmıştır. Her ölçümden sonra çatlak uzunluklarındaki değişimler hesaplanmıştır. Ayrıca her sıcaklığa ait sertlik ve tokluktaki değişimler de hesaplanmıştır.



Şekil 3.15. Isıl şok dayanımı analizinin şematik gösterimi

4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. Yoğunluk Ölçümü

4.1.1. Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ölçümleri

1850°C'de 1 saat 22 bar basınçta gaz basınçlı sinterleme yöntemiyle sinterlenen numunelerin Arşimet yöntemiyle (ASTM C373) hesaplanan yoğunluk değerleri Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk sonuçları

Kod	BAS Katkı oranı (% ağı.)- Kompozisyon	Yoğunluk (g/cm ³)
I ₃	%3 ağı. B1 kodlu BAS	3,24±0,011
I ₅	%5 ağı. B1 kodlu BAS	3,233±0,043
I ₁₀	%10 ağı. B1 kodlu BAS	3,246±0,004
K ₃	%3 ağı. B2 kodlu BAS	3,233±0,006
K ₅	%5 ağı. B2 kodlu BAS	3,286±0,005
K ₁₀	%10 ağı. B2 kodlu BAS	3,25±0,011
H ₃	%3 ağı. B3 kodlu BAS	3,223±0,005
H ₅	%5 ağı. B3 kodlu BAS	3,246±0,0167
H ₁₀	%10 ağı. B3 kodlu BAS	3,263±0,010

Ağırlıkça %0-10 oranında B1, B2 ve B3 kodlu BAS cam tozu katkılandırılmış, Y- α -SiAlON numunelerin 1850°C'de 2 saat süreyle gaz basınçlı sinterleme (GPS) yöntemiyle sinterlenmesinin ardından yığmsal yoğunluk hesaplaması Arşimet yöntemiyle hesaplanmıştır. Literatürde daha önce Feng ve arkadaşlarının [58] yapmış olduğu çalışmalara bakıldığında, cam katkı miktarının artmasıyla sinterlemeye yardımcı

olan sıvı faz miktarının arttığı ve bununla birlikte numunelerin yoğunluk değerlerinin arttığı görülmüştür. Tablo 4.1'deki yoğunluk ölçüm sonuçlarına bakıldığında genel olarak cam katkı miktarının artmasıyla yoğunluk değerlerinin arttığı görülmüştür. Ancak sinterleme esnasında, uçucu elementlerin yapıdan uzaklaşmasıyla meydana gelen porlu yapı yüzünden yoğunluğu beklenenden daha düşük olan numunelerde oluşmuştur.

4.1.2. Isıl işlem uygulanmış numunelerin yoğunluk ölçümleri

Basıncısız sinterleme yöntemiyle, atmosfer basıncında 1650°C'de 2saat süreyle ısıl işlem uygulanmış numunelerin Arşimet yöntemiyle hesaplanan yoğunluk değerleri Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2. Isıl işlem uygulanmış numunelerin yoğunluk sonuçları

Kod	BAS Katkı oranı (% ağırlık)- Kompozisyon	Yoğunluk (g/cm ³)
I _{3HT}	%3 ağırlık. B1 kodlu BAS	3,26±0,005
I _{5HT}	%5 ağırlık. B1 kodlu BAS	3,27±0,001
I _{10HT}	%10 ağırlık. B1 kodlu BAS	3,26±0,003
K _{3HT}	%3 ağırlık. B2 kodlu BAS	3,24±0,010
K _{5HT}	%5 ağırlık. B2 kodlu BAS	3,28±0,002
K _{10HT}	%10 ağırlık. B2 kodlu BAS	3,29±0,002
H _{3HT}	%3 ağırlık. B3 kodlu BAS	3,23±0,021
H _{5HT}	%5 ağırlık. B3 kodlu BAS	3,26±0,005
H _{10HT}	%10 ağırlık. B3 kodlu BAS	3,27±0,003

Isıl işlem uygulanan numunelerin yoğunluk değerleri incelendiğinde, yoğunluklarda küçük bir artış gözlenmiştir.

4.2. Faz Karakterizasyonu

4.2.1. Sinterlenmiş numunelerin faz karakterizasyonu

Gaz basınçlı sinterleme metoduyla 1850°C' de 2 saat süreyle yapılan sinterleme sonrası yapıda oluşan fazların belirlenmesi için de X-ışınları kırınım analizinden (XRD) yararlanılmıştır. Analiz sonucunda hatalı bir sonuç alınmaması için, numunelerin yüzeylerine parlatma işlemi yapılmıştır. Parlatma işlemi sonrasında pürüzsüz bir yüzey elde edilmiştir. Her numune için analiz 20° ve 50° arasında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te verilmiştir.

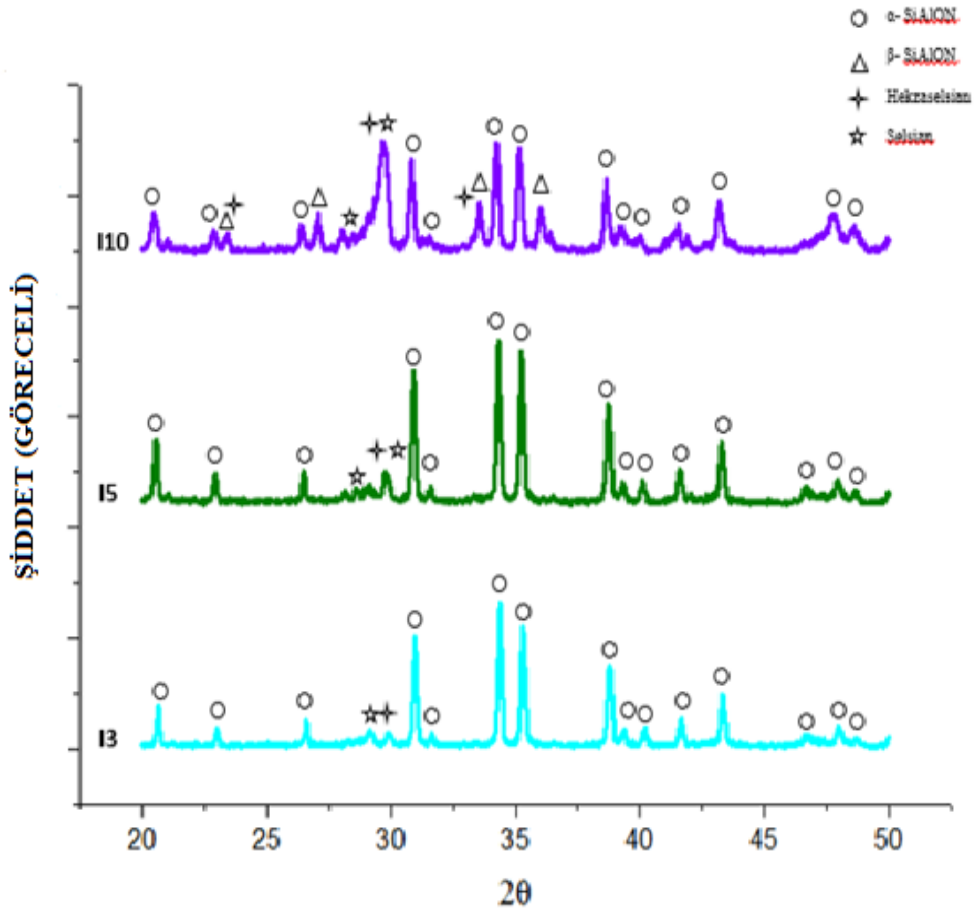
Sinterlenen numunelerin yüzeylerinden yapılan X-ışınları analizleri sonucunda, bütün numunelerde seçilen başlangıç kompozisyonuna bağlı olarak majör faz olarak α -SiAlON'un yanı sıra minör faz olarak ise heksaselsian ve selsianın oluştuğu tespit edilmiştir. Feng ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada [1], heksaselsiandan selsian oluşmasının çok yavaş bir proses olmasına rağmen kompozisyon içeriğinde var olan Y_2O_3 'ün bunu hızlandırmış ve selsian oluşumunun gerçekleşmiş olduğu söylenmektedir.

Ayrıca ağırlıkça % 10 oranında cam katkısı olan BAS sistemlerinde, sıvı faz miktarının artmasıyla vizkozite azalmış olup birlikte α - β dönüşümü sağlanmıştır. Ayrıca Bunun sonucunda yapıda az miktarda da olsa β -SiAlON'a rastlanmıştır.

Şekil 4.1.'deki gaz basınçlı sinterleme yöntemi kullanılarak üretilen, ağırlıkça %0-10 oranında B1 kodlu BAS cam tozu katkılı, Y- α -SiAlON numunelerin faz diyagramı incelendiğinde, yapıda ana faz olarak α -SiAlON bulunduğu görülmüştür. Yapıda bulunan diğer fazların ise β -SiAlON, heksaselsian fazı ve selsian fazı olduğu görülmüştür.

Ağırlıkça %3 ve %5 oranında B1 kodlu cam katkılı I₃ ve I₅ kodlu BAS/Y- α -SiAlON numunelerin faz analizlerine bakıldığında, α -SiAlON'un yanı sıra içeriğindeki BAS katkısından ötürü heksaselsian fazı olduğu görülmüştür. BAS cam katkısının artmasıyla daha çok kristalleşebildiği ve selsian miktarının da bundan ötürü arttığı görülmektedir. Ağırlıkça %10 oranında I₁₀ kodlu numunede ise artan BAS miktarıyla birlikte α - β dönüşümünün gerçekleşmesi için sıvı faz ortamının daha fazla sağlanmıştır. Ayrıca β -SiAlON tanelerinin oluşmasının bir diğer sebebi de Y_2O_3 'ün BAS içerisinde az miktarda da olsa çözünmesidir. Feng ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada [62] sinterlemeye

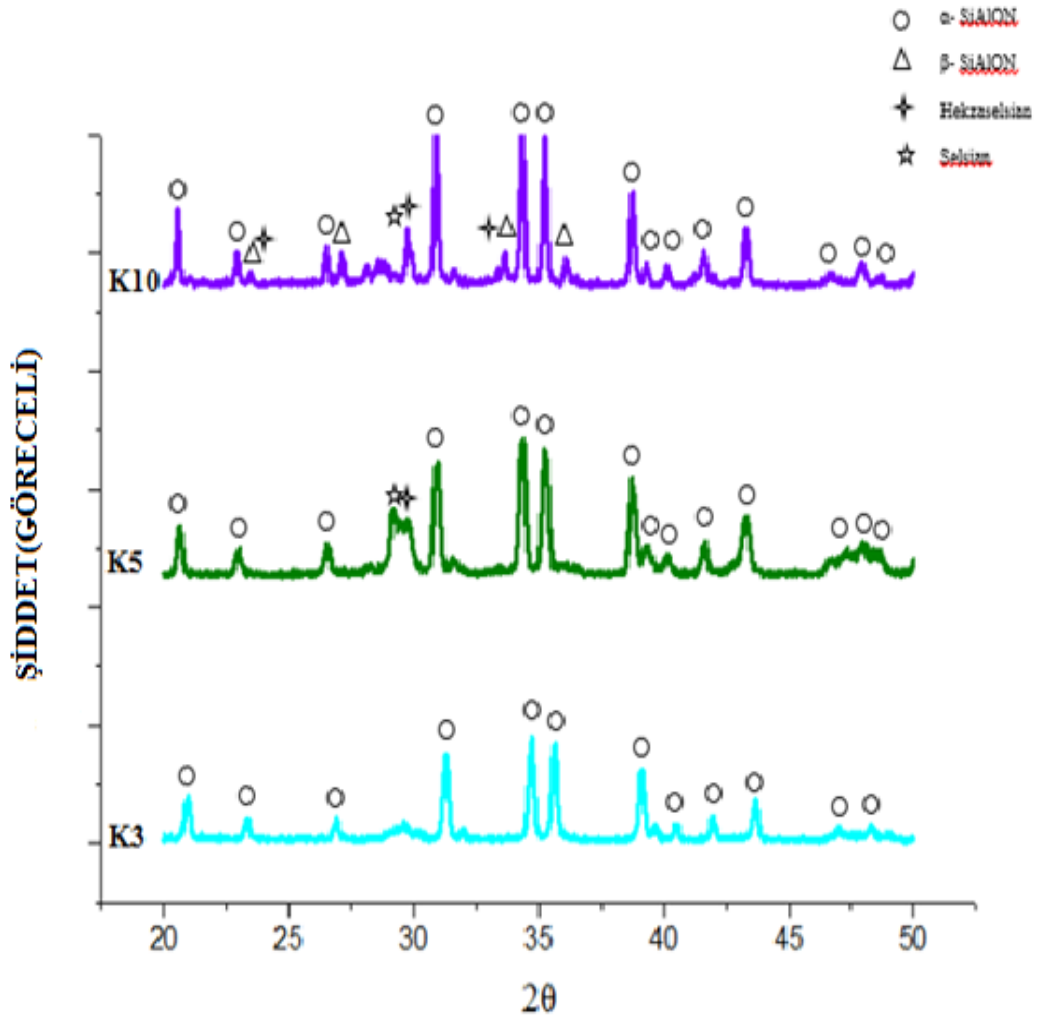
yardımcı katkı malzemesi olarak katılan malzemenin (RE_2O_3) az bir miktarının BAS içerisinde çözünmesiyle β -SiAlON oluşmasının sebebi olarak gösterilmektedir. Bu sebepten ötürü, diğer fazlara ek olarak β -SiAlON fazının olduğu görülmüştür.



Şekil 4.1. Ağırlıkça %0-10 oranında B1 katkılı sinterlenmiş Y- α -SiAlON numunelerin faz analizi

Ağırlıkça %0-10 oranında B2 kodlu cam tozu katkılı Y- α -SiAlON numunelerin faz karakterizasyon sonuçları Şekil 4.2.'de verilmiştir. Alınan sonuçlara bakıldığında ağırlıkça %3 oranında B2 kodlu cam katkılanırılan K₃ kodlu BAS/Y- α -SiAlON numunenin faz analizinde sadece α -SiAlON'un olduğu görülmektedir. Ağırlıkça %5 oranında B2 kodlu cam katkılanırılmış K₅ kodlu BAS/Y- α -SiAlON numunenin faz analizine bakıldığında ise, α -SiAlON'un yanı sıra BAS cam katkısının kristalleşmesi sonucu heksaselsian ve selsian fazının bulunduğu görülmüştür. Ayrıca ağırlıkça %10 oranında B2 kodlu cam katkısı bulunan K₁₀ kodlu BAS/Y- α -SiAlON numunenin faz analizine bakıldığında, cam katkısının artmasıyla oluşan heksaselsian miktarının da

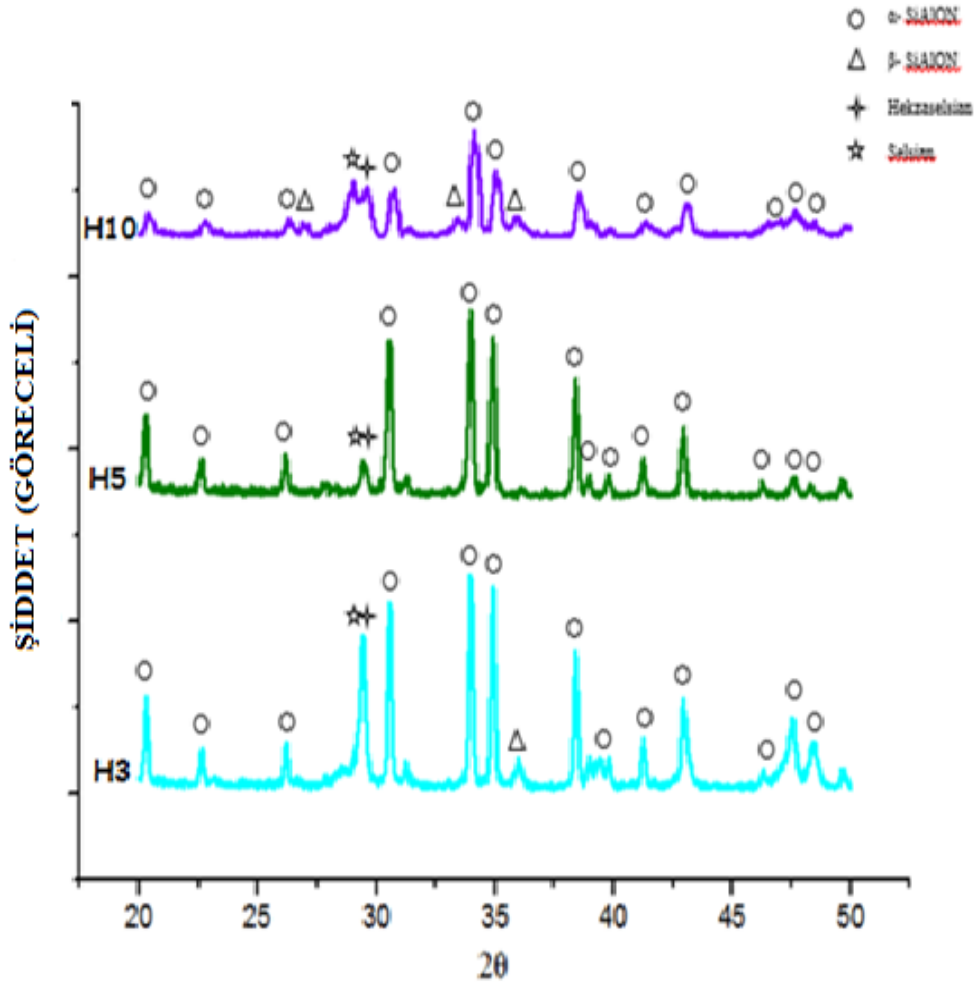
arttığı görülmüştür. Ayrıca soğuma esnasında malzemenin yapısında α - β dönüşümü gerçekleşmiş ve β -SiAlON oluştuğu görülmüştür.



Şekil 4.2. Ağırlıkça %0-10 oranında B2 katkılı sinterlenmiş Y- α -SiAlON numunelerin faz analizi

Şekil 4.3’de gösterilen sinterlenmiş ağırlıkça %0-10 oranında B3 kodlu BAS cam tozu katkılı Y- α -SiAlON numunelerin faz diyagramı incelendiğinde, her numunenin yapısında BAS’ın kristalleşmesi sonucu hexaselsian ve selsian fazının oluştuğu görülmüştür. Bunun sebebi, diğer Y- α -SiAlON’lardan daha fazla Y₂O₃ içermesi olarak açıklanabilir. Her üç numunenin yapısında bulunan bir miktar Y₂O₃’ün BAS içerisinde çözünmesiyle birlikte BAS ‘ın kristalleşmesi sonucu ortaya çıkan hekzaselsian, selsian fazına dönüşmüştür.

Ayrıca ağırlıkça %3 ve %10 oranında B3 kodlu cam katkısı bulunan H₃ ve H₁₀ kodlu BAS/Y- α -SiAlON numunenin faz analizine bakıldığında β -SiAlON fazının olduğu görülmüştür.



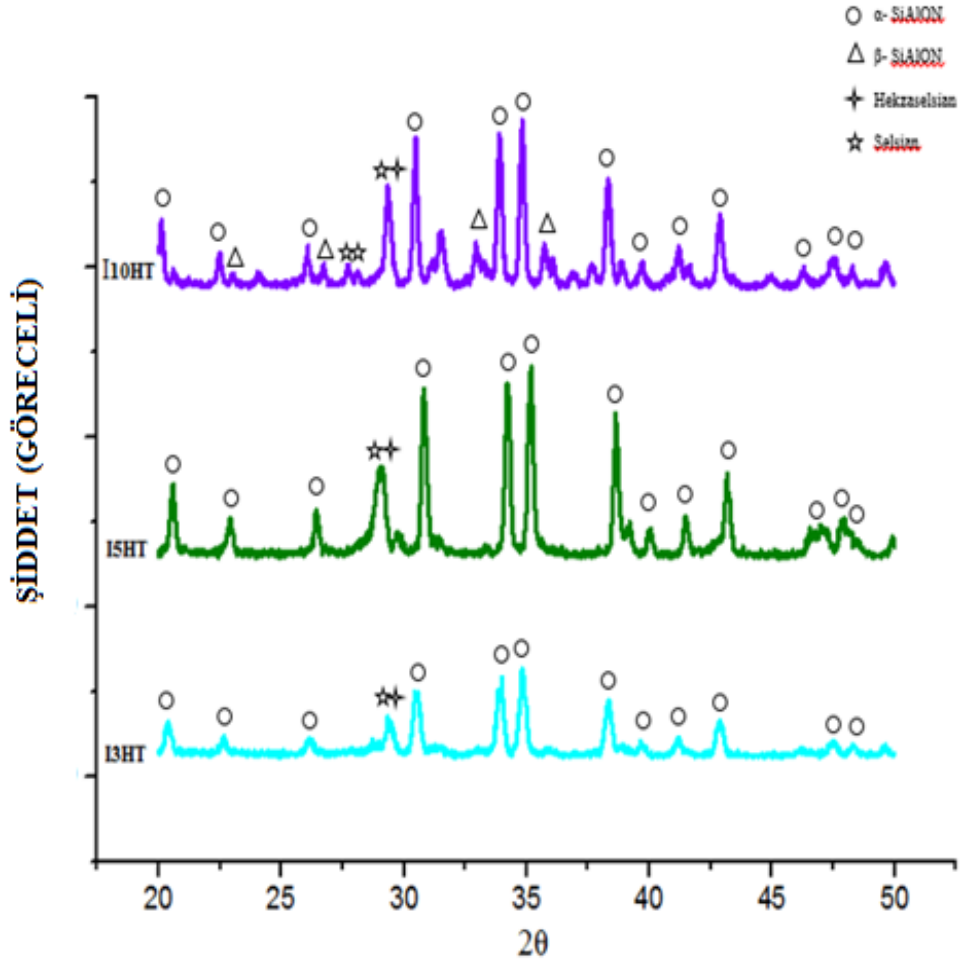
Şekil 4.3. Ağırlıkça %0-10 oranında B3 katkılı sinterlenmiş Y- α -SiAlON numunelerin faz analizi

4.2.2. Isıl işlem uygulanmış numunelerin faz karakterizasyonu

Basıncsız sinterleme metoduyla 1650°C' de 2 saat süreyle yapılan ısıl işlem sonrası yapıda oluşan fazların belirlenmesi için de X-ışınları kırınım analizinden (XRD) yararlanılmıştır. Analiz sonucunda hatalı bir sonuç alınmaması için, numunelerin yüzeyleri parlatılarak pürüzsüz bir yüzey elde edilmiştir. Her numune için analiz 20° ve 50° arasında yapılmıştır. Tarama hızı 2°C/dk olarak ayarlanmıştır. Elde edilen veriler Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir.

Şekil 4.4'de gösterilmiş olan ısıl işlem uygulanmış B1 kodlu BAS cam tozu katkılı Y- α -SiAlON numunelerin faz diyagramına bakıldığında ise, ana faz olarak α -SiAlON olduğu tespit edilmiştir. Isıl işlem sıcaklığına ve süresine bağlı olarak her üç numunede de BAS kristalleşmiş ve hekzaselsian ile selsian fazına dönüşmüştür. Ayrıca katkı

miktarının artmasıyla beraber yapıda oluşan hekzaselsian ve selsian miktarı da artış göstermiştir.

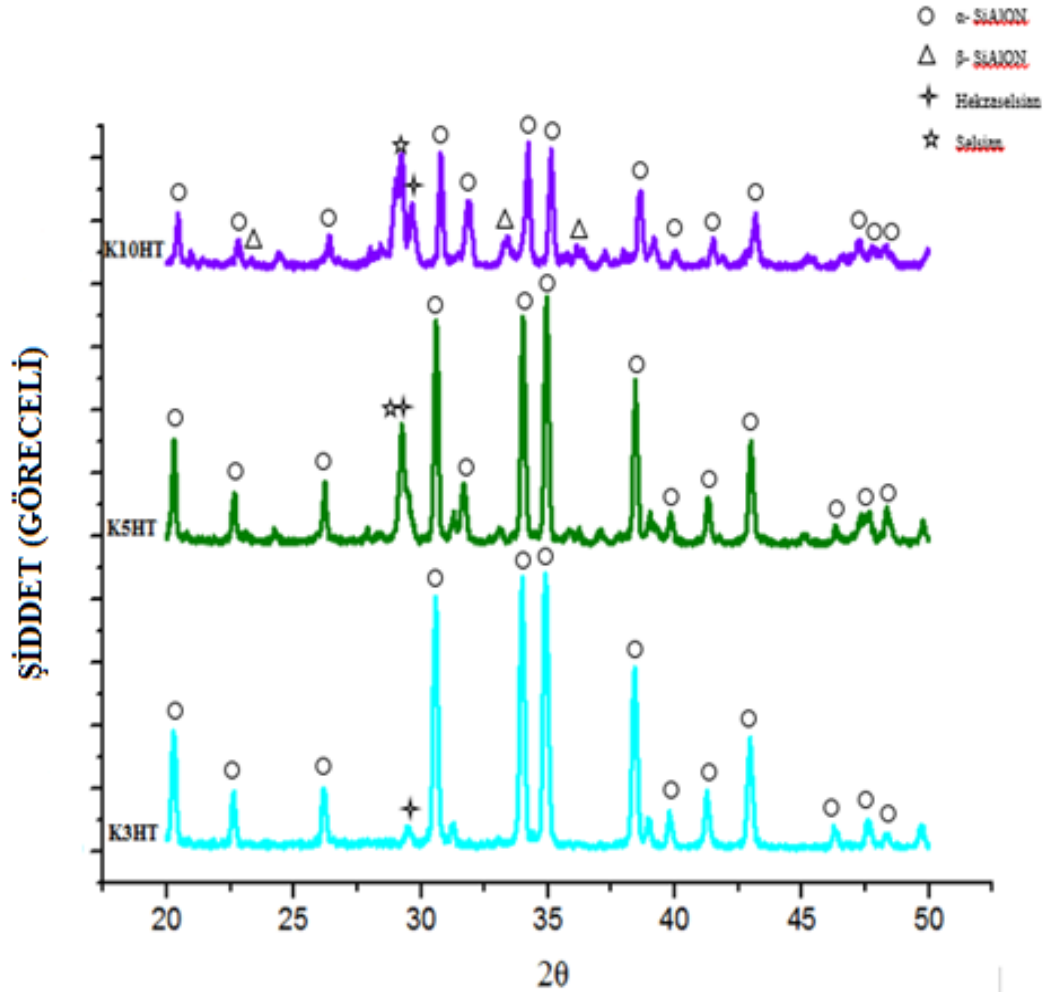


Şekil 4.4. Ağırlıkça %0-10 oranında B1 katkılı ısıtılmış Y- α -SiAlON numunelerin x-ışınları karakterizasyonu

Ağırlıkça %3 ve %5 oranında BAS katkısı içeren I₃ ve I₅ kodlu numunelerin yapısında β -SiAlON oluşumu tespit edilmemiştir. Ancak, ağırlıkça %10 oranında B1 kodlu cam katkısı bulunan I_{10HT} kodlu numunede, hekzaselsian ve selsianın yanı sıra minör faz olarak β -SiAlON fazının da olduğu görülmüştür.

Isıtılmış ağırlıkça %0-10 oranında B2 kodlu BAS cam tozu katkılı Y- α -SiAlON numunelerin faz karakterizasyon sonuçları Şekil 4.5’de verilmiştir. Buna göre her üç numune için ana fazın α -SiAlON olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ikincil faz olarak hekzaselsian fazı bütün numunelerde mevcuttur.

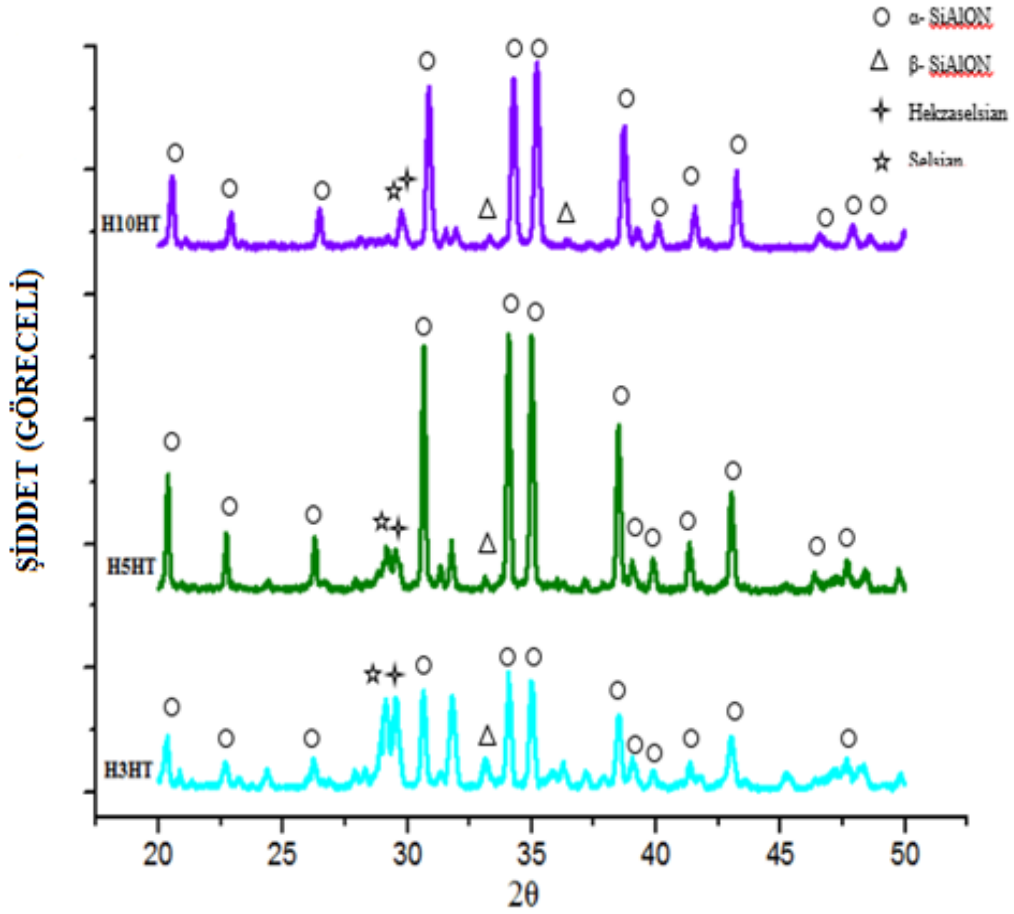
Ağırlıkça %5 ve %10 oranında B2 kodlu cam katkılı K_{5HT} ve K_{10HT} kodlu BAS/Y- α -SiAlON numunenin yapısında hekzaselsianın selsian fazına dönüşümü gerçekleşmiştir. Ancak %3 oranında B2 kodlu BAS içeren K_{3HT} kodlu numunede bu dönüşüm gerçekleşmemiştir. Hekzaselsian ve selsian fazı miktarının sinterlenmiş B2 kodlu numunelerle karşılaştırıldığında daha fazla olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.5. Ağırlıkça %0-10 oranında B2 katkılı ısıtılmış Y- α -SiAlON numunelerin x-ışınları karakterizasyonu

Ayrıca, ısıtılmış işlem sıcaklığına ve süresine bağlı olarak cam katkı miktarı fazla olan (ağırlıkça %10) K_{10HT} kodlu numunenin içerisinde β -SiAlON'un olduğu görülmüştür. Şekil 4.6'da gösterilen ısıtılmış işlem uygulanmış B3 kodlu BAS cam tozu katkılı Y- α -SiAlON numunelerin faz analizi sonuçlarına bakıldığında, tüm numunelerin yapısında ana faz olarak α -SiAlON bulunduğu görülmüştür. Ayrıca hem α -SiAlON'un hemde BAS'ın içeriğinde Y₂O₃ bulunmasından ötürü, ısıtılmış işlem görmüş diğer numunelerden farklı

olarak, her üç numunede de heksaselcian ve selsian fazının oluştuğu görülmüştür. Bunun yanı sıra, her üç numunede de β -SiAlON'un oluştuğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.6. Ağırlıkça %0-10 oranında B3 katkılı ısıtılmış $Y-\alpha$ -SiAlON numunelerin x-ışınları karakterizasyonu

4.3. Mikroyapı Karakterizasyon Sonuçları

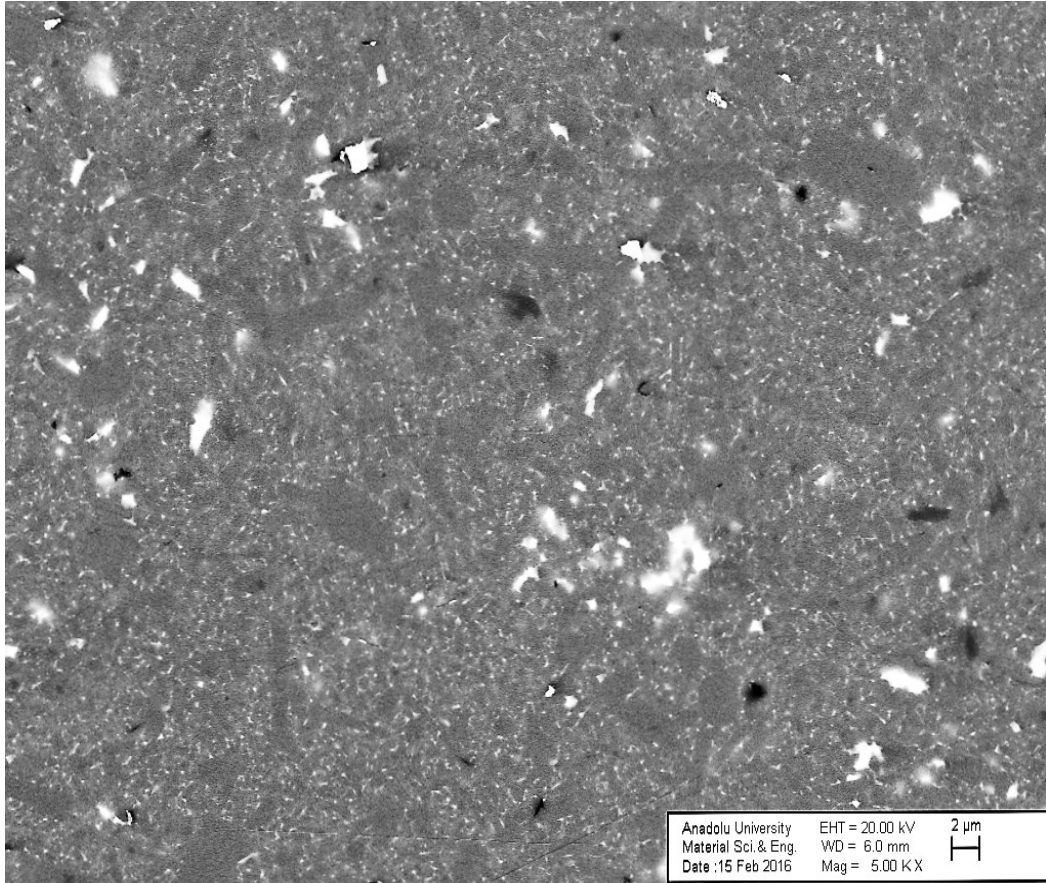
4.3.1. Sinterlenmiş numunelerin mikroyapı karakterizasyonu

SiAlON seramiklerinde mikroyapı; başlangıç toz özellikleri, sinterleme katkı malzeme tipi, miktarı, sinterleme yöntemi, koşulları ve sinterleme sonrasındaki soğuma koşullarına bağlıdır. Bu koşullara bağlı olarak sonuçta farklı tane boyutuna, biçimine ve dağılımına sahip, amorf ve/veya kısmen kristal yapıda tane sınır faz(lar)ına sahip SiAlON seramikleri elde edilebilir. Bu mikroyapı özellikleri malzemenin mekanik özelliklerini doğrudan etkilemektedir [59].

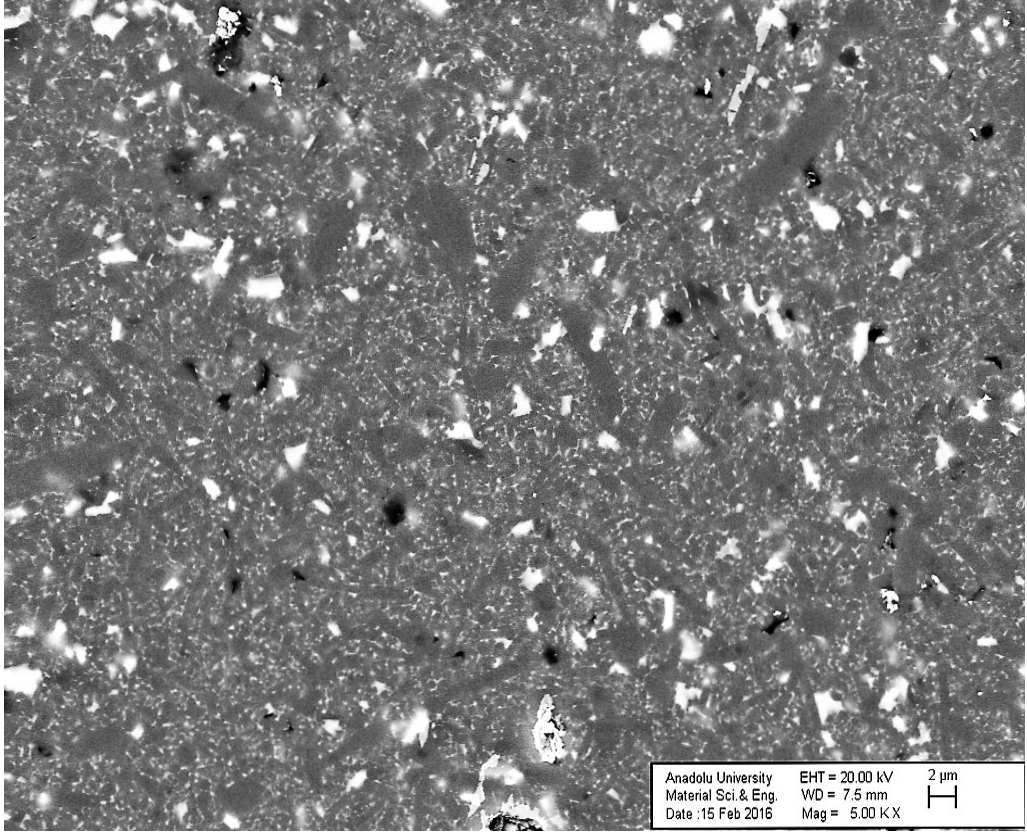
Yapılan çalışmada BAS katkısının mikroyapı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla, mikroyapı çalışmaları numunelerin parlatılmış yüzeyleri üzerinde taramalı

elektron mikroskobu (SEM) yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Alınan görüntüler; atom numarasına göre kontrast veren geri yansıyan elektron görüntülerinden elde edilmiştir.

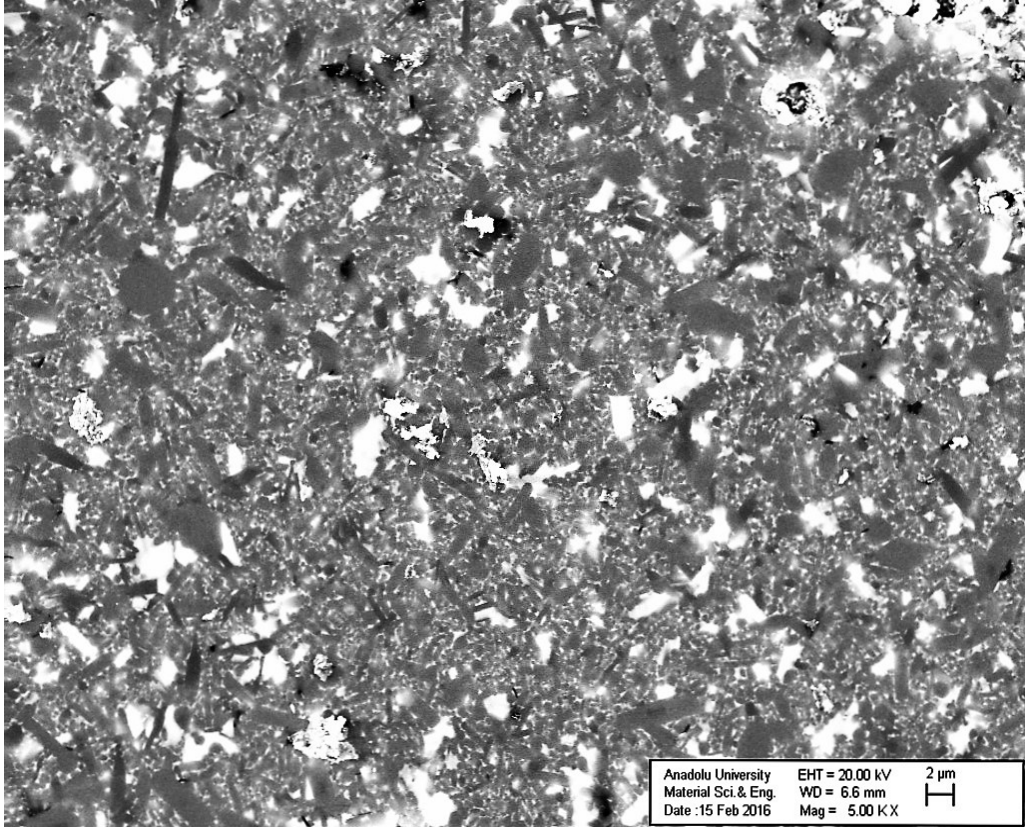
Sinterlenmiş numunelerin yüzeylerinden alınan mikroyapı görüntüleri Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’de verilmiştir. Görüntülerde atom ağırlığı büyük olan hem iğnemsiz hem de eş eksenli şekle sahip gri renkli taneler, α -SiAlON tanelerini göstermektedir. Atom ağırlığı daha küçük olan β -SiAlON taneleri, yüksek aspekt oranına sahip iğnemsiz ve koyu gri olarak görülmektedir. Atom ağırlığı daha büyük olan daha açık gri renkli bölgeler taneler arası amorf fazı göstermekte olup atom ağırlığı büyük elementlerden oluşan BAS katkısı ise beyaz renkli bölgeler ile gösterilmiştir.



Şekil 4.7. I_3 kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) görüntüsü



Şekil 4.8. I_5 kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) görüntüsü



Şekil 4.9. I_{10} kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) görüntüsü

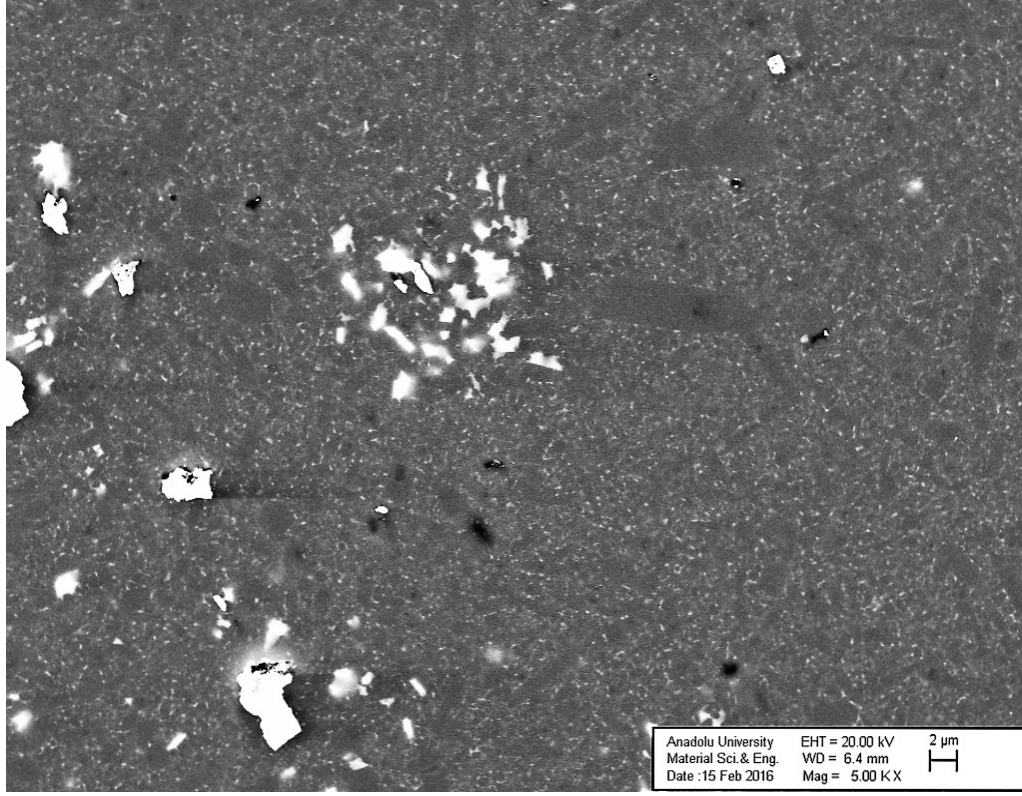
Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de gösterilen ağırlıkça %3 ve %5 oranında B1 kodlu BAS katkılı I₃, ve I₅ kodlu numunelerin mikroyapı görüntülerine bakıldığında, cam katkısının sayesinde tane uzamasına pozitif etkisi olduğu açıkça gözlenmiştir. Yapıda gri renkli eş eksenli α -SiAlON tanelerinin yanı sıra yüksek aspekt oranına sahip iğnemsî α -SiAlON taneleri de bulunmaktadır.

İğnemsî tanelerin oluşması, sıvı fazın miktarı ve viskozitesiyle orantılıdır [10]. Sıvı fazın viskozitesinin azalmasıyla birlikte atomların sıvı içerisinde taşınımı daha fazla olmaktadır. Dolayısıyla sinterleme sıcaklığı ve süresi yeterli gelmiş ve sıvı faz içerisinde tanelerin çözünerek iğnemsî SiAlON tanelerinin oluşumu gerçekleşmiştir.

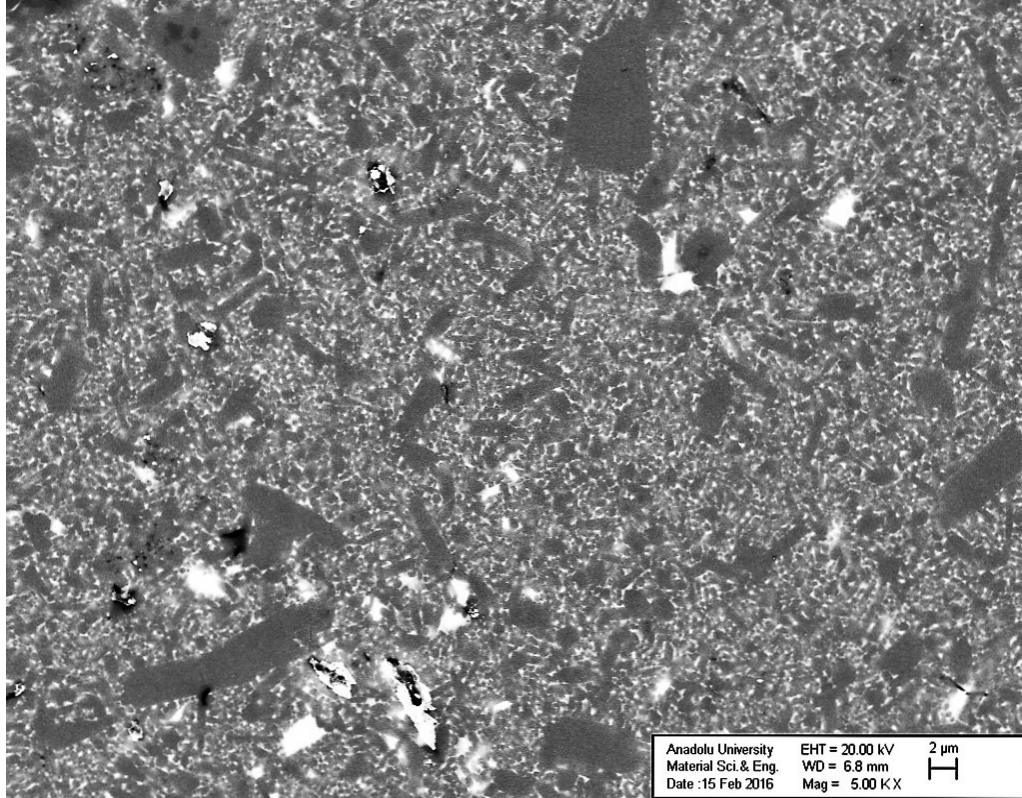
Şekil 4.9’ da gösterilmiş ağırlıkça % 10 B1 katkılı I₁₀ kodlu numunenin mikro yapısında ise diğer numunelerden farklı olarak koyu gri renkli β -SiAlON tanelerinin oluştuğu görülmektedir. β -SiAlON tanelerinin oluşumu, α -Si₃N₄ tanelerinin >1400°C’de kararlı olmaması sebebiyle tamamen çözünmesi ve sıvı fazdan termodinamik olarak kararlı faza (α ve β -SiAlON) çökeltme prosesiyle gerçekleşir. $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü esnasında Si ve N sıvı faz içinde yüksek bölgesel aşırı doygunluğa sebep olduğu için bu aşırı doymuş sıvı fazdan aspekt oranı yüksek β -SiAlON tanelerinin gelişimi sağlanmıştır [10].

Ayrıca Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’daki görüntüler birbirleriyle karşılaştırıldığında cam katkısının yapıda heterojen olarak toplandığı görülmüştür. Bunun sebebi ise sinterleme esnasında sıvı halde olan BAS cam katkısının kapılar kuvvetin etkisiyle bir araya gelip hızlı soğuma yapılması sonucu yapıda homojen olarak dağılamamasıdır. I₃ ve I₁₅ kodlu numunelerin mikroyapıları incelendiğinde BAS cam katkısı yapı içerisinde heterojen olarak dağılmıştır. Ancak camsı katkı malzemesinin miktarında artış olmasıyla birlikte I₁₀ kodlu numunenin mikroyapısında ise BAS cam-katkısının daha homojen dağıldığı görülmektedir.

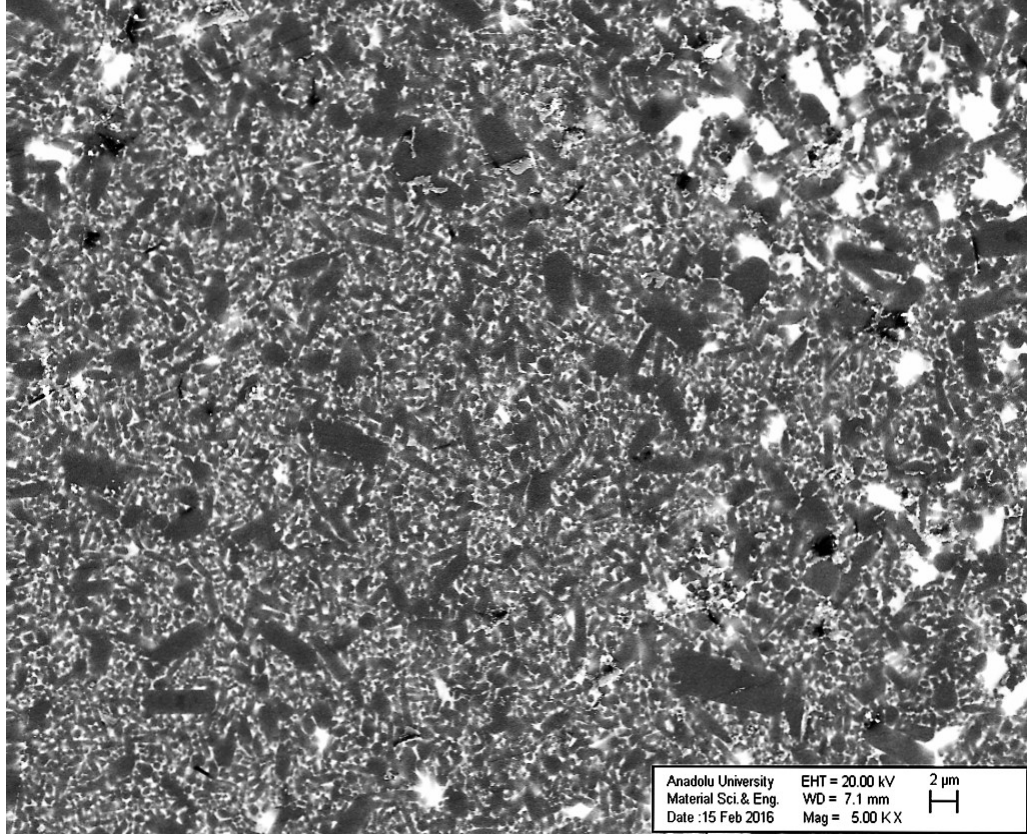
Her üç mikroyapı görüntüsünde, yapıda boşlukların oluştuğu görülmüştür. Bu boşlukların yapı içerisindeki uçucu elementlerin yapıdan uzaklaşmasıyla birlikte oluştuğu düşünülmektedir. Cam katkı miktarının sinterleme esnasında yapıdan uzaklaşmasıyla boşluk oluşumunun orantılı olduğu görülmüştür. Dolayısıyla cam katkı miktarının artmasıyla daha büyük porların varlığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.10. K_3 kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) görüntüsü



Şekil 4.11. K_5 kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) görüntüsü



Şekil 4.12. K_{10} kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) görüntüsü

B2 kodlu BAS cam katkılı $Y-\alpha$ -SiAlON numunelerim mikroyapı görüntüleri Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de verilmiştir. Bu görüntülere göre, tane uzamasının gerçekleşmiş olduğu gri renkli iğnems α -SiAlON tanelerin varlığıyla kanıtlanmış olmaktadır. Ayrıca, cam katkı miktarının artmasıyla iğnems tanelerin miktarının da artmış olduğu tespit edilmiştir.

Kompozisyon içeriğinde CaO’in bulunması sebebiyle en yüksek aspekt orana sahip taneler, B2 kodlu cam katkılı $Y-\alpha$ -SiAlON numunelerin yapısında bulunmuştur. Çünkü CaO, sıvı faz viskozitesini düşürmüştür. Dolayısıyla atomların taşınımı daha fazla olduğu için iğnems tanelerin aspekt oranı daha fazladır.

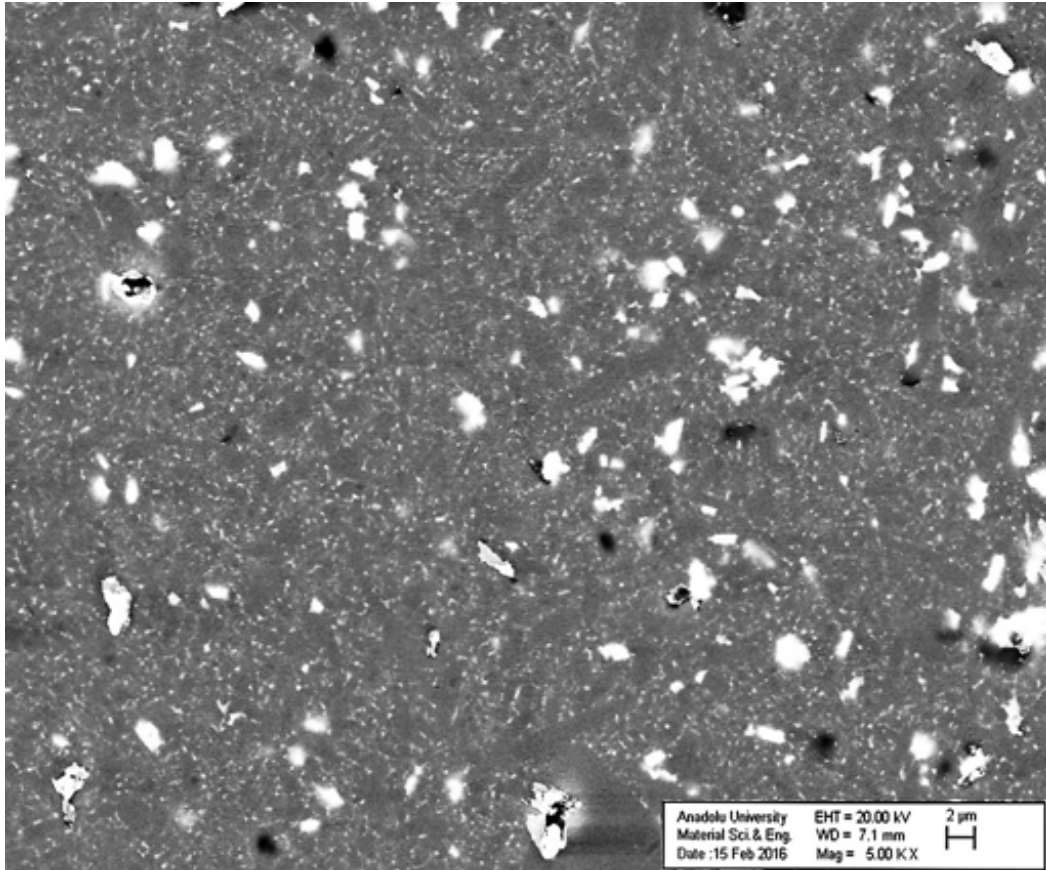
Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de verilen ağırlıkça %3 ve %5 oranında B2 kodlu BAS katkılı K_3 ve K_5 kodlu numunelerin mikroyapı görüntülerine bakıldığında, gri renkli eş eksenli α -SiAlON tanelerinin yanı sıra iğnems α -SiAlON taneleri de bulunduğu görülmüştür. Ayrıca cam katkısının artmasıyla iğnems tane miktarının da artmış olduğu görülmektedir. Literatürde daha önce çalışması yapılan BAS katkılı Feng ve

arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada BAS katkısının daha fazla sıvı faz ortamı sağladığı ve bundan dolayı tane uzamasını kolaylaştığı söylenmiştir.

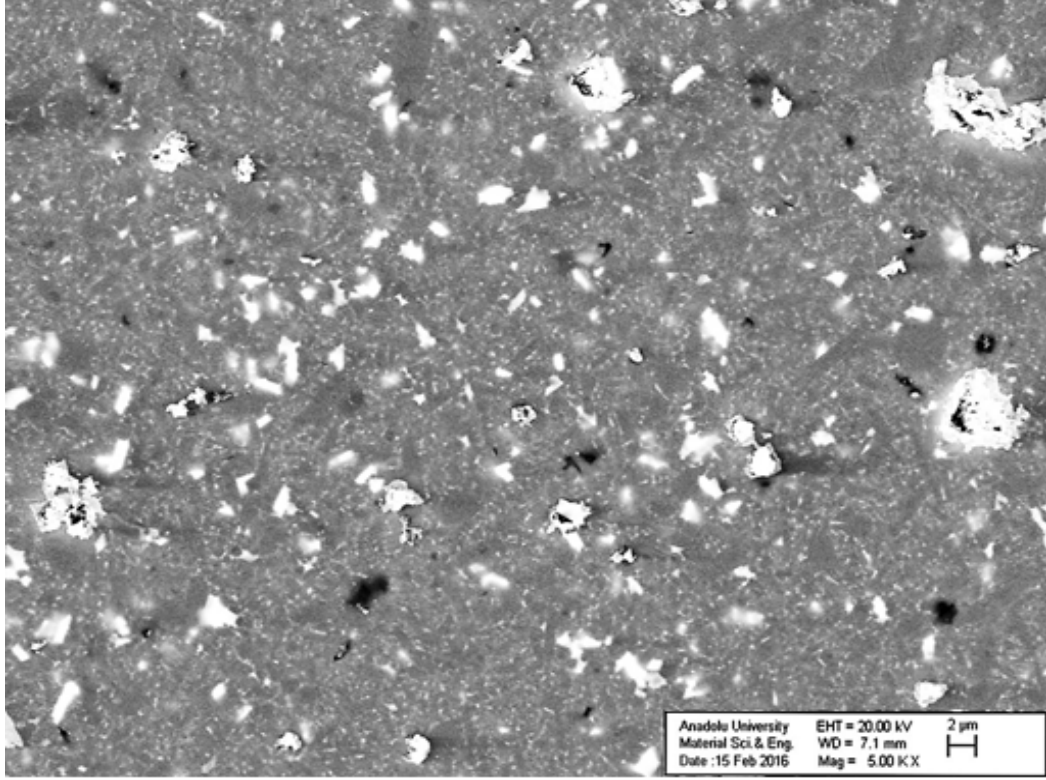
Şekil 4.12’de verilen ağırlıkça %10 B2 kodlu BAS katkılandırılmış K₅ kodlu numunenin mikroyapı görüntülerine bakıldığında ise yapıda iğnemi α -SiAlON tanelerinin yanı sıra koyu gri renkli β -SiAlON tanelerinin de oluştuğu görülmüştür. Ayrıca beyaz bölgeler ise BAS cam katkısını göstermektedir.

Her üç numunede de CaO’in sıvı viskozitesini daha da düşürmesiyle birlikte BAS cam katkısı, yapıda heterojen olarak dağılmıştır. Bununla birlikte, cam katkı miktarı artmasıyla birlikte daha büyük çaplı bölgeler oluşturmuşlardır.

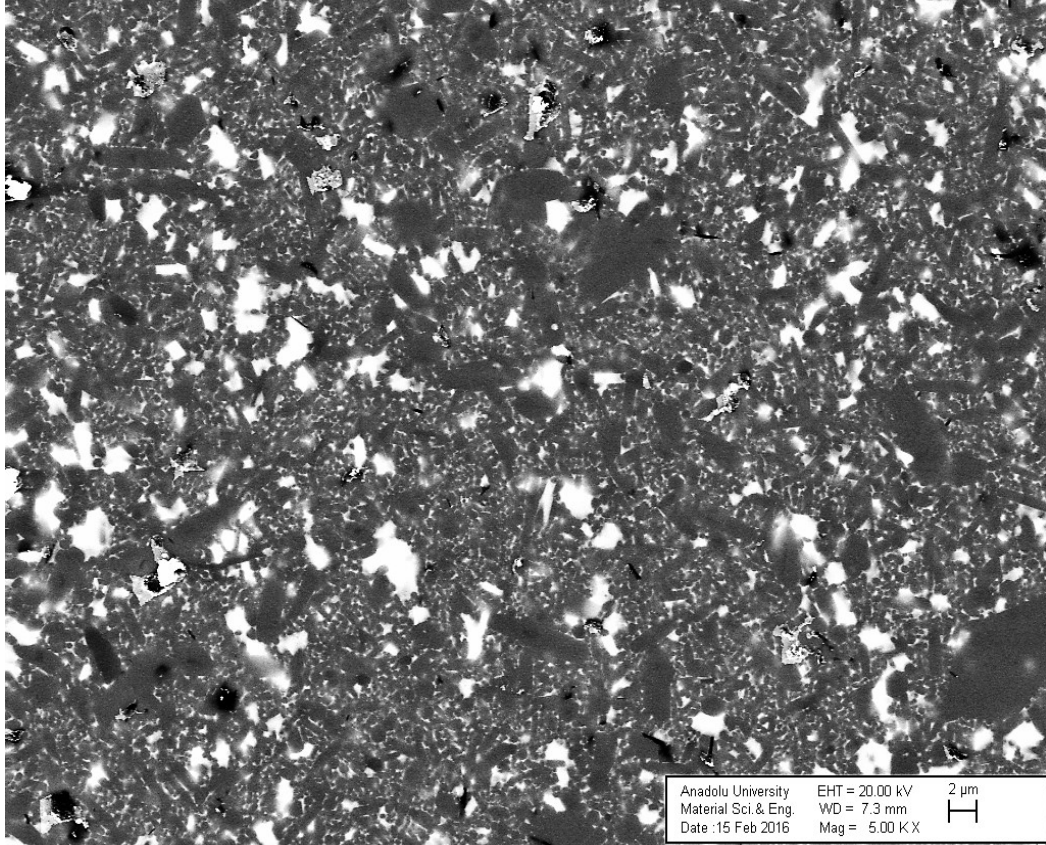
Ayrıca sinterleme esnasında cam katkısının ergime sıcaklığı daha düşük olduğundan sinterleme esnasında yüksek sıcaklık etkisiyle yapıdan ayrılmasıyla birlikte boşlukların oluştuğu görülmüştür.



Şekil 4.13. H₃ kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) görüntüsü



Şekil 4.14. H_5 kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) görüntüsü



Şekil 4.15. H_{10} kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) görüntüsü

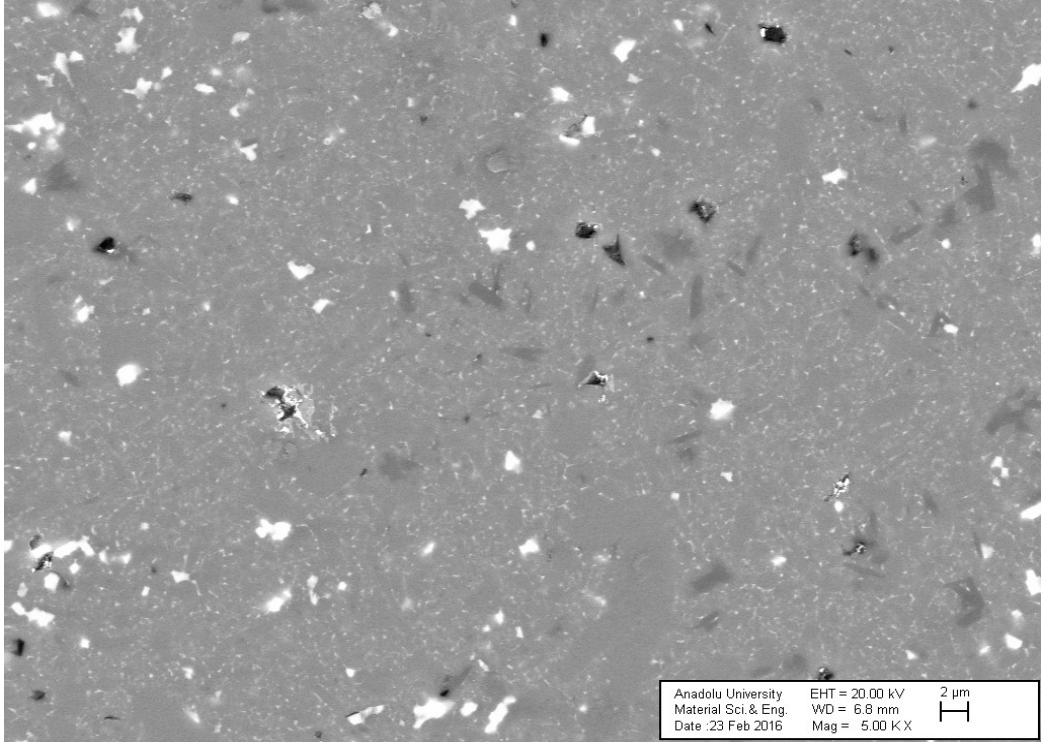
Ağırlıkça %0-10 oranında B3 kodlu BAS camı katkılı Y- α -SiAlON numunelerin mikroyapı görüntüleri Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te verilmiştir. Mikroyapı görüntülerine bakıldığında Y₂O₃'ün hem BAS kompozisyonunda hem de sinterleme ilavesi olarak kullanılmasından ötürü iğnemsî tanelerin miktarının en fazla olduğu numunelerin H₃, H₅ ve H₁₀ olduğu görülmüştür. Ayrıca BAS katkısının diğer numunelerle karşılaştırıldığında daha homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmüştür.

Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te verilen H₃ ve H₅ kodlu numunelerin mikroyapı görüntülerinde gri olarak görülen bölgeler α -SiAlON tanelerini gösterirken daha yüksek atom ağırlıklı olan BAS cam katkısı beyaz ile gösterilmiştir. Şekil 4.15'te gösterilen H₁₀ kodlu numunenin mikroyapı görüntülerinde ise farklı olarak koyu gri renkli olan β -SiAlON tanelerinin olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen veriler x-ışınları karakterizasyon sonuçlarını destekleyici niteliktedir.

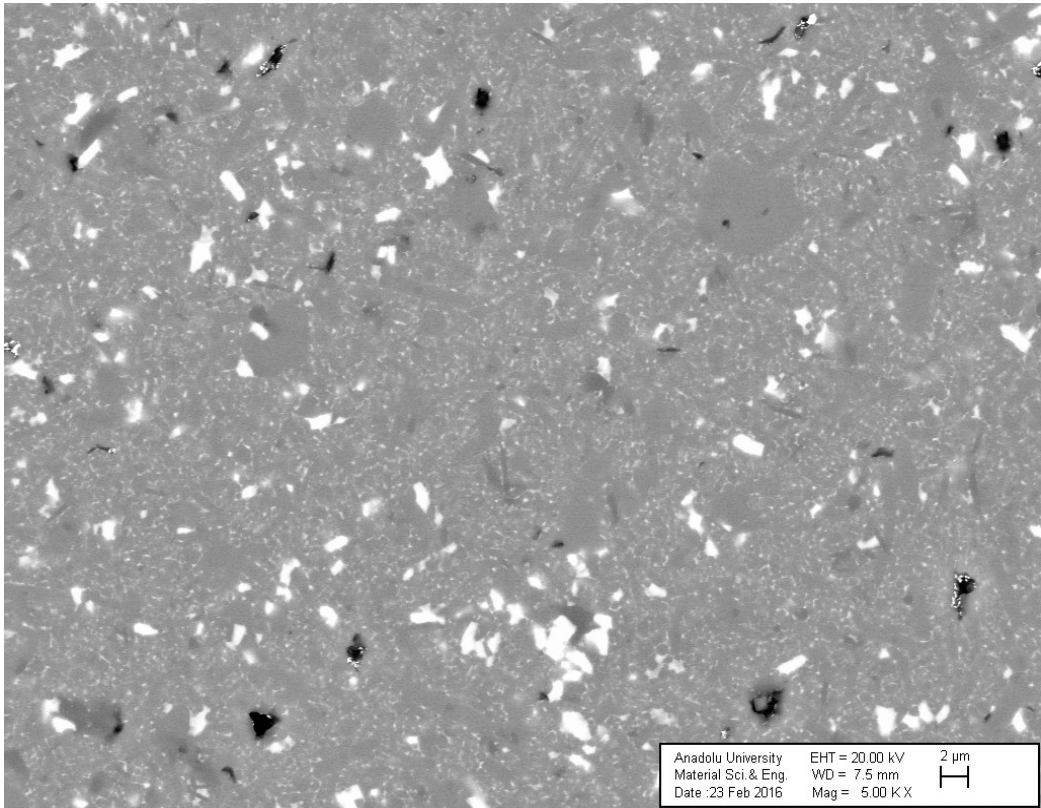
4.3.2. Isıl işlem uygulanmış numunelerin mikroyapı karakterizasyonu

Yapılan çalışmanın ana amaçlarından bir diğeri de sinterleme sonrasında malzeme yapısında oluşan amorf tane sınır fazlarının kristallenmesi amacıyla numnelere ısıtma işleminin uygulanmasıdır. Bu amaçla, basınçsız sinterleme metodu kullanılarak 1650°C'de 1 saat süreyle yapılmış ısıtma işlemi uygulanması sonucunda mikroyapıda meydana gelen değişimler taramalı elektron mikroskobu (Zeiss SUPRA-VP50) ile incelenmiştir. Mikroyapı incelemesi yapılmadan önce numune yüzeyleri, Piano, Largo, Dac ve Nap diskleri ile birlikte ilgili çözeltiler kullanılarak parlatılmış ve yüzey iletkenliğinin sağlanması amacıyla Au/Pd kaplanmıştır.

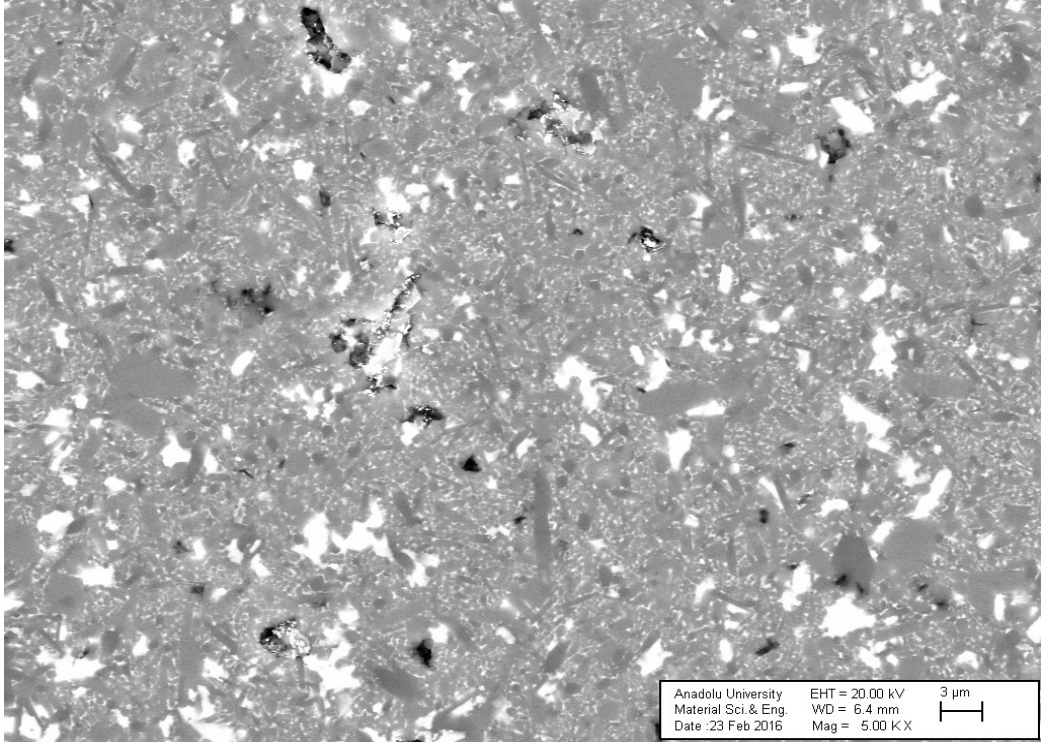
Elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, Şekil 4.16, Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19, Şekil 4.20, Şekil 4.21, Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'te verilmiştir. Görüntülerde oluşan fazların belirlenmesi için kontrast farkından yararlanılmıştır. Buna göre, atom ağırlığı büyük olan hem iğnemsî hem de eş eksenli şekle sahip gri renkli taneler, α -SiAlON tanelerini göstermektedir. Atom ağırlığı daha küçük olan β -SiAlON taneleri, iğnemsî şekilli taneler ve koyu gri olarak görülmektedir. Atom ağırlığı daha büyük olan daha açık gri renkli bölgeler taneler arası amorf fazı göstermekte olup atom ağırlığı büyük elementlerden oluşan BAS katkısının olduğu yerle ise beyaz renkli bölgeler ile gösterilmiştir.



Şekil 4.16. I_{3HT} kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) görüntüsü



Şekil 4.17. I_{5HT} kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) görüntüsü



Şekil 4.18. I_{10HT} kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) görüntüsü

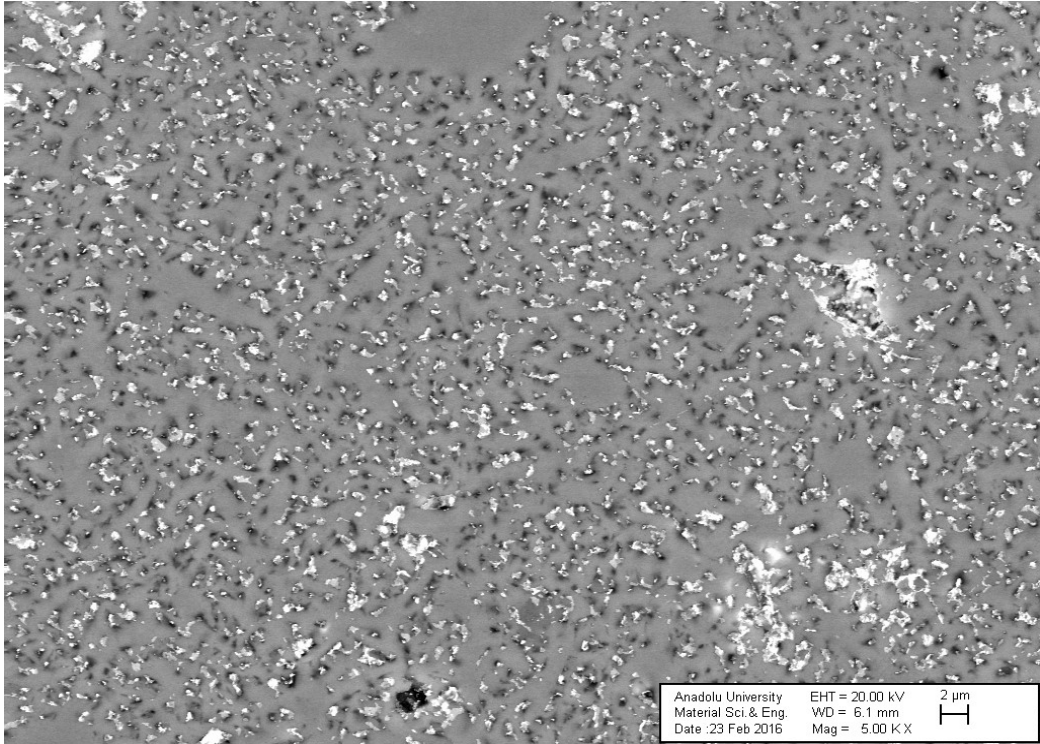
Isıl işlem uygulanmış B1 kodlu BAS cam katkıli numunelerin mikroyapı görüntüleri Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de verilmiştir. Alınan görüntülere göre ısıl işlem uygulanmasıyla yapıdaki uzamış tane miktarının daha da arttığı görülmüştür. Isıl işlem yapılmasıyla birlikte iğnemsisi α -SiAlON tanelerinin miktarında bir artış olduğu gözlenmiştir. Ayrıca oluşan tanelerin aspekt oranları daha yüksektir. Feng ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada [1], iğnemsisi α -SiAlON tanelerinin oluşması ve büyümesi sıvı faz ile birlikte çözelti-difüzyon-çökeltme mekanizması vasıtasıyla açıklanmaktadır. Isıl işlem yapılması esnasında oluşan BAS cam katkısının sıvı fazın viskozitesini düşürmesiyle daha fazla atom taşınmış ve iğnemsisi α -SiAlON taneleri oluşmuştur.

Görüntüler incelendiğinde, koyu gri renkli ve iğnemsisi şekle sahip β -SiAlON tanelerinin miktarının da artmış olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, Mandal ve arkadaşları tarafından çalışmada $\sim 1450^{\circ}\text{C}$ ’den sonraki ısıl işlem ile α -SiAlON \rightarrow β -SiAlON faz dönüşümü ile açıklanmıştır. Bu araştırmacılar özellikle oksijence zengin SiAlON malzemelerinde sinterleme sıcaklığında α -SiAlON oluştuğunu ve kararlı hale geldiğini 1450°C ’deki ısıl işlem boyunca artan z değeri ile β -SiAlON’a dönüştüğünü belirtmişlerdir [61]. Beyaz renkli gösterilen bölgelerde bulunan BAS cam katkısının

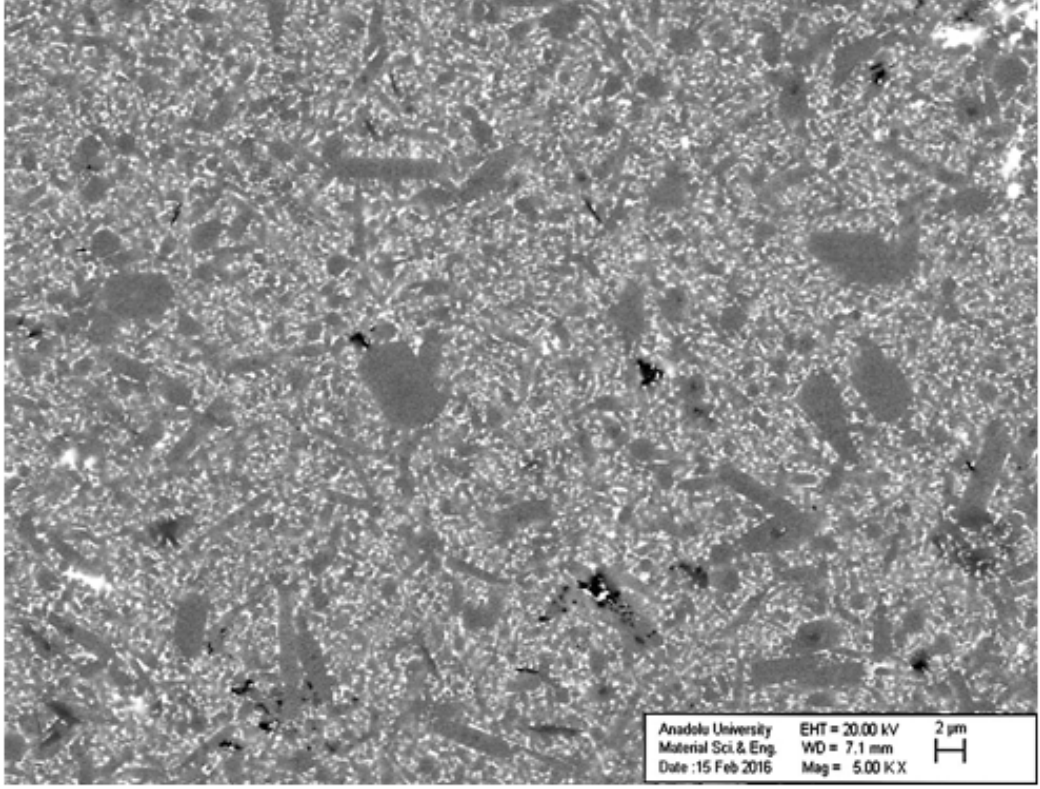
yapıda daha homojen olarak dağıldığı görülmüştür. Çünkü ısı işlem yapılmasıyla birlikte kristalleşmiş BAS cam katkısı miktarı artmış ve sıvı fazda çözünerek taşınımı numunede daha homojen olarak dağılmıştır.

Isıl işlem uygulanmış B2 katkılı γ -SiAlON tanelerinin geri yansıyan elektron görüntüleri Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’ de verilmiştir. K_{3HT} , K_{5HT} ve K_{10HT} kodlu numunelerin mikroyapı görüntülerine bakıldığında, α -SiAlON tanelerinin ısı işlem ile iğnemi α -SiAlON tanelerinin miktarındaki artış, yüksek sıcaklıklarda α -SiAlON fazının β -SiAlON fazına göre daha kararlı olmasından kaynaklanmaktadır. Çözünme-çökme aşamaları için yeterli süre ve uygun sıcaklık olduğundan α -SiAlON tanelerinde enine ve boyuna daha fazla büyüme gözlenmiştir. Ayrıca kompozisyon içerisinde bulunan CaO’un viskoziteyi düşürücü etkisiyle daha fazla atom taşınarak aspekt oranı yüksek tanelerin oluşumu gerçekleşmiştir.

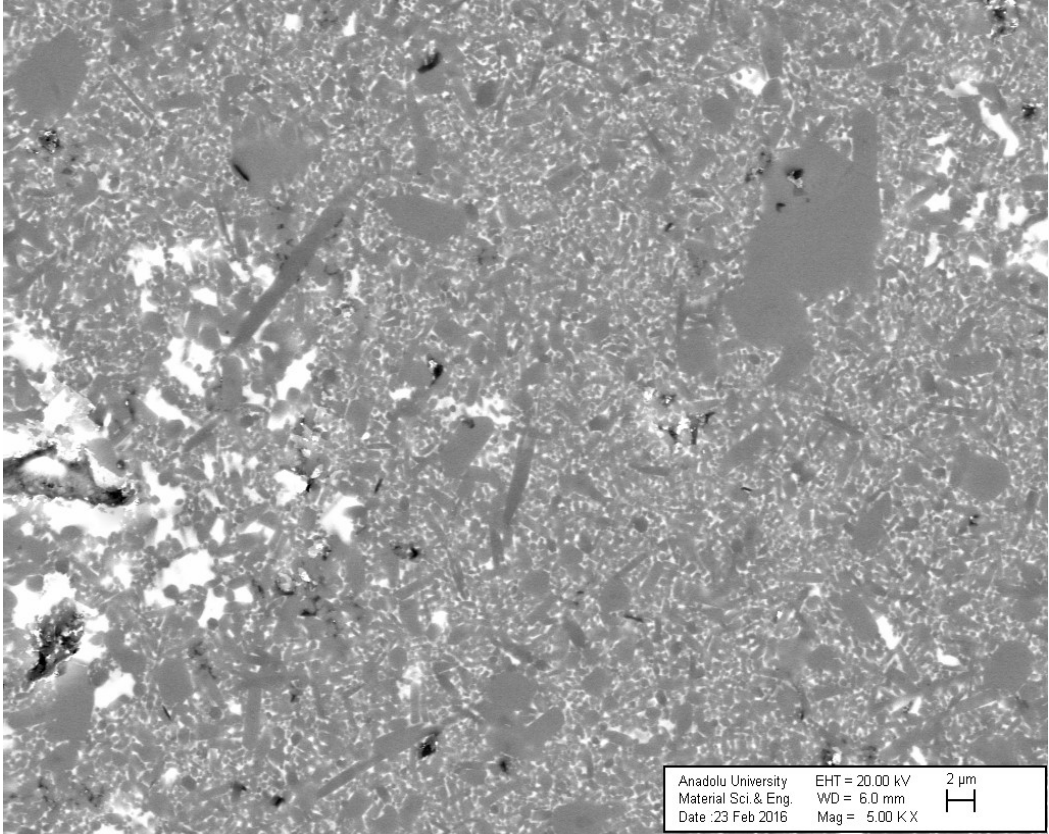
Görüntüler incelendiğinde, K_{3HT} , K_{5HT} ve K_{10HT} kodlu numunelerin yapısındaki BAS’ın homojen olarak dağılmadığı görülmektedir. Diğer numunelerin aksine cam katkı miktarı arttıkça heterojen dağılımın homojenleşmeyip daha büyük hacimli kütleler halinde kaldığı görülmüştür. Ayrıca, ısı işlem sırasında yapıdan daha düşük ergime sıcaklığına sahip cam katkısının uzaklaşmasıyla büyük porların oluştuğu görülmüştür.



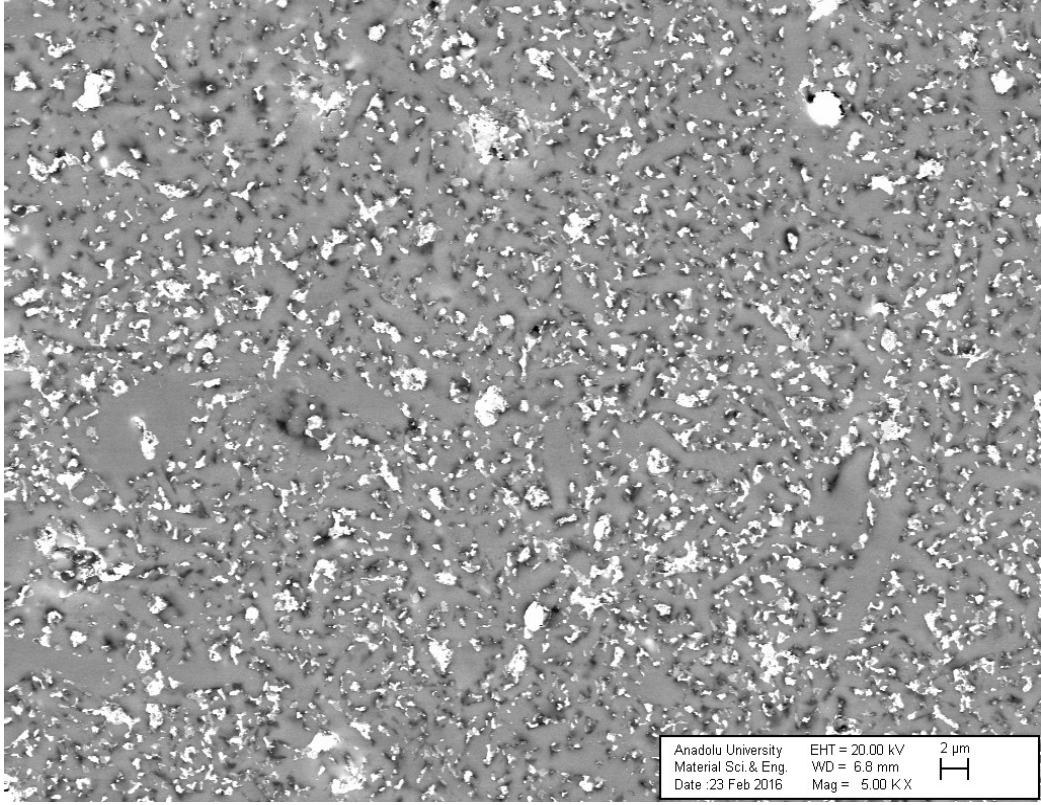
Şekil 4.19. K_{3HT} kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) görüntüsü



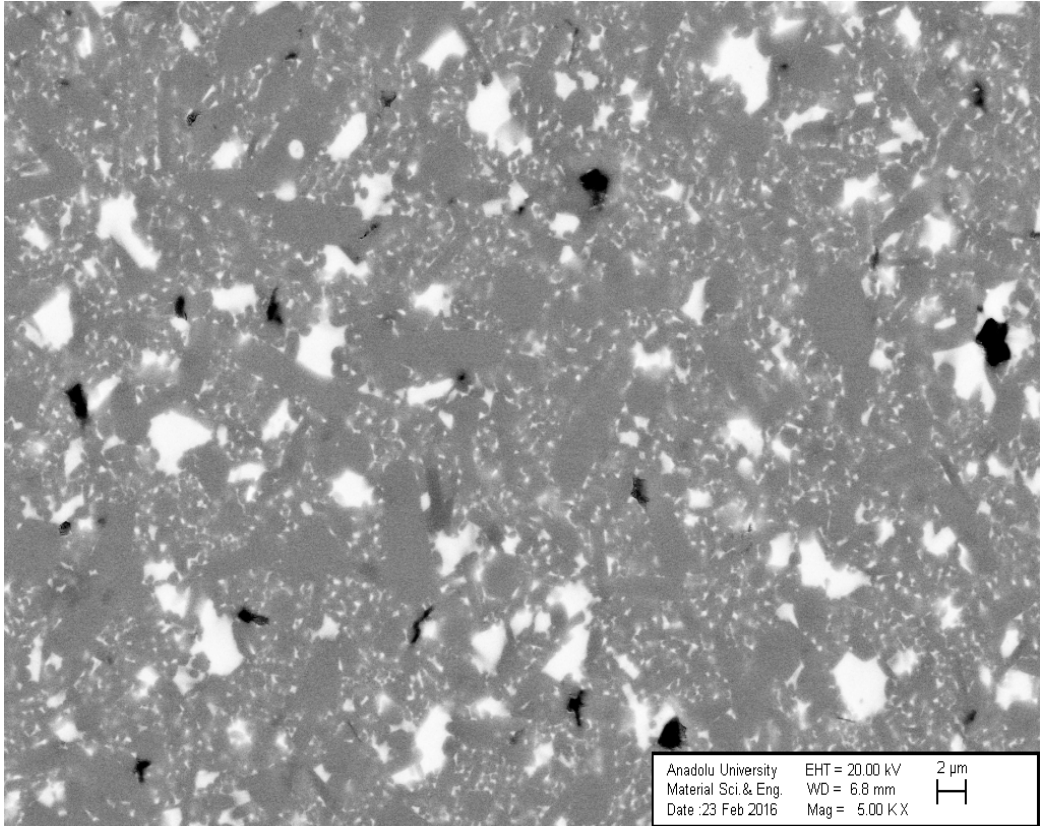
Şekil 4.20. K_{5HT} kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) görüntüsü



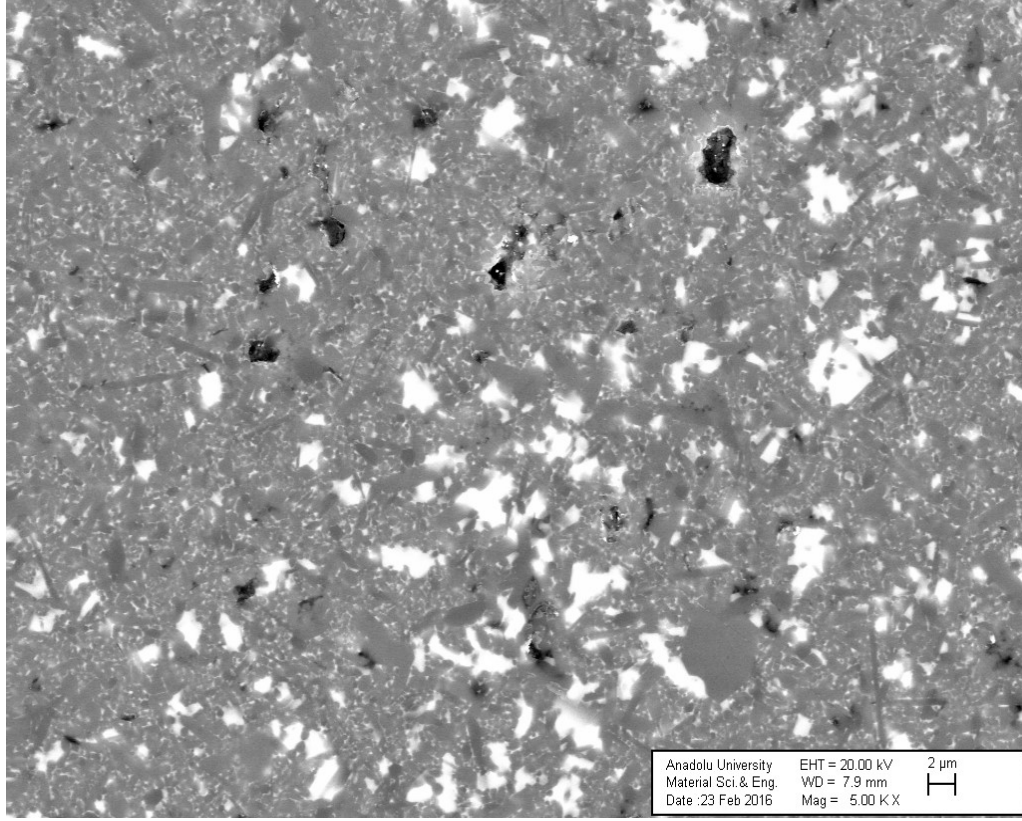
Şekil 4.21. K_{10HT} kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) görüntüsü



Şekil 4.22. H_{3HT} kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) görüntüsü



Şekil 4.23. H_{5HT} kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) görüntüsü



Şekil 4.24. H_{10HT} kodlu numunenin taramalı elektron mikroskobu (geri yansıyan elektron) görüntüsü

Isıl işlem uygulanmış ağırlıkça %0-10 oranında B3 kodlu BAS camı katkısı eklenilmiş H_{3HT} , H_{5HT} ve H_{10HT} kodlu numunelerin mikroyapı görüntüleri Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’ de verilmiştir.

Mikroyapı görüntülerine bakıldığında, ısıl işlem uygulanmasıyla birlikte daha fazla miktarda eş eksenli α -SiAlON tanelerinin (gri renkli olarak gösterilen taneler) iğnemi yapıya dönüşmüş olduğu görülmüştür. Bu dönüşüm, Açıkbaş ve arkadaşlarını yapmış olduğu çalışmada ısıl işlem ile birlikte ince, kararsız tanelerin çözünerek, büyük kararlı taneler üzerine çökmesi ile tane büyümesi gerçekleşir diye açıklanmıştır. Bundan dolayı sinterlemenmiş numunelerin mikroyapılarıyla karşılaştırıldığında daha kaba tanelerin olduğu görülmüştür.

Ayrıca, görüntülerde tespit edilen bir diğer önemli nokta ise cam katkısının artmasıyla koyu gri renkli olarak gösterilen SiAlON’un miktarının artmış olduğudur. Literatürde yapılan çalışmalarda [61], 1580°C ’den yüksek sıcaklıklarda yapılan ısıl işlem tersinir dönüşümle ($\beta \rightarrow \alpha$) beraber α -SiAlON tanelerinin yeniden oluşumu gözlenmektedir. Dolayısıyla 1650°C ’de yapılan ısıl işlem sonrası bir miktar α -SiAlON tanesinin β -SiAlON’a dönüşümü gerçekleşmiş olabilir.

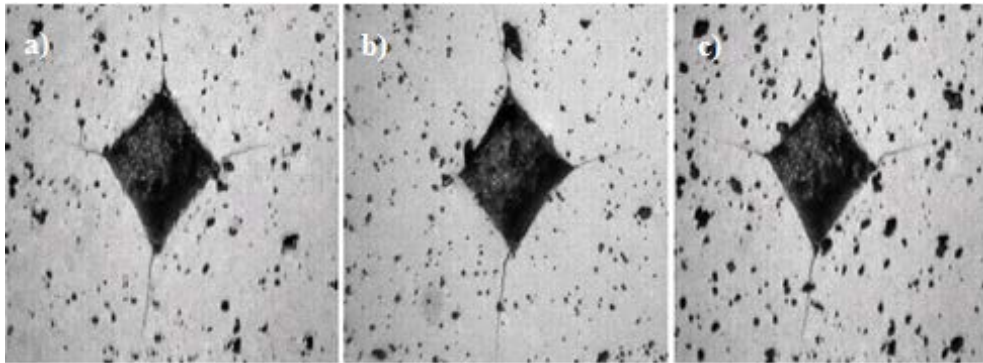
4.4. Mekanik Özelliklerin İncelenmesi

4.4.1. Sinterlenmiş numunelerin mekanik özelliklerinin incelenmesi

Gaz basınçlı sinterleme yöntemi kullanılarak 1850°C’de 2 saat süreyle sinterlenmiş numunelerin sertlik ve kırılma tokluğunu belirlenmesi için Vickers sertlik testi ve indentasyon yöntemi kullanılmıştır. Vickers sertlik testinde parlatılmış numune yüzeyine 10 saniye süreyle 10 kg yük uygulanmıştır. Kırılma tokluğu bulunan sertlik değerlerinin ve ölçülen çatlak uzunluklarının Charles-Evans formülünde yerine konulmasıyla bulunmuştur.

Vicker sertlik testindeki önemli parametreler, malzemenin yapısı, sertlik örneklerinin ölçme yüzeylerinin düzgün ve birbirine paralel olması, numunenin kalınlığı, iz derinliğinin en az on katı olması, batıcı uçun numune kenarlarına yakın bölgede uygulanmaması ve izler arasında iz çapının veya ortalama köşegen uzunluğunun en az 3 katı kadar bir uzaklık bulunmasıdır.

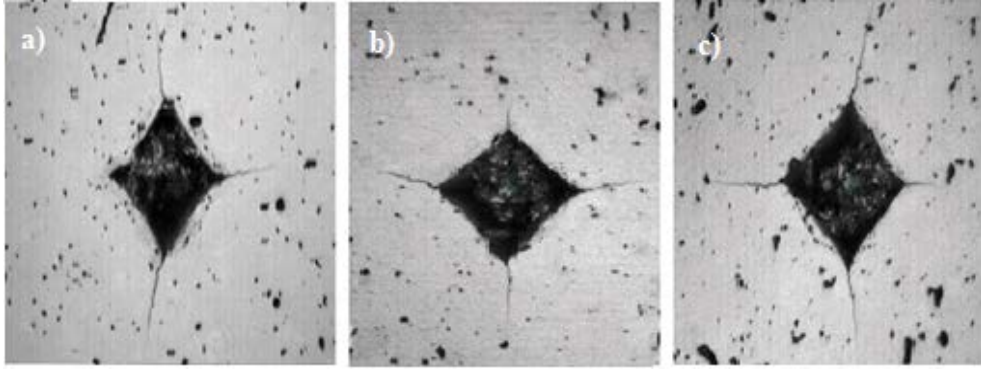
Yapılan çalışmada sertlik ölçümünün doğru bir şekilde yapılması için gerekli bütün gereklilikler sağlanmıştır. Ancak numune yapısında boşlukların olması hassas bir ölçüm yapılmasına engel olmuştur. Şekil 4.25, Şekil 4,26 ve Şekil 4.27’de verilen optik mikroskop görüntülerine bakıldığında, bazı numunelerde izin köşelerinin boşlukla birleştiği görülmüştür. Dolayısıyla hassas bir ölçüm yapılamamıştır.



Şekil 4.25. (a) I_3 , (b) I_5 (c) I_{10} kodlu BAS katkılı sinterlenmiş $Y-\alpha-SiAlON$ numunelerin yüzeyindeki izlerin optik görüntüleri

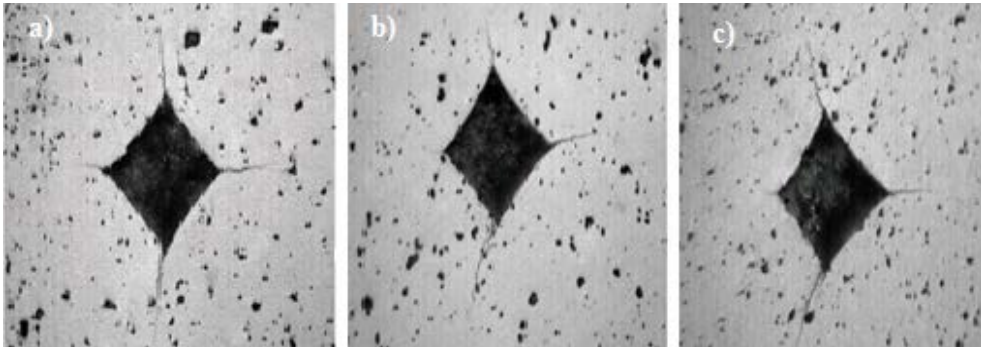
Şekil 4.25’de verilmiş olan optik mikroskop görüntülerine bakıldığında, daha küçük iz boyutlarına sahip olan I_3 kodlu numunenin sertliğinin en fazla olduğu görülmektedir. Literatürde mevcut olan çalışmalara bakıldığında bunun sebebi, sertliğin plastik deformasyonla yani sertlik cihazının ucunun malzeme üzerinde bıraktığı izin alanıyla ters orantılı olmasıyla açıklanmıştır. Buna göre, elde edilen sertlik değerleri

malzemenin çatlak davranışının değişmesine bağlanabilir. Çatlağın davranışı düşük ve yüksek sertliklere sahip numunelerde farklıdır. Yüksek sertliğe sahip numunelerde, ucun enerjisinin büyük bir kısmı malzemede yüzey açma ve yer değiştirmeye harcanır. Oluşan izler küçük boyutludur. Bunun aksine sertliği az olan numunelerde ise ucun enerjisiyle çatlak başlatılıp ve gelişmesi sağlanır. Oluşan izler daha büyük boyutlara sahiptirler.



Şekil 4.26. (a) K_3 , (b) K_5 (c) K_{10} kodlu BAS katkılı sinterlenmiş $Y-\alpha$ -SiAlON numunelerin yüzeyindeki izlerin optik görüntüleri

Şekil 4.26’da verilen B2 kodlu BAS camı katkılı numunelerin yüzeylerindeki izin optik mikroskop görüntülerine bakıldığında, oluşan izlerin boyutlarının birbirine yakın olduğu görülmektedir. Dolayısıyla sertlik değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür.



Şekil 4.27. (a) H_3 , (b) H_5 (c) H_{10} kodlu BAS katkılı sinterlenmiş $Y-\alpha$ -SiAlON numunelerin yüzeyindeki izlerin optik görüntüleri

Şekil 4.27’de verilen optik mikroskop görüntülerine bakıldığında ise H_3 ve H_5 kodlu numunenin üzerindeki izin birbirlerine yakın boyutlarda olmasına karşın H_{10} kodlu numunenin yüzeyindeki çatlakların daha büyük boyutta olduğu görülmektedir.

Yapılan çalışmada sinterlenmiş numunelerin mekanik özellik analizleri Tablo 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4.3. Ağırlıkça %0-10 oranında BAS katkıli sinterlenmiş Y- α -SiAlON'ların oda sıcaklığındaki mekanik özellik analiz sonuçları

Numune Kodu	Cam Katkısı (%Ağ.)	Sertlik (GPa)	Tokluk (MPa ^{1/2})
I ₃	%3 ağ. T1 kodlu BAS	16,40±0,2	8,46±0,7
I ₅	%5 ağ. T1 kodlu BAS	14,18±0,19	6,58±0,5
I ₁₀	%10 ağ. T1 kodlu BAS	14,62±0,4	7,18±0,12
K ₃	%3 ağ. T2 kodlu BAS	16,47±0,19	8,10±0,8
K ₅	%5 ağ. T2 kodlu BAS	16,25±0,4	8,07±0,34
K ₁₀	%10 ağ. T2 kodlu BAS	16,32±0,17	7,37±0,29
H ₃	%3 ağ. T4 kodlu BAS	16,29±0,5	7,77±0,3
H ₅	%5 ağ. T4 kodlu BAS	16,51±0,5	7,42±0,5
H ₁₀	%10 ağ. T4 kodlu BAS	15,42±0,2	7,34±0,26

Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında, SiAlON seramiklerinde sertliğin değeri α -SiAlON miktarı ile doğru orantılı olduğu söylenmektedir [eser]. Ayrıca eklenen katkı malzemesinin türü ve miktarı, mikroyapı gelişimini etkileyen en önemli parametrelerden biridir.

Tablo 4.3'te verilen BAS camı katkıli Y- α -SiAlON numunelerinin mekanik analiz sonuçlarına bakıldığında, bulunan sertlik değerleri 14-16 GPa arasındadır. Alınan sonuçlar, literatürde benzer kompozisyonlarla yapılan çalışmalara karşılaştırıldığında daha düşük değerlerde olduğu görülmüştür. Örneğin Feng ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada [1] sertlik değerleri 18-19 GPa bulunmuştur.

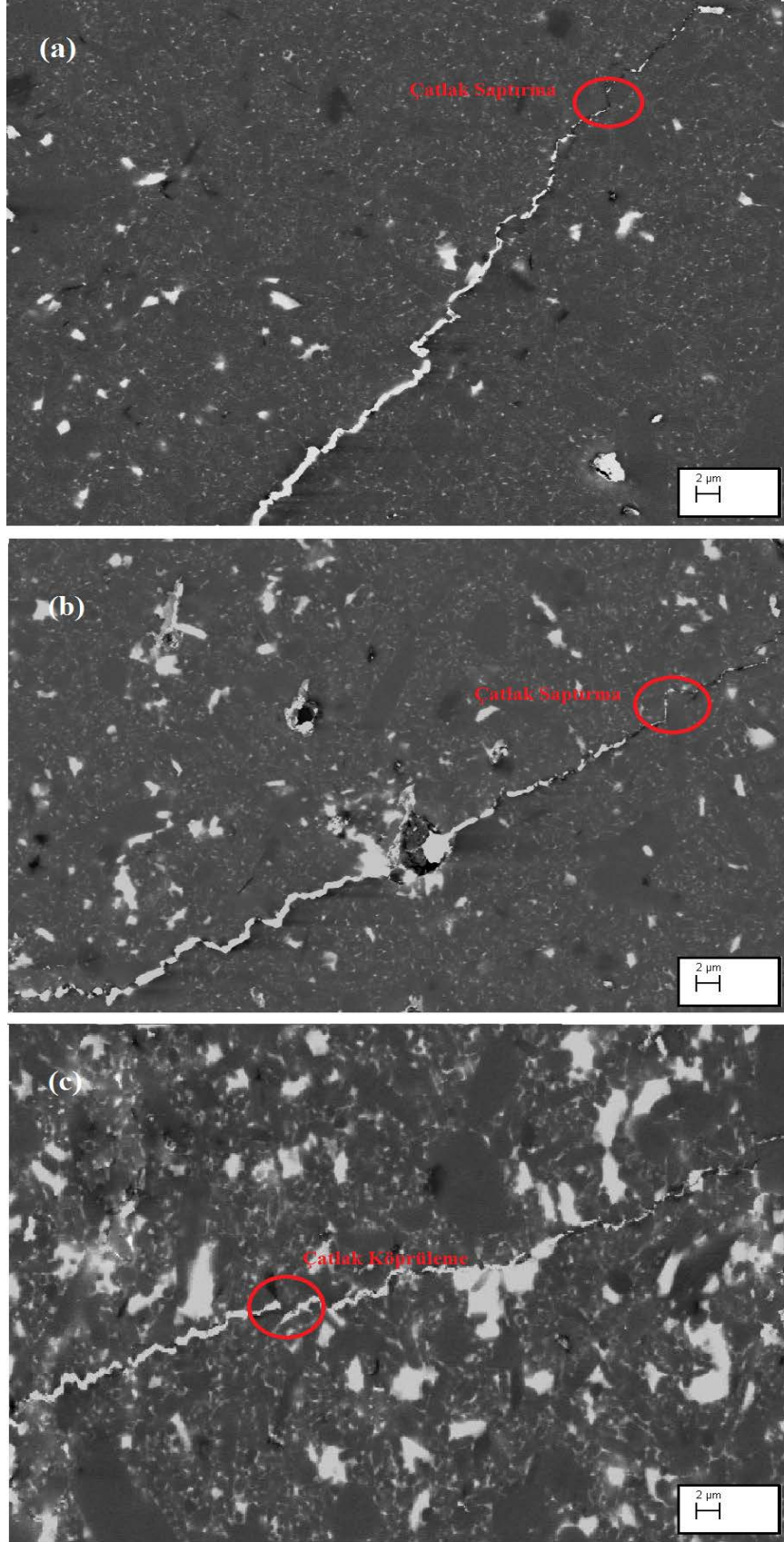
Numuneler arasında en yüksek sertlik değerine sahip kompozisyonun B2 kodlu cam katkıli K₃, K₅ ve K₁₀ kodlu numunelerde olduğu görülmüştür. Bunun sebebi, mikroyapı

analizinde görüldüğü üzere, B2 kodlu BAS camı katkılı numunelerin yapısındaki iğnemsiz α -SiAlON miktarı diğer numunelerden daha fazla olmasıyla açıklanabilir.

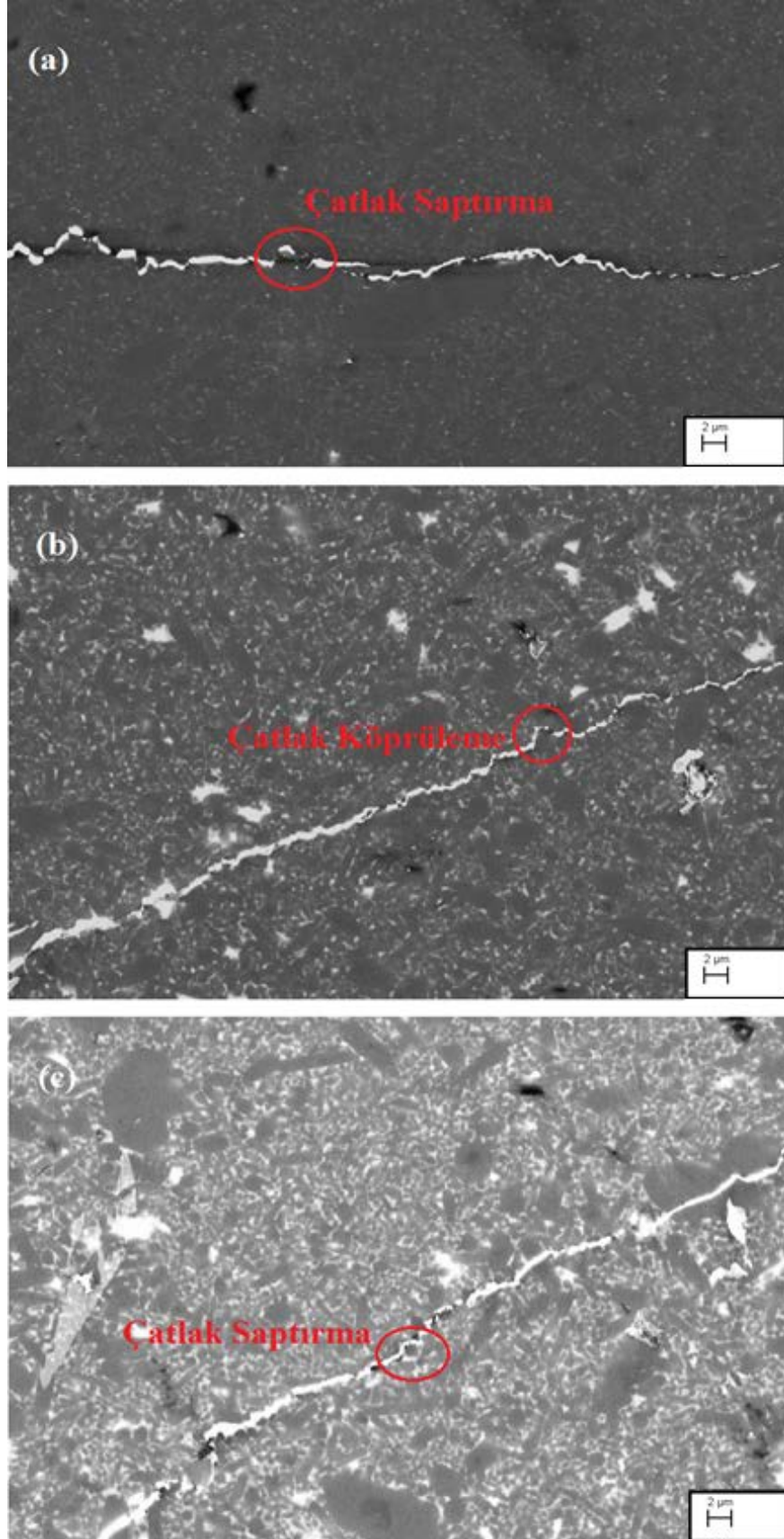
Ayrıca önemli bir diğer parametre olan katkı malzemesinin türü ve miktarına bağlı olarak sertlik değişimi incelendiğinde B2 kodlu cam katkısına sahip kompozisyonlarda cam katkı miktarına bağlı olarak sertlik değerinde önemli bir değişim olmamıştır. Ancak B1 ve B3 kodlu cam katkılı numunelerin sertlik sonuçlarına bakıldığında, cam katkısının artmasıyla sertliğin azalmış olduğu görülmüştür. Feng ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada [1], cam katkısının artmasıyla sertlik değerinde bir azalma meydana gelmesini yüksek BAS miktarının etkisi olarak açıklamaktadır.

1850°C'de 2 saat süreyle sinterleme yapılmış numunelerin tokluk ölçümleri indentasyon yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen veriler Charles-Evans formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Alınan mekanik özellik analizi sonuçları Tablo 4.3'de verilmiştir. Buna göre, numunelerin tokluk değerlerinin 6.58-8.46 MPa^{1/2} olduğu görülmüştür. Bulunan değerler, literatürde daha önce çalışması yapılmış olan ağırlıkça %5-10 oranında BAS katkılı Y- α -SiAlON'ların tokluk değerlerinden yüksek çıkmıştır (5,1-7,2 MPa^{1/2}) [1].

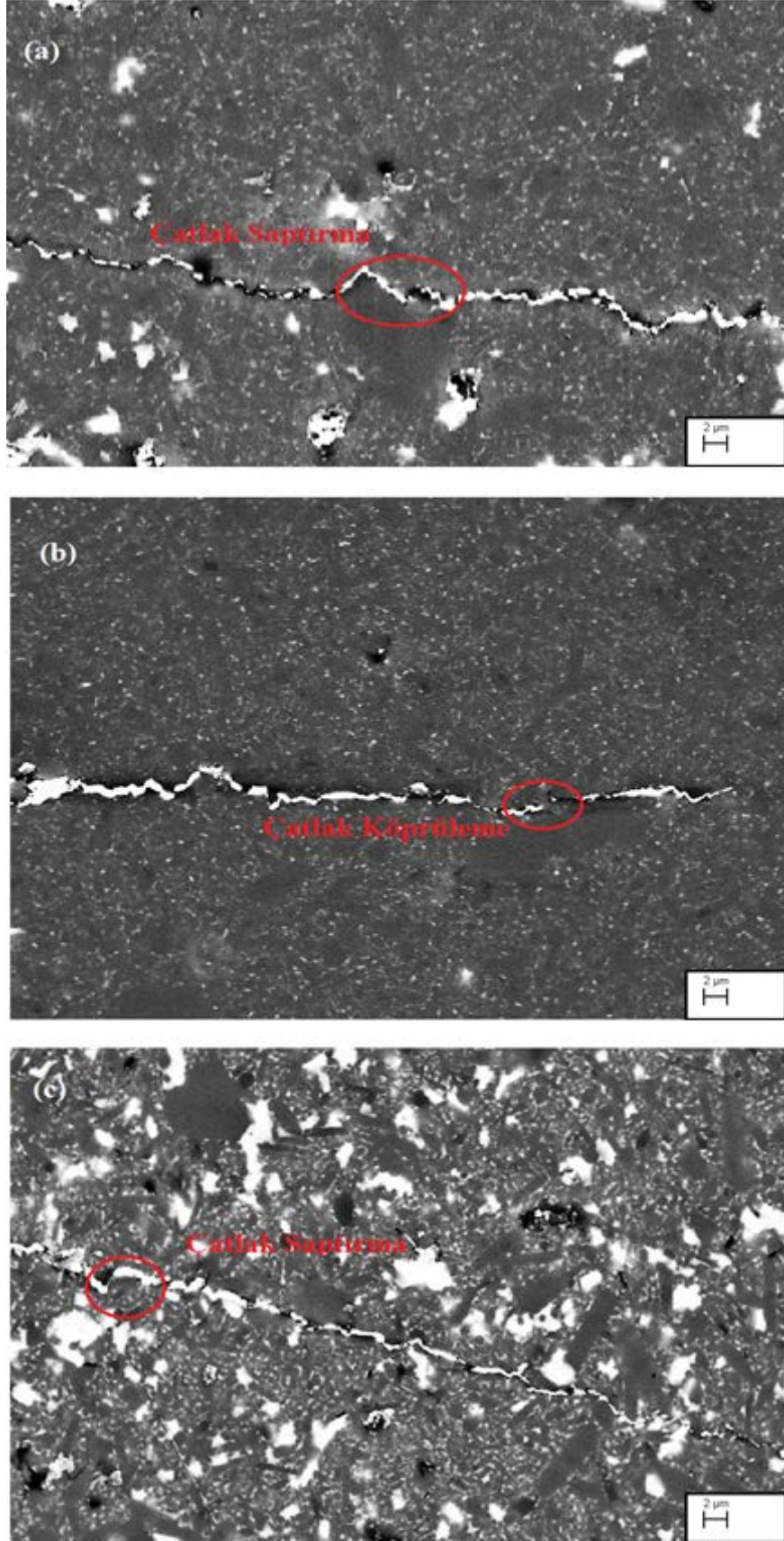
Tokluk değerindeki bu iyileşme, çatlak saptırma, çatlak köprüleme ve ikincil faz toklaştırma mekanizmalarının aktif hale gelmesiyle sağlanmıştır. Çatlak köprüleme mekanizmasının kalınlığı fazla olan tanelerde meydana gelmiştir. Çatlak saptırma mekanizması ise, çatlağın iğnemsiz taneyi aşması için fazla enerji harcaması sonucu daha az enerjili bölgelere yönelmesiyle birlikte malzemenin kırılmanın gecikmesidir. Ayrıca, ısıl genleşme katsayısı düşük olan üç farklı BAS cam katkısı ($8,35 \times 10^{-6}$, $7,33 \times 10^{-6}$ ve $8,33 \times 10^{-6}$) üzerinde çekme gerilmesi yaparken Y- α -SiAlON'ların (3×10^{-6}) üzerinde basma gerilimi oluşmaktadır. Dolayısıyla çatlaklar çekme gerilmelerine dik olan ilerleyişlerini tanelere paralel ya da açılı olarak değiştirmek zorunda kalır. Bu da çatlak saptırma mekanizmasının oluşmasının bir diğer sebebidir. İkincil faz toklaştırması, ağırlıkça %0-10 oranında eklenen BAS cam katkısı ile Y- α -SiAlON'ların ısıl genleşmeleri arasında farktan dolayı aktif hale gelmiştir. Isıl genleşme katsayısı farkı sebebiyle sinterleme esnasında yapıda mikroçatlaklar oluşmaktadır. Bu mikroçatlaklar, ilerlemekte olan çatlağın enerjisini sönmüleyerek numunelerin tokluk değerlerini iyileştirmektedir. Numunelerin yapılarında aktif hale gelen toklaştırma mekanizmaları Şekil 4.28, Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da verilmiştir.



Şekil 4.28. (a) I_3 , (b) I_5 (c) I_{10} kodlu BAS katkılı sinterlenmiş $Y-\alpha$ -SiAlON'ların oda sıcaklığındaki çatlak ilerlemesinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



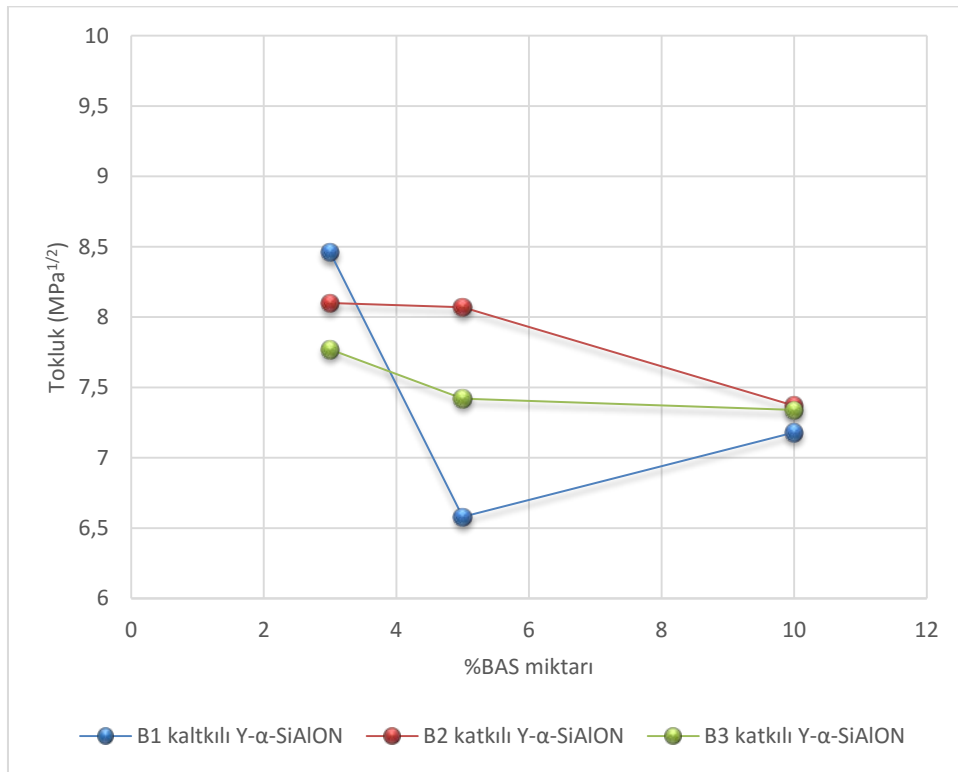
Şekil 4.29. (a) K_3 , (b) K_5 (c) K_{10} kodlu BAS katkılı sinterlenmiş $Y-\alpha-SiAlON$ 'ların oda sıcaklığındaki çatlak ilerlemesinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



Şekil 4.30. (a) H_3 , (b) H_5 (c) H_{10} kodlu BAS katkılı sinterlenmiş $Y-\alpha-SiAlON$ 'ların oda sıcaklığındaki çatlak ilerlemesinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

Bu çalışmada, iğnemsî tane yapısının yanı sıra BAS cam katkısının türü ve miktarının da tokluk değişimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Şekil 4.31’de BAS cam katkısı türü ve miktarı ile tokluk arasındaki ilişki verilmiştir. Buna göre, B1 ve B2 kodlu BAS katkılı numunelerde cam katkısının artmasıyla bir azalma meydana gelmesine rağmen B3 kodlu BAS katkılı kompozisyonda tokluk değerinde önemli bir değişim görülmemiştir.

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, [1-10] iğnemsî α tanelerin oluşması ve $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü sonucu β tanelerinin oluşmasının tokluk değerini arttırdığı anlatılmıştır. Ayrıca BAS cam katkısının miktarının artmasına yardımcı olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmada, hem x-ışınları karakterizasyon sonuçlarında hem de mikroyapı görüntülerinde görüldüğü üzere iğnemsî α -SiAlON taneleri ve β -SiAlON tanelerinin oluşmasına rağmen BAS cam katkı miktarının artmasıyla tokluk değerinde kısmen olsa da bir azalma olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, BAS cam katkısının yapıda homojen bir şekilde dağılmaması ve ölçüm esnasında numunelerin boşluklu yapısından ötürü hassas bir ölçüm yapılamaması olabilir.



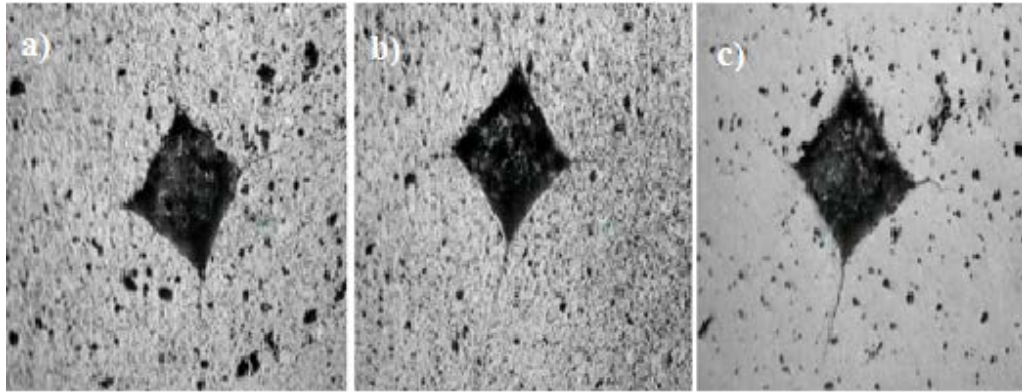
Şekil 4.31. Ağırlıkça %0-10 oranında BAS katkıli sinterlenmiş Y- α -SiAlON'ların oda sıcaklığındaki tokluk sonuçları

4.4.2. Isıl işlem uygulanmış numunelerin mekanik özellik analizi

Literatüre bakıldığında kullanılan katkı malzemesinin yüksek sıcaklıklardaki yumuşama problemini elimine edilmesi ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi için ısıl işlem uygulanmaktadır [4]. Bu amaçla, ağırlıkça %0-10 oranında BAS camı katkılanmış Y- α -SiAlON numunelerin 1650°C'de 2 saatlik ısıl işlem uygulanması yapılmış ve sonrasında mekanik özellik üzerindeki değişimin görülmesi için mekanik özellik analizi yapılmıştır.

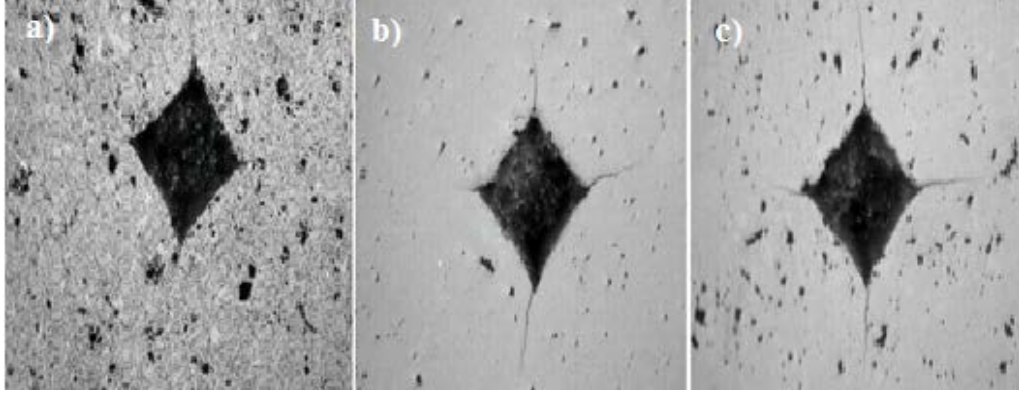
Numunelerin sertliklerinin hesaplanması için, 10 saniye süreyle 10 kg yük uygulanarak (HV₁₀ metodu) Vicker sertlik analizi yapılmıştır. Her numune üzerinde 3'er defa aynı işlem uygulanmış ve analiz sonucunda elde edilen veriler, Eşitlik 3.32'de yerine konularak sertlik değerleri bulunmuştur. Sertlik değerleri bulunduğundan sonra, çatlak uzunlukları ölçülerek Charles-Evans formülünde yerine konularak tokluk değerleri hesaplanmıştır.

Vickers sertlik analizinde her numune üzerinden bir adet iz seçilerek optik mikroskopta incelenmiştir. Şekil 4.32, Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'te izlerin optik mikroskop görüntüleri verilmiştir.



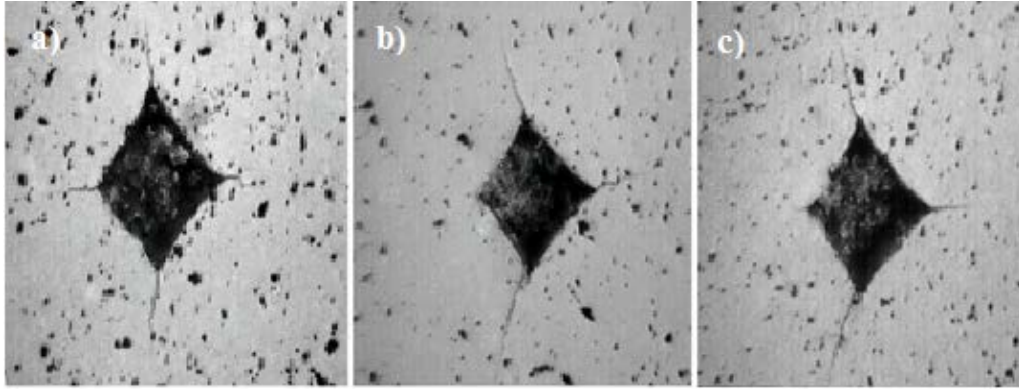
Şekil 4.32. (a) I_{3HT}, (b) I_{5HT} (c) I_{10HT} kodlu BAS katkılı ısıl işlem uygulanmış Y- α -SiAlON numunelerin yüzeyindeki izlerin optik görüntüleri

Şekil 4.32'de verilmiş olan B1 kodlu BAS cam katkılı numunelerdeki izler karşılaştırıldığında I_{3HT} numunesine ait olan izin diğerlerinden daha küçük olduğu görülmüştür. Bu da, ucun enerjisinin büyük bir kısmının malzemede yüzey açma ve yer değiştirmeye harcadığını ve dolayısıyla sertliğinin diğerlerinden daha yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.33. (a) K_{3HT} , (b) K_{5HT} (c) K_{10HT} kodlu BAS katkılı ısıtılmış $Y-\alpha-SiAlON$ numunelerin yüzeyindeki izlerin optik görüntüleri

Şekil 4.33'te verilen B2 kodlu cam katkılı numunelerin optik mikroskop görüntülerine bakıldığında ise yapıda mevcut olan boşluklardan ötürü K_{3HT} kodlu kompozisyonda izin köşelerinin boşluklarla birleştiği dolayısıyla hassas bir ölçüm yapılmasını engellediği görülmüştür.



Şekil 4.34. (a) H_{3HT} , (b) H_{5HT} (c) H_{10HT} kodlu BAS katkılı ısıtılmış $Y-\alpha-SiAlON$ numunelerin yüzeyindeki izlerin optik görüntüleri

Şekil 4.34'te verilen B3 kodlu BAS cam katkılı $Y-\alpha-SiAlON$ numunelerin optik mikroskop görüntülerine bakıldığında, her üç numunenin de oldukça boşluklu bir yapıya sahip olduğu ve izlerin köşelerinin boşluklarla birleştiği görülmüştür. Dolayısıyla hassas bir ölçüm yapılamamıştır.

Isıl işlem uygulanmış numunelerin mekanik analiz sonuçları Tablo 4.4.'te verilmiştir.

Tablo 4.4. Ağırlıkça %0-10 oranında BAS katkılı ısıt işlem uygulanmış Y- α -SiAlON'ların oda sıcaklığındaki mekanik özellik analiz sonuçları

Numune Kodu	Cam Katkısı (%Ağ.)	Sertlik (GPa)	Tokluk (MPa ^{1/2})
I _{3HT}	%3 ağ. T1 kodlu BAS	15,52±0,6	8.63±0,7
I _{5HT}	%5 ağ. T1 kodlu BAS	15,22±0,6	8,92±0,5
I _{10HT}	%10 ağ. T1 kodlu BAS	15,49±0,4	7,40±0,12
K _{3HT}	%3 ağ. T2 kodlu BAS	16,15±0,6	9,17±0,8
K _{5HT}	%5 ağ. T2 kodlu BAS	16,86±0,46	7,81±0,34
K _{10HT}	%10 ağ. T2 kodlu BAS	16,33±0,3	7,22±0,29
H _{3HT}	%3 ağ. T4 kodlu BAS	14,85±0,26	7,54±0,3
H _{5HT}	%5 ağ. T4 kodlu BAS	15,75±0,44	7,57±0,5
H _{10HT}	%10 ağ. T4 kodlu BAS	16,37±0,53	7,68±0,26

Isıl işlem sonrasında bu malzemelerin mikroyapılarında oluşabilecek ikincil fazların yapısı, miktarı, kompozisyonu ve mikroyapı içerisindeki dağılımları ise malzemenin mekanik özelliklerin önemli ölçüde etkilemektedir.

Literatürde benzer kompozisyonlar üzerinde yapılan çalışmalara bakıldığında ısıt işlem uygulandıktan sonra sertlik değerlerinde bir artış meydana gelmiştir [1]. Ancak sinterlenmiş numunelerin sertlikleri ve Tablo 4.4'de verilen ısıt işlem uygulanmış numunelerin sertlik değerleri karşılaştırıldığında önemli bir değişme olmadığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre ısıt işlem uygulanmış numunelerin sertlik değerleri 14,85-16,86 GPa arasındadır.

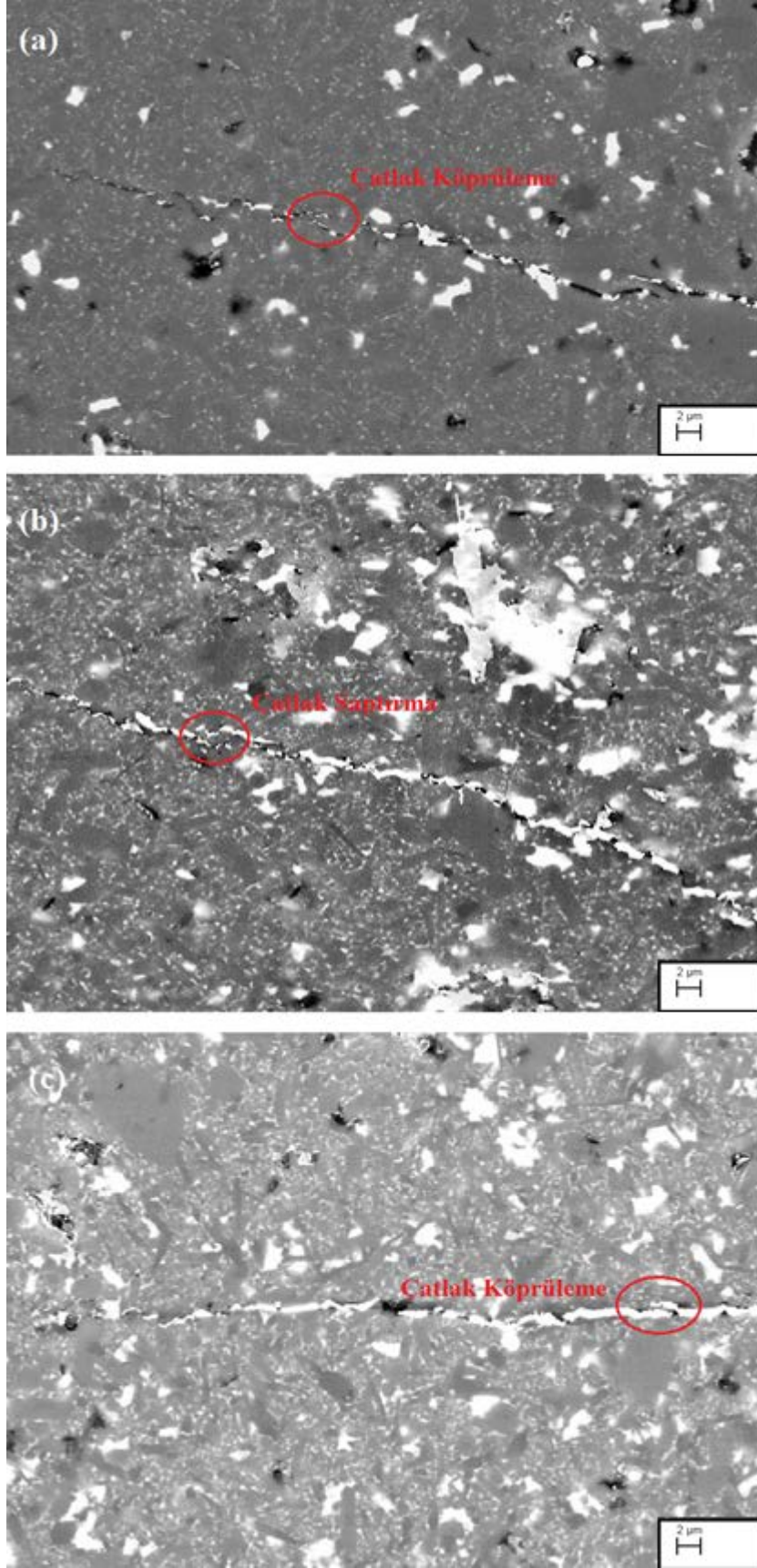
Numuneler arasında en yüksek sertlik değerine sahip kompozisyonun, sinterlenmiş numunelerde olduğu gibi B2 kodlu cam katkılı K₃, K₅ ve K₁₀ kodlu numunelerde olduğu görülmüştür. Bunun sebebi, mikroyapı analizinde görüldüğü üzere, B2 kodlu BAS camı katkılı numunelerin yapısındaki hem iğnemsiz α -SiAlON miktarının hem β -SiAlON tanelerinin miktarının diğer numunelerden daha fazla olmasıyla açıklanabilir.

Sinterlenmiş numunelerin sertlik sonuçları ve ısıl işlemlenmiş numunelerin sonuçları karşılaştırıldığında B1 ve B2 kodlu cam katkısına sahip numunelerde sertlik değerlerinde önemli bir değişim görülmezken B3 kodlu cam katkılı Y- α -SiAlON numunelerde bir azalma meydana geldiği görülmüştür. Bu durum, ısıl işlem uygulaması esnasında iğnemsiz tanelerin daha oluşması ve kristalleşmiş BAS cam katkı miktarının artmasıyla açıklanabilir. Ayrıca, Mandal ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada [61], ile α 'ca zengin bir faz oluşurken, yavaş soğuma ile α içeriğinin azaldığı gözlenmiştir. Yapılan çalışmada basınçsız sinterleme kullanılarak uygulanan ısıl işlem esnasında soğutma kontrollü ve yavaş şekilde α -SiAlON tanelerinde bir azalma meydana getirmiştir. Dolayısıyla sertlik değerinin azaldığı görülmüştür.

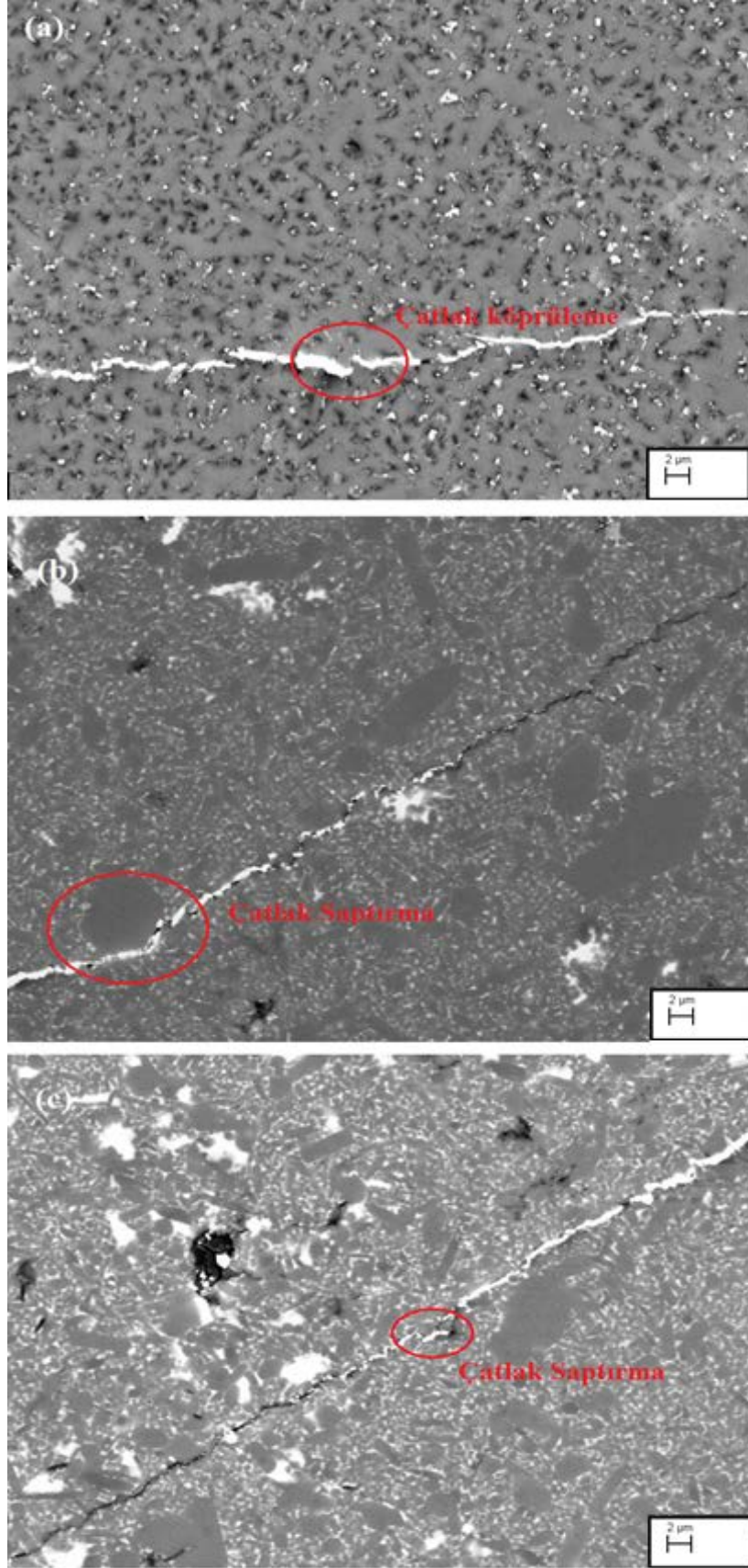
Diğer önemli bir mekanik özelliği de malzemenin tokluğudur. 1650°C'de 2 saat süreyle yapılmış olan ısıl işlem sonrası numunelerin tokluk değerleri 7,22-9,17 MPa^{1/2} arasındadır. Bulunan sonuçlar literatürdeki diğer tokluk sonuçlarıyla karşılaştırıldığında yüksek çıkmıştır. Bu da çalışmamızın amacını gerçekleştirip tokluk özelliğini iyileştirmiş olduğumuzu göstermektedir.

Isıl işlem uygulanmış numunelerin mikroyapı görüntülerine bakıldığında ince, kararsız tanelerin çözünerek, büyük kararlı taneler üzerine çökmesi ile tane büyümesi gerçekleşmiştir. Bundan dolayı ısıl işlem uygulanmış numunelerin mikroyapılarında daha kaba tanelerin oluştuğu görülmüştür. Kaba tanelerin oluşmasıyla ana toklaştırma mekanizması olarak çatlak köprüleme ve çatlak saptırma mekanizmaları aktif hale gelmiştir.

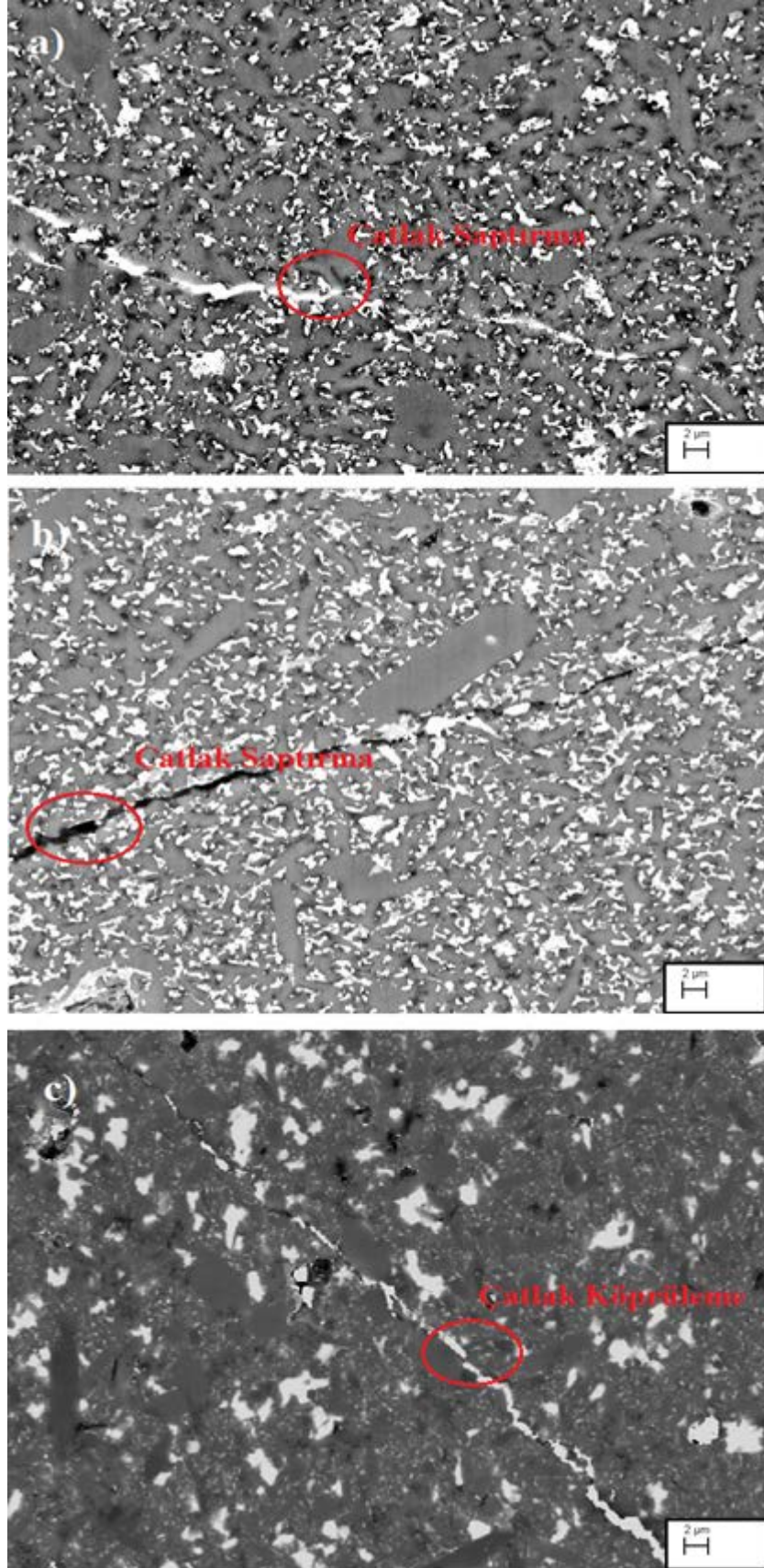
Çalışmada ısıl işlem uygulanmış numunelerin çatlak ilerleme profili Şekil 4.35, Şekil 4.36 ve Şekil 4.37'de verilmiş olup yapıda meydana gelen toklaştırma mekanizmalarından bazıları gösterilmiştir.



Şekil 4.35. (a) I_{3HT} , (b) I_{5HT} (c) I_{10HT} kodlu BAS katkılı ısıtılmış $Y-\alpha-SiAlON$ 'ların oda sıcaklığındaki çatlak ilerlemesinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

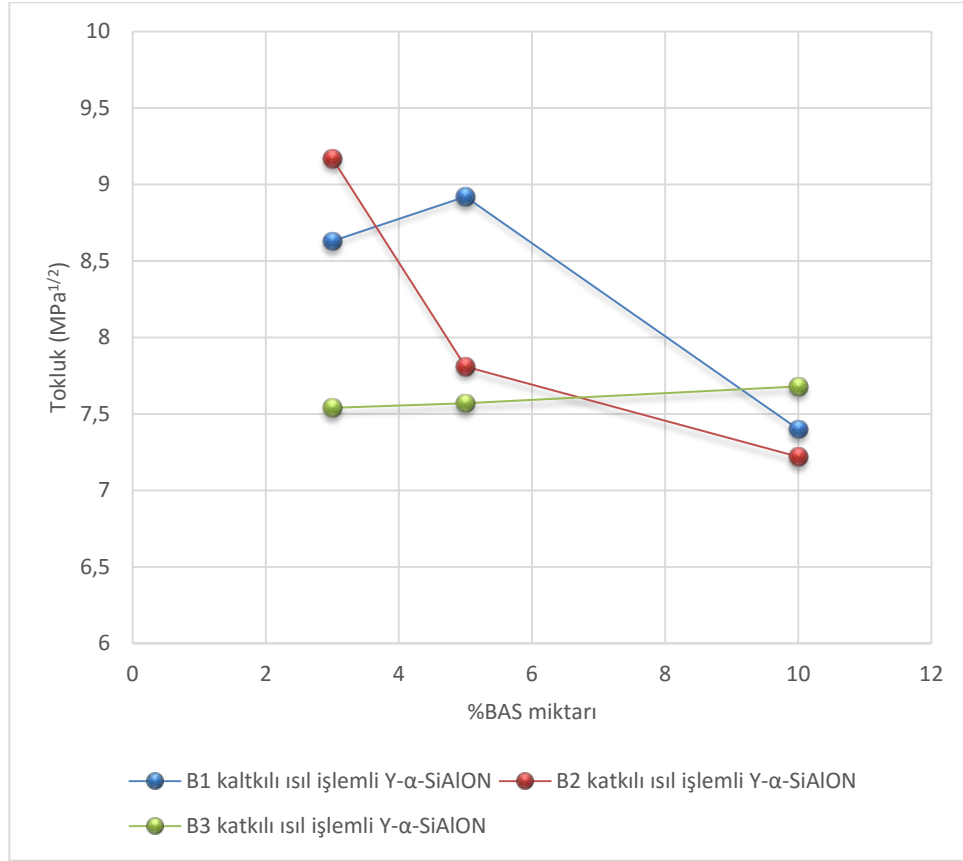


Şekil 4.36. (a) K_{3HT} , (b) K_{5HT} (c) K_{10HT} kodlu BAS katkılı ısı işlem uygulanmış $Y-\alpha-SiAlON$ 'ların oda sıcaklığındaki çatlak ilerlemesinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



Şekil 4.37. (a) H_{3HT} , (b) H_{5HT} (c) H_{10HT} kodlu BAS katkılı ısıtılmış $Y-\alpha-SiAlON$ 'ların oda sıcaklığındaki çatlak ilerlemesinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

Şekil 4.38’de ısıtıl işlem uygulanmış numunelerde BAS cam katkısı türü ve miktarının etkisiyle toklukta meydana gelen değişim verilmiştir. Buna göre, sinterlenmiş numunelerin sonuçlarına benzer şekilde B1 ve B2 kodlu BAS katkılı numunelerde cam katkısının artmasıyla bir azalma meydana gelmesine rağmen B3 kodlu BAS katkılı kompozisyonda tokluk değerinde önemli bir değişim görülmemiştir.



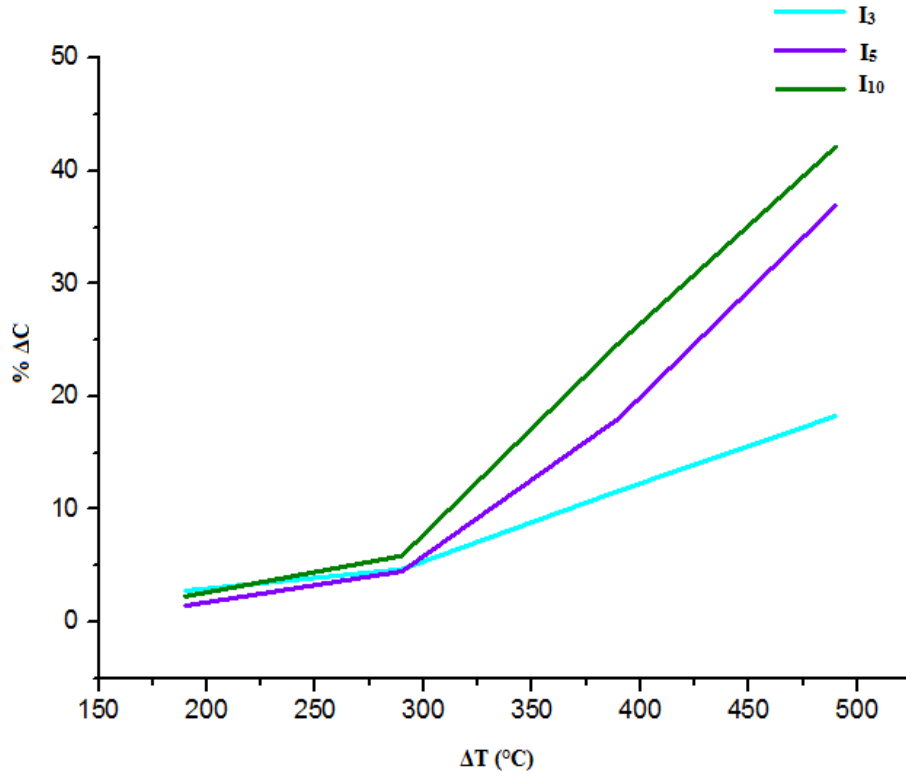
Şekil 4.38. Ağırlıkça %0-10 oranında BAS katkıli ısıtıl işlem uygulanmış Y-α-SiAlON’ların oda sıcaklığındaki tokluk sonuçları

4.5. Isıl Şok Özelliklerinin Analizi

Sinterlenen ve ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin ısıtıl şok davranışları, literatürde daha önce yaygın olarak kullanılan indentasyon soğutma tekniğiyle (indentation quench technique) incelenmiştir. İndentasyon soğutma tekniğinde, Vickers sertlik deneyinde oluşturulmuş oda sıcaklığındaki çatlak ve çatlak uzunluklarının farklı sıcaklıklardaki değişimleri incelenerek ısıtıl şok davranışları belirlenmektedir.

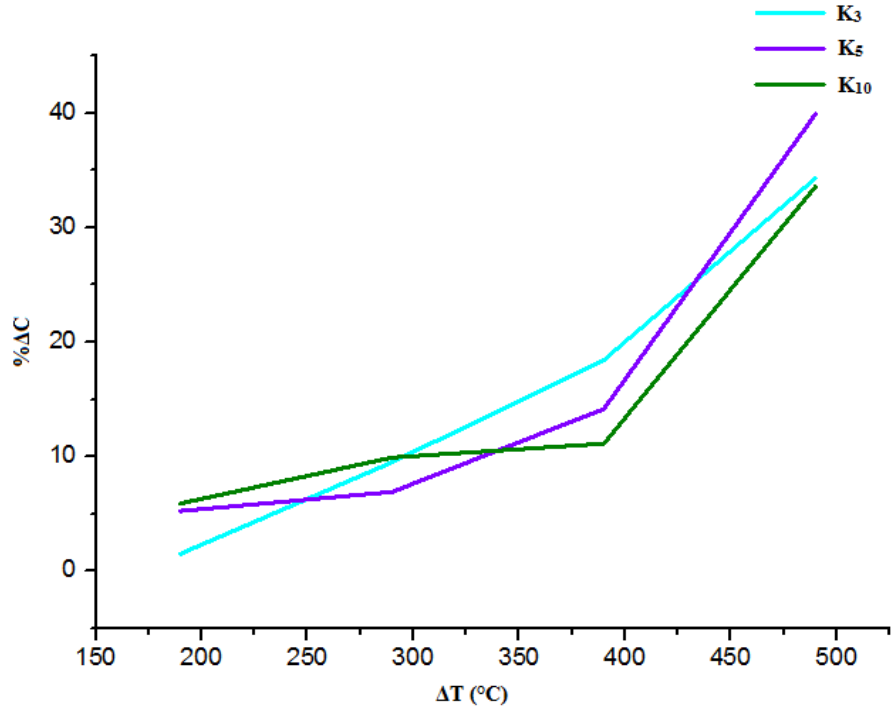
4.5.1. Sinterlenmiş numunelerin ısıl şok analiz sonuçları

Sinterlenmiş numunelerin oda sıcaklığındaki sertlik ve kırılma tokluğu ölçümlerinden sonra 5°C/dk ısıtma hızıyla 190°C'den başlayarak (kademeli olarak 100°C'lik artışlar yapıp) 290°C, 390°C ve 490°C'deki sıcaklıklarda 20 dakika bekletilerek aniden 90°C'deki suya atılmasıyla ısıl şok davranışları belirlenmiştir. Her numuneye ait 3 çatlaktan alınan sonuçlar (sertlik ve kırılma tokluklarındaki değişim) Şekil 4.39, Şekil 4.40 ve Şekil 4.41' de verilmiştir.



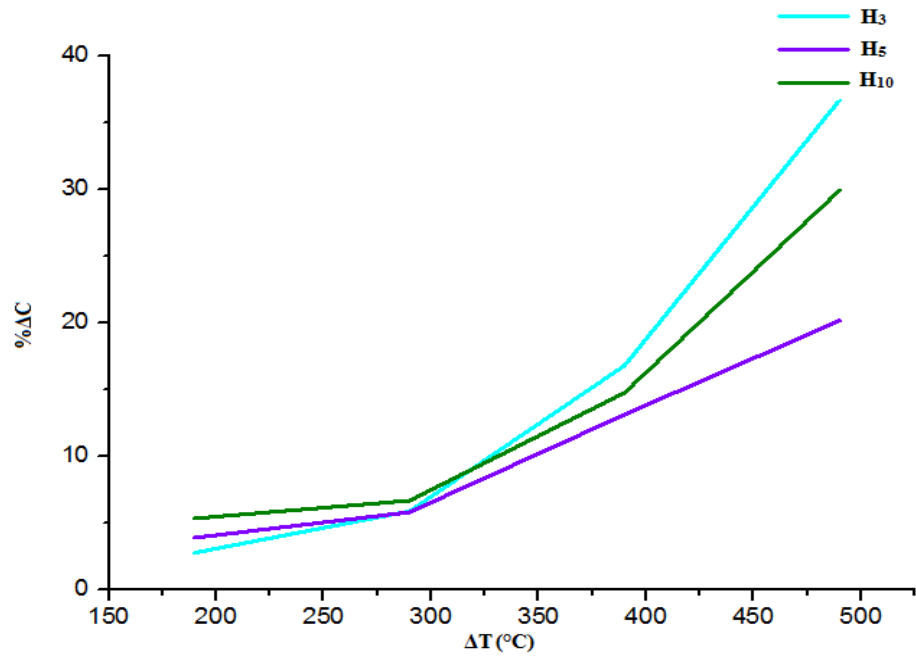
Şekil 4.39. I₃, I₅, I₁₀ kodlu BAS katkılı sinterlenmiş Y-α-SiAlON'ların çatlak ilerlemesi analizi

Şekil 4.39'da verilen B1 kodlu BAS cam katkılı Y-α-SiAlON numunelerin çatlak ilerlemesi analizine bakıldığında, sıcaklık farkı 290°C olana kadar ısıl şok dayanımı oldukça iyidir. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda ısıl şok dayanımının düştüğü görülmüştür. Ayrıca çalışmanın ana amaçlarından olan BAS cam katkısının ısıl şok dayanımı üzerindeki etkisine bakıldığında ise camsı katkı malzemesinin artmasıyla ısıl şok dayanımının azaldığı tespit edilmiştir. Bunun sebebi ise cam katkısının miktarının artmasıyla yapıda amorf halde kalan BAS camlarının mevcut olmasıdır.



Şekil 4.40. K_3 , K_5 , K_{10} kodlu BAS katkılı sinterlenmiş $Y-\alpha-SiAlON$ 'ların çatlak ilerleme analizi

Şekil 4.40'da verilen B2 kodlu BAS cam katkılı $Y-\alpha-SiAlON$ numunelerin çatlak ilerlemesi analizine bakıldığında, ısıl şok dayanımının sıcaklık farkı $390^\circ C$ oluncaya kadar iyileştirilmiş olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, faz analiz sonuçlarından da anlaşılacağı gibi daha fazla miktarda kristalleşmiş BAS cam katkısının bulunmasıdır.



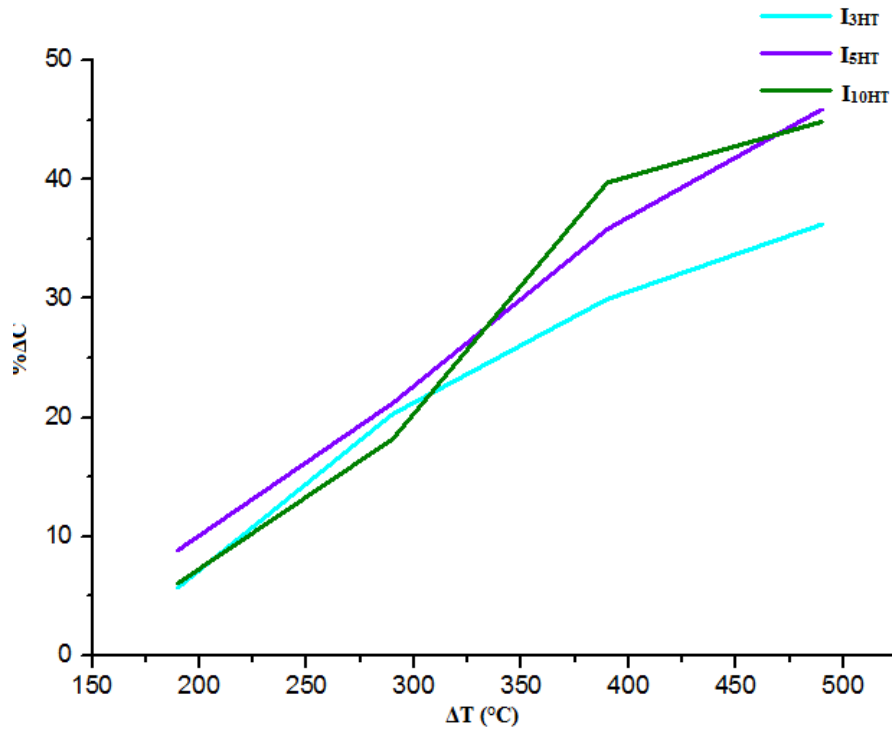
Şekil 4.41. H_3 , H_5 , H_{10} kodlu BAS katkılı sinterlenmiş $Y-\alpha-SiAlON$ 'ların çatlak ilerleme analizi

Şekil 4.41’de verilen B3 kodlu BAS cam katkılı Y- α -SiAlON numunelerin çatlak ilerlemesi analizine bakıldığında, sıcaklık farkı 290°C oluncaya kadar ısıl şok dayanımının iyi olduğu görülmektedir.

4.5.2. Isıl işlem uygulanmış numunelerin ısıl şok analiz sonuçları

SiAlON malzemelerin ısıl şok dayanımları etkileyen en önemli parametrede tane sınırı fazının yapısıdır. Amorf halde olan tane sınırı fazı, ısıl işlem uygulanıp kristalleşmesi sağlanır. Dolayısıyla ısıl şok dayanımının fazla olması sağlanır.

Yapılan çalışmada, 2 saat süreyle 1650°C’de ısıl işlem uygulanmış numunelerin ısıl şok davranışlarının belirlenmesi, indentasyon soğutma yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Bu yöntemde, oda sıcaklığındaki sonra 5°C/dk ısıtma hızıyla 190°C’den başlayarak (kademeli olarak 100°C’lik artışlar yapıp) 290°C, 390°C ve 490°C’deki sıcaklıklarda 20 dakika bekletilerek aniden 90°C’deki suya atılmasıyla ısıl şok davranışları belirlenmiştir. Her numuneye ait 3 çatlaktan alınan sonuçlar (sertlik ve kırılma tokluklarındaki değişim) Şekil 4.42, Şekil 4.42 ve Şekil 4.44’ da verilmiştir.

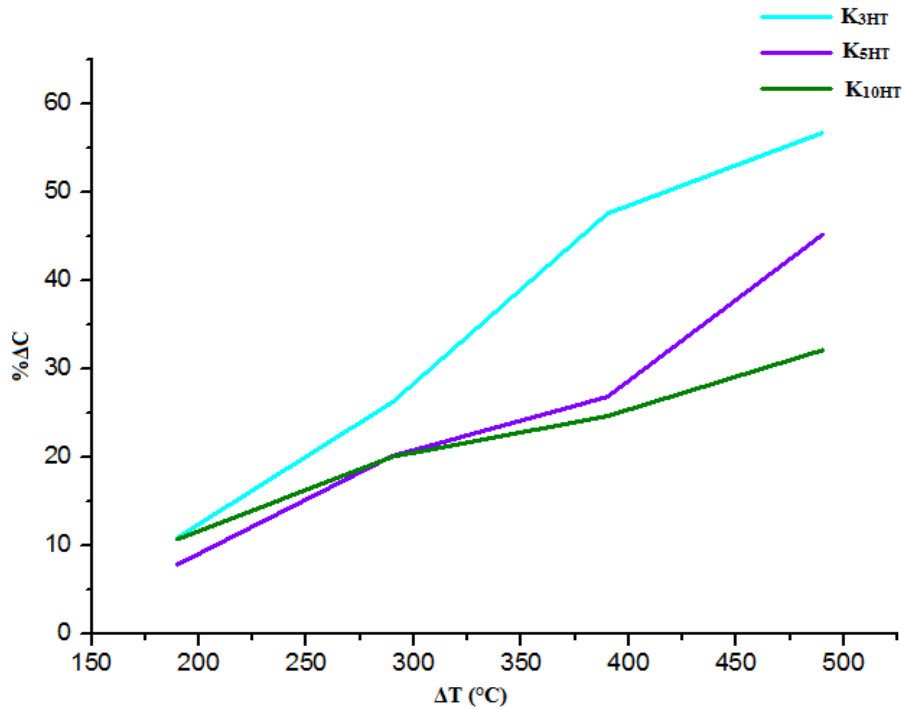


Şekil 4.42. I_{3HT} , I_{5HT} , I_{10HT} kodlu BAS katkılı sinterlenmiş Y- α -SiAlON’ların çatlak ilerleme analizi

Şekil 4.42’de verilen B1 kodlu BAS cam katkıli numunelerin çatlak ilerleme analizi sonuçlarına bakıldığında, ısıtım işlem dayanımının sinterlenmiş olan numunelerle karşılaştırıldığında daha yüksek olduğu (390°C) görülmektedir. Bunun sebebi yapıda ısıtım işlemin etkisiyle tane sınırı fazının kristalleştirilmiş olması ve daha fazla miktarda kristalleşmiş BAS’ın olmasıdır.

Şekil 4.43’de verilen B2 kodlu BAS cam katkıli numunelerin çatlak ilerleme analizi sonuçlarına bakıldığında, ısıtım işlem dayanımının sinterlenmiş olan numuneler ile karşılaştırıldığında önemli bir değişim olmadığı (390°C) görülmektedir.

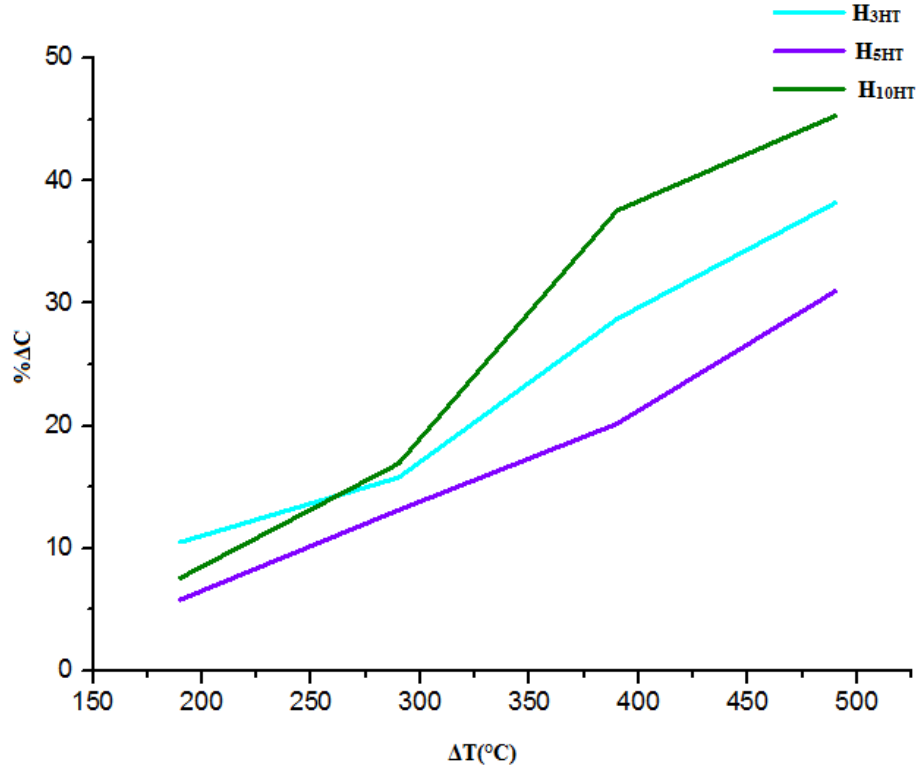
Ayrıca ağırlıkça %10 B2 kodlu cam katkısına sahip K_{10HT} kodlu numunede ısıtım dayanımının en yüksek olduğu görülmüştür. Bunun sebebi birlikte, artan BAS miktarıyla birlikte tane uzamasının gerçekleşmesi daha kolay hale gelmiştir. Bu sayede, tane büyümesi gerçekleşmiş ve iğnemsiz α -tanelerin yanı sıra iğnemsiz β -tanelerinin yapıda var olmasıyla ısıtım şok dayanımının iyileşmiş olmasıdır.



Şekil 4.43. K_{3HT}, K_{5HT}, K_{10HT} kodlu BAS katkıli sinterlenmiş Y- α -SiAlON’ların çatlak ilerleme analizi

Şekil 4.44’te verilen B3 kodlu BAS katkıli numunelerin çatlak analizine bakıldığında ise sinterlenmiş numunelere göre ısıtım şok dayanımının iyileştirilmiş olduğu görülmüştür. 390°C’den sonra çatlak ilerlemesi artmıştır. Ayrıca H_{10HT} kodlu numunede

eklenilen BAS miktarı fazla olmasına rağmen en düşük ısı dayanımının olduğu numune olarak gözükmektedir. Bunun sebebi, x-ışınları karakterizasyon sonuçlarında görüldüğü üzere kristalleşmiş BAS miktarının az olmasıdır. Isıl şok katsayı değeri oldukça düşük olan BAS, numunelerin ısı şok dayanımını arttıran en önemli etkidir.



Şekil 4.44. H_{3HT} , H_{5HT} , H_{10HT} kodlu BAS katkılı sinterlenmiş $Y-\alpha-SiAlON$ 'ların çatlak ilerleme analizi

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Literatüre bakıldığında, SiAlON seramiklerinin mekanik özelliklere bağlı kullanımlarında ısıl sirkülasyonların etkisi üzerine yapılan çalışmaların çok önemli olduğu görülmektedir. Bu konuyla ilgili çalışmaların günden güne arttığı görülmektedir. Özellikle 1300°C üzeri sıcaklıklardaki uygulamalar için, ısıl sirkülasyon araştırmalarında kullanılmak üzere, kendiliğinden güçlendirilen α -SiAlON seramikleri geliştirilmiştir.

Bu çalışmada, literatürde sınırlı bilgi birikimi olan kendiliğinden güçlendirilmiş cam-seramik katkılı Y- α -SiAlON üretilmesi ve farklı miktarlarda ve farklı kompozisyonlarda olan cam-seramik katkısının, mekanik özelliklerle birlikte ısıl şok dayanımı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Böylece yüksek sıcaklık uygulamalarına kullanılan SiAlON malzemelerin tokluk ve ısıl şok dayanımı performanslarının artırılması hedeflenmiştir.

Buna göre, $Me_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ genel formülüne sahip α -SiAlON ittriyum katkılı α -SiAlON kompozisyonu tasarlanmıştır. Daha sonra RO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃ (R=Ba ve Ca) bileşimindeki cam kompozisyonları, ağırlıkça ile %0-10 oranlarında katkılandırılmıştır.

Y- α -SiAlON içerisine katkılandırılan B1, B2 ve B3 kodlu BAS cam-seramikleri incelendiğinde, yüksek sıcaklık uygulamalardaki kulanıma en uygun olan cam seramik T2 kodlu BAS cam-seramik olduğu görülmüştür. B2 kompozisyonunun içeriğinde bulunan CaCO₃ tozu sayesinde yapısında wollastonit ve selsian fazı oluşmuştur. Bu iki fazın ısıl genleşme katsayısı düşük olması sebebiyle B2 kodlu BAS camının ısıl genleşme katsayısı ($7,88 \times 10^{-6}/K$) düşük çıkmıştır. Dolayısıyla ısıl sirkülasyonlarından en az etkilenecek kompozisyon olduğu görülmüştür.

B1, B2 ve B3 kodlu BAS katkılandırılmış Y- α -SiAlON'ların üretimi, yaygın SiAlON üretim yöntemlerinden biri olan, tane uzamasının en iyi sağlandığı yöntem olan gaz basınçlı sinterleme yöntemiyle yapılmıştır. Sinterleme rejimi, 1850°C'de 2saat süreyle olarak belirlenmiştir.

Sinterleme işlemi sonrası, yapılan X-ışınları analizi sonucunda, BAS cam katkı miktarının artmasıyla birlikte ana faz olan α -SiAlON'un yanı sıra β -SiAlON oluştuğu görülmüştür. Ayrıca BAS cam katkısının kristalleşmesiyle oluşan heksaselsian ve selsianın yanı sıra kompozisyonun içeriklerine bağlı olarak farklı ikincil fazlar olduğu

görülmüştür. En fazla α fazına sahip olan kompozisyonunun B2 kodlu BAS cam katkısına sahip numuneler olduğu belirlenmiştir.

Mikroyapı analizi görüntülerinde ise, cam katkısının yapı içerisinde artırılmasıyla tane uzamasının sağlanması için olan uygun sıvı faz miktarı daha fazla arttığı için daha fazla uzamış α -SiAlON tanesi görülmüştür. Ayrıca daha fazla $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü gerçekleşmesiyle iğnemsiz β -SiAlON tanesi miktarında da artış olduğu görülmüştür.

İğnemsiz tanelerin miktarının artmasıyla sertlikte düşüş meydana gelmişken toklukta genel olarak bir artış meydana gelmiştir. Beklenen sertlik ve tokluğa sahip olmayan numunelerdeki sorun ise BAS cam katkısının yapıda homojen dağılmamış olması ve içerisindeki uçucu elementlerin yapıdan uzaklaşmasıyla boşlukların oluşmasıyla açıklanmaktadır. Ayrıca tam yoğunlaşma sağlanamamış olmasının da etkisi olduğu düşünülmektedir.

Sinterlenmiş BAS/Y- α - SiAlON numuneler arasındaki en yüksek sertlik değerine sahip olan numune ağırlıkça %3 T4 kodlu BAS katkılı I₃ kodlu numune olmasına rağmen (16,42 GPa) B2 kodlu BAS katkılı numunelerin sertlik değerlerinin daha iyi olduğu görülmüştür. Tokluk analizi sonuçlarına bakıldığında ise en yüksek olan numune 6,58-8,46 MPa^{1/2} arasındadır. Elde edilen veriler literatürde daha önce çalışması yapılan benzer kompozisyonlardan [1] yüksek çıkmıştır.

Isıl şok analizi indentasyon soğutma tekniği kullanılarak yapılmıştır. Nalız sonuçlarına bakıldığında, sıcaklık farkı 290°C'ye kadar ısıl şok dayanımının iyi olduğunu ancak daha yüksek sıcaklıklarda kötüleştiği tespit edilmiştir. sinterlenmiş numuneler içerisinde ısıl şok dayanımı en iyi olan numuneler B2 kodlu cam katkılı numunelerdir. Bunun sebebi, aspekt oranı daha yüksek tanelerin bulunmasıyla ısıl şok dayanımının daha fazla iyileştirilmiş olmasıdır.

Sinterleme sonrası oluşan tane sınır fazının yüksek sıcaklık uygulamalarında yumuşama probleminin giderilmesi için numunelere 1650°C'de 2 saat süreyle basınçsız sinterleme yöntemi kullanılarak ısıl işlem uygulanmıştır.

Isıl işlem uygulanmasından sonra yapılan X-ışınları karakterizasyonunda iğnemsiz α -tanelerin aspekt oranının daha çok arttığı ve iğnemsiz β tanelerinin miktarında da artış gerçekleşmiştir. Mikroyapı görüntüleriyle de bu sonuç kanıtlanmıştır.

Isıl işlem yapılmasıyla genel olarak sertlik değerlerinde azalma meydana gelirken ve tokluk değerlerinde bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Isıl işlem uygulanmış numunelerin sertlik değeri 14,85-16,86 MPa arasındadır. Numuneler içerisinde içerisinde

en yüksek sertliğe sahip olan numune ağırlıkça %5 T2 katkılı K_{5HT} iken (16,86 GPa). Ayrıca tokluk değerleri ise 7,22-9,17 MPa^{1/2} arasındadır. Numuneler içerisinde en yüksek olan numune ağırlıkça %3 T2 kodlu katkılı K_{3HT} kodlu numunedir (9,17 MPa^{1/2}). Elde edilen değerler literatürdeki sonuçlarla karşılaştırıldığında toklukta önemli derecede bir iyileşme olduğu görülmüştür. Bu da çalışmanın ana amaçlarından biri olan tokluk iyileşmesinin sağlandığının göstermektedir.

Isıl işlem yapılmasıyla hem iğnemsiz tanelerin aspekt oranlarının artması hem de yapıda daha fazla kristalleşmiş BAS bulunduğundan ısıl şok dayanımının artmış olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç literatürdeki sonuçları destekleyici niteliktedir.

Sonuç olarak, uygulanan sinterleme işlemi ve ısıl işlem ile mikroyapı gelişimi sağlanmış olup tokluk değerlerinin ve ısıl şok dayanımının iyileştirilmiş olduğu görülmüştür.

KAYNAKÇA

- [1] Feng, Y. (2008). Refractory self-reinforced γ - α -SiAlON with barium aluminosilicate glass ceramic addition. *Materials Science and Engineering*, 488, 352-357.
- [2] Jack, H.K. (1986). Silicon nitride, SiAlONs, and related ceramic. *High Technology Ceramics*, 3, 259-288.
- [3] Hampshire, S. (2003). Engineering properties of nitrides. *Key Engineering Materials*, 237, 198-200.
- [4] Kılıç, S. (2013). SiAlON kesici takım üretimi ve kesme performansının incelenmesi. Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Sakarya: Sakarya Üniversitesi
- [5] Jack, K.H. (1983). The characterization of α -SiAlONs and the α - β relationships in SiAlONs and silicon nitrides. *Progress in Nitrogen Ceramics* (Ed, Riley, F.L.). Nato ASI Series, Series E, Applied Science, 65.
- [6] Slack, G.A., Seutz, F., Turball, A.G. (1979). The thermal conductivity of nonmetallic crystals. *Solid State Physics*, 34 (2), 321-335.
- [7] Kurama, S. (2003). α -SiAlON faz bölgesinin tespiti ve mikroyapısının karakterizasyonu. Yayımlanmış Doktora tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi
- [8] Eser, O. (2010). Yaş öğütme tekniği ile hazırlanan SiAlON nano tozlarının sinterleme ve mekanik özelliklerinin incelenmesi. Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.
- [9] Çorapcıoğlu, G. (2008). α -SiAlON seramiklerinin oksidasyon davranışının incelenmesi. Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.
- [10] Açıkbaz, N. (2009). Tribolojik uygulamalara yönelik SiAlON seramiklerinin geliştirilmesi. Yayımlanmamış Doktora Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.
- [11] Riley, F.L. (2000). Silicon nitride and related materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 83, 245-265.
- [12] Thompson, D.P. (1989). The crystal chemistry of nitrogen ceramics. *Materials Science Forum*, 47, 21-42.
- [13] Hampshire, S., Park, H.K., Thompson, D.P., Jack, K.H. (1978). α -SiAlON ceramics. *Nature*, 274, 880-882.

- [14] Peng, H. (2004). Spark Plasma Sintering of Si₃N₄-Based Ceramics. Doktora Tezi. Stockholm: Stockholm University Department of Inorganic Chemistry.
- [15] Westberg, S.B. (1991). Sintering Behaviour of α and β solid solution SiAlONs. Doktora Tezi, Luleå: Luleå University of Technology.
- [16] Uludağ, A. (2010). α/β -SiAlON seramiklerinin sürünme davranışlarının incelenmesi. Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.
- [17] Günay, E. ve Günay, V. (1993). Mühendislik malzemeleri olarak SiAlON'lar. 5. *Denizli Sempozyumu*'nda sunulan bir bildiri. Denizli: Pamukkale Üniversitesi.
- [18] Jack, K. H. (1976). SiAlONs and related nitrogen ceramics. *Journal of Material Science.*, 11, 1135.
- [19] Hwang, C.J., Susnitzky, D.W., Beaman, D.R. (1995). Preparation of multication α -SiAlON containing strontium. *Journal of American Ceramic Society*, 78, 588-592.
- [20] Avcıoğlu, S. (2013). Transparan sialon seramiklerin sinterleme ve başlangıç kompozisyonunun etkilerinin incelenmesi. Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.
- [21] Shen, Z., Peng, H., Nygren, M. (2002). Formation of in situ reinforced microstructures in α SiAlON ceramics: I, Stoichiometric oxygen-rich compositions. *Journal of Material Research.*, 17, 336-342.
- [22] Kingery, W.D. (1959). Densification during sintering in the presence of a liquid phase. *Journal of Applied Physics*, 30, 301-306.
- [23] Krstic, Z. (2002). Role of additions on microstructure and mechanical properties of pressureless sintered silicon nitride. Yayımlanmış Yüksek lisans Tezi. Kanada: Queens Üniversitesi.
- [24] Lewis, M.H. and Lumby, R.J. (1983). Nitrogen ceramics, liquid phase sintering. *Powder Metallurgy*, 26, 73-81.
- [25] Watari, K., Yasuoka, M., Valecillos, M.C., Kanzaki, S. (1995). Reaction process and densification process of mixed α - β SiAlON ceramics. *Journal of Europe Ceramic Society*, 15, 173-184.

- [26] Rosenflanz, A. and Chen, I-Wei (1999) Kinetics of phase transformations in SiAlON ceramics I. Effects of cation size, composition and temperature. Journal of Europe Ceramic Society, 19, 2325-35.
- [27] Aktop, S. (2010). Mikron altı bor karbür katkısının ve reaksiyon sinterlemenin bor karbür-titanyum diborür kompozitlerine etkilerinin incelenmesi. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [28] Uludağ, A. (2010). α/β -SiAlON seramiklerinin sürünme davranışlarının incelenmesi. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.
- [29] Rahaman, M. N. (2007). Ceramic Processing and Sintering. New York: Marcel Dekker Inc.
- [30] Carter, C.B. and Norton, M.G. (2007). Ceramic Materials Science and Engineering. Springer, New York.
- [31] Orrù, R., Licheri, R., Locci, A.M., Cincotti, A., Cao, G. (2009) Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. Materials Science and Engineering: R: Reports, 63 (4-6), 127-287.
- [32] Omori, M. (2000). Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by spark plasma sintering. Materials Science and Engineering, 287, 183-188.
- [33] Tokita, M. (1997). Mechanism of spark plasma sintering. Proceedings of the International Symposium on Microwave, Plasma and Thermochemical Processing of Advanced Materials, Japan: Japan Osaka Universities.
- [34] Mittomo, M. (1976). Pressure sintering of Si_3N_4 . Journal of Material Science, 11, 1103-1107.
- [35] Maytalmán, E. (1999). $\text{Li}_2\text{O-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Camlarının kontrollü kristalizasyonu ve cam-seramiklerin karakterizasyonu. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [36] Demirkesen, E. (2003) Camlar ve Cam Seramikler Ders Notları. İstanbul: İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü
- [37] Simmons, V.H., Uhlmann, D.R., Beall, G.H. (1982). Advances in Ceramics, Nucleation and Crystallization in Glasses Volume: 4. United States: American Ceramic Society.
- [38] Levin E.M. and McMurdie H.F. (1975) Phase Diagrams for Ceramists-1975 supplement. United States: The American Ceramic Society.

- [39] Muller, W.F. (1976). On polymorphism of $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. *Electron Microscopy in Mineralogy*, 11 (7), Berlin, 354–360.
- [40] Ito, T. (1952) X-ray studies on polymorphism. *Acta crystallographica*, 5, 297-298.
- [41] Takeuchi, Y. (1958). A detailed investigation of the structure of hexagonal $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ with reference to its inversion. *Mineralogical Journal*, 2 (5) 311–22.
- [42] White, K.W., Yu, F., Yi, F. (2005). In situ Reinforced Silicon Nitride – Barium Aluminosilicate Composite. *Handbook of Ceramic Composites*, 251-275.
- [43] Newnham, R.E. and Megaw, H.D. (1960) The crystal structure of celsian (Barium feldspar). *Acta Crystallographica*, 13, 303–12.
- [44] Drummond, C.H., Lee, W.E., Bansal, N.P., Hyatt, M.J. (1989). Crystallization of a Barium-Aluminosilicate Glass. *Ceramic Engineering & Science Process*, 10 (9–10), 1485–502.
- [45] Yu, F., Nagarajan, N., Fang, Y., White K.W. (2001). Microstructural Control of a 70% Silicon Nitride–30% Barium Aluminum Silicate Self-Reinforced Composite. *Journal of American Ceramic Society*, 84 (1), 13–22
- [46] Meinhardt, K.D. (2008). Synthesis and properties of a barium aluminosilicate solid oxide fuel cell glass-ceramic sealant. *Journal of Power Sources*, 182, 188-196.
- [47] Çetin, S. (2012). Deli halil (osmaniye) bazaltik pomzalarının cam seramik yapımında kullanım olanakları ve karakterizasyonu. Yayımlanmış Doktora Tezi. Adana: Çukurova Üniversitesi.
- [48] Kim, H.D., Rawlings, R.D., Rogers, P.S. (1989) Sintering and Crystallization Phenomena Silceram Glass. *Journal of Material Science*, 24, 1025-1037.
- [49] Ghosh, S., Kundu, P., Das Sharma, A., Mahanty, S. and Basu, R.N. (2008). Development and characterizations of $\text{BaO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramic sealants for intermediate temperature solid oxide fuel cell application. *Journal of Non-crystal Solids*, 354, 4081–4088.
- [50] Ghosh, S. and Sharma, A.D. (2008). Development and characterizations of $\text{BaO-CaO Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramic sealants for intermediate temperature solid oxide fuel cell application. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 4081-4088.

- [51] Sohn, S.B., Choi, S.Y., Kim, G.H., Song, H.S., Kim G.D. (2002). Stable sealing glass for planar solid oxide fuel cell. *Journal of Non-Crystal Solids*, 297, 103-112.
- [52] Kumar, V., Pandey, O.P., Singh K. (2010). Effect of A_2O_3 (A = La, Y, Cr, Al) on thermal and crystallization kinetics of borosilicate glass sealants for solid oxide fuel cells. *Ceramic International*, 36 (5), 1621-1628.
- [53] Kaya, G. ve Turan, S. (2004). Yüksek fırın curufunun seramik sektöründe katma değeri yüksek ürünlerin eldesinde değerlendirilmesi. *Mühendis ve Makine*, 45, 536.
- [54] Lahn, N., Sighn, K., Singheiser, L., Hilpert, K. (2000). Crystallisation kinetics in $AO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$ glasses (A = Ba, Ca, Mg). *Journal Of Materials Science*, 35, 3089 – 3096.
- [55] Makine mühendisliği laboratuvarı deney föyü, Celal Bayar Üniversitesi.
- [56] Petterson, P., Shen, Z., Jhonsson, M., Nygren, M. (2001). Thermal shock resistance of α/β -sialon ceramic composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 999-1005.
- [57] Anderson, T. and Rowcliffe, D.J. (1996). Indentation Thermal Shock Resistance for Ceramics. *Journal of American Ceramic Society*, 79 (6), 605–610.
- [58] Feng, Y., Lei, Z., Chunfeng, L., Limeng L., Haijiao Z. (2010) Thermal shock resistance of in situ toughened α -SiAlONs with barium aluminosilicate as an additive sintered by SPS. *Materials Science and Engineering*, 527, 6368–6371.
- [59] Anstis, G.R., Chantikul, P., Lawn, B.R., Marshall, D.B.A. (1981). Critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct Crack Measurements. *Journal of American Ceramic Society*, 64 (9), 553-538.
- [60] Liu, L. and Ye, F. (2010). Thermal shock damage of the self-reinforced α -SiAlON ceramic using barium aluminosilicate glass ceramic as the sintering additive. *Materials Science and Engineering*, 527, 5378-5382.
- [61] Mandal, H., Thompson, D.P., Ekstrom, T. (1993). Reversible GiJ SiAlON transformation in heat-treated SiAlON ceramics. *Journal Of Europe Ceramic Society*, 12, 421.