

**SIVI FAZ SİNERLEMESİ İLE
SİLİSYUM KARBÜR ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Remzi SUBAŞI
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Ağustos – 2002

"Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca kabul edilen 000245 nolu proje kapsamında desteklenmiştir."

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Remzi Subaşı'nın Sıvı Faz Sinterlemesi İle Silisyum Karbür Üretimi ve Karakterizasyonu başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 26.09.2002 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Servet TURAN	
Üye	: Prof. Dr. Hasan MANDAL	
Üye	: Doç. Dr. Ferhat KARA	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26.09.2002... tarih ve 33/11.... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Orhan ÖZER
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SIVI FAZ SİNERLEMESİ İLE SİLİSYUM KARBÜR ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

REMZİ SUBAŞI

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Servet TURAN
2002, 63 sayfa

Bu tezde öncelikle kullanılan SiC tozunun tipinin, sıvı faz miktarının, yüzey silikasının giderilmesinin, sinterleme sıcaklığının ve sinterleme süresinin SiC'ün yoğunlaşması üzerine etkisi araştırılmıştır. UF-15 ve UF-25 SiC tozları ile ağırlıkça %10 ve %15 sıvı faz ilavesi içeren karışımlar hazırlanmış ve farklı sinterleme sıcaklığı ve sinterleme sürelerinde numuneler yoğunlaştırılmıştır. Oksit olmayan seramiklerin yüzeyinde oluşan oksit tabakasının sinterleşmeye etkisini incelemek amacıyla UF-15 SiC tozu HF ile muamele edilmiştir. Daha sonra sıvı fazın etkinliğini artırmak amacıyla ısıtma ve soğutma rejimleri üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Sıvı faz sıcaklığını düşürmek amacıyla daha önce hiçbir çalışmada kullanılmamış sıvı faz ilaveleriyle numuneler üretilmiştir. Sinterleme işlemleri sonucu teorik yoğunluğa ulaşıp ulaşılmadığını kontrol etmek için numunelerin yoğunlukları ölçülmüştür. Bu sonuçlara göre en yüksek yoğunluklar UF-15 SiC tozu kullanarak %15 sıvı faz ilavesiyle 1900°C'de 1 saat sinterlendiği zaman elde edilmiştir. Sinterlenmiş SiC numunelerinin içerdikleri fazlar x-ışınları difraktometresinde (XRD) belirlenmiş ve mikroyapı incelemeleri taramalı elektron mikroskopunda (SEM) ve kimyasal analizler buna bağlı enerji saçılımlı x-ışınları spektrometresi (EDX) ile yapılmıştır. Ayrıca SiC üretiminde karşılaşılan temel problemlere değinilmiştir.

Anahtar Kelimeler: SiC, sıvı faz sinterlemesi, mikroyapı, sinterleme problemleri

ABSTRACT**Master of Science Thesis****PRODUCTION AND CHARACTERISATION OF SILICON CARBIDE BY
LIQUID PHASE SINTERING****REMZİ SUBAŞI****Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Ceramic Engineering Program****Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Servet TURAN
2002, 63 pages**

In this thesis, firstly, effects of type of SiC powder, the amount of liquid phase, elimination of surface silica, sintering temperature and sintering time on the densification of SiC were investigated. The mixture, which consists of either UF-15 or UF-25 SiC powders containing 10 wt.% or 15 wt.% liquid phase were prepared. In order to investigate the effects of surface oxide layer on sintering, UF-15 SiC powder was treated with HF. Afterwards, different heating and cooling cycles were applied to increase the effect of liquid phase on densification. Finally, to decrease sintering temperature, new type of liquid phase was used. After sintering process, in order to control whether samples reach theoretical densification or not the densifications were measured. According to these results, best densification obtained when SiC was sintered using UF-15 starting powder at 1900°C for 1 h with 15% liquid phase addition. Phases present in the sintered SiC was determined by x-ray diffraction (XRD) and microstructures were investigated using scanning electron microscope (SEM) and chemical composition of grains were determined using energy dispersive x-ray spectrometer (EDX) attached to SEM. In addition, main problems faced during SiC production were explained.

Keywords: SiC, liquid phase sintering, microstructure, sintering problems

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde ve Seramik Yüksek Mühendisi olarak yetiştirilmemde emeği geçen, başta kendisiyle çalışmaktan onur duyduğum değerli danışman hocam Doç. Dr. Servet TURAN olmak üzere, tüm hocalarım göstermiş oldukları sabır ve ilgiden dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca, yardımlarından dolayı Araş. Gör. Emel ÖZEL'e, Araş. Gör. Semra KURAMA'ya, bana her zaman destek olan dostlarıma ve bugüne kadar beni hiç yalnız bırakmayan aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. SİLİSYUM KARBÜR	2
2.1. Elde Edilmesi.....	2
2.2. Özellikleri	3
2.3. Kristal Yapısı.....	5
2.4. Politiplerin Kararlılığı.....	8
2.4.1. Kısa Periyotlu Politiplerin Termal Kararlılığı	9
2.4.2. Uzun Periyotlu Politiplerin Oluşumu ve Kararlılığı.....	10
2.5. Üretim Yöntemleri.....	11
2.5.1. Refel SiC	11
2.5.2. Yeniden Kristallendirilmiş SiC.....	12
2.5.3. Sıcak Preslenmiş SiC.....	13
2.5.4. CVD SiC	14
2.5.5. Sinterlenmiş SiC	14
2.6. Kullanım Alanları.....	15
2.6.1. Siyah SiC.....	15
2.6.2. Yeşil SiC	16
3. SIVI FAZ SİNERLEMESİ.....	18
3.1. Neden Sıvı Faz Sinterlenmiş Silisyum Karbür?	23

3.1.1. Sinterleme Atmosferi ve Toz Yatağı.....	24
3.1.2. İlave Malzeme	27
3.2. Sıvı Faz Sinterlemesi Esnasında Mikroyapısal Değişimler	32
3.3. Çalışmanın Amacı.....	34
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.	35
4.1. Kullanılan Malzemeler.....	35
4.2. Deneyin Yapılışı.....	35
4.3. Karakterizasyon.....	38
5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA	39
5.1. Yoğunluk Sonuçları.....	39
5.2. XRD Sonuçları	46
5.3. SEM Sonuçları	49
6. GENEL SONUÇLAR VE TAVSİYELER	59
KAYNAKLAR.....	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Kübik ve hekzagonal SiC'ün kristal yapılarının görünümü.....	6
2.2. Temel SiC politiplerin atomik düzeni.....	7
3.1. 0°'den 180°'ye kadar değişen açılarda üç katı tanenin arasında yer alan sıvı şekline dihedral açının etkisi.....	19
3.2. Artan sinterleme sıcaklığıyla bir seramiğin yoğunlaşma sistematığı.....	20
3.3. Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , SiO ₂ faz denge diyagramı.....	32
5.1. UF-15 tozu kullanıldığında sıvı faz miktarının, sinterleme sıcaklığının ve sürenin teorik yoğunluğa etkisi.....	42
5.2. UF-25 tozu kullanıldığında sıvı faz miktarının, sinterleme sıcaklığının ve sürenin teorik yoğunluğa etkisi.....	42
5.3. HF ile muamele edilmiş UF-15 tozu kullanıldığında sıvı faz miktarının, sinterleme sıcaklığının ve sürenin teorik yoğunluğa etkisi.....	43
5.4. Sıvı faz kompozisyonu, sinterleme sıcaklığının ve sürenin teorik yoğunluğa etkisi.....	45
5.5. Grade UF-15 tozunun XRD paterni.....	47
5.6. Grade UF-25 tozunun XRD paterni.....	47
5.7. 1900°C'de 1 saat sinterlemiş, %15 sıvı faz ilaveli (%9,9 Al ₂ O ₃ ve %5,1 Y ₂ O ₃) UF-15 SiC numunesinin iç yüzeyinin XRD paterni.....	48
5.8. 1850°C'de 2 saat sinterlemiş, %15 sıvı faz ilaveli (%9,9 Al ₂ O ₃ ve %5,1 Y ₂ O ₃) UF-15 SiC numunesinin iç yüzeyinin XRD paterni.....	48
5.9. (a)1850°C'de 2 saat sinterlenmiş %15 sıvı faz (%9,9 Al ₂ O ₃ + %5,1 Y ₂ O ₃) olan numunenin geri yansıyan elektronlarla çekilmiş görüntüsü. (b) Şekil 5.9.(a)'daki 1 ile işaretli bölgenin EDX analizi.....	50
5.9. (Devam) (c) Şekil 5.9.(a)'daki 2 ile işaretli bölgenin EDX analizi. (d) Şekil 5.9.(a)'daki 3 ile işaretli bölgenin EDX analizi.....	51
5.10. (a) Yüzey kristallerinin geri yansıyan elektronlarla çekilmiş görüntüsü.....	52

5.10. (b) Şekil 5.10.(a)'daki 1, 2 ve 3 ile işaretlenmiş bölgelerin EDX analizi.....	53
5.11. Toz yatağının geri yansıyan elektronlarla çekilmiş görüntüsü.....	54
5.12. (a) Şekil 5.11.'de bir kristalin geri yansıyan elektronlarla çekilmiş görüntüsü.....	54
5.12. (Devam) (b) Şekil 5.12.(a)'daki 1 ile işaretli bölgenin EDX analizi. (c) Şekil 5.12.(a)'daki 2 ile işaretli bölgenin EDX analizi.....	55
5.12. (Devam) (d) Şekil 5.12.(a)'daki 3 ile işaretli bölgenin EDX analizi.....	56
5.13. Bileşimi ağırlıkça %85 UF-25 SiC, %15 sıvı faz (%9,9 Al ₂ O ₃ + %5,1 Y ₂ O ₃) olan numunenin geri yansıyan elektronlarla çekilmiş görüntüsü.....	56
5.14. Bileşimi ağırlıkça %85 UF-15 SiC, %15 sıvı faz (%9,9 Al ₂ O ₃ + %5,1 Y ₂ O ₃) olan numunenin geri yansıyan elektronlarla çekilmiş görüntüsü.....	57
5.15. Bileşimi ağırlıkça %85 UF-15 SiC, %15 sıvı faz (%6,4 Al ₂ O ₃ + %3,6 Y ₂ O ₃ , %2 SiO ₂ ve %3 borik asit) olan numunenin geri yansıyan elektronlarla çekilmiş görüntüsü.....	57
5.16. Bileşimi ağırlıkça %85 UF-15 SiC, %15 sıvı faz (%6,4 Al ₂ O ₃ + %3,6 Y ₂ O ₃ + %5 borosilikat camı) olan numunenin geri yansıyan elektronlarla çekilmiş görüntüsü.....	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. SiC'ün temel politipleri ve bunların latis sabitleri.....	8
2.2. Tipik yeşil ve siyah SiC kompozisyonları.....	16
4.1. Kullanılan tozların karakteristik özellikleri.....	35
5.1. Bazı malzemelerin kristallografik yoğunluk (gr/cm^3) değerleri.....	39
5.2. Bileşimi ağırlıkça verilen malzemelerin teorik yoğunluk değerleri.....	39
5.3. %10 ve %15 sıvı faz ilaveli 1700°C, 1800°C, 1850°C, 1900°C sıcaklıklarında, 1 ve 2 saat süreyle sinterlenmiş numunelerin ortalama % teorik yoğunluk değerleri.....	40
5.4. %15 sıvı faz ilaveli ön sinterleme ile 1900°C'de 1 saat süreyle sinterlenmiş numunelerin ortalama %teorik yoğunluk değerleri.....	41

1. GİRİŞ

Silisyum karbür (SiC), elmas ve kübik bor nitrürden sonra gelen en sert malzemedir. Mohs sertliği 9.1'dir. Yoğunluğu 3.2 gr/cm^3 , atom ağırlığı 40 gr/mol'dür. Termal iletkenliği yüksektir (100 W/mK). Yarı iletkenlik özelliğine de sahip olan SiC'ün oksidasyon direnci oldukça yüksektir. SiC ergimez ancak normal basınç altında 2815°C 'nin üzerinde elementlerine ayrılmaktadır. SiC'ün rengi saflığına bağlıdır. %99.8 saflıktaki SiC'ün rengi açık yeşil iken saflık azaldıkça renk koyulaşmakta ve %98.5 saflıkta renk siyah olmaktadır. Asitlere karşı dayanıklıdır ancak yüksek sıcaklıklarda bazı metal oksitlerle kolayca reaksiyona girebilir. α ve β olmak üzere iki farklı politipe sahip olan SiC'ün politipleri arasında uygun şartlar altında $\alpha \longrightarrow \beta$ ve $\beta \longrightarrow \alpha$ şeklinde faz dönüşümleri meydana gelmektedir (Turan 1995).

SiC, katı hal veya sıvı faz sinterlemesi yöntemi ile yoğunlaştırılabilir. Geleneksel olarak kullanılan katı hal sinterlemesi yüksek sıcaklıklar gerektirmesinin yanısıra mekanik özellikleri de kötüleştirilen tane büyümesine neden olmaktadır. Bu dezavantajları ortadan kaldırmak ve daha düşük sıcaklıklarda yoğunlaşma sağlamak ve mekanik özellikleri geliştirmek için sıvı faz sinterleme yöntemi tercih edilir. Sıvı fazın düşük sıcaklıklarda sinterleme sağlaması nedeniyle SiC'e ekonomik açıdan avantajlı olmasının yanısıra çok ince mikroyapı ve mekanik özelliklerindeki yüksek performans yüzünden geleceği parlak, umut verici bir malzeme olmasına yol açmaktadır (Hallaçoğlu 1999).

SiC'ün sıvı faz sinterlemesi üzerine çok sayıda araştırma yapılmasına rağmen etkin ve daha düşük sıcaklıklarda sinterlenmesi gerçekleştirilememiştir. Bu nedenle bu çalışmanın amacı daha önce kullanılan sıvı faz bileşimleri ile SiC tozunu sinterlemek, daha sonrada farklı sıvı faz ile daha düşük sıcaklıklarda yoğunlaşmayı sağlamaktır. Bu amaçla değişik oranlarda ve farklı kompozisyonlarda sıvı faz içerecek şekilde karışımlar hazırlanmış ve $1800\text{-}1900^\circ\text{C}$ sıcaklıkları arasında Ar atmosferi altında sinterlenmiştir.

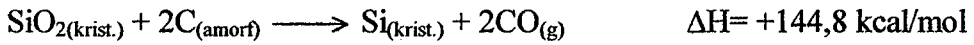
2. SİLİSYUM KARBÜR

En eski oksit dışı malzemelerden biri olan SiC, 1891 yılında Acheson tarafından kaza ile bulunmuştur. Acheson, ilk olarak karbon ve korundum (Al_2O_3 , ticari markası korundum olarak bilinir) karışımı ile elmas elde etmeye çalışırken SiC'ü elde etti. SiC'ü üretmek üzere 1891 yılında Karborundum Şirketi kuruldu. SiC eldesi için 1891 yılından beri kullanılan Acheson prosesi hala büyük ölçüde değişmemiştir. Sentetik bir malzeme olan SiC doğada elmas minerallerinin yanında, Güney Afrika ve Rusya'da bulunmaktadır. Ayrıca meteorik demirin içinde de mevcuttur (Turan 1995).

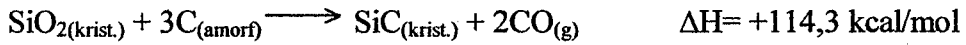
2.1. Elde Edilmesi

SiC elde etmek için en önemli proses karbotermik reaksiyon adıyla da bilinen Acheson prosesidir. Bu proseste SiC, beyaz silika kumunun kok ile (toz kömürle) dirençli elektrik fırınlarında 2000–2300°C'de tepkimeye girmesi ile elde edilmektedir (Hallaçoğlu 1999).

Üretim reaksiyonları şöyle gösterilebilir:



Toplam reaksiyon:



Silika kumu ve kok 1/3 molar oranında karıştırılır. Kimyasal dönüşüm %80, enerji verimliliği ise %50 kadardır. Reaksiyon süresi yaklaşık 60 saattir ve bunun 36 saati ısıtma, 24 saati ise soğutma içindir (Taşcıoğlu 1992).

Burada silikanın %99,4 saflıkta ve kokun ise düşük kükürtlü olması istenir. Bazı zamanlar talaş tozu ve tuz gibi bağlayıcılar da ilave edilir. Talaş tozu yanarak sistemin poroz kalmasını ve böylece reaksiyon gazlarının dolaşımını ve CO'in sistemden uzaklaşmasını sağlar. Tuz ise empüritelerle (Al ve Fe gibi) reaksiyona girip uçucu kloritler oluşturarak sistemden uzaklaştırır ve ergimeyi kolaylaştırır (Turan 1995).

Genellikle bu metotla üretilen ince taneli SiC tozu %98-99,9 arasında bir saflığa sahiptir. Silisyum karbür tozlarının üretim yöntemine bağlı olarak yapıda safsızlıklar bulunabilir. Bunlar Al, Fe, O₂ veya serbest karbon olabilir. Bu safsızlıklar malzemenin siyah ve yeşil renkli olmasına neden olabilir. Alümina (Al₂O₃<%2,5) ve demir oksit (Fe₂O₃<%0,1) miktarı istenmeyen silisyum metali ve grafitin oluşumunu kontrol etmek için korunmalıdır. Sıcaklık çok yükselirse, SiC bozunur ve Si ve grafit oluşumu başlar (Somiya ve Inomota 1991).

Bu yöntemle elde edilen silisyum karbür temel olarak 6H ve 15R politiplerinin α-tipi kristallerini içerir. α-tipi silisyum karbür tozu çok kolay elde edilebilir ve daha düşük maliyetlidir (Schwartz 1992).

Kırmadan sonra ürünler kalite derecesine göre sınıflandırılır:

- 1- Amorf SiC: Refrakter malzeme olarak kullanılmaktadır.
- 2- Kristalize SiC: Aşındırıcı malzeme olarak kullanılmaktadır. Elde edilen külçe halindeki SiC kırılır, öğütülür, elenir/yıkanır ve çeşitli kum ölçülerine ayrılarak depolanır (Hallaçoğlu 1999).

İnce silika ve karbon toz karışımlarının karbotermal redüksiyon reaksiyonu ile ince taneli ve β-tipi silisyum karbür tozu elde edilir. Reaksiyon Acheson metoduna benzer olmasına rağmen sentezleme sıcaklıklarının düşük olması ve kristal yapısı β-tipi olması farklarıdır. Bu metotla yüksek kalitede, ince taneli silisyum karbür tozu hazırlanabilir (Somiya ve Inomota 1991).

2.2. Özellikleri

SiC (3300 kg/mm² Vickers), elmas (9000) ve kübik bor nitrürden (4980) sonra en sert malzemedir. Mohs sertliği 9.1'dir. Malzemenin sertliği Si-C bağ uzunluğunun kısa olması ve dolayısıyla da bağlanma kuvvetinin oldukça yüksek olmasından kaynaklanmaktadır (Somiya ve Inomota 1991 ve Turan 1995).

Yoğunluğu 3.2 gr/cm³, atom ağırlığı 40 gr/mol'dür. Termal iletkenliği yüksektir (100 W/mK). SiC seramikler relatif olarak yüksek bir mukavemete sahiptir. Ancak SiC'ün mukavemeti Si₃N₄ veya PSZ'den daha düşüktür. Bunun nedeni SiC'ün düşük bir etkin kırılma enerjisine sahip olmasıdır. Buna karşın yüksek sıcaklık mukavemeti oldukça yüksektir. 1200°C ve üzerindeki

sıcaklıklarda silisyum azottan daha yüksek bir mukavemete sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda (1000°C) mukavemeti alümina'dan 7.5 kat daha iyidir ve mukavemetini 1600°C'ye kadar korumaktadır. Weibull modülü 4, Poisson katsayısı 0.16'dır (Somiya ve Inomota 1991 ve Turan 1995).

SiC yüksek elastik modülüne sahiptir (414 GPa). Silisyum karbürü oluşturan atomlar relatif olarak hafif, atomik ağırlık farkı relatif olarak küçük olan elementlerdir. Bunun sonucunda da latisteki titreşimler kolayca harmonik hale gelmekte ve bu da seramik yapıya yüksek bir iletkenlik sağlamaktadır. Bu yüksek iletkenlik özelliği sayesinde de seramik malzeme kullanımı esnasında yüksek bir ısı şok dayanımı göstermektedir (Somiya ve Inomota 1991 ve Turan 1995).

Yüksek saflıktaki SiC malzemeler elektriksel olarak yalıtkan malzemeler grubunda yer almaktadır. Ancak içermekte olduğu safsızlıklar dolayısıyla yarı iletken özellik de gösterebilmektedir. Bu özellik, safsızlığın tür ve miktarına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Safsızlık olarak Al varsa p-tipi yarı iletken, N varsa n-tipi yarı iletken özelliği göstermektedir (Somiya ve Inomota 1991).

Silisyum karbür %12 oranında iyonik karaktere sahip bir bileşiktir. Güçlü kovalent karakteri dolayısıyla atmosfer basıncı altında 2500°C'nin üzerinde bozunur ve elementlerine ayrışır (Somiya ve Inomota 1991 ve Turan 1995).

SiC'ün rengi saflığına bağlıdır. %99.8 saflıktaki SiC'ün rengi açık yeşil iken saflık azaldıkça renk koyulaşmakta ve %98.5 saflıkta renk siyah olmaktadır (Turan 1995).

Koruyucu SiO₂ yüzey tabakasından dolayı iyi oksidasyon dayanımına sahiptir. SiC havada çok yavaş bir şekilde oksidasyona uğramakta ve birçok yerde 1500 ile 1650°C'ye kadar rahatlıkla kullanılmaktadır. Asitlere karşı dayanıklıdır ancak yüksek sıcaklıklarda bazı metal oksitlerle kolayca reaksiyona girebilir. SiC mükemmel kararlılık özelliğine sahip olup HCl, H₂SO₄, HF ve HF+HNO₃ içerisinde kaynatıldığında dahi korozyona uğramaz. Ancak Na₂O yada Na₂CO₃+KNO₃ eriyiklerinde korozyona uğrar. 900°C üzerindeki sıcaklıklarda klor ile ve 1000°C üzerindeki sıcaklıklarda da kükürt ile reaksiyona girer (Somiya ve Inomota 1991).

Katılarda atomlar arasındaki mesafeyi, taneler arası itme ve çekme kuvvetlerinin potansiyel enerjilerinin dengelenmesi belirler. Silisyum karbürde

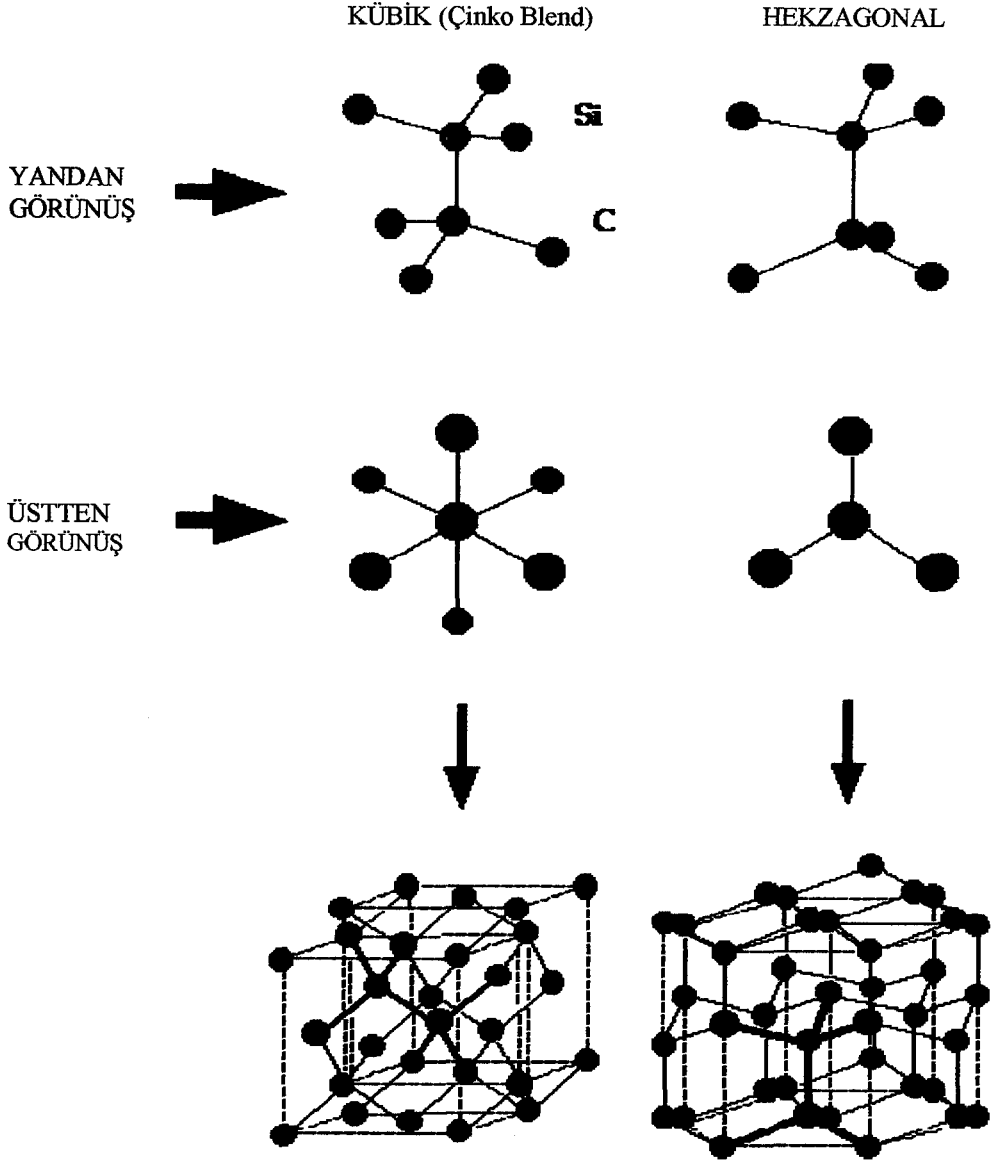
taneler arasında güçlü bir bağlama söz konusu olduğundan dolayı düşük termal genişleme katsayısına sahiptir ($4,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) (Somiya ve Inomota 1991).

SiC seramiklerinin en büyük sorunu düşük kırılma tokluğudur. Kırılma tokluğu çok düşük olduğu için ($3-4 \text{MPam}^{1/2}$) endüstride kesici uç olarak kullanılamamaktadır. Ancak SiC'ün tokluğunun artırılmasına yönelik araştırmalar devam etmektedir (Turan 1995).

2.3. Kristal Yapısı

SiC kovalent bağlı malzemelerdir ve sıkı paket kristal yapıya sahiptir. SiC'ün kristal yapısı CSi_4 veya SiC_4 tetrahedrasından oluşmaktadır. Bu tetrahedralar köşeleri birbirleriyle paylaşarak, karbon ve silisyum atomlarının dört bağ yapma özelliğine de izin verecek şekilde dizilmişlerdir. Paralel tetrahedra yığını kübik yapısını ve paralel olmayan yığınlar ise hekzagonal ve rombohedral birim hücrelerini oluşturur. SiC tek yönlü polimorfizm gösterir ki buna politaypizm denmektedir. Yani aynı kimyasal formüle ve kristal simetriye sahip olmasına rağmen değişik kristalografik istiflenme göstermektedir. Sonuçta elde edilen yapılar da politip olarak adlandırılırlar (Turan 1995).

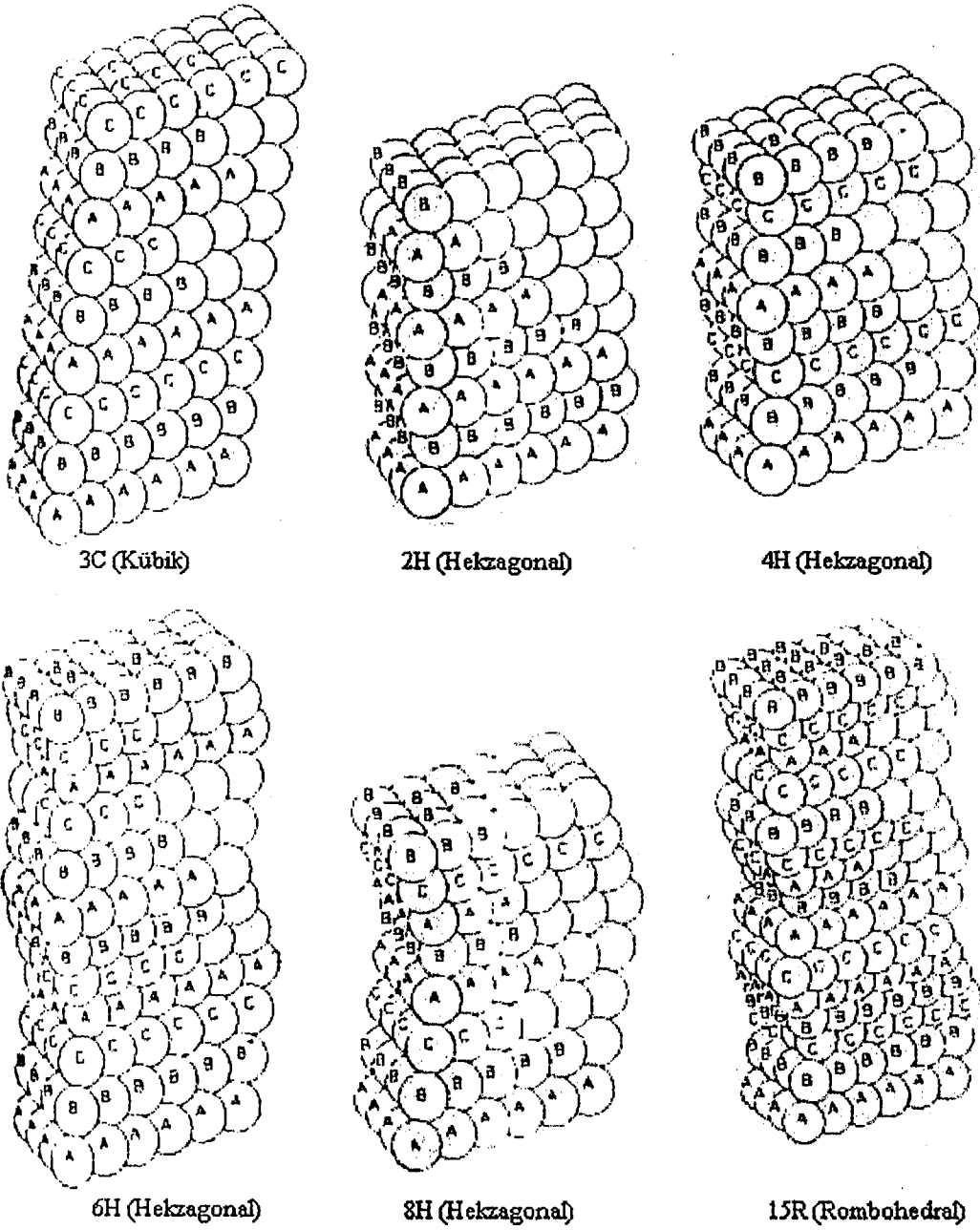
Bugüne kadar 200'ün üzerinde değişik politip olduğu saptanmıştır. Bu politiplerin birbirlerinden farkı Si ve C atom çiftinin dizim sırasıdır. En yakın komşu bağlanma mesafesi yaklaşık olarak $1,89 \text{Å}$ 'dür. Bu metotla elde edilen yapı gruplarının iki kenarında yer alan β -SiC (çinko blend tipi) ve hekzagonal 2H (wurtzite tipi)'dir. Şekil 2.1.'de kübik ve hekzagonal SiC'ün kristal yapıları görülmektedir. Başlıca 5 değişik politip olup diğer politipler bu ana politiplerden türetilmektedir. Bu politipler: 3C, 6H, 4H, 2H ve 15R'dir (Ramsdell isimlendirmesi). Ramsdell isimlendirmesi basit bir metottur. Ramsdell isimlendirmesinde, ait olan politipin kristal sistemini gösteren bir harf ile gösterilir. Burada rakamlar Si-C çiftinin istif sayısını, harfler ise kristalografik simetriyi belirtmektedir. Örneğin; 3C demek, her üç tabakada bir istiflenmenin tekrar ettiğini C ise yapının kübik olduğunu göstermektedir. Ayrıca H hekzagonal bir sistemi, R rombohedral bir sistemi ve T ise trigonal bir sistemi göstermektedir.



Şekil 2.1. Kübik ve Hekzagonal SiC'ün kristal yapılarının görünümü (<http-1>).

Genel tanımlamalarda, 3C politip β -SiC, geriye kalan diğer politipler (hekzagonal ve rombohedral) ise α -SiC olarak bilinmektedir (Cahn ve ark. 1994).

Bu iki yapı arasındaki fark bir izometrik kürenin kübik ve hekzagonal sıkı paketi arasındaki farkla benzerdir. Sıkı paketlenmiş düzlemin paketlenme düzeni (kübik kristallerindeki (111) düzlemi ve hekzagonal kristallerindeki (0001) düzlemi) iyi bilinen ABC isimlendirmesi ile gösterilirse, c eksenindeki α -SiC (2H politipi)...ABAB... iken, (111) yönündeki β -SiC ...ABCABC...'dir. Şekil 2.2.'de temel SiC politiplerin atomik düzeni görülmektedir (Cahn ve ark. 1994).



Şekil 2.2. Temel SiC politiplerin atomik düzeni (Somiya ve Inomota 1991).

Zhdanov isimlendirmesi bu iki yapı arasında yer alan politiplerin çeşidini daha iyi anlamak için tercih edilir. Zhdanov isimlendirmesi halkaların düzenli olması için ABC isimlendirmesindeki harflerin sırası yer alır ve arka ve ön yüzeylerin bir düzeni şeklinde birim yüzeylerinin sayısını gösterir (β -tipi çeşitlerinin dışındakiler ile). Bu isimlendirmede, wurtzite politipi (11) iken, β -SiC

(∞) ile gösterilir. Ramsdell isimlendirmesi genellikle Zhdanov isimlendirmesiyle birlikte kullanılır (Cahn ve ark. 1994).

Çizelge 2.1.'de üç isimlendirme sistemiyle tanımlanan temel SiC politipleri ve bu politiplerin latis parametreleri görülmektedir. Burada da görüldüğü gibi, örneğin 15R Zhdanov sisteminde $(23)_3$ olarak gösterilir. Burada $(23)_3$ yüzeyi onun birim hücrelerinde üç zamanla tekrarlandığını gösterir. Uzun periyotlu politiplerin olduğu durumlarda, Ramsdell isimlendirmesi benzer olsa bile yüzeyler farklıdır. Böyle durumlarda, Ramsdell ile Zhdanov isimlendirmesini birlikte kullanmak yararlı olacaktır. Örneğin 20H (42222224), 20H (32322323). Bu düzenli politiplere ilave olarak, SiC kristalleri ince kristaller içinde bile c ekseninde iki veya daha fazla politipler ile düzensiz yüzey bölgeleri içerir. Bunun SiC politipleri arasındaki serbest enerji seviyelerindeki çok küçük farklardan dolayı olduğu düşünülür (Cahn ve ark. 1994).

Çizelge 2.1. SiC'in temel politipleri ve bunların latis sabitleri (Cahn ve ark. 1994).

Ramsdell İsimlendirmesi	ABC İsimlendirmesi	Zhdanov İsimlendirmesi	a (Å)	c (Å)
3C	ABC/ABC/...	(∞)	3,076	5,048
6H	ABCACB/ABCACB/...	(33)	4,348	-
15R	ABCBACABACBCACB/...	$(23)_3$	3,095	10,09
4H	ABAC/ABAC/...	(22)	3,095	15,17
2H	AB/AB/...	(11)	3,095	37,95

SiC'in dikkate değer bir özelliği de yarı iletken olmasıdır. Diğer yarı iletkenlere göre avantajı yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmesidir. Ancak SiC'ün çok sayıda politipinin bulunması bu alanda kullanımını engelleyen bir faktör olmaktadır. Çünkü her politipin kendine has iletkenliği vardır (Turan 1995).

2.4. Politiplerin Kararlılığı

Politiplerin kararlılığı temel olarak malzemenin hangi yöntemle üretildiğine bağlıdır. β -SiC, ergimiş Si ve karbondan veya ısı etkisiyle silisyum hibritlerin ayrışması sonucu elde edilir. Silikamın 2500°C'nin üzerindeki karbotermik reaksiyonu sonucu α -SiC, 1500 ile 1600°C arasında gerçekleştirilirse

β -SiC elde edilir. Empirüteler, özellikle periyodik tabloda 3. ve 5. grupta bulunan elementler politiplerin kararlılığını etkilemektedir. Üretim esnasında ve kullanım esnasında meydana gelen mikroyapısal gelişim için çeşitli politipler arasında faz dönüşümleri oluşmalıdır. Yüksek sıcaklıklarda ve basınçlarda sıcak izostatik presleme yada sıcak presleme yollarından biri ile α - β dönüşümü yaparak malzemeyi sağlamlaştırmak için azot atmosferi gereklidir. β -SiC yapısı çeşitli SiC politipleri içinde en küçük bant boşluğuna sahip olduğundan dolayı azot atmosferi ve safsızlıklar β -SiC'ü kararlı kılmaktadır. Azot atmosferinde yapılan dönüşümde sıvı fazda etkili olmaktadır. Azot atmosferinde yüksek sıcaklıkta sıvı fazın düzensiz kimyası $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümünü hızlandırmaktadır. SiC'deki $\alpha \rightarrow \beta$ ters dönüşümünün, yüksek sıcaklıkta meydana gelen ve azot içeren sıvı faz ile desteklendiği görülür. Hekzagonal ve rombohedral politipleri 2000-2200°C sıcaklık aralığında ve inert gazın düşük basınçları altında oldukça kararlıdır. SiC kristallerindeki empirütelerden genellikle C'un yerini B ve N alırken, Si'un yerini Al alır. SiC kristallerindeki elementlerden çözünürlük limiti 2500°C'de B için ağırlıkça %0,2 ve yaklaşık olarak 2000-2400°C arasındaki sıcaklıklarda Al için ağırlıkça %0,5'dir. Yaklaşık olarak ağırlıkça %0,1 azot içeren kristaller 1550-1800°C'de buhar fazı reaksiyonuyla elde edilmiştir. Bununla birlikte, bu değerler diğer empirütelerden etkilenmektedir ve daha dikkatli deneyler yüksek saflıkta SiC için uygulanırsa gerçek değerler daha düşük olabilir. Al ve B α politiplerini, P ve N ise kübik β -SiC politipini kararlı kılar. Ayrıca B 6H-SiC'i Al ise 4H-SiC'i kararlı kılmaktadır (Turan 1995).

2.4.1. Kısa Periyotlu Politiplerin Termal Kararlılığı

Aşağıda anlatılan politipler relatif olarak yüksek saflıkta silisyum karbür için geçerli olmaktadır:

1. 2H, genellikle 1400°C'nin altındaki sıcaklıklarda oluşur. 1500°C ve üzerindeki sıcaklıklarda CVD metoduyla elde edilen 2H politipi, düzensiz bir fazın oluşmasıyla birlikte başka politiplere dönüşür ancak kristal görünümünü korur. Dönüşüm sıcaklığına bağlı olarak 3C, 4H ve 6H politipleri oluşmaktadır. Bu proses sonucunda 15R oluşmaz. Bu dönüşümler tersinir değildir.

2. Bütün sıcaklık aralıklarında 3C oluşabilir. Bu nedenle 3C, genellikle kristal büyümenin ilk aşamasında oluşur. 1600°C ve üzerindeki sıcaklıklarda, temel olarak yeniden kristalleşme aracılığıyla 2H politipi haricinde diğer α -tipi politiplere dönüşür.

3. 15R politipi, 2000°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda 6H politipi ile birlikte oluşma eğilimindedir. 6H ile karşılaştırıldığında daha kararsız bir yapıya sahiptir. 15R uzun periyotlu bir politip olarak düşünülür.

4. 4H politipi, 2000°C civarındaki sıcaklıklarda oluşma eğilimindedir.

5. 2200-2600°C sıcaklık aralığında, 6H politipi 2H, 3C, 4H ve 15R'den daha kararludur.

Termal kararlılık ilişkileri oldukça karışıktır. Bunun sebeplerinden biri çeşitli politipler arasındaki oldukça küçük serbest oluşum enerjisi farkıdır. Diğer önemli faktör ise, yapısal dönüşüm gerçeğidir (2H haricinde). SiC politipleri ısıtma ve soğutmadan dolayı hemen hemen hiçbir yapısal değişim göstermezler ve kararlılık ilişkileri en küçük empüriteden bile kolaylıkla etkilenebilir (Cahn ve ark. 1994).

2.4.2. Uzun Periyotlu Politiplerin Oluşumu ve Kararlılığı

Uzun periyotlu politiplerin oluşumu, vida dislokasyonları hareketi şeklindeki bir ortamda Frank'ın büyüme teorisiyle yeterli bir şekilde açıklanmıştır. Bu teoriye göre, 3C veya yığın hatalarına sahip bir vida dislokasyon ortogonal yüzeylerin gelişmesi şeklinde hareket eder. Uzun periyotlu politiplerin bir çok kristali düzensiz bir faz olarak düşünülürse, keyfi bir yüzeye sahip bir politipin büyümesi mümkündür. Uzun periyotlu politiplerdeki büyüme (çoğu (22), (23) ve (33) esaslıdır) kısa periyotlu politiplerin kararlılığını gösterir (Cahn ve ark. 1994).

Spesifik kısa periyotlu politiplere benzer yüzeye sahip uzun periyotlu politiplerin termal kararlılığı, bu yüzden kısa periyotlu politiplerin kararlılığıyla alakalıdır. Örneğin, $69R\{(33)_332\}_3$ 6H'a benzer termal kararlılığa ve 6H (33)'e benzer yüzeylere sahiptir (Cahn ve ark. 1994).

Uzun periyotlu politiplerin oluşumu ayrıca ZnS'de gözlenebilir. ZnS'ün olduğu durumda, düşük sıcaklık 3C ve yaklaşık 1020°C civarında yüksek sıcaklık 2H'ın dönüşümlerini içeren ısıtma ve soğutmanın tersinir olmasından itibaren bu sıcaklıklardan geçen kristal politiplerinin oluşumları oldukça karışıktır (Cahn ve ark. 1994).

2H haricinde, SiC'de oluşan yüzeylerden biri oldukça karardır ve kristal büyümesi esnasında yüksek sıcaklıklarda oluşan uzun periyotlu politip yapılarda bile kararlı olduğu düşünülebilir (Cahn ve ark. 1994).

2.5. Üretim Yöntemleri

SiC, kübik β veya hegzagonal ve rombohedral α kristal yapılarından biriyle veya her ikisiyle üretilebilir. Beş değişik monolitik SiC vardır. Bunlar, REFEL diye bilinen reaksiyon bağlamalı (silikonize edilmiş) SiC, yeniden kristallendirilmiş SiC, sıcak sinterlenmiş SiC, CVD SiC ve sinterlenmiş SiC'dür (Turan 1995).

2.5.1. Refel SiC

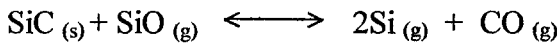
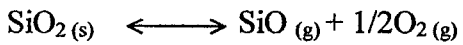
İngiliz Nükleer Fuel Ltd.'nin Refel Silisyum karbür üretiminde kullandığı kendi kendine bağlanan SiC diye adlandırılan yonteme benzer bir şekilde üretilir. Refel SiC üretiminde öncelikle, grafit, plastikleştirici ve $\approx 5 \mu\text{m}$ tane boyutunda SiC tozu karıştırılır. Tozlar daha sonra presleme, ekstrüzyon veya enjeksiyon kalıplama tekniklerinden bir tanesi ile şekillendirilir. Bunu izleyen kademedede plastikleştiriciler yanarak sistemden uzaklaşır ve böylece poroz bir yapı elde edilir. Bu poroz yapı ile ergimiş veya buhar halindeki Si reaksiyona sokulur. Si, kapiler çekme ile açık porlara girer ve grafit ile reaksiyona girerek SiC oluşturur ve orjinal SiC tanelerinin yüzeyine depozite olarak taneleri birbirine bağlar. Bu sırada SiC oluşumundan dolayı bir hacim genişlemesi meydana gelir. Bütün C reaksiyona girer ancak bir miktar Si kalır ve porları kapatır. Böylece tamamen yoğun bir malzeme elde edilir (Turan 1995).

Refel SiC porozite içermez ancak %10–20 arası silisyum içerir. Silisyum'un ergime noktası 1400°C olduğu için Refel SiC yüksek sıcaklıklarda kullanılamamaktadır. Oda sıcaklığında mukavemet 400–600 MPa'dan 1400°C'de 250 MPa'ya düşer. Düşük sıcaklıkta (1650°C) vakum veya argon altında üretilmesi ve üretimi esnasında hiç sinterleme çekmesi olmamasından dolayı kompleks şekillerin kolayca üretilebilmesi bu yöntemin en önemli avantajlarıdır. Küçük makineleme gereklidir ve parça fiyatı rölatif olarak düşüktür (Leatherman ve Katz 1989 ve Turan 1995).

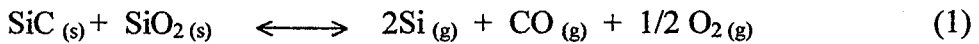
2.5.2. Yeniden Kristallendirilmiş SiC

Farklı tane boyutuna sahip iki toz grubu karışımının basınçsız olarak sinterlenmesi ile elde edilmektedir. Çok yüksek sıcaklıklarda yüzey difüzyonu, buharlaşma ve kondensasyon, tane sınırları difüzyonuna göre daha etkilidir. Küçük taneler buharlaşır ve büyük SiC tanelerinin boyun kısımlarında yeniden kristallenir. Yüzey difüzyonu, buharlaşma ve kondensasyon mekanizmaları büzülmesiz sinterleme davranışı gösterir (Turan 1995).

Genelde SiO₂ tabakası SiC kristallerinin yüzeyine yapışır ve pişirme esnasında aşağıdaki reaksiyonlar oluşur:

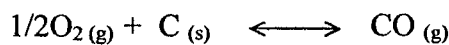
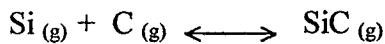


Buna göre;

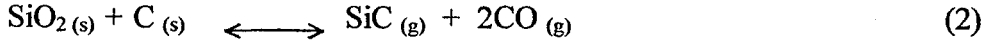


Ayrışma temel olarak konveks yüzeyde yer alabilir. Yüksek spesifik yüzey enerjisi ve yüksek SiO₂ miktarından dolayı küçük tane oranı önem taşımaktadır. Konkav yüzeylerde ve özellikle büyük tanelerin temas bölgelerinde yukarıdaki reaksiyonlar tersine de oluşabilir. Bu yüzden yeniden kristallendirilmiş SiC'de buharlaşma ve kondensasyon prosesleri olmalıdır (Ganguly ve ark. 1991).

Serbest karbon ilavesinde aşağıdaki reaksiyonlar oluşabilir:



(1) nolu denklemle birleşmesinde aşağıdaki reaksiyon elde edilir:



Elde edilen bu denklemin geçerliliği, SiO₂'nin varlığında karbon ilavesi SiO₂'nin ayrışmasına değil, SiC oluşmasına yol açar. Karbon ilavesiyle buharlaşma ve kondensasyon mekanizmaları engellenir. Karbon ilavesiyle yeniden kristallendirilmiş SiC'deki temel sinterleme mekanizmaları (buharlaşma ve kondensasyon) tamamen yok edilir. Bu yüzden pişirme sonrası numunelerin mukavemeti düşüktür. Numuneler elle kırılabilir (Ganguly ve ark. 1991).

Kullanılan toz karışımında büyük taneler birbirine dokunmalı, boşluklar ise küçük taneler tarafından doldurulmalıdır. Ne kadar sıkı paketlenirse son üründe o kadar yoğun olur. Sinterleme sonucunda 2100- 2300°C'de malzemenin tane sınırlarında metalik empürite veya oksitler kalmadığından dolayı termal iletkenlik artmaktadır ve %20-30 porozite de termal şok dayanımını garanti eder. Ancak yüzey alanının fazla olması nedeniyle oksidasyona direnci iyi değildir. 1600°C'ye kadar kullanılabilir ancak mukavemeti çok düşüktür (150 MPa). Ucuz bir yöntemdir ve yapıda sinterleme çekmesinin ve sıvı fazın olmaması en önemli avantajıdır (Turan 1995).

2.5.3. Sıcak Preslenmiş SiC

Saf SiC tozu 2000°C'nin üzerinde ≈ 2 GPa basınçta teorik yoğunluğa yakın değerlerde elde edilebilir. Ancak bu yol ticari açıdan uygun değildir. Dolayısıyla, daha düşük basınçlarda (20-70 MPa) Al₂O₃ veya B₄C katkı maddeleri kullanarak sıvı faz sinterlemesi yolu ile elde edilir. Sonuçta 25°C'de %99 yoğunluğa, 700-900 MPa eğme dayanımına sahip ve bunu 1400°C'lere kadar koruyabilen ince taneli yapı elde edilir. 1900°C üzerindeki sıcak presleme için servis eksikliği ve sinterleme tozlarının elde edilebilirliğinin zorluğu (uygun partikül boyut dağılımlı tozlar ve kimyası) SiC'ün bu yöntemde kısıtlı araştırmalarına yol açmıştır. Sıcak presleme yöntemlerinin sınırlamaları ve pahalılığı nedeniyle diğer yöntemler tercih edilmektedir (Turan 1995).

2.5.4. CVD SiC

Karbon ve Si içeren uçucu bileşiklerin (metiltriklorosilare) 1000°C–1800°C arasında hidrojen bulunan ortamlarda kimyasal reaksiyonu ile elde edilir. Genellikle malzemeleri oksidasyondan korumak için yüzey kaplaması için uygulanan bir yöntemdir. Ancak büyük parçalarda üretilebilir. Elde edilen SiC çok saftır ve diğer SiC üretim yöntemlerinin içinde en düşük oksidasyon bozumuna sahip olan yöntemdir. SiC ilavesiz tamamen yoğun bir malzemedir. CVD SiC'ün mukavemeti (çok yüksek olması nedeniyle) oldukça değişkendir. Mukavemetindeki bu büyük dağılma kalıcı çöktürme stresleri ve büyük sütünsal tanelerin oluşumundan dolayıdır. CVD SiC ile kompleks şekilli parçalar üretilebilirken, teknik üretim için masraflı olmaktadır (Ganguly ve ark. 1991 ve Turan 1995).

2.5.5. Sinterlenmiş SiC

Bazı kovalent bağlı malzemeler kolay sinterlenemez. Ya sinterleme katkı maddeleri ilavesi yada basınç uygulamak veya ikisini birlikte kullanmak gereklidir. Bunun sebebi çok sıkı kovalent bağlar nedeniyle difüzyonun zor olmasıdır (Turan 1995).

Sinterlenmiş SiC için mikronaltı tozlar gereklidir ve tozların tane boyutu 1 µm altında olmalıdır. Ayrıca tozlar yüksek yüzey alanına sahip olmalıdır. Çok ince tozlar hem yoğunlaşma için yüksek bir termodinamik itici güç hem de kısa difüzyon mesafeleri sağlar. Tozlar kübik (β) veya kübik olmayan (α) SiC'ü içerebilir. Yoğunlaşma için küçük miktarlarda bor, karbon veya alüminyum içerikli sinterleme ilaveleri gereklidir. Bor hacim ve tane sınırı difüzyonunu hızlandırmak için kullanılır. Karbon SiO₂ tabakasını SiC tozlarından ayırır. Karbon ilavesinin değişken dağılımı ve α -SiC'ün aşırı tane büyümesinin yoğunlaşmayı engellediği bulunmuştur. Eğer α -SiC tozu, β -SiC'den daha çok kullanılırsa bu problem giderilebilir. α -SiC tozu endüstriyel olarak kolay elde edilebilir ve ucuz olduğundan dolayı α -SiC tozu kullanmak avantaj olmaktadır.

Prochazka (1975) 2050 ile 2150°C arasında çok ince ($5-15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) β -SiC tozuna B ve C ilavesi ile birkaç dakikada %99.5'in üzerinde yoğunluk elde etti. Bünyede sıvı faz bulunamayınca yoğunlaşmanın katı hal difüzyonu ile gerçekleştiğini ileri sürdü.

Bu prosede Prochazka'ya göre B ve C'un rolleri yüzey enerjileri dengesiyle açıklanmaktadır.

$$\gamma_{kk}=2\gamma_{kg}\cdot\cos\phi/2 \quad \gamma_{kk}<1,73\gamma_{kg}$$

$$\gamma_{kk}=3,5 \text{ j m}^{-2} \quad \gamma_{kg}=5,4 \text{ j m}^{-2} \quad \gamma_{kg}=2 \text{ j m}^{-2} \text{ Silikadan dolayı.}$$

Bu oran silikadan dolayı yükselmekte ve %1 C ilavesi ile silika yüzeyden uzaklaştırılmakta ve böylece yoğunlaşma sağlanmaktadır. Bu yöntem yüksek sıcaklık açısından en iyi yöntem olmaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklık dayanımı ve cam fazın yokluğu önemli avantajlarındandır. Dezavantajı ise kırılma tokluğunun düşük olmasıdır (Turan 1995).

2.6. Kullanım Alanları

Dünya'da yılda 500–700 bin ton arasında SiC üretilmektedir. Bu rakamın %50'si aşındırıcı endüstrisinde %33'ü ise metalürjide katkı malzemesi olarak, %17 ise refrakter ve mühendislik seramiklerinin yapımında kullanılmaktadır. Ticari amaçla kullanılan SiC'ün saflığı %90 ile %99.5 arasında değişir. %90'lık SiC metalürjik amaçla demir ve çelik yapımında kullanılmaktadır. SiC bu prosede deoksidant görevi görmektedir. Saflığı %97.5'in üzerinde olan SiC aşındırıcı ve refrakter amacıyla kullanılmaktadır. Aşındırıcı olarak kullanılan SiC'ün siyah ve yeşil olmak üzere iki türü vardır (Turan 1995 ve Anonim 1998).

2.6.1. Siyah SiC

SC, SKS, 37C (Crystolon) gibi işaretlerle gösterilir. Serbest silisyum ve karbonu içerir ve saflığı azdır. Kristali keskin kenarlıdır. Kırılabilirlik ve kendi kendini bileme özellikleri vardır. Dökme demir, pirinç, bronz, alüminyum, plastik, asbest, cam, beton, taş, seramik gibi malzemelerin taşlanması için kullanılan taşlar

bu tip SiC ile yapılmaktadır. SiC refrakterleri şeklinde yaygın kullanıma sahiptir (Anonim 1998 ve Hallaçoğlu 1999).

2.6.2. Yeşil SiC

SCG, SKG, 39C gibi işaretlerle gösterilir. Bir silis kumu ve kok karışımından yapılan tamamıyla yeni bir grup kompozisyonudur. Yüksek safiyette yeşil SiC mühendislik seramiklerin ve rezistans ısıtma çubuklarının üretiminde kullanılmaktadır. Günümüzde SiC kompozit (özellikle metal matriks kompozitlerde) üretiminde en çok kullanılan malzemedir. Sert metal takımlarının ve bazı seramiklerin taşlanması için kullanılan taşlar bu tip SiC ile yapılmaktadır (Turan 1995 ve Anonim 1998).

Tipik yeşil ve siyah SiC kompozisyonları (% olarak) aşağıdaki Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Tipik yeşil ve siyah SiC kompozisyonları (Anonim 1998).

Malzeme	Yeşil SiC	Siyah SiC
SiC	98,6	97,5
Serbest Si	0,15	0,50
Serbest C	0,36	0,60
SiO ₂	0,63	0,80
Fe	0,08	0,20
Al	0,08	0,20
Ca	0,05	0,50
Mg	0,03	0,50

SiC'den imal edilmiş refrakter ürünler oksit ve azot bağlı olmakta yada yeniden kristallenmişlerdir. Bunlar fırınlarda genellikle istif, destek ve kaplama malzemesi olarak, ayrıca yüksek sertliklerinden dolayı fırın raylarında, nozullarda ve aşınma tablalarında kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklık korozyon ve termal şok direncine sahip olması nedeniyle endüstriyel ısı değiştiricilerinde, valfler, delikler, cüruf bloklar, alüminyum kalıp döküm makineleme parçaları, çamur brülör delikleri, kesici uç gibi parçaların üretiminde kullanılmaktadır (Geçkinli 1992).

Refrakter amaçlı olarak kullanımı muflar, potalar, kondensatörler, aşındırıcı tekerler, ısı siklon astar malzemesi, yanma bölmesi astarları, yüksek sıcaklık gaz türbinleri, rulmanlar gibi parçalardır (Leatherman ve Katz 1989).

SiC yüksek elektrik direnci sayesinde seramik ateşleyici ve ısıtıcı eleman olarak kullanılır. Çok yüksek saflıktaki SiC, “silikon wafer” üretiminde, fırın parçası olarak elektronik sanayisinde uygulama alanı bulmaktadır. Elektrik alanında kullanımı ısıtıcı elemanlar ve resistörlerdir (Leatherman ve Katz 1989; Turan 1995).

SiC refrakter amaçlı olarak SiC tuğla veya şekillerini örmek için çimento veya harç şeklinde uygulamaları vardır. Genellikle fosfat veya kil tipinin bağları önceden belirtilen sıcaklıkta olgunlaşmalı ve özellikle çimento için termal çalışma aralığı önemlidir (Ganguly ve ark. 1991)

Aşındırıcı olarak SiC öğütücü değirmenlerin üretiminde, aşındırıcı taşların üretilmesinde kullanılır. Elektronik uygulamaları termistörler, varistörler ve mikrodalga aletleri için malzemelerdir. Düşük güç enjeksiyon lazerleri SiC ile mümkündür (Turan 1995).

3. SIVI FAZ SİNERLEMESİ

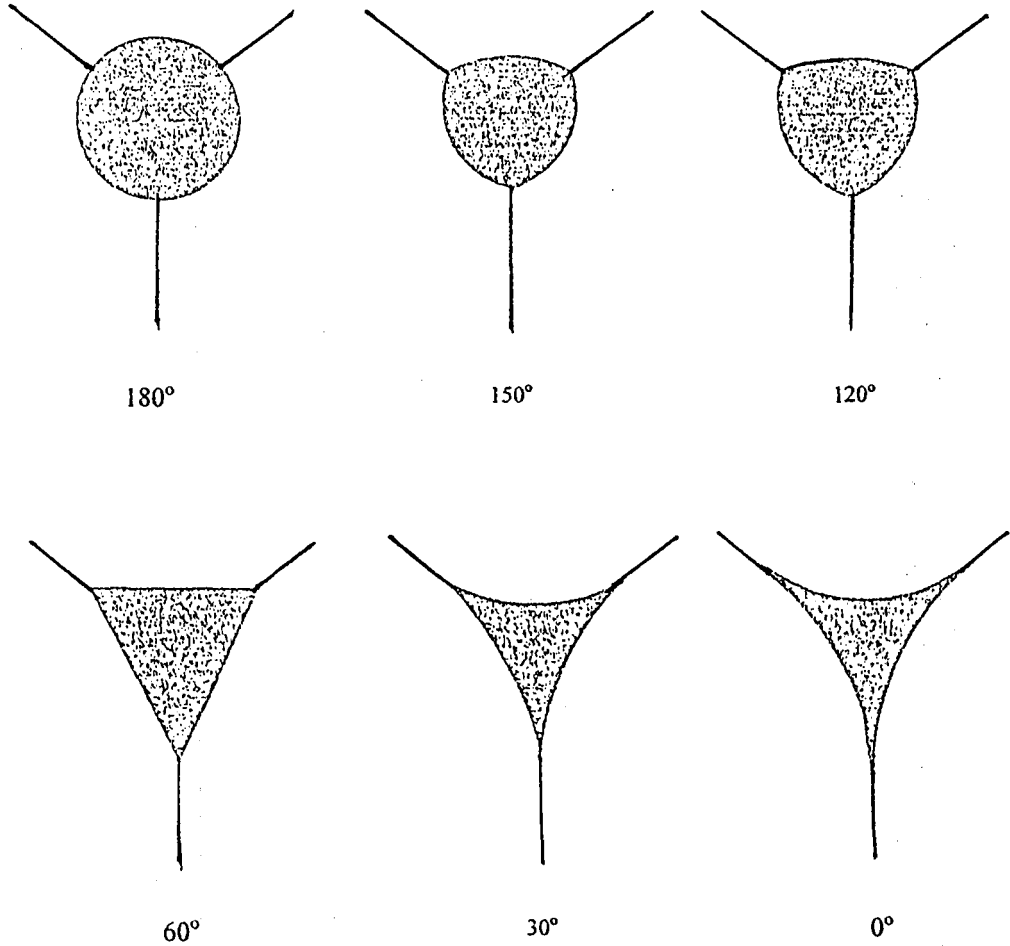
Tozları oluşturan ana fazın ergime sıcaklığı altında katı bir maddeye dönüşmesine sinterleme denmektedir. Sinterleme için itici güç yüzey enerjisinin azalmasıdır. Seramiklerin sinterlenmesi birkaç mekanizmanın kombinasyonu veya biri tarafından meydana gelir. Katı hal sinterlemesi, katı hal reaksiyonlarından etkilenir ve tane sınırlarında veya latisindeki difüzyon ilavelerinin hareketiyle ilgilidir. Sıvı faz sinterlemesinde bir sinterleme sıcaklığında sıvı bir bileşiğin oluşması gerekir ve bu sıvı sinterleme ilavelerinin hareketini kolaylaştırır. Sıvı faz sinterlemesinde yoğunlaşma için yeterli miktarda sıvı faz olmalı, katı sıvı içinde çözünebilmesi ve sıvı katıyı ıslatmalıdır. Sinterleme işleminin herhangi bir kademesinde oluşan sıvı faz, gözenekleri doldurarak difüzyonu arttırmakta ve ıslatan sıvının oluşturduğu kapiler çekme kuvveti hızlı yoğunluk artışı sağlamaktadır. İkisinin bir kombinasyonu belirli sistemlerde oluşabilir (Schwartz: 1992).

Sinterleme prosesinin bir dördüncü tipi vitrifikasyondur. Bu toz kompaktındaki poroz yerleri tamamen doldurmak için pişirme sıcaklığında yeterli viskoz sıvı üreten bir ısı davranışıdır. Proses relatif olarak ucuzdur (Schwartz 1992).

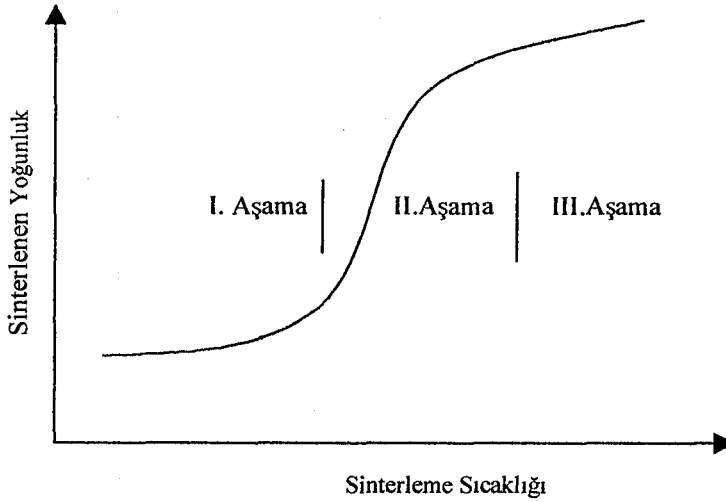
Katı taneciklerinin şekli birkaç faktöre bağlıdır ancak bunların en etkili olanları dihedral açı, sıvı içeriği ve yüzey enerjisidir. Yakın tabakalara komşu taneler arasında bir temas oluşumu söz konusudur. Bu temas tane şekillerinde değişme ve bunun sonucu olarak daha iyi paketlemeye izin verir. Por eliminasyonunda bahsedilen etkiler tane sınırı ve tane yüzeyi özelliklerine bağlıdır. Tane sınırındaki porlar komşu tanelerin sayısına bağlı olarak bir yüzey eğriliğine sahip olacaktır. Yüzey enerjisine tane sınırı enerjisinin oranı olarak belirtilen dihedral açısı θ olarak adlandırılır. Eğer dihedral açısı 60° 'den büyükse, konkav arayüzey oluşacak ve por küçülmesine izin verecektir. Dihedral açının 60° üzerinde olması ve sıvının küçük hacim oranlarında sıvı yapı tane boyunca dispers olur ve bu sürekli değildir. Daha yüksek açılarda örneğin 90° üzerinde mikroyapı sıvının her miktarı için kararlı değildir (Schwartz 1992 ve Cahn ve ark. 1994).

Dihedral açısı 60° 'den küçük olursa, katı ve buhar arasındaki arayüzey konvektir ve dışarıya doğru taşınma eğiliminde olacaktır. Sıvının yeterli olduğu durumda yapı tane sınırları boyunca bağlantılıdır ve bu bağlantı dihedral açının 60° altında olması durumunda sıvı miktarına bağlı değildir (Schwartz 1992).

Bu yüzden dihedral açı sinterleme için itici gücün artmasıyla artar. Kirlenme bu özellikleri önemli bir ölçüde değiştirir. Bu nedenle temiz ortamda üretilmesi ve hammaddelerin saflığının kontrol edilmesiyle teorik yoğunluğa sinterlenmiş malzemeler elde edilebilir (Schwartz 1992).



Şekil 3.1. 0° 'den 180° 'ye kadar değişen açılarda üç katı tanenin arasında yer alan sıvı şekline dihedral açının etkisi (Inceefe 1999).



Şekil 3.2. Artan sinterleme sıcaklığıyla bir seramiğin yoğunlaşma sistematığı (Schwartz 1992).

Sinterleme ve yoğunlaşma Şekil 3.2.'de gösterildiği gibi artan sıcaklıkla diğer aşamalarda ilerler (Schwartz 1992).

İlk aşama sıvı halin oluşumu ve katının ıslatıldığı zaman oluşan partiküllerin yeniden yapılanmasıdır. I. Aşama esnasında, tane sınırı veya latisi arasına ulaşmasından dolayı boyun büyümesi oluşur ve por küçülmesine neden olur. Böylece yoğunlaşma meydana gelir. Bununla birlikte, bunlar relatif olarak düşük sıcaklıklarda yoğunlaşma oranı düşüktür (Schwartz 1992).

II. Aşama çözeltilinin aktif hale gelmesidir ve bu tane şekillerinin düzenlenmesi ile porların giderilmesine neden olur. Bu aşamada benzer mekanizmalar oluşur ancak hızlı difüzyon daha yüksek yoğunlaşma oranı sağlar (Schwartz 1992).

Üçüncü ve son aşama ortalama tane ve por boyutunun sürekli olarak arttığı mikroyapının irileştiği bölümdür. III. Aşamada hızlanan tane büyümesi kinetiğinden dolayı yoğunlaşma por giderilmesi ve küçülmesi gösterir. Tane büyümesi olayı (tane sınırı hareketiyle itici güç oluşumu) bölgesel yoğunluğa bağlıdır. Bununla birlikte, sinterlemenin bu aşamasında tane büyümesi ile birlikte tamamen yoğun yapının oluşması daha yavaş olacaktır. III. Aşamadaki sinterleme hızının azalması yoğunlaşma kinetiği ile ortaya çıkan tane büyümesi kinetiklerinden dolayıdır (Schwartz 1992).

İlk ergimenin oluşumu, ilk yoğunlaşma üzerinde etkilidir. Yüzeylerdeki sıvı segregasyonu enerjii azaltmak için kullanılır. Daha düşük ara yüzey enerjisine doğru, bir sıvı güvenilir hali sinterleme için ayrılmış ince tabakaları yönlendirerek tane sınırlarına nüfuz eder. Safsızlıklar genellikle tane sınırlarında görülür ve elde olmayan nedenlerden dolayı bir sıvı filminin oluşumuna sebep olur. Sıvı faz sinterlemesinin doğal bir etkisi de, katılara oranla düşük katı-sıvı yüzey enerjilerinin, buhar yüzey enerjisine bağlı olan ıslatmasıdır. Islatma katılardaki kimyasal tepkimelerin oluşumuna olanak sağlar. Kimyasal etkileşimin gereksinimi, zayıf ıslatmada iyi bir indikatör kullanımıdır. Bu gibi tepkimeleri asal metaller yapmaz iken, reaktif metallerin çoğu oksitleri ıslatır. Böylece sıvı metallerin oksitler üzerindeki ıslatabilme gücü, sıvı metallerin oksijen eğilimiyle artar (İnceefe 1999).

Yayılma, ıslatmanın yanında kinetik bir süreçtir. Sıvı mikroyapının lokal bölgesinde oluşurken, sıvı faz sinterlemesinin erken evresinde yayma önemlidir. Sıvı tane sınırlarını $2\mu\text{m/sn}$ gibi hızlı bir şekilde yayar ve nüfuz eder. Sıvı ve katı faz arasındaki çözünürlük yaymaya devam eder. Yayma, sıvı-buhar ve katı-sıvı yüzey alanlarında bir artış ve katı-buhar yüzey alanlarında bir azalma göstererek serbest enerjinin indirgemesine bağlıdır (İnceefe 1999).

Taneler sıvı yaymadan sonra, film mikroyapı oluşumu göstererek mercek şeklinde ayrışır. Bu katı-sıvı arayüzeyi arasındaki etkileşimin tamamlandığı yüzey enerjisinin artması sebebiyle oluşur. Safsızlıklar yaymayı etkiler ve hızlı yaymaya neden olabilir (İnceefe 1999).

Tüm porları doldurabilmek için, yeterli sıvı faz yok ise bu faz minimum enerji ile tane yüzeylerine çekilir. Bunun tersi olarak katı yüzeyinde yeterli sıvının tutulması porların doldurulması anlamına gelir. Sıvı faz sinterlemesinde bir porun ıslatılması şişmeye neden olur ve bu da yüzeydeki porlardan sıvının sızması ile mümkündür. Sıvı faz sinterlemesinin en önemli dezavantajı fazla oranda sıvı faz oluşumuyla ortaya çıkan şekil bozulmasıdır (İnceefe 1999).

Sıvı faz sinterlemesinde iki çözünürlük tipi söz konusudur; sıvının katı içerisindeki çözünürlüğü ve katının sıvı içerisindeki çözünürlüğü. Katı içerisinde yüksek sıvı faz çözünürlüğü sıvı fazın geçici olmasına neden olur. Bundan dolayı proses daha hassas bir hal alır ve kompakt ısıtma sürecinde şişer. Alternatif

olarak sıvı içerisinde katı çözünürlüğü yoğunlaşmaya imkan sağlar. Tipik olarak muhtemel katı çözünürlüğü hacimce %1-20 arasındadır (İnceefe 1999).

Sıvı içerisinde yüksek katı çözünürlüğünün söz konusu olduğu bir sistem için yoğunlaşma söz konusudur. Ancak bunun tersi bir durum olarak şişme de meydana gelebilir. Bu iki durum aslında direkt kütle akışı ile birbirinden farklıdır (İnceefe 1999).

Isıtma özellikle katı hal sinterlemesi için önemli bir süreçtir. Hızlı sinterleme, işlemin kontrolünü ve elde edilecek malzemenin özelliklerinin önceden tahminini zorlaştırmaktadır. Hızlı ısıtma yapıldığında ortaya çıkan ve çatlak oluşumuna sebep olan dairesel büzülme gerilimi, ısıtmanın kompaktın yüzeyinden iç kısımlara doğru yayılmasından kaynaklanır. Kompaktın yüzeyinde bir kere eriyik olduğu zaman bu, partiküller arası porlara akar ve tane sınırlarına penetre olabilir. Bu olay katı hal sinterlemesiyle bağlanmış olan taneler için de geçerlidir. Sıvı yoğunlaşmayı arttıran kapiler kuvvet aracılığıyla partiküllerin yeniden yapılanmasına sebep olur (İnceefe 1999).

Yeniden yapılanmadan sonra, sıvı hacmi kompaktın içinde az ise yapıda por kalacaktır. Buna ek olarak yeniden yapılanan yapı ısıtma süreci boyunca katı-katı bağları tarafından sıkıştırılacaktır. Uygun tane boyutunun söz konusu olduğu bir durum için düşük sıvı içeriğinde dahi porların dolması ve yoğunlaşma beklenir (İnceefe 1999).

Temas eden boyutları farklı taneler tek tane olarak birbirleri içine temas ederler. Bu tane büyümesi tanenin yeniden şekillenmesi ve tane rotasyonunun devam eden prosesi olarak gerçekleşir. Yeniden şekillenme prosesi çözeltilinin yeniden çökmesiyle aynı zamanda meydana gelir. Birleşme ile tane sayısı azalırken tane boyutu büyür (İnceefe 1999).

Tane büyümesi olayı pek çok sistemde görülür. Tane sınırlarında küçük açılarda birleşme olma olasılığı düşüktür. Alternatif olarak, farklı boyuttaki taneler için, birleşmede itici kuvvet tane sınırında göç sonucu oluşan eğriliktir. Ayrıca birleşmenin oluşumu için büyük-küçük tanelerin teması ideal bir durum oluşturur. Birleşmenin oluşumuna sebep olan diğer bir olay ise gerinim durumu ve kimyasal gradienttir (İnceefe 1999).

Kontakt oluşumu, boyun büyümesi ve birleşme için bir işarettir. Özellikle yüksek katı içeriğinde ve yüksek yaş yoğunlukta sıvı oluşumundan önce pek çok kontakt mevcuttur. Yüksek katı içeriğinde birleşme oluşum ihtimali artar. Ancak artan katı miktarıyla azalacak olan sıvı miktarından dolayı tane hareketi engellenecektir. Sıvı oluşumundan sonra birleşme ihtimali azalır (İnceefe 1999).

Birleşme temas halindeki tanelere ve geniş boyut dağılımına bağlıdır. Genellikle sadece en büyük taneler birleşme prosesiyle büyürler. Dar aralıktaki bir boyut dağılımı için birleşme oluşumu düşük bir ihtimaldir (İnceefe 1999).

Sinterleme kademesinde büyük deliklerin kapiler basınca sahip olmasından dolayı sinterleme döngüsünün büyük bir bölümünde deliklerin bir bölümü dolar. Geri kalanların doldurulması çok zordur. Geniş porların bir kaynağı da büyük porlara komşu olan küçük porlardır. Daha büyük partikül boyutu, artık porların giderilmesini geciktirir. Böylece küçük partikül boyutu daha uygundur (İnceefe 1999).

Günümüzde yüksek parça performansı üretimi gündemde olduğu için sıvı faz sinterlemesi çok önemlidir. Sıvı faz sinterlemesi elektronik seramikler, abrazyonlar, ferritler, yüksek sıcaklık seramikleri, elektrik kontak malzemeleri, bronz yataklar, süper alaşımlar, otomotiv yapı parçaları gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır (Arslan 1996).

3.1. Neden Sıvı Faz Sinterlenmiş Silisyum Karbür?

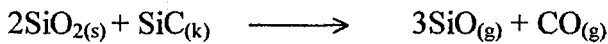
Silisyum karbür, katı hal (SSiC) yada sıvı faz (LPSSiC) yöntemiyle sinterlenebilmektedir. SiC'ün katı hal sinterlemesi için gerekli olan çok yüksek sıcaklıkları yüzünden mikroyapı ve malzemelerin ilgili mekanik özelliklerinin kontrolünü zorlaştıran olağandışı bir tane büyüme riski vardır. Sıvı faz sinterleme yöntemi kullanıldığında, SiC'ün yüksek termal iletkenlik, kimyasal direnç ve yüksek sertlik gibi elverişli özellikleri sıvı fazdan kaynaklanan avantajlarla birleştirilir. Sinterleme sıcaklığını düşürmek ve mekanik özellikleri geliştirmek amacıyla SiC'e sıvı faz sinterleme metodu uygulanmaktadır (Kerber ve Velken 1996).

SiC'ün sıvı faz sinterlemesinde aşağıdaki parametreler kontrol altında tutulmalıdır:

3.1.1. Sinterleme Atmosferi ve Toz Yatağı

Sinterleme atmosferi (uygun ilavelerin seçimi) özellikle oksit olmayan seramikler için önemlidir. Sinterleme atmosferi toz yatağı, yataksız sinterlenmiş numuneler, malzeme etrafını saran gazlı numuneleri içerebilir. Gazlı numuneler fırın sisteminde olabilirler veya yoğunlaşma boyunca sistemde oluşan kimyasal reaksiyonlardan dolayı meydana gelebilir. Sadece latis difüzyonu ve tane sınırı difüzyonu sinterlemesi tercih edilir. Yüzey difüzyonu sinterlemeyi geciktirir. Yüzeydeki difüze eden atomların buharlaşması ve yoğunlaşması yüzey difüzyonuna yardımcı olur. Yoğunlaşmaya karşılık olarak kabalaştırma tercih edilir. Bununla birlikte, uygun sinterleme atmosferinin kompozisyonunun modifikasyonu reaktant ve ürünlerin kimyasal aktivitesinin (kısmi basınç) değişimiyle arzulanan yöntemde kimyasal reaksiyon oluşması için tercih edilir (Schwartz 1992).

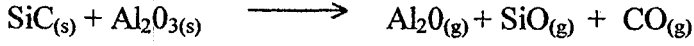
Winn ve Clegg (1999) Y_2O_3 ve Al_2O_3 ilaveleriyle sinterlenmiş SiC'ün yoğunlaşmasına toz yatağının etkisini araştırmışlardır. SiC + Al_2O_3 toz yatağında en iyi relatif yoğunluk değerleri $1950^\circ C$ 'de yarım saatte elde edilmiştir. Kütle kaybı $1800^\circ C$ 'den sonra artmıştır. $1950^\circ C$ 'de süre artışı ile kütle kaybı oldukça artmıştır. Normal SiC tozunun DTG'si incelendiğinde $1400^\circ C$ 'de %2'lik ani bir kütle kaybı meydana gelmiştir. Bunun nedeni;



Bu ağırlık kaybının yüksek sıcaklıklarda SiC'den elementel Si'un buharlaşmasından dolayı olduğu düşünülmüştür.

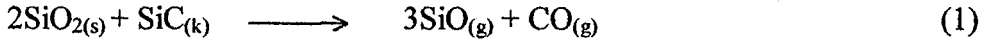
Pujar ve ark. (2000) toz yatağı bileşiminin Y_2O_3 ve Al_2O_3 ilaveleriyle sinterlenmiş α -SiC'ün sıvı faz sinterlemesine etkisini araştırmışlardır. Toz yatağındaki Al_2O_3 oranı ağırlıkça %2,1 olduğunda porozite miktarının en az olduğu bulunmuştur. Al_2O_3 miktarı %2,1'in altında ve üstündeki değerlerde porozite miktarı artmıştır yani % teorik yoğunluk azalmıştır. Ağırlık kaybından dolayı poroziteyi mikroyapıdan ölçmenin daha doğru olduğunu belirtmişlerdir.

Yüksek sıcaklıklarda aşağıdaki reaksiyon oluşur;

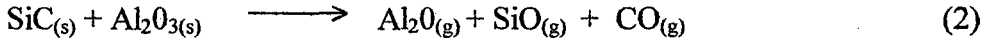


Bu reaksiyon uçucu gazların oluşumunu gösterir ve bu gazların numuneden ayrılması oldukça olasıdır. Benzer reaksiyonlar Y_2O_3 ile de olabilir ancak olasılığı daha düşüktür.

Grande ve ark. (1997) sıvı faz sinterlenmiş SiC'e ağırlık kaybının etkilerini araştırmışlardır. Saf SiC toz kompaktı için 1870°C 'de 1 saat ısıtıldıktan sonra ağırlıkça $\%1,4 \pm 0,1$ ağırlık kaybı gözlenmiştir. Uçucu numunelerin buharlaşmasını içeren Si-C-O sistemindeki kimyasal reaksiyon;



Ağırlık kayıpları oldukça yüksektir. SiC yapıları ve toz yatağı birlikte sinterlendiği için $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ toz yatağındaki numuneleri ağırlık kayıpları tam olarak ölçülemediği görülmüştür. Ağırlık kaybı $1300-1400^\circ\text{C}$ arasında başlamıştır. Reaksiyon (1) için $1600-1700^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda ağırlık kaybı azaldığı görülürken, 1700°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda artar. Uçucu reaksiyonların buharlaşmasına neden olan diğer reaksiyonlar 1700°C üzerindeki sıcaklıklarda oluşmalıdır. Oluşabilecek reaksiyon;



SiC'deki tüm oksijen empüriteleri reaksiyon (1) aracılığıyla giderilmiştir. Reaksiyon (2) 2000°C üzerindeki sıcaklıklarda oluşacaktır. Artan sinterleme sıcaklığı ve zamanı ile Al_2O_3 miktarındaki azalma reaksiyon (2)'den x-ışınları difraksiyonu (XRD) ile tespit edilmiştir.

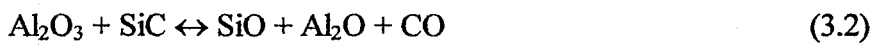
Mizrah ve ark. (1984) α -SiC'ün basınçsız sinterlenmesine sinterleme atmosferinin etkisini incelemişlerdir. Sinterlemede azot (N_2) kullanımı tamamen yoğun bir malzeme elde etmek için 150K daha yüksek sinterleme sıcaklıkları gerektirmiştir. Vakum altında sinterlenen numuneler SiC'ün ayrışmasından dolayı karbonca zengin bir yüzey tabakası göstermiştir. Bu sorun bir inert gaz atmosferi ile giderilebilir.

Prochazka (1973) silisyum karbürün yoğunlaşmasına sinterleme atmosferinin etkisini detaylı bir çalışma ile araştırmıştır. 2100°C 'de latisinde sınırlı difüzyona sahip argonun kullanımı karşılaştırmalı olarak yüksek yoğunlukla sonuçlanır. Bununla birlikte, vakum altında SiC'ün ayrışmasını geliştirir ve yüzeyden silisyum kaybı ile sonuçlanır. Atmosfer içinde silisyum

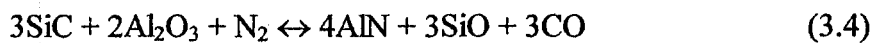
zenginleştirme homojen olmayan sinterlemeye ilavesinde tercihli tane büyümesiyle yoğunlaşma gösterir. Atomik taşınım mekanizmaları, sinterleme atmosferindeki azotun etkisiyle ve argon sinterlemesiyle uygun olan sıcaklıklarda SiC'ün yoğunlaşması yavaşlar. SiC yüzeyindeki aşırı bor ile azot reaktantlarının (veya fırın atmosferi) SiC tanelerinin yüzeyinde çözünen BN'ü oluşturduğu kanıtlanmıştır. Sonuç olarak, SiC yüzeyi bor'u uzaklaştırır ve yoğunlaşma sona erdirilir. Artan sinterleme sıcaklıklarında BN ayırma basıncı artar ve böylece yoğunlaşmanın oluşması için SiC yüzeyinde borun varlığına izin verir. Atmosferdeki CO bor oksitlerinin oluşmasıyla bor'u uzaklaştırır ve böylece yoğunlaşma gösterir (Schwartz 1992).

Çoğu durumlarda, sinterleme sıcaklığı SiC'ün ayrışması için yeterli ise, yüzeyde arzulanmayan siyah karbonlu bir yüzey oluşur. Buna rağmen, arzulanmış numuneler atmosferik kompozisyonunun dengeli basıncını devam ettiren kapalı bir pota içinde sağlanabilir ve gri ve parlak yüzeyler elde edilir (Schwartz 1992).

Sinterleme atmosferi direkt olarak sinterleme ilaveleri arasındaki faz ilişkilerinden etkilenmektedir. İlave malzemesi olarak Y_2O_3 ve Al_2O_3 kullanıldığında argon atmosferinde gerçekleştirilen sinterleme işleminde meydana gelen temel ayrışma reaksiyonları;



Sinterleme azot atmosferinde yapıldığında belirtilen reaksiyonların yanında;



reaksiyonu meydana gelmektedir. Azot atmosferinde sinterlendiğinde oluşacak SiO'den dolayı ağırlık kaybı daha fazla ve AlN oluşumu söz konusudur. SiC-AlN faz diyagramından bilindiği üzere AlN sinterleme esnasında SiC tanelerinin içinde çözüneceklerdir. Soğutmada AlN SiC tanelerini terk eder, tane sınırlarına çökeler ve özellikleri kötüleştirir. Ayrıca azot atmosferinde yapılan sinterleme işleminde katı hal sinterlemesi kadar yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulmaktadır.

Argon atmosferinde ağırlık kaybına neden olan ayrışma reaksiyonları daha azdır ve azot atmosferinde sinterleme işlemine göre daha düşük sıcaklığa ihtiyaç duyulmaktadır (Van Dijen ve Mayer 1996).

Lee ve ark. (2001) sinterleme atmosferi ve başlangıç tozlarının (α -SiC ve β -SiC) mikroyapı özelliklerine etkilerini araştırmışlardır. α -SiC ve β -SiC başlangıç fazı kullanıldığında yoğunlukları aynı çıkmış ancak β -SiC ve azot atmosferinde ise yoğunluk düşük çıkmıştır. Fazda N_2 miktarı arttıkça kırılma tokluğu düşmektedir. β -SiC başlangıç tozu ve argon atmosferinde sinterlenen numuneler çok yüksek yoğunluk göstermiştir.

3.1.2. İlave Malzeme

Daha önceden belirtilen tartışmalardan, sinterlemede ilk amacın yoğunlaşma tane büyümesi oranını arttırmak olduğu görülür. Katı solüsyon formundaki ilaveler bunun için uygundur ve latis difüzyonunu geliştirir. Örneğin, SiC için B_4C , AlN ve Al_2O_3 için MgO ilaveleri gibi. Sıvı faz şekillendirme ilaveleri çok yararlıdır (özellikle bunlar çok çabuk sıvı faz oluşturan ilavelerdir) ve sonra buharlaşma yolu ile diğerleri kaybolur veya son ürün içinde çözünür. Örneğin, bor ve alüminyumun eşit miktarlarda ilavesi β -SiC için gerekli sinterleme sıcaklığını azaltır. Ayrıca Si-C-Al-B sisteminde bir sıvının oluşmasıyla yoğunlaşma artar. Tane sınırı difüzyonunu arttıran ilaveler yararlıdır. Örneğin, taramalı geçirimli elektron mikroskobu (STEM) kullanılmasıyla, alüminyum ve karbon sinterleme ilaveleri içeren basınçsız sinterlenen ve sıcak preslenmiş numunelerde alüminyumun tane sınırı segregasyonu bulunmuştur. Sıvı faz ilaveleri kullanılarak silisyum karbürün sinterlenmesi aşırı tane büyümesi oluşmaması, daha düşük sıcaklıklar ve daha kısa sürelerde kullanılmasının mümkün olduğundan dolayı son yıllarda çok büyük ilgi çekmektedir (Schwartz 1992). Cutler ve Jackson (1989), örneğin $5 \mu m$ 'dan daha küçük tane boyutuyla $1850^\circ C$ 'de Al_2O_3 ve Y_2O_3 ilaveleri kullanarak silisyum karbürü yoğunlaştırdı.

SiC'nin sinterlenmesi için, arzulanan kimyasal reaksiyonu veya bir sıvı faz oluşumunu geliştirmek için başlangıç tozuna sinterleme ilaveleri eklenmesi gerekir. Genel ilaveler bor, karbon veya alüminyumdur. Bu ilavelerin etkileri iyi

bir şekilde anlayamamıştır. Buna rağmen serbest yüzey tane sınırı kimyasına modifikasyonları önemli olan göstergeleri vardır (Schwartz 1992).

Alüminyum ilavesiyle sinterlenmiş tamamen yoğun SiC bir tanelerarası camı faz gösterir ve bir sıvı faz şekillendirme ile sinterleme prosesinde alüminyum ilaveleri tercih edilmelidir (Schwartz 1992).

Yoğunlaşma oranını arttırmak için, genellikle latis difüzyonunu (D_i) arttıran ilaveler seçilir. Bu ilaveler katı solüsyonun oluşumunda yardımcı iyonlar olmalıdır. İlavelerin miktarı etkileri maksimize etmek için katı solüsyon kısıtlamasına engel olmalıdır. Gerçekte, sinterlenmiş silisyum karbür yapının maksimum yoğunluğu BN, BP ve B₄C ilavelerinin maksimum katı çözünürlüğünün konsantrasyonunda elde edilmiştir. Tane büyümesi ilerlemesine karşılık olarak tane sınırı ve latis hareketi etrafındaki empüritelerin hareketini geliştiren birçok ilave daha fazla tercih edilmelidir (Schwartz 1992).

Sinterlemenin en önemli noktalarından biri tane büyümesini kontrol edebilmektir. Diğer ise sinterleme sıcaklığında tutma süresi optimumu aşarsa, tamamen yoğun bir yapı oluşturmak için gerekli tane kabalaşmasından ziyade bazı seramiklerde tane sınırı hareketinden dolayı ani aşırı tane büyümesi oluşabilir. Kalıcı stresleri önlemek için ilaveler kritik boyuttan daha küçük olmalıdır. İlaveler özellikle tane sınırının bozulması için gerekli stresleri artırır. Bununla birlikte, ilavelerin birleşmesi oluşabilir ve bu istenmeyen bir durumdur. Tane sınırı hareketini kontrol etmek için diğer bir yöntem ise faz ayrışması ve empüritelerin kullanımınıdır (Schwartz 1992).

Çok yüksek sıcaklıklarda yapısal seramikler için güvenilir difüzyon ve sürünme bilgisinin eksikliğinden dolayı, sinterleme mekanizmaları bütün durumlar için tamamiyle anlayamamıştır. Örneğin, silisyum karbür sinterlenmesinde bor ve karbonun etkisiyle ilgili çalışmalar hala sürmektedir. Yalnızca bor ve silisyum yoğunlaştırılmaz ve yoğunlaşma için her ikisinin de gerekli olduğu bilinir. Prochazka karbonun silisyum karbür toz yüzeyinde silika oksitlenmesini önlediğini ve bununla birlikte, daha sonra geçersiz olduğu bulunan borun tane sınırını ayırdığını bulmuştur. Mondrell bor çözünürlüğünün SiC'deki silika içinde daha fazla olduğunu ve borun silika içinde tercihi olarak ayrıştığını bulmuştur (Schwartz 1992).

Silisyum karbür içinde borun hızlı latis difüzyonu genelde temel yoğunlaşma mekanizmaları olarak kabul edilir. Murata ve Smook'ın sonuçları yoğunlaşmadaki katı solüsyon oluşturma ilavelerinin etkisini doğruladı. İlave olarak, karbonun tane saflaştırma etkisini kanıtlamıştır. Bocker ve arkadaşları alüminyum ilavesinin α -SiC sinterlemesinde faydalı olduğunu kanıtlamıştır. Buna rağmen, mekanizmalar tam olarak belirlenememiştir. Bununla birlikte, sinterlenmiş numunelerde kalan alüminyum ilavelerinin %25'i incelenmiş ve sinterlemeye yardımcı olarak hızlı sıvı faz oluşturduğunu gösterir (Schwartz 1992).

Silikanın etkisi, böylece silisyum karbürün basınçsız sinterlenmesinde önemlidir. Bu bağlamda, doğru yoğunlaşma ilavelerinin seçimi hammadde olarak kullanılan silisyum karbürün tipine bağlı olacaktır. Yüksek yüzey alanlı tozların düşük yüzey alanlı tozlardan daha kolay sinterlenebilir oldukları iyi bilinir. Bununla birlikte, oksijen yüzey alanındaki artma ile çarpıcı biçimde artar. Böylece, normal koşullar altında yoğunlaşma gösterir. Hojo ve arkadaşları tarafından yapılan deneyler yoğunlaşma olması için silika reaksiyonunda gerekli karbonun miktarını göstermiştir. Yoğunlaşma C-O'nin Si'e oranı yaklaşık 1 olan SiC tozları için oluşacağını göstermiştir (Schwartz 1992).

SiC gibi yüksek derecede kovalent bağlı katılarda kendi-kendine difüzyon zayıftır ve bu yüzden tane sınırı difüzyonu ve hızı yavaştır. Düşük sıcaklıklardaki atomik hareketi yoğunlaşma için düşüktür ve yüksek atomik hareket için yeterli yüksek sıcaklıklarda bu bileşikler birleştirmekten çok ayırma eğiliminde olur (Schwartz 1992).

Kovalent bağlı karbürleri özellikle sinterleme ilavelerinin varlığında yoğunlaştırmak zordur. Sinterleme ilaveleri seramik sistemlerle yoğun bileşikleri şekillendirmek için önemlidir. Çoklu matriksle (SiC içinde AlN gibi) bir katı solüsyon oluşumu veya sinterleme sıcaklığında bir sıvı oluşumu, tane sınırındaki artan difüzyon için ilavedeki diğer tanelerle birleşmesi şeklindeki hareketi sinterleme ilavelerinin sonucudur (Schwartz 1992).

SiC'ü sıvı faz sinterlemesi ile yoğunlaştırmak için Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgO, B_2O_3 , CaO gibi metal oksit ilaveleri kullanılmıştır. Metal oksit ilavelerinin yanı

sıra ilave malzeme olarak karbon kullanılmaktadır. Yapıya ilave malzeme olarak ağırlıkça %1–13 karbon ilave edildiğinde ;



reaksiyonu önlenerek;



reaksiyonu oluşturulmaktadır. Karbon, ayrışma reaksiyonlarına neden olan yüzeydeki oksit tabakasını almakta ve SiC oluşturup ağırlık kaybını önlemektedir. Silika karbon tarafından indirgenerek sıvı faz oluşumuna katılması engellenmektedir. Sıvı faz ise diğer oksitler tarafından oluşturulmakta ve oluşan sıvı fazda SiC tanelerinin etrafını sarmamakta ve üçlü noktalara yerleşmektedir (Lee ve ark. 2001).

Sciti ve Bellosi (2000) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ve $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ilaveleri kullanarak β -SiC tozlarını sinterlemiştir. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ sisteminde yoğunlaşma $1470\text{-}1520^\circ\text{C}$ 'de başlarken (teorik yoğunluk $>\%98$), $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ sisteminde 1710°C 'de başlamaktadır (teorik yoğunluk $\sim\%94$). $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ faz diyagramında en düşük ötektik sıcaklığı 1780°C iken, silika varlığında sıvı faz oluşum sıcaklığı azalır. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ faz diyagramı incelendiğinde ötektik sıcaklığı 1400°C civarında bulunabilir. Sıvı faz miktarı azaldıkça SiO_2 'nin önemi artmaktadır.

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{+Y}_2\text{O}_3$ ilavesinde core-rim yapısı elde edilirken, $\text{La}_2\text{O}_3\text{+Y}_2\text{O}_3$ ilavesinde core-rim yapısı elde edilememiştir. Bunun sebebi, La ve Y'un SiC ile katı çözültü oluşturamamasıdır (La'un yüksek olan yarıçapından dolayı). Bu durumda yarıçapı düşük olan Mg ve Nd gibi ilaveler tercih edilebilir.

Kim ve ark. (1999) yitrium-alüminyum garnet ve silika ile sinterlenmiş α -SiC'ün mikroyapısı ve mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Elde edilen numunelerden $\%98$ ve üzeri yoğunluklar elde edilmiştir. Silika miktarı arttıkça yoğunluk ve kırılma tokluğunda önce bir artış sonra bir azalma gözlenmiştir. Bu yüzden $\%1$ veya 2 silika ilavesi iyi sonuçlar verebilir.

Lee ve Kim (1994) Y_2O_3 ve Al_2O_3 ilaveleriyle sinterlenmiş SiC'ün mikroyapı ve kırılma tokluğuna α -SiC ve β -SiC başlangıç tozlarının etkilerini araştırmışlardır. Sinterleme süresi attıkça yoğunluk azalmaktadır. β -SiC'de süre arttıkça α miktarı artmış ve tane yapısı eş kenarlılıktan iğnemsiliğe geçmiştir. α -SiC ise tamamen α fazından oluşmuş ve eş kenarlı tane yapısına sahiptir.

Sinterleme süresi attıkça yoğunluk düşerken, kırılma tokluğunun arttığı gözlenmiştir. β -SiC'de ise kırılma tokluğunun 2 saatten sonra belirgin bir şekilde arttığı gözlenmiştir.

Prochazka (1975) yılında B ve C ilavelerinin silisyum karbürün basınçsız sinterlemesi yöntemiyle yoğunlaştırılmasında çok olumlu etkilerin olduğunu bulmuştur. Küçük miktarlarda B ve C kullanarak 2000°C civarında basınçsız sinterleme yöntemiyle neredeyse tamamen yoğun SiC malzemelerin elde edilmesi mümkündür. Yoğunlaşma mekanizması şu şekildedir. SiC partiküllerinin yüzeyi bir silika tabakasıyla kaplıdır. Karbon ilavesi bu silika tabakasını ortadan kaldırır ve katı-buhar arayüzey enerjisini (γ_{kb}) artırır.

Diğer taraftan, B ilavesi sinterleme sisteminde düşük tane sınırı enerjisiyle (γ_{gb}) sonuçlanır. Por küçülmesini sağlamak için dihedral açı 60° 'nin üzerinde olmalıdır. Yoğunlaşma için $\gamma_{gb}/\gamma_{kb} < 3^{1/2}$ olması gerekir. Yukarıdaki termodinamik koşullar B ve C ilaveleriyle sağlanır. Çünkü B ve C, SiC'ün yüzey ve tane sınırı enerjisini değiştirir. Yoğunlaşmanın sıvı faz sinterleme veya katı hal sinterlemesi ile gerçekleştiği pek net değildir. α ve β SiC tozlarının her ikisi bu metotla sinterlenebilir. Sinterlenen yapıda mukavemet azalması olmamakla beraber mükemmel oksidasyon ve korozyon dayanımı gösterir. Ancak rölatif olarak düşük kırılma tokluğu (silisyum azot üzerinde bir mukavemet sağlar) bu malzemeler için uygulamaların gelişimini geciktiren bir dezavantajdır (Schwartz 1992).

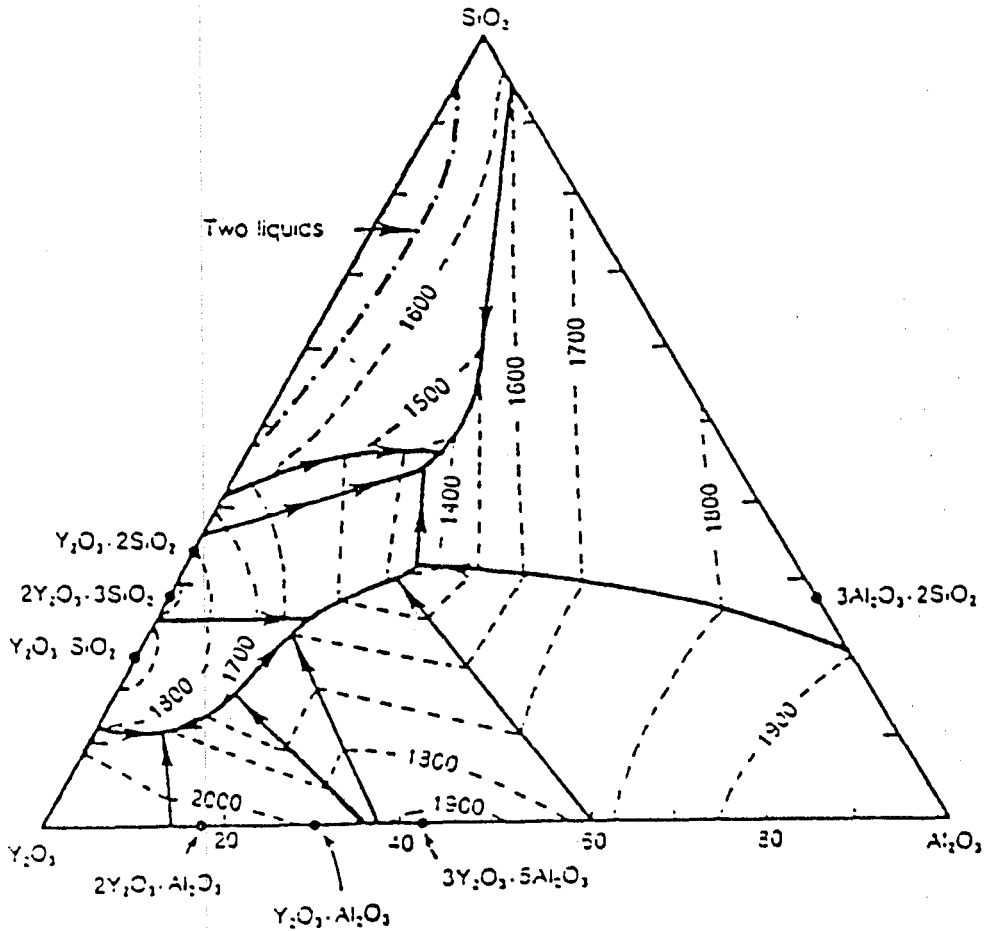
SiC'ün yoğunlaştırılmasında Al_2O_3 , AlN ve diğer Al bileşikleri şeklindeki ilaveler de kullanılabilir. Bunun nedeni SiO_2 - Al_2O_3 bileşiklerinin oluşması ve Al'un çözünürlük sınırı gereğince silisyum karbür kristalleri içinde çözünmesidir. Sinterlenen yapılarda tane sınırı fazları mevcut olmasından itibaren, artan sıcaklıklarla mukavemeti azalır. Bununla birlikte, oda sıcaklığı mukavemeti ve kırılma tokluğu B-C ilaveleriyle elde edilen değerlerden çok daha iyidir. Başarılı SiC gelişimi için önemli faktörler makul fiyatlarda yüksek sıcaklık mukavemeti ve çok yüksek tokluğun elde edilmesidir. Silisyum karbürün sinterlenmesi için birçok çeşitli ilaveler denenmiştir ve en iyi sonuçlar B-C ve Al bileşikleri ile elde edilmiştir (Schwartz 1992).

Kuru presleme ve ekstrüzyon gibi şekillendirme metotlarında C yağlı madde gibi davrandığından, C'un eklenmesi reaksiyonları değiştirerek ağırlık

kaybını azaltması yanında proses açısından da avantajlı olmaktadır (Van Dijen ve Mayer 1996).

3.2. Sıvı Faz Sinterlemesi Esnasında Mikroyapısal Değişimler

Al_2O_3 ve Y_2O_3 gibi metal oksitler ilave malzeme olarak kullanıldığında, yoğunlaşma sırasında tepkime verdiği ve böylece sıvı faz sinterleme aracısının oluştuğunu göstermektedir. Al_2O_3 , Y_2O_3 sistemindeki en düşük ötektik sıcaklığı $1760^\circ C$ 'dir ve yaklaşık olarak ağırlıkça %60 Al_2O_3 kompozisyonuna sahiptir. SiC başlangıç toz partikülleri üzerinde yüzey silikanın varolması ötektik sıcaklığını düşürmektedir. Al_2O_3 , Y_2O_3 , SiO_2 sistemindeki en düşük ötektik ($Y_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot SiO_2 \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) bileşiminde $1345^\circ C$ sıcaklıktadır (Şekil 3.3.) (Falk 1997).

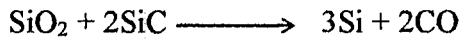
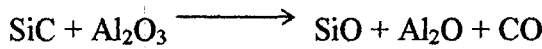


Şekil 3.3. Al_2O_3 , Y_2O_3 , SiO_2 faz denge diyagramı.

1500°C'ye çıkıldığında yapıda önemli oranda α -Al₂O₃ ve 5Al₂O₃·3Y₂O₃ (Y-Al-Garnet) bulunmaktadır. Oksit ilavelerini ve SiC başlangıç toz partikülleri üzerinde bulunan bazı yüzey silikalarını içeren bir sıvı faz oluşumu yoğunlaşma sıcaklığına kadar ısıtma esnasında meydana gelebilmektedir. Al₂O₃ eklenmeden oluşturulan malzemede Y-Al-Garnet'in karşılığı olan Al₂O₃/Y₂O₃ oranı ile oluşturulan malzemede α -Al₂O₃'ün bulunması, çevredeki SiC/Al₂O₃ toz yatağından maddenin içine sinterleme esnasında Al₂O₃ transferinin olduğunu göstermektedir. Kısmen sinterlenmiş gözenekli alanlarda partiküller üzerinde zengin Si ve O katmanlarında Al var olması, bu transferin buhar fazı reaksiyonları ile olduğu anlamını taşır. Basıncsız sinterleme esnasında toz yatağındaki Al₂O₃ ortamda mevcut olan C tarafından ayrışabilir. Gazlı Al₂O₃ ve Al₂O bu ayrışma esnasında oluşur (Falk 1997).

Y₂O₃-SiO₂ sistemindeki en düşük ötektik sıcaklık 1660°C'deki zengin SiO₂ tarafında olmaktadır. Yani sıvı faz oluşumu Al₂O₃ yokluğunda daha yüksek sıcaklıkta başlamaktadır. %1 wt Y₂O₃ ile elde edilmiş üründe zengin ve çokça (Si-O) camı çukurlarının ve α -Y₂Si₂O₇'nin bir arada bulunması, yoğunlaşma sırasında sıvı (Y₂O₃-SiO₂)'den başka sıvı silisinin bulunduğunu göstermektedir (Falk 1997).

Oksit ilavelerinin varlığında SiC'ün yoğunlaştırılmasıyla ilgili temel problem, SiC ve oksit arasındaki reaksiyonun sonucu uçucu bileşenlerin oluşması ve önemli miktarda ağırlık kayıplarıyla sonuçlanmasıdır. Oluşabilecek reaksiyonlardan bazıları;



Ağırlıkça %6.6 Al₂O₃, %3.4 Y₂O₃ içeren SiC tozu hazırlanmıştır. Homojen olarak hazırlanan bu tozlar tek eksenli preste 30 MPa'lık yük altında şekillendirildikten sonra soğuk izostatik preste 300 MPa basınç altında, uniform ve maksimum yaş yoğunluk elde etmek için preslenmiştir. Hazırlanan numuneler argon atmosferinde 1 bar basınçta, 1900°C' de toz yatağı kullanmadan, grafit kroze ile çeşitli sürelerde sinterlenmiştir (Mulla ve Krstic 1991).

3.3. Çalışmanın Amacı

Oksit olmayan seramik malzemeler arasında yüksek performans veren uygulamalar için en önemli rolü SiC tutar. İleri teknoloji malzemeleri arasında SiC'ün endüstriyel açıdan önemi büyüktür. Bu yüzden SiC her zaman araştırılan ve ilgi duyulan bir malzemedir.

Oksit dışı malzemeler güçlü bağ yapıları nedeniyle kolay sinterlenememektedir. Yoğunlaşmanın tam anlamıyla olabilmesi için oldukça yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yüksek sıcaklıklardan dolayı malzemenin mekanik özelliklerinin kontrol ve eldesini zorlaştıran tane büyümesi oluşmaktadır. SiC'in termal iletkenlik, kimyasal direnç ve yüksek sertlik gibi özelliklerinin uygun bir sıvı faz ile birleştirilmesi ve böylece daha düşük sıcaklıkta sinterlenebilen daha iyi özelliklere sahip olan ve daha ekonomik olan SiC eldesi amaçlanmıştır. Y_2O_3 , MgO, CaO, B_2O_3 , Al_2O_3 gibi metal oksitlerin SiC tozuna eklenmesi, sinterleme sıcaklığında sıvı faz oluşumunu başlatıp kılcal kuvvetlerin etkinliği ile yoğunlaşmayı sağlamaktadır.

Bu çalışmada; daha önce kullanılan sıvı faz bileşimleri ile SiC tozunu sinterlemek, daha sonrada alternatif sıvı faz ile yoğunlaşmayı sağlamak amaçlanmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada Grade UF-15 ve Grade UF-25 ticari koda sahip olan SiC tozları, AES-11C ticari koda sahip Al_2O_3 tozu ve Grade-C kodlu Y_2O_3 tozu kullanılmıştır. Bu tozların karakteristikleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kullanılan tozların karakteristik özellikleri (wt: ağırlıkça).

Özellikler	Ticari UF-15 (Lonza SiC)	Ticari UF-25 (Lonza SiC)	Ticari AES-11C (Al_2O_3)	Ticari Grade-C (Y_2O_3)
Al_2O_3 (wt%)	-	-	99,8	0,005
Na_2O (wt%)	-	-	0,04	-
SiO_2 (wt%)	-	-	0,06	-
CaO (wt%)	-	-	-	0,003
MgO (wt%)	-	-	0,05	-
Fe_2O_3 (wt%)	-	-	0,01	0,005
Kızdırma kaybı (wt%)	-	-	0,1	1
Serbest C (wt%)	29,5	29,2	-	-
O_2 (wt%)	1,17	1,98	-	-
Al (ppm)	150	130	-	-
Ca (ppm)	14	7	-	-
Fe (ppm)	320	340	-	-
BET spesifik yüzey alanı (m^2/g)	15,96	24,83	-	10-16
Ortalama tane boyutu (μm)	0,49	0,41	0,5	0,9

4.2. Deneylerin Yapılışı

Bu çalışmada SiC tozunun Y_2O_3 ve Al_2O_3 ilaveleriyle sıvı faz sinterlemesi yolu ile yoğunlaştırılması amaçlanmıştır. Öncelikle kullanılan SiC tozunun tipinin, sıvı faz miktarının yüzey silikasinin giderilmesinin, sinterleme sıcaklığının ve sinterleme zamanının etkisini belirlemek amacıyla 6 ayrı harman hazırlanmıştır:

- (1) UF-15 SiC + %10 sıvı faz ilavesi
- (2) UF-15 SiC + %15 sıvı faz ilavesi

- (3) UF-25 SiC + %10 sıvı faz ilavesi
- (4) UF-25 SiC + %15 sıvı faz ilavesi
- (5) HF ile muamele edilmiş UF-15 SiC + %10 sıvı faz ilavesi
- (6) HF ile muamele edilmiş UF-15 SiC + %15 sıvı faz ilavesi

UF-15 ve UF-25 SiC tozu, ağırlıkça %10 (%6.6 Al₂O₃ ve %3.4 Y₂O₃) ve %15 (%9,9 Al₂O₃ ve %5,1 Y₂O₃) sıvı faz ilavesiyle karışımlar hazırlanmıştır. Hazırlanan bu karışım 150ml. izopropil alkol ve 200 gr zirkonya bilya ilavesiyle plastik bir kap içinde homojen bir karışım elde etmek için 3 saat boyunca öğütülmüştür. Öğütme işlemi tamamlandıktan sonra zirkonya bilyalar çıkartılıp ayrı bir kapta bağlayıcı ilavesiyle (100 gr karışım için 5 gr Rikabon, 3gr PEG ve 5,625gr Selasol) 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonrası kurutma işlemi Y₂O₃ ile SiC'ün yoğunluk farkından dolayı Y₂O₃'ün çökmesini önlemek amacıyla Heidolph WB2000 model döner kurutucuda yapılmıştır. Kurutulan tozlar 63 ve 180 µ'luk eleklerden geçirilmiştir.

Tamamen kurutulan toz karışımı hassas tartıda 3'er gram olarak tartılmıştır. Bu tozlar tek eksenli preste 30 MPa'lık yük altında şekillendirildikten sonra soğuk izostatik preste 300 MPa basınç altında, uniform ve maksimum yaş yoğunluk elde etmek için preslenmiştir. Her karışım için 20'şer numune hazırlanmıştır.

Preslenmiş numuneler, bağlayıcıların yapıdan uzaklaşması için kül fırınında 550°C'de 15 dakika ısıtma tabii tutulmuştur. Bu işlemde ısıtma hızı 2°C/dak. ve soğutma hızı 10°C/dak.'dır.

Hazırlanan numuneleri sinterlemek için daha önce en iyi sonuca ulaşılan ve ağırlıkça %50 BN, %20 UF-15 SiC ve %30 Al₂O₃ bileşimini içeren bir toz yatağı hazırlanmıştır (Çetin 2000; İnceefe 2000). Numuneler, Thermal Technology firmasına ait 1000-4560-FP200 model atmosfer kontrollü yüksek sıcaklık fırınında, argon atmosferinde, 1800°C, 1850°C ve 1900°C'de 1 saat ve 2 saat boyunca sinterleme işlemine tabii tutulmuştur. Her karışım için 4'er numune olmak üzere toplam 24 numune sinterlenmiştir. Isıtma hızı tüm sinterleme işlemleri için 1500°C'ye kadar 15°C/dak., sinterleme sıcaklığına kadar 5°C/dak.'dır.

Oksit olmayan seramiklerin yüzeyinde oluşan oksit tabakasının sinterleşmeye etkisini incelemek amacıyla UF-15 SiC tozu HF ile muamele edilmiştir. %10 HF çözeltisi hazırlanmıştır (Toplam 300 ml çözelti = 75 ml HF + 225 ml saf su karışımı). Hazırlanan çözelti içine 200 gr UF-15 SiC ilave edilmiştir. 1-2 saat bekleddikten sonra hazırlanan karışım 5 kere distile su ile yıkanmıştır. Bu amaçla porselen filtre kullanılmıştır. Yıkama işlemi yapıldıktan sonra %10 ve %15 sıvı faz ilaveli karışımlar hazırlanmıştır.

Sıvı faz sinterleme sıcaklığını azaltmak için borik asit ilavesiyle sıvı faz sinterlemesi yapılmıştır. Bu amaçla iki ayrı harman hazırlanmıştır.

(1) UF-15 SiC + %15 sıvı faz ilavesi

(2) UF-25 SiC + %15 sıvı faz ilavesi

%15 sıvı faz ilavesi için; %3 borik asit (H_3BO_3) + %10 sıvı faz ilavesi (%6.6 Al_2O_3 + %3.4 Y_2O_3) + %2 alümina (Al_2O_3).

Sıvı faz olarak B_2O_3 ve SiO_2 ilavesi ile sinterleme sıcaklığını düşürülmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla önce %10 sıvı faza (%6,6 Al_2O_3 +%3,6 Y_2O_3) %3 B_2O_3 (Borik asit (H_3BO_3), %2 SiO_2 ilavesi yapılmıştır. Daha sonra borosilikat camı üretilmiş (%60 B_2O_3 + %40 SiO_2) ve üretilen bu cam öğütülerek %5 oranında sıvı faza ilave edilmiştir.

Üretilen bu numuneler argon atmosferinde, 1800°C'de 1 saat ve 2 saat ve 1850°C'de 2 saat boyunca sinterleme işlemi yapılmıştır.

Sıvı faz oluşumu için daha fazla zaman tanıyarak ön sinterleme ile daha iyi yoğunluk değerleri elde edilmesi amaçlanmıştır.

Bu amaçla UF-15 SiC tozu + %15 sıvı ilavesi içeren bir karışım hazırlanmıştır. %15 sıvı faz ilavesi için; %9,9 Al_2O_3 ve %5,1 Y_2O_3 içerecek şekilde karışım hazırlanmış ve öğütülüp kurutulan toz karışımı hassas tartıda 2'er gram olarak tartılmıştır. Bu tozlar tek eksenli preste 30 MPa'lık yük altında şekillendirildikten sonra soğuk izostatik preste 300 MPa basınç altında, uniform ve maksimum yaş yoğunluk elde etmek için preslenmiştir. Ayrıca soğuk izostatik presin etkisini görmek amacıyla 3 tane numune soğuk izostatik preste preslenmeden sinterlenmiştir.

Argon atmosferinde, 1850°C ve 1900°C'de 1 saat boyunca sinterleme işlemi yapılmıştır.

Daha sonra argon atmosferinde, 1500°C, 1600°C, 1700°C, 1800°C'de 1 saat ön sinterleme ve 1900°C'de 1 saat boyunca sinterleme işlemi yapılmıştır. Ayrıca 1900°C'de 1 saat ve soğutma esnasında 1500°C, 1600°C'de 1 saat sinterleme işlemi yapılmıştır.

Sinterleme işlemleri sonrası numuneler tek tek tartılarak kuru ağırlıkları not edilmiş, daha sonra 3 saat kaynar su içerisinde bir gün bekletilip tekrar tartılarak yaş ağırlıkları ve son olarak Archimedes metodu uygulanarak suda askıdaki ağırlıkları ölçülmüştür. Numunelerin yığımsal yoğunlukları eşitlik (4.1) kullanılarak hesaplanmıştır. Daha sonra eşitlik (4.2)'den numunelerin % teorik yoğunlukları hesaplanmış ve ortalamaları alınmıştır.

$$\text{Yığımsal Yoğunluk} = [W_1 / (W_3 - W_2)] * D_{H_2O} \quad (4.1)$$

Burada W_1 ; kuru ağırlık, W_2 ; suda askıda ağırlık, W_3 ; yaş ağırlık ve D_{H_2O} ; suyun yoğunluğunu temsil etmektedir.

$$\% \text{ Teorik Yoğunluk} = (\text{Yığımsal Yoğunluk} / \text{Teorik Yoğunluk}) * 100 \quad (4.2)$$

4.3. Karakterizasyon

Numunelerdeki mevcut fazları belirlemek amacıyla x-ışınları difraksiyon (XRD) analizleri, RIGAKU model XRD cihazında, 30-65° aralığında 1°/dak.lık tarama hızıyla yapılmıştır. XRD analizi için Cu x-ışınları tüpü kullanılmıştır.

Son olarak numunelerin morfolojisi, paketlenmesi, numune yüzeyi üzerinde bulunan her türlü hataların belirlenmesi ve mikron boyutunda bölgelerin kimyasal analizinin gerçekleştirilmesi için CAMSCAN taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji saçılımlı x-ışınları spektrometresi (EDX) kullanılmıştır.

5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

5.1. Yoğunluk Sonuçları

Sinterleme işlemleri sonucu teorik yoğunluklara ulaşıp ulaşılmadığını kontrol etmek için öncelikle teorik yoğunluklar, karışımlar kuralı ve Çizelge 5.1.'de verilen kristalografik yoğunluklar kullanılarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır ve Çizelge 5.2.'de verilmiştir.

Bileşimi ağırlıkça %90 SiC, %6,6 Al₂O₃ ve %3,4 Y₂O₃ olan %10 sıvı faz ilavesi için teorik yoğunluk değeri;

$$\text{Teorik Yoğunluk} = (0,90 * 3,22) + (0,066*3,987) + (0,034*4,84) = 3,325702$$

Çizelge 5.1. Bazı malzemelerin kristalografik yoğunluk (gr/cm³) değerleri.

Malzeme	Kristalografik Yoğunluk (gr/cm ³)
SiC	3,22
Al ₂ O ₃	3,987
Y ₂ O ₃	4,84
H ₃ BO ₃	1,80 (Amorf)
H ₃ BO ₃	2,46 (Kristalin)
SiO ₂	2,2 (Amorf)
SiO ₂	2,65 (Kuars)
B ₂ O ₃	2,46 (Kristalin)
B ₂ O ₃	1,853 (Amorf)

Çizelge 5.2 Bileşimi ağırlıkça verilen malzemelerin teorik yoğunluk değerleri.

Malzeme Bileşimi (ağırlıkça)	Teorik yoğunluk
%90 SiC, %10 sıvı faz (6,6 Al ₂ O ₃ ve %3,4 Y ₂ O ₃)	3,326
%85 SiC, %15 sıvı faz (9,9 Al ₂ O ₃ ve %5,1 Y ₂ O ₃)	3,378
%85 SiC, %15 sıvı faz (%6,4 Al ₂ O ₃ + %3,6 Y ₂ O ₃ , %2 Al ₂ O ₃ ve %3 borik asit)	3,302
%85 SiC, %15 sıvı faz (%6,4 Al ₂ O ₃ + %3,6 Y ₂ O ₃ , %2 SiO ₂ ve %3 borik asit)	3,273
%85 SiC, %15 sıvı faz (%6,4 Al ₂ O ₃ + %3,6 Y ₂ O ₃ , %5 borosilikat camı (%2 SiO ₂ ve %3 borik asit))	3,273

Numunelerin ortalama % teorik yoğunluk değerleri Çizelge 5.3. ve Çizelge 5.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.3. %10 ve %15 sıvı faz ilaveli 1700°C, 1800°C, 1850°C, 1900°C sıcaklıklarında, 1 ve 2 saat süreyle sinterlenmiş numunelerin ortalama % teorik yoğunluk değerleri.

Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	Sıvı Faz Yüzdeleri	Numune İçeriği	Ortalama % Teorik Yoğunluk
1800	1	10	UF-15 SiC, Al ₂ O ₃ ve Y ₂ O ₃	79,42
1850	1	10	"	83,58
1900	1	10	"	90,65
1850	2	10	"	91,11
1900	2	10	"	67,00
1800	1	15	"	84,64
1850	1	15	"	88,80
1900	1	15	"	93,60
1850	2	15	"	93,42
1900	2	15	"	69,58
1800	1	10	UF-25 SiC, Al ₂ O ₃ ve Y ₂ O ₃	83,02
1850	1	10	"	86,75
1900	1	10	"	95,35
1850	2	10	"	94,58
1900	2	10	"	69,92
1800	1	15	"	89,37
1850	1	15	"	92,54
1900	1	15	"	94,94
1850	2	15	"	95,32
1900	2	15	"	73,05
1800	1	10	HF-UF-15 SiC, Al ₂ O ₃ ve Y ₂ O ₃	79,78
1850	1	10	"	82,93
1900	1	10	"	91,02
1850	2	10	"	89,98
1900	2	10	"	70,24
1800	1	15	"	81,20
1850	1	15	"	83,80
1900	1	15	"	87,10
1850	2	15	"	87,18
1900	2	15	"	67,76
1700	1	15	UF-15 SiC, Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ ve borik asit	57,45
1700	1	10	UF-15 SiC, Al ₂ O ₃ ve Y ₂ O ₃	58,07
1700	1	10	UF-25 SiC, Al ₂ O ₃ ve Y ₂ O ₃	57,42
1700	1	10	HF-UF-15 SiC, Al ₂ O ₃ ve Y ₂ O ₃	59,33
1700	1	15	"	58,58

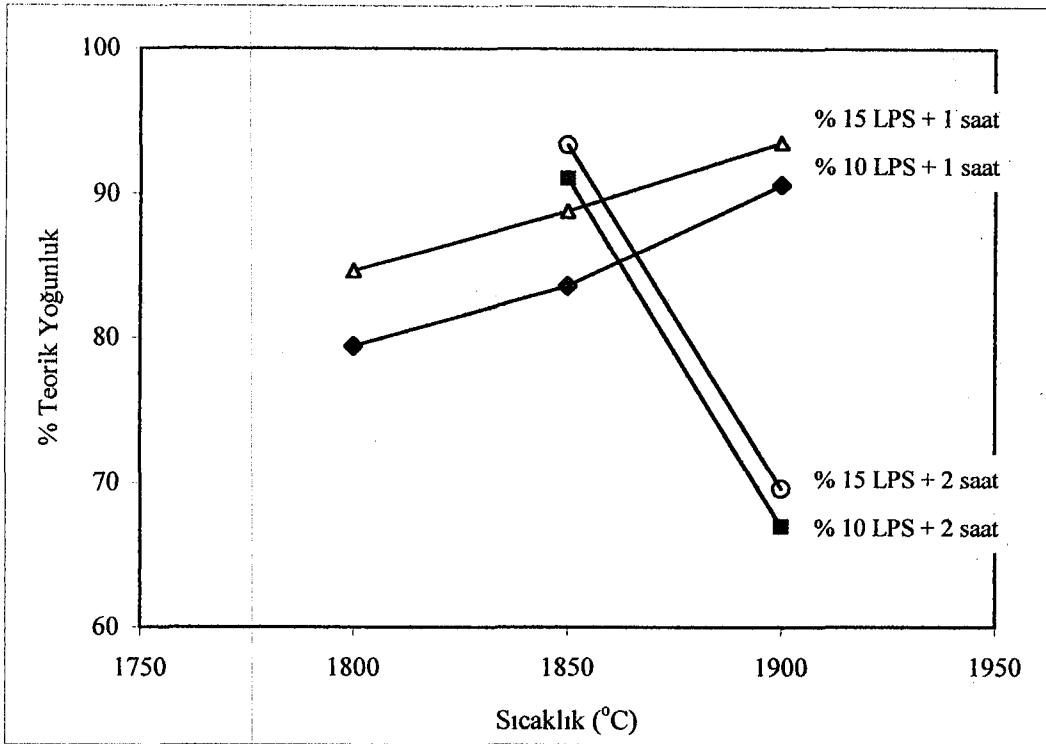
Çizelge 5.3. (Devam) %10 ve %15 sıvı faz ilaveli 1700°C, 1800°C, 1850°C, 1900°C sıcaklıklarında, 1 ve 2 saat süreyle sinterlenmiş numunelerin ortalama % teorik yoğunluk değerleri.

Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	Sıvı Faz Yüzdeleri	Numune İçeriği	Ortalama % Teorik Yoğunluk
1850	1	15	UF-15 SiC, Al ₂ O ₃ ve Y ₂ O ₃	95,10
1900	1	15	“	94,83
1900	1	15	“	94,27
1900	0,5	15	UF-15 SiC, Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃	93,76
1800	2	15	“	88,58
1800	1	15	“	90,40
1850	2	15	“	92,70
1900	0,5	15	UF-15 SiC, Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , SiO ₂ ve borik asit	90,68
1800	2	15	“	75,30
1800	1	15	“	79,40
1850	2	15	“	90,18
1900	0,5	15	UF-15 SiC, Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , borosilikat camı	91,89
1800	2	15	“	78,12
1800	1	15	“	83,93
1850	2	15	“	94,01

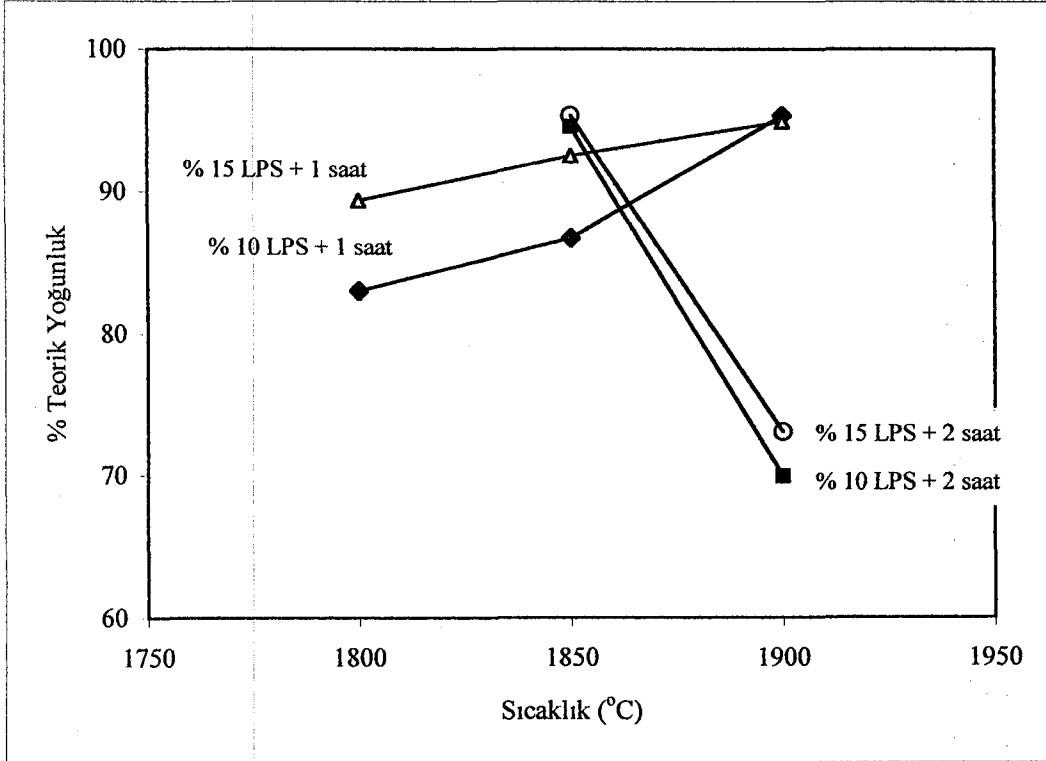
Çizelge 5.4. %15 sıvı faz ilaveli ön sinterleme ile 1900°C’de 1 saat süreyle sinterlenmiş numunelerin ortalama % teorik yoğunluk değerleri.

Ön Sinterleme (°C)	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	Sıvı Faz Yüzdeleri	Numune İçeriği	Ortalama % Teorik Yoğunluk
1500	1900	1	15	UF-15 SiC, Al ₂ O ₃ ve Y ₂ O ₃	94,82
1600	1900	1	15	UF-15 SiC, Al ₂ O ₃ ve Y ₂ O ₃	94,04
1700	1900	1	15	UF-15 SiC, Al ₂ O ₃ ve Y ₂ O ₃	94,74
1800	1900	1	15	UF-15 SiC, Al ₂ O ₃ ve Y ₂ O ₃	94,35
1500 (Soğutma)	1900	1	15	UF-15 SiC, Al ₂ O ₃ ve Y ₂ O ₃	92,33
1600 (Soğutma)	1900	1	15	UF-15 SiC, Al ₂ O ₃ ve Y ₂ O ₃	93,73

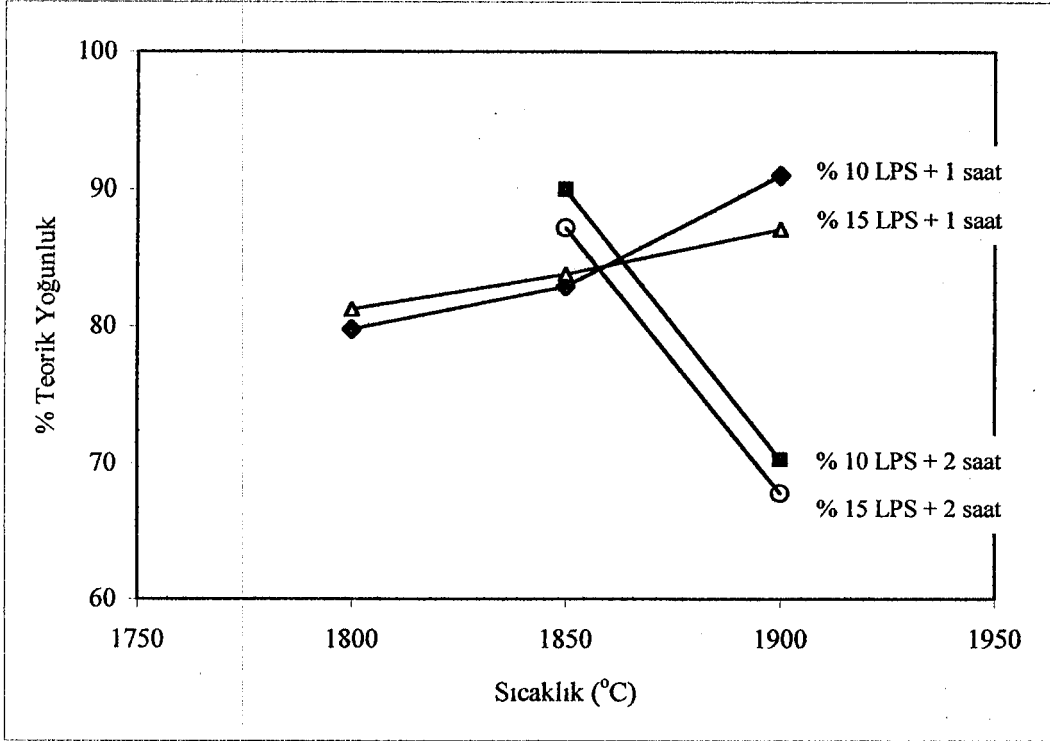
Şekil 5.1., 5.2. ve 5.3.’de UF-15, UF-25 ve HF ile muamele edilmiş UF-15 SiC tozlarıyla üretilen numunelerin sıvı faz miktarının, sinterleme sıcaklığının ve sinterleme sürelerinin teorik yoğunluğa etkisi görülmektedir.



Şekil 5.1. UF-15 tozu kullanıldığında sıvı faz miktarının, sinterleme sıcaklığının ve sürenin teorik yoğunluğa etkisi.



Şekil 5.2. UF-25 tozu kullanıldığında sıvı faz miktarının, sinterleme sıcaklığının ve sürenin teorik yoğunluğa etkisi.



Şekil 5.3. HF ile muamele edilmiş UF-15 tozu kullanıldığında sıvı faz miktarının, sinterleme sıcaklığının ve sürenin teorik yoğunluğa etkisi.

Yapılan deneyler sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. SiC Tipinin Etkisi: Elde edilen yoğunluk sonuçlarından, UF-15 SiC ve UF-25 SiC tozundan hazırlanan numunelerin % teorik yoğunluk değerleri arasında fazla bir fark görülmemiştir. Bu iki tozdan UF-25 daha ince tane boyutuna sahip olmasına karşın, UF-15'e göre daha pahalıdır. Dolayısıyla daha sonraki deneylerde UF-15 SiC tozu kullanıldı.

2. Sıvı Faz Miktarı: %10 ve %15 sıvı faz ilavesiyle ve aynı koşullarda sinterlenen numunelerin yoğunlukları ölçülmüştür. Şekil 5.1. ve Şekil 5.2'de görüldüğü gibi en iyi yoğunluk değerleri %15 sıvı faz ile sinterlenen numunelerde elde edilmiştir. Bu nedenle sıvı faz miktarı %15 olarak belirlenmiştir.

3. Sıcaklık: Şekil 5.1. ve Şekil 5.2'de görüldüğü gibi en iyi yoğunluk değerleri 1900°C sıcaklığında elde edilmiştir.

4. Sinterleme Süresi: Elde edilen sinterleme sonuçlarından en iyi yoğunluklar 2 saat yerine 1 saat sinterleme ile sağlanmıştır. Aynı sıcaklıklarda 2 saat süreyle sinterleme sonucunda yoğunluklarda önemli miktarlarda azalma meydana gelmiştir.

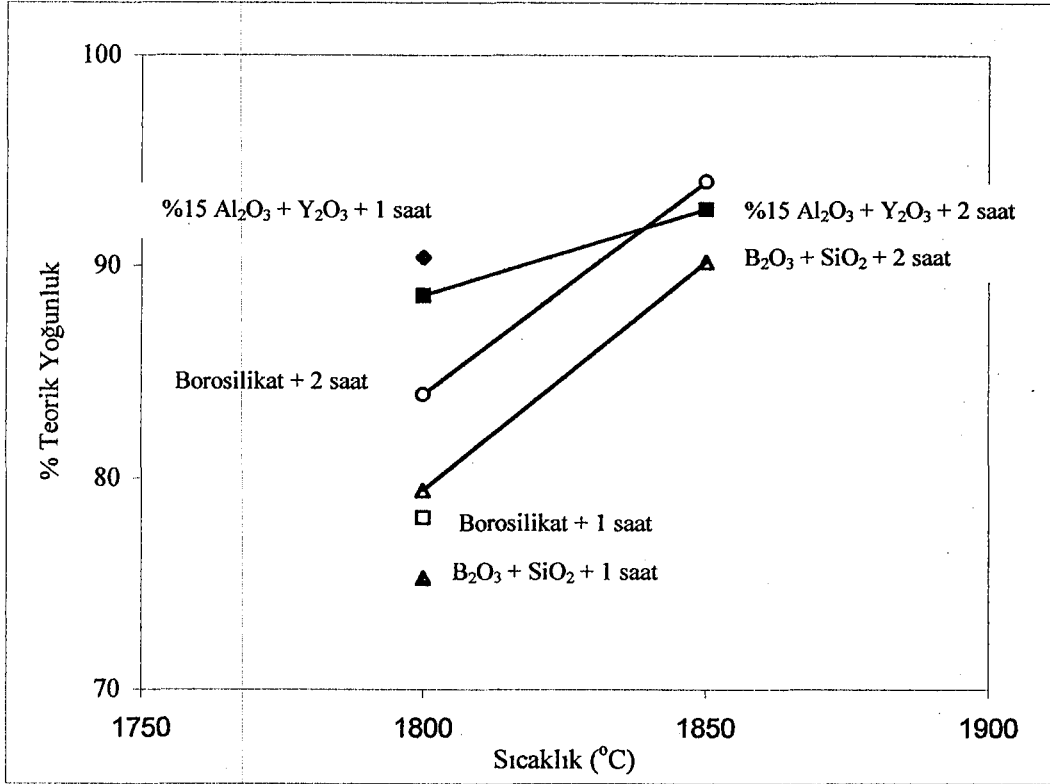
1700°C'de 1 saat yapılan sinterleme sonunda numunelerin tamamıyla sinterlenmediği görülmüştür. Buda sıvı fazın oluşması için sıcaklığın yeterli olmadığını göstermektedir.

Toz yatağı kullanmadan yapılan sinterleme işleminden sonra numunelerin yüzeyinde metalleşme görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda numuneden buharlaşıp uçma yoluyla malzeme kaybını önlemek için toz yatağı kullanılmaktadır. Toz yatağında numunede bulunan bileşimlerden kullanmak her zaman proses açısından avantajlıdır. Buradaki problem, Al_2O_3 'ün uçucu bir bileşik olmasından dolayı toz yatağında Al_2O_3 olmadığı durumlarda, numunede bulunan Al_2O_3 'ün büyük bir kısmının uçması olabilir.

Soğuk izostatik presin etkisini görmek amacıyla soğuk izostatik preste preslenmeden 1900°C'de 1saat sinterlenen numunelerin ortalama % teorik yoğunluk değeri %94,27 bulunmuştur. Bu değerin daha önce aynı şartlarda sinterlenen numunelerden farklı olmadığı görülmüştür. Soğuk izostatik preste preslemenin sinterlemeye katkısı fazla olmamaktadır. Bu nedenle deneyin bundan sonraki bölümlerinde numuneler soğuk izostatik preste preslenmeden sinterlenmiştir.

Aynı şekilde 1500°C, 1600°C, 1700°C ve 1800°C sıcaklıklarında ön sinterleme işlemi yapılan numunelerin ortalama % teorik yoğunluk değerleri %94 civarında bulunmuş (Çizelge 5.3.) ve sonuçların ön sinterlemesiz yapılan sinterleme işlemlerinden farklı olmadığı görülmüştür.

Şekil 5.4.'te farklı sıvı faz kompozisyonuna sahip 1800°C'de 1 saat ve 1850°C'de 1 ve 2 saat boyunca sinterlenmiş numunelerin teorik yoğunlukları karşılaştırılmıştır.



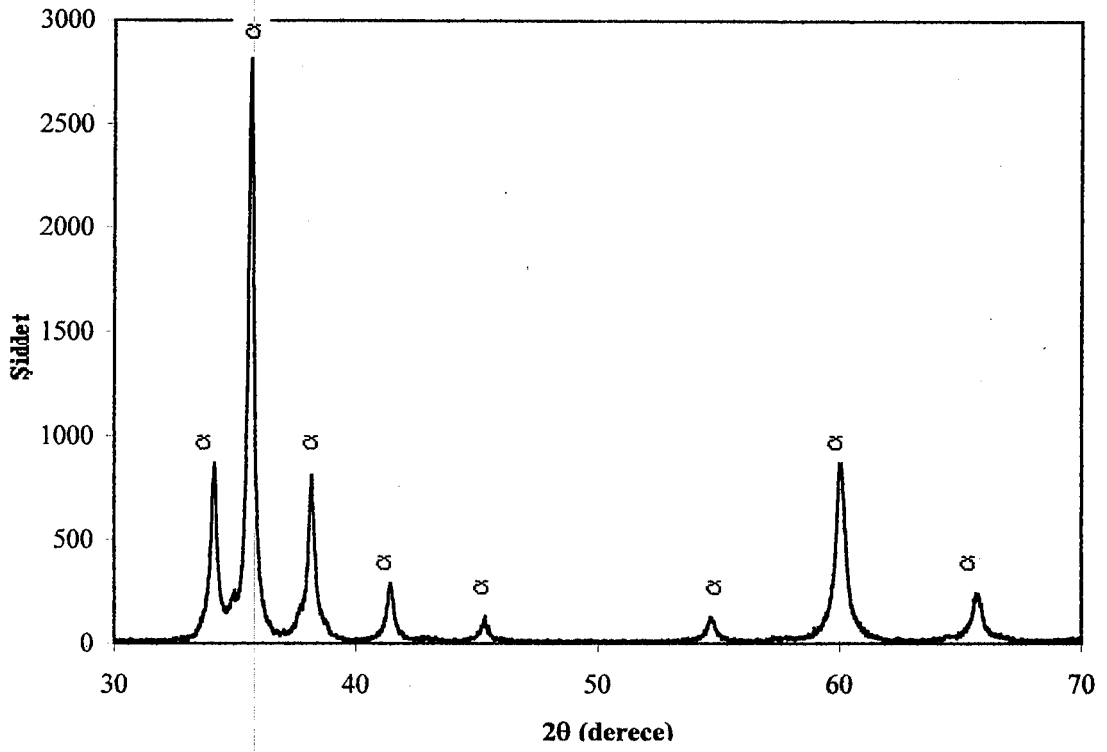
Şekil 5.4. Sıvı faz kompozisyonu, sinterleme sıcaklığının ve sürenin teorik yoğunluğa etkisi.

B₂O₃ ilavesiyle daha düşük sıcaklıklarda sinterlenmesi amaçlanmış ancak istenen teorik yoğunluğa ulaşamamıştır. Borosilikat camı üretilerek sıvı faz olarak sisteme ilave edilmiştir. Bu şekilde uçucu bir bileşik olan B₂O₃'ün SiO₂ ile bağlanarak B₂O₃'ün sistemden uzaklaşmasını önlemek ve buna bağlı olarak daha yüksek yoğunluklar elde edilmesi amaçlanmıştır. Şekil 5.4.'de görüldüğü gibi borosilikat ilavesi ile daha yüksek yoğunluklar elde edilmiştir. Daha önceki çalışmalara benzer şekilde en yüksek teorik yoğunluklar 1850°C'de 2 saat sinterleme ile elde edilmiştir. B₂O₃ ilaveli numunelerin yoğunluklarının diğer sıvı faz ilaveli numunelere oranla belirgin bir şekilde düşük çıkmasının nedeni sıvı fazın buharlaşması (özellikle B₂O₃), tozların tane boyutlarındaki farklılık ve homojen bir karışım olmaması dolayısıyla etkin bir sıvı faz oluşturamamasıdır. Çizelge 5.3. ve Çizelge 5.4. incelendiğinde aynı şartlarda üretilen %15 sıvı faz ilaveli UF-15 SiC tozlarının teorik yoğunlukları arasında farklar bulunmaktadır. Yoğunluk değerlerinin farklı çıkmasının nedeni deneysel şartlar, fırından kaynaklanan arızalar ve ölçüm hatalarından kaynaklanabilir.

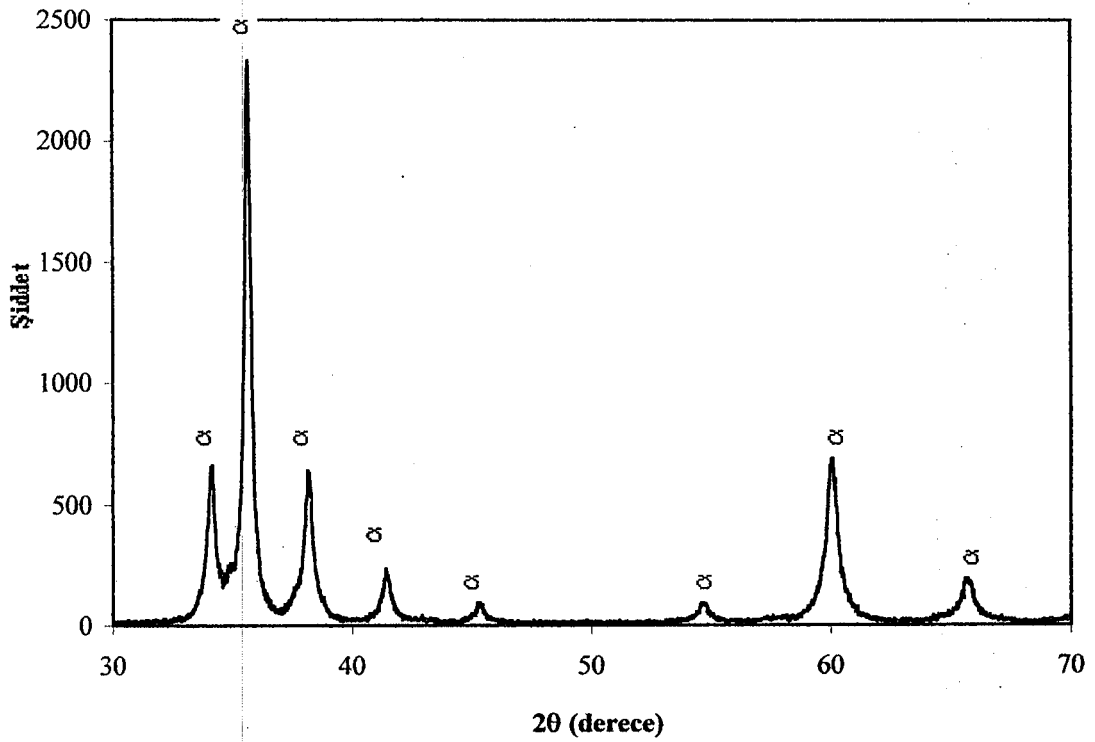
5.2. XRD Sonuçları

UF-15, UF-25 SiC tozlarının, 1900°C'de 1 saat ve 1850°C'de 2 saat sinterlenmiş numunelerin XRD analizleri sonucu elde edilen grafikler Şekil 5.5., Şekil 5.6., Şekil 5.7. ve Şekil 5.8.'de verilmiştir.

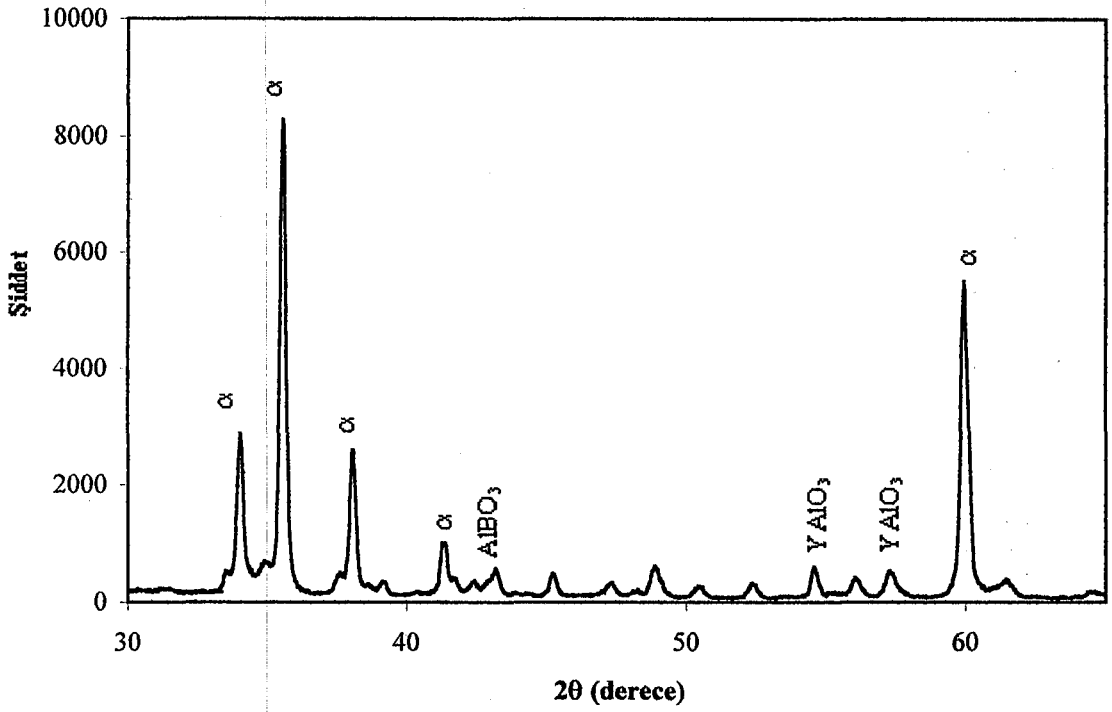
Şekil 5.5. ve Şekil 5.6. incelendiğinde UF-15 ve UF-25 başlangıç tozlarının α -SiC yapısında olduğu görülmüştür. Başlangıç tozu ile sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri karşılaştırıldığında başlangıç tozundaki α -SiC yapısının korunduğu görülmektedir. Aynı kompozisyona sahip fakat farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin iç yüzeylerinde yapılan XRD sonuçlarına bakıldığında belirgin bir farklılık görülmemektedir. 1900°C'de 1 saat sinterlenen numunenin yoğunluğu 1850°C'de 2 saat sinterlenen numunenin yoğunluğu ile aynıdır ve oluşan fazlarında aynı olduğu görülmektedir. Her iki numunenin iç yüzeyinin XRD paterninde α -SiC tozunun temel politiplerinden 6H-SiC politipi gözlenmiştir. Bu numunelerin iç yüzeyinde beklenen 6H-SiC politipi yanında Y-Al-O'dan oluşan $YAlO_3$ fazı ve Al_2O_3 fazıda görülmektedir. Al_2O_3 fazının çıkmasının nedeni toz yatağından kaynaklanan kirlenme olabilir.



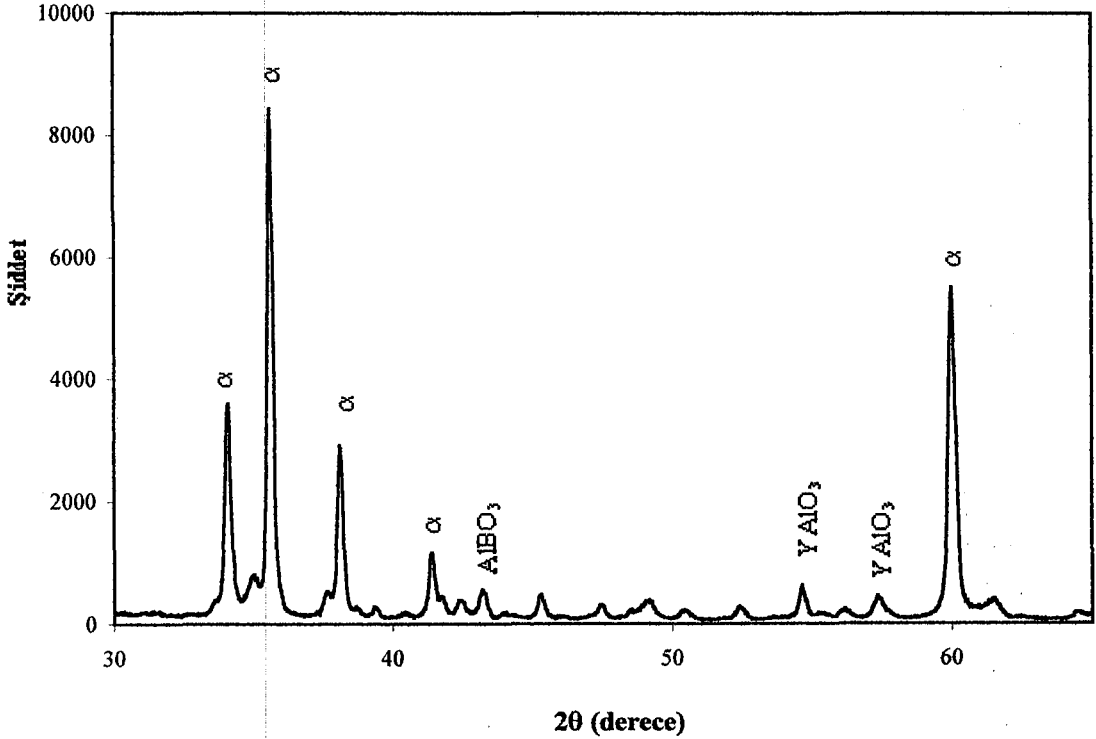
Şekil 5.5. Grade UF-15 SiC tozunun XRD paterni



Şekil 5.6. Grade UF-25 SiC tozunun XRD paterni



Şekil 5.7. 1900°C'de 1 saat sinterlemiş, %15 sıvı faz ilaveli (%9,9 Al_2O_3 ve %5,1 Y_2O_3) UF-15 SiC numunesinin iç yüzeyinin XRD paterni.

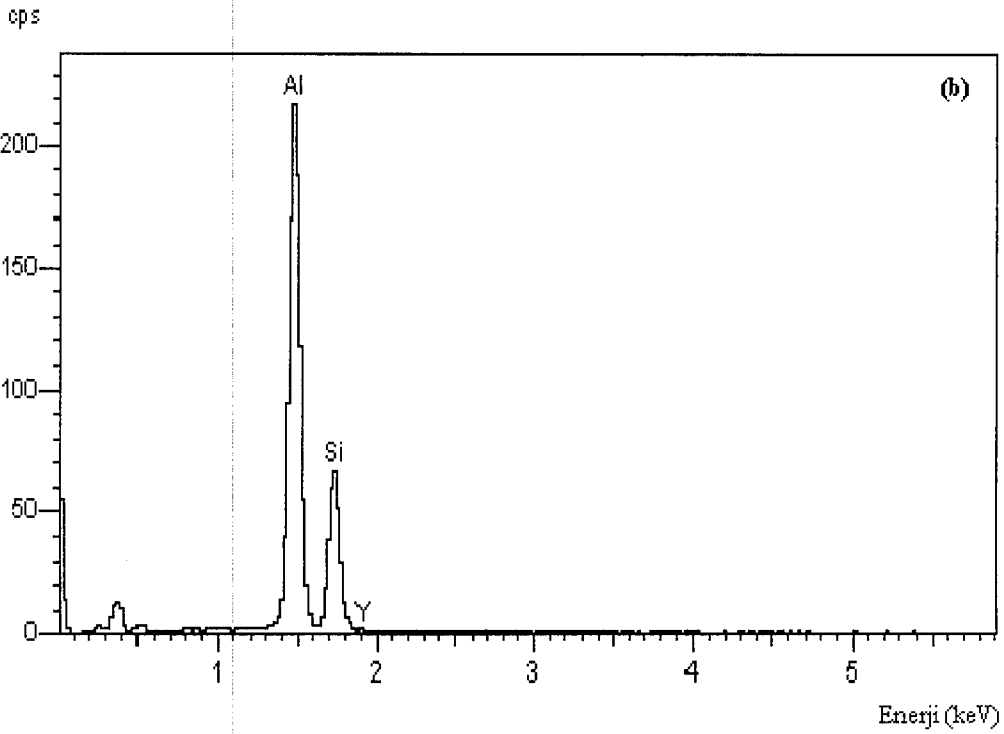
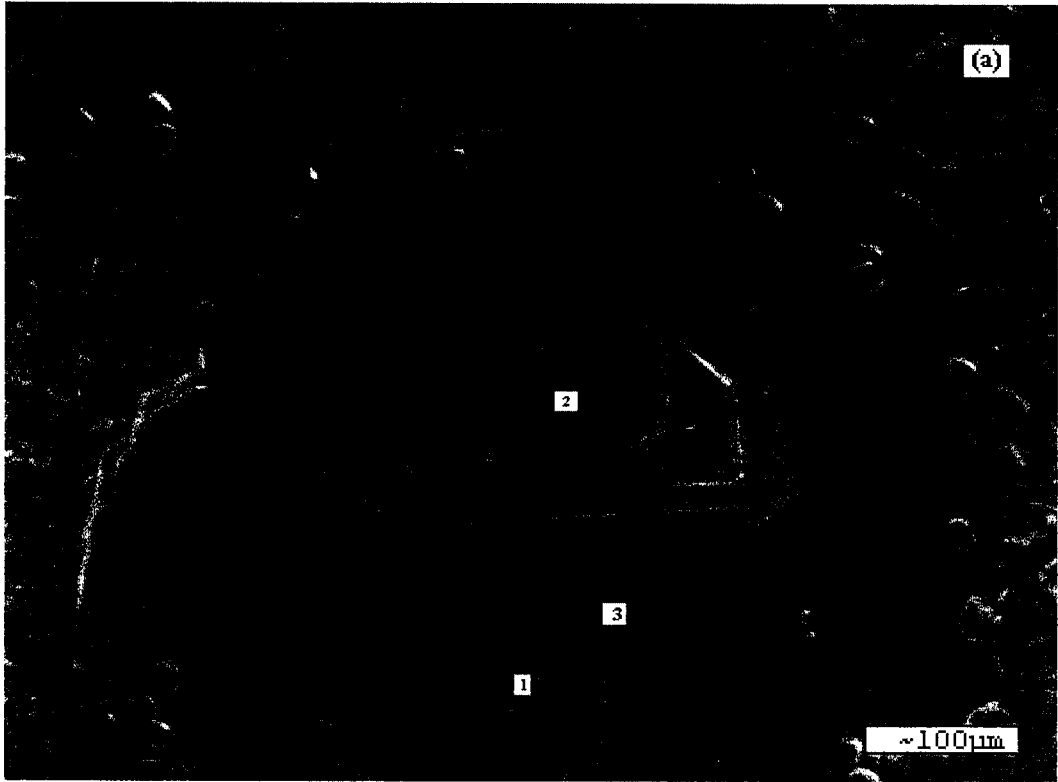


Şekil 5.8. 1850°C'de 2 saat sinterlemiş, %15 sıvı faz ilaveli (%9,9 Al_2O_3 ve %5,1 Y_2O_3) UF-15 SiC numunesinin iç yüzeyinin XRD paterni.

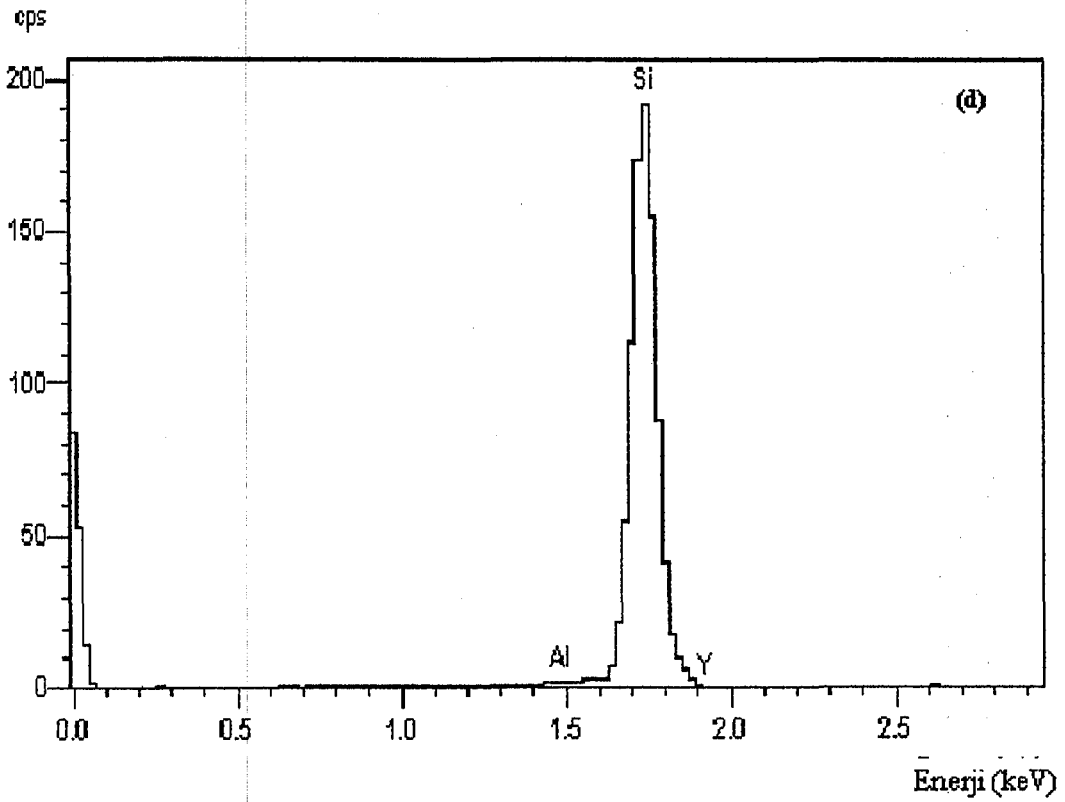
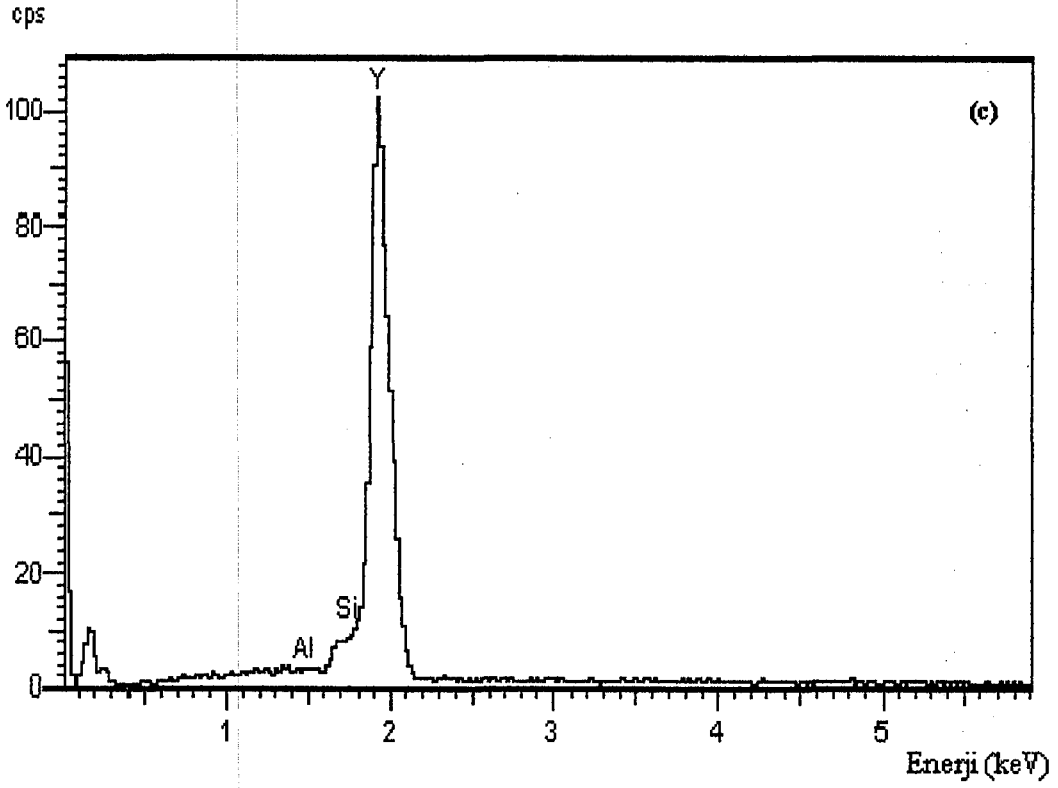
5.3. SEM Sonuçları

1850°C'de 2 saat sinterlenmiş % 15 sıvı faz ilaveli (%9,9 Al₂O₃ ve %5,1 Y₂O₃) numunenin yüzeyinde bozulmalar olmuştur. Numune yüzeyi gözle incelendiğinde metalimsi oluşumlar göze çarpmaktadır. Şekil 5.9.(a)'da bu numunenin geri yansıyan elektronlarla elde edilen yüzey görüntüsü, 5.9.(b)'de 1 ile, 5.9.(c)'de 2 ile, 5.9.(d)'de 3 ile işaretlenen bölgelerin EDX analizleri görülmektedir. Şekil 5.9.(b)'de 1 ile işaretlenmiş bölgenin EDX analizine bakıldığında bu bölgenin Al'dan oluştuğu ve çok az miktarda Si içerdiği ortaya çıkmıştır. Şekil 5.9.(c)'de 2 ile işaretlenmiş bölgenin EDX analizine bakıldığında bu bölgenin Y'den oluştuğu görülmüştür. Şekil 5.9.(d)'de 3 ile işaretlenmiş bölgenin EDX analizine bakıldığında ise bu bölgenin Si'den oluştuğu görülmektedir. Yapılan incelemeler sonucunda numunelerin yüzeyinde metaller oluştuğu (Si, Y, Al) tespit edilmiş ve kompozisyonun homojen bir şekilde dağılmadığı görülmüştür. Bu da karıştırmanın yavaş olmasına ve öğütmenin yeterli olmamasına bağlanmıştır. Bu amaçla numuneler daha hızlı değirmende 4 saat boyunca öğütülme işlemi yapılmıştır.

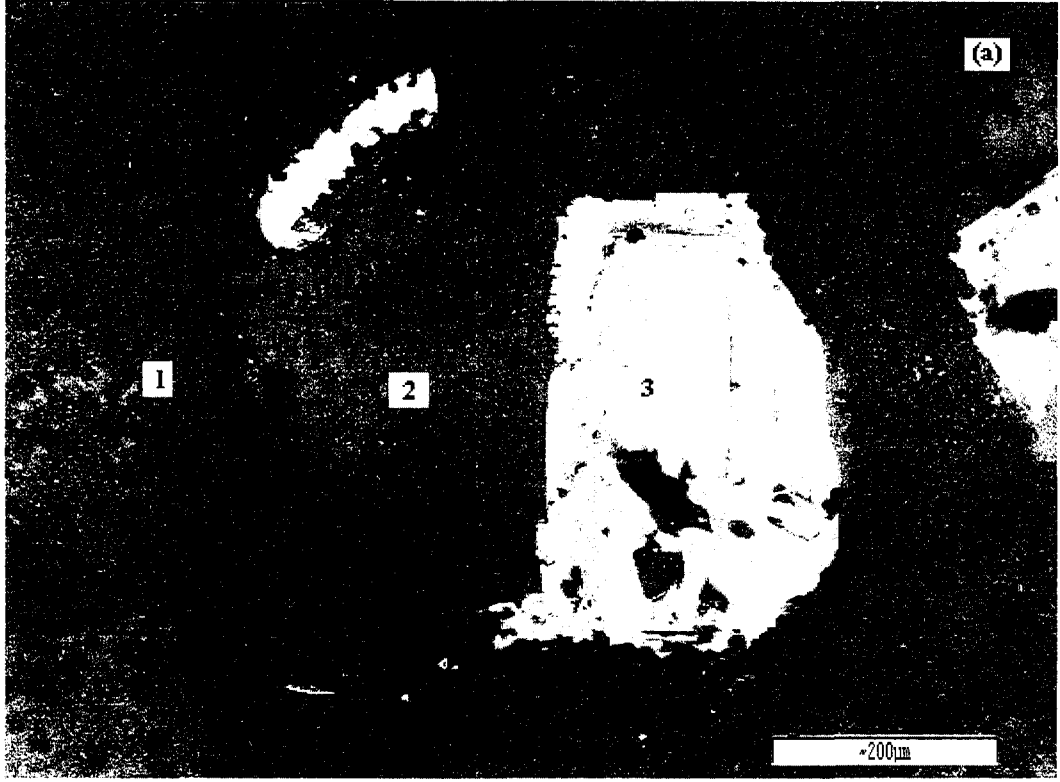
Karıştırmanın yetersiz olduğu düşüncesiyle daha hızlı değirmenlerde öğütme işlemi yapılarak hazırlanan numuneler 1900°C'de 1 saat sinterlendikten sonra numune yüzeyinde kristalleşmeler görülmüştür. Şekil 5.10.(a)'da bu numunenin geri yansıyan elektronlarla çekilmiş görüntüsü, Şekil 5.10.(b)'de ise 1, 2 ve 3 ile işaretlenmiş bölgelerin EDX analizleri görülmektedir. Şekil 5.10.(b)'de 1 ve 2 ile işaretli bölgelerin analizi yapıldığında Si ve Al içerdiği, Y fazı olmadığı ve 3 ile işaretli bölgenin analizi yapıldığında ise Y içerdiği, Al ve Si içermediği bulunmuştur. Yapılan EDX analizlerinde Y'un homojen dağılmadığı bölgesel Y tanelerinin bulunduğu görülmüştür.



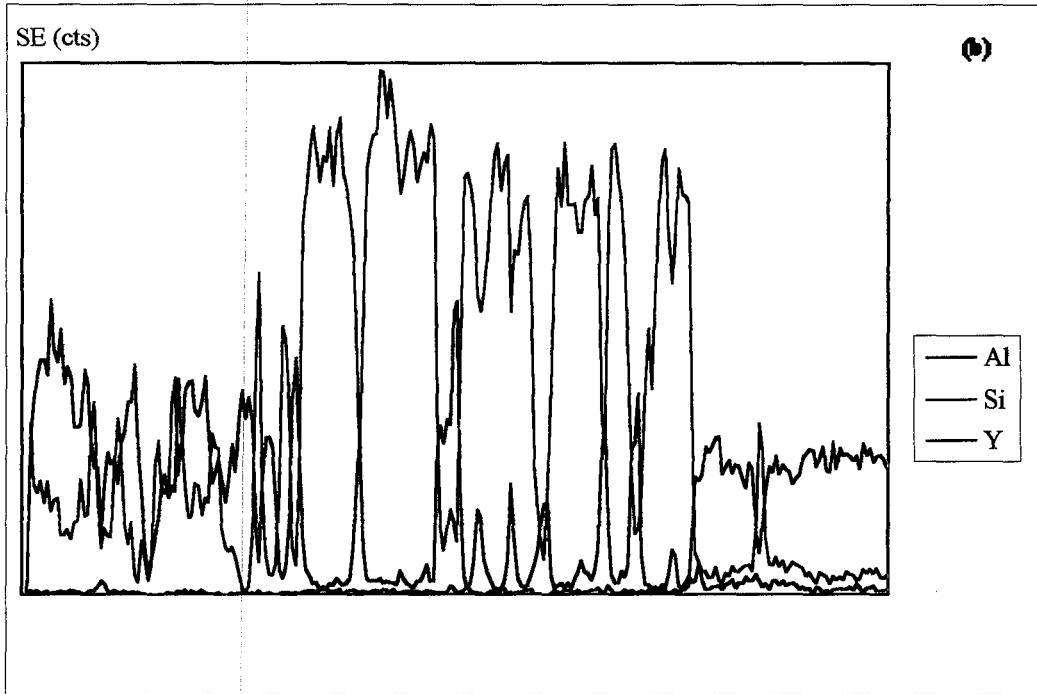
5.9. (a) 1850°C'de 2 saat sinterlenmiş %15 sıvı faz (%9,9 Al_2O_3 + %5,1 Y_2O_3) olan numunenin geri yansıyan elektronlarla çekilmiş görüntüsü. (b) Şekil 5.9.(a)'daki 1 ile işaretli bölgenin EDX analizi



Şekil 5.9. (Devam) (c) Şekil 5.9.(a)'daki 2 ile işaretli bölgenin EDX analizi. (d) Şekil 5.9.(a)'daki 3 ile işaretli bölgenin EDX analizi.



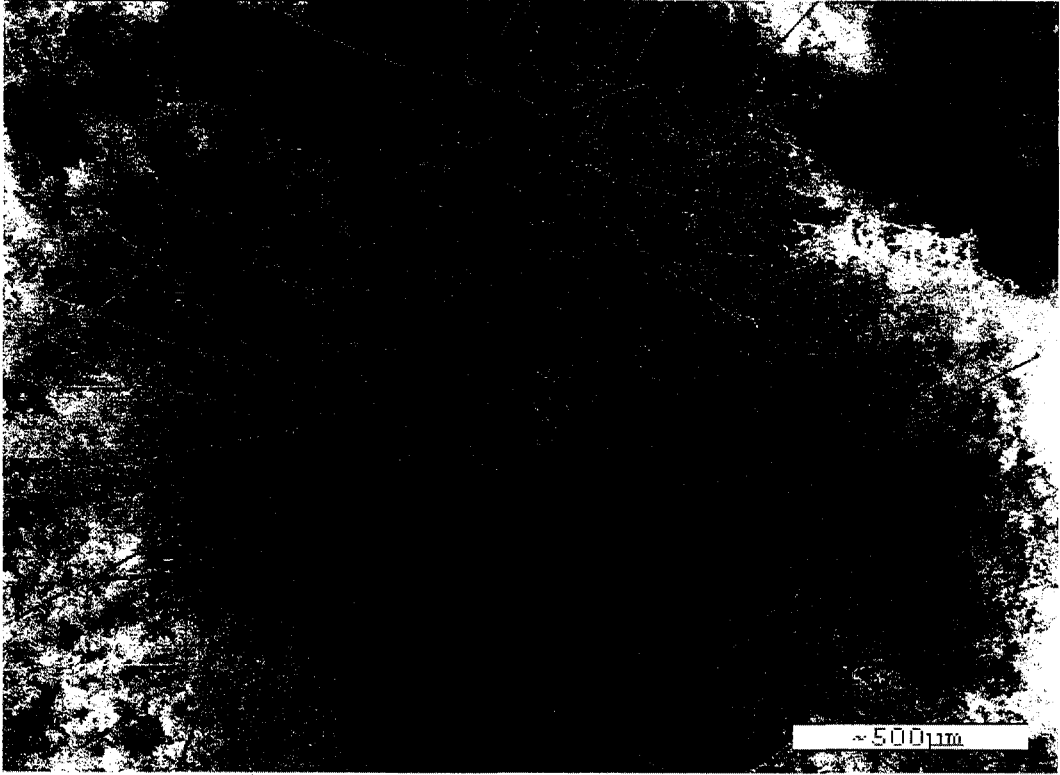
Şekil 5.10. (a) Yüzey kristallerinin geri yansıyan elektronlarla çekilmiş görüntüsü.



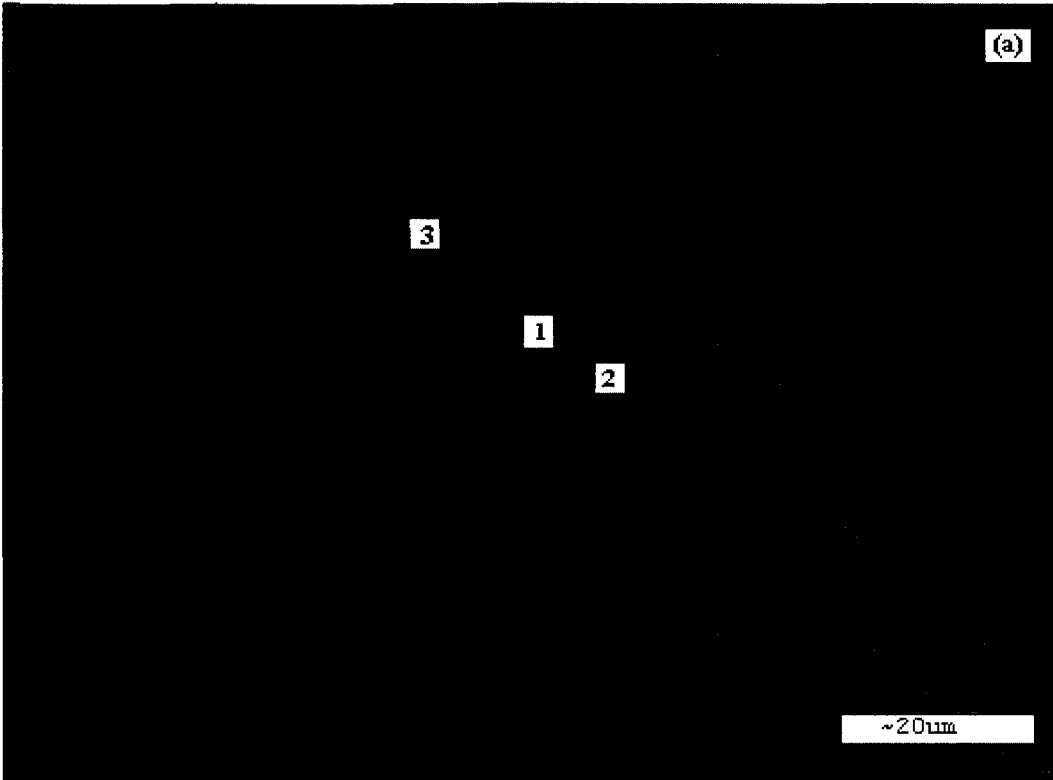
Şekil 5.10. (b) Şekil 5.10. (a)'da 1, 2 ve 3 ile işaretlenmiş bölgelerin EDX analizi.

Sinterleme işlemi sonunda toz yatağı üzerinde siyah bölgelere rastlanmıştır. Bu bölgelerin geri yansıyan elektronlarla elde edilmiş görüntüsü Şekil 5.11.'de görülmektedir. Şekil 5.11.'de elde edilen görüntülerde iğnemi kristaller görülmektedir. Şekil 5.12.(a)'da bu kristaller içinde bir kristal seçilip bu bölgenin geri yansıyan elektronlarla elde edilmiş yüzey görüntüsü, 5.12.(b)'de 1 ile, 5.12.(c)'de 2 ile, 5.12.(d)'de 3 ile işaretlenen bölgenin EDX analizi görülmektedir. Şekil 5.12.(b)'de 1 ile işaretlenmiş bölgenin EDX analizine bakıldığında bu bölgenin Si ve Al'dan oluştuğu ve çok az miktarda O₂ içerdiği ortaya çıkmıştır. Şekil 5.12.(c)'de 2 ile işaretlenmiş bölgenin EDX analizine bakıldığında bu bölgenin Al ve az miktarda O ve Si içerdiği görülmüştür. Şekil 5.12.(d)'de 3 ile işaretlenmiş bölgenin EDX analizine bakıldığında bu bölgenin ise Si'den oluştuğu görülmektedir. Toz yatağı üzerinde Si'un varlığı numuneden Si'un ayrıştığını göstermektedir.

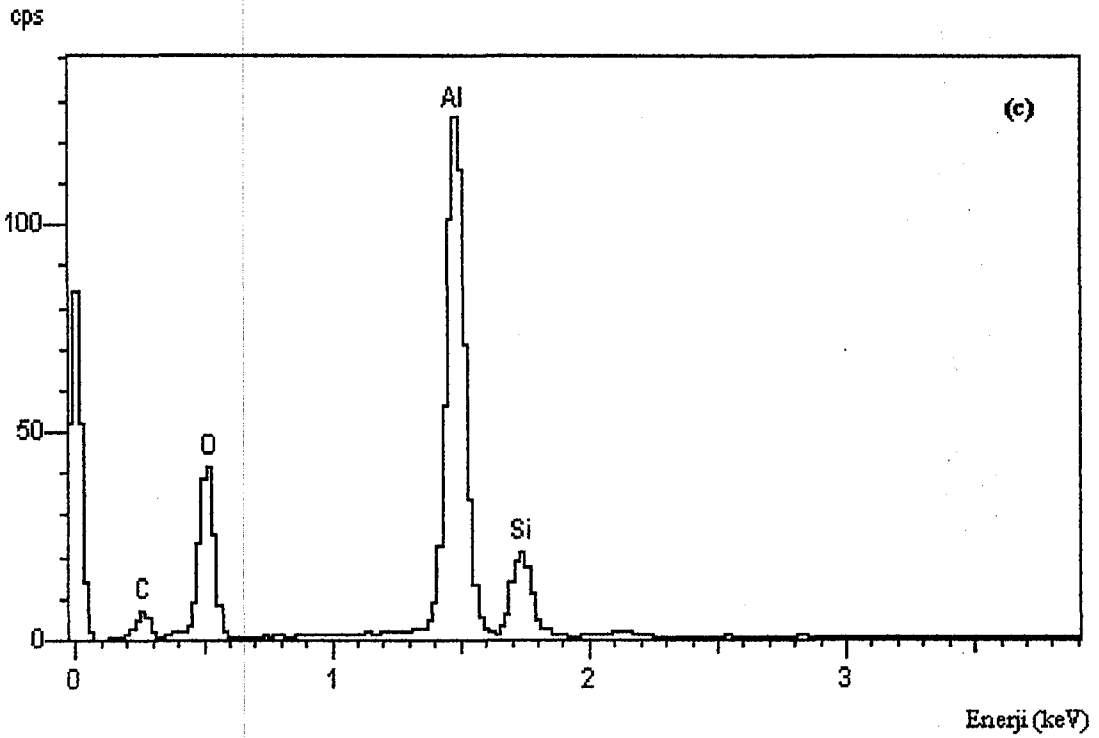
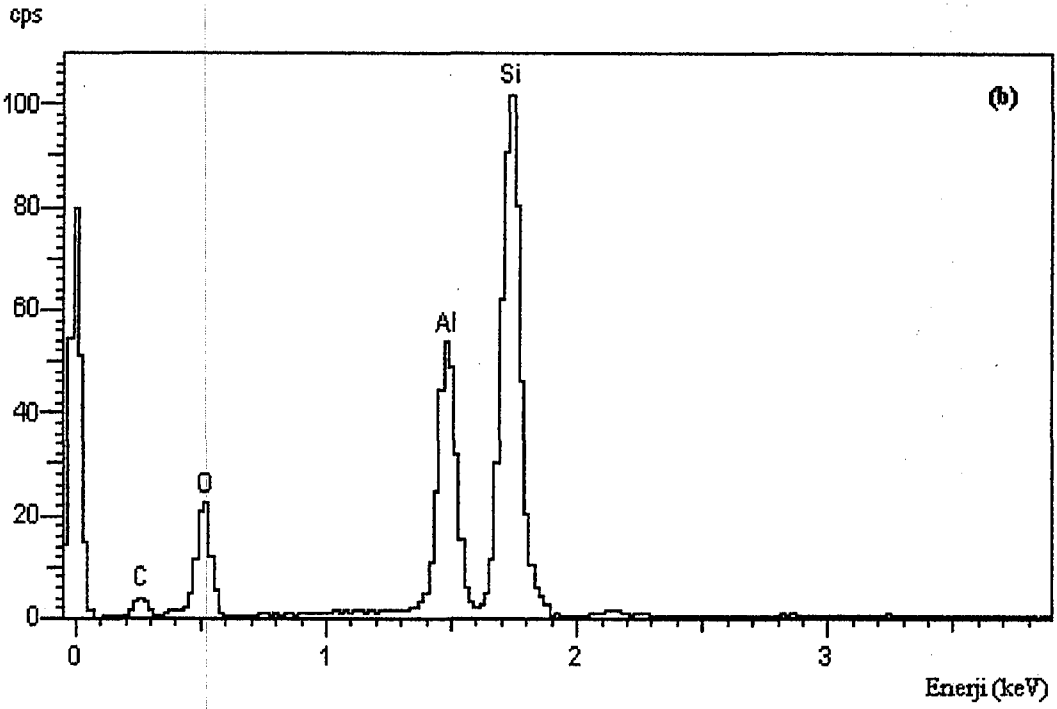
Şekil 5.13., 5.14., 5.15. ve 5.16.'da farklı kompozisyona sahip numunelerin geri yansıyan elektronlarla elde edilmiş yüzey görüntüleri görülmektedir. Numunelerin mikroyapıları incelendiğinde sinterleme işleminin yeterli olmadığı görülmektedir. Numunelerde porlar açıkça görülmektedir.



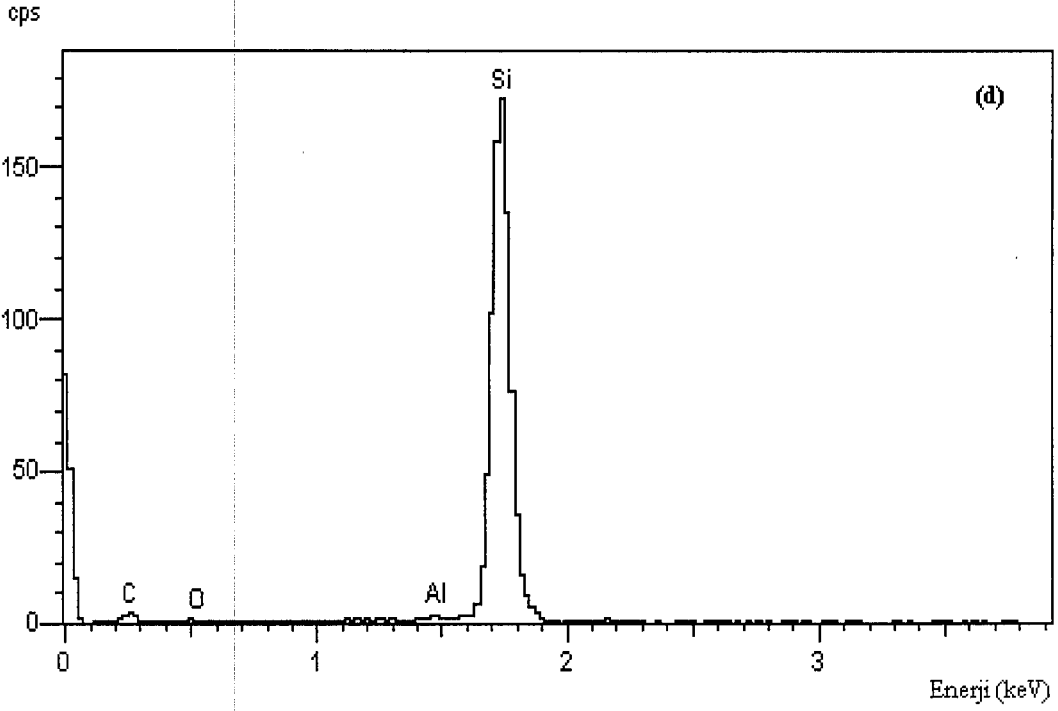
Şekil 5.11. Toz yatağının geri yansıyan elektronlarla çekilmiş görüntüsü.



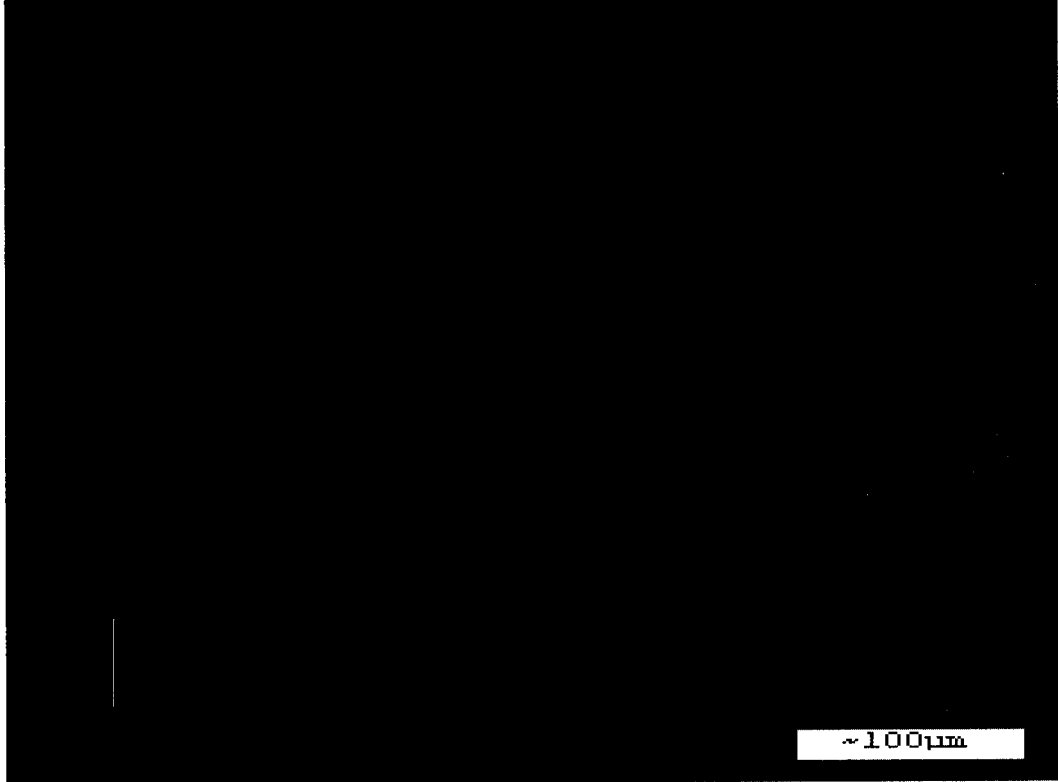
Şekil 5.12.(a) Şekil 5.11.'de bir kristalin geri yansıyan elektronlarla çekilmiş görüntüsü.



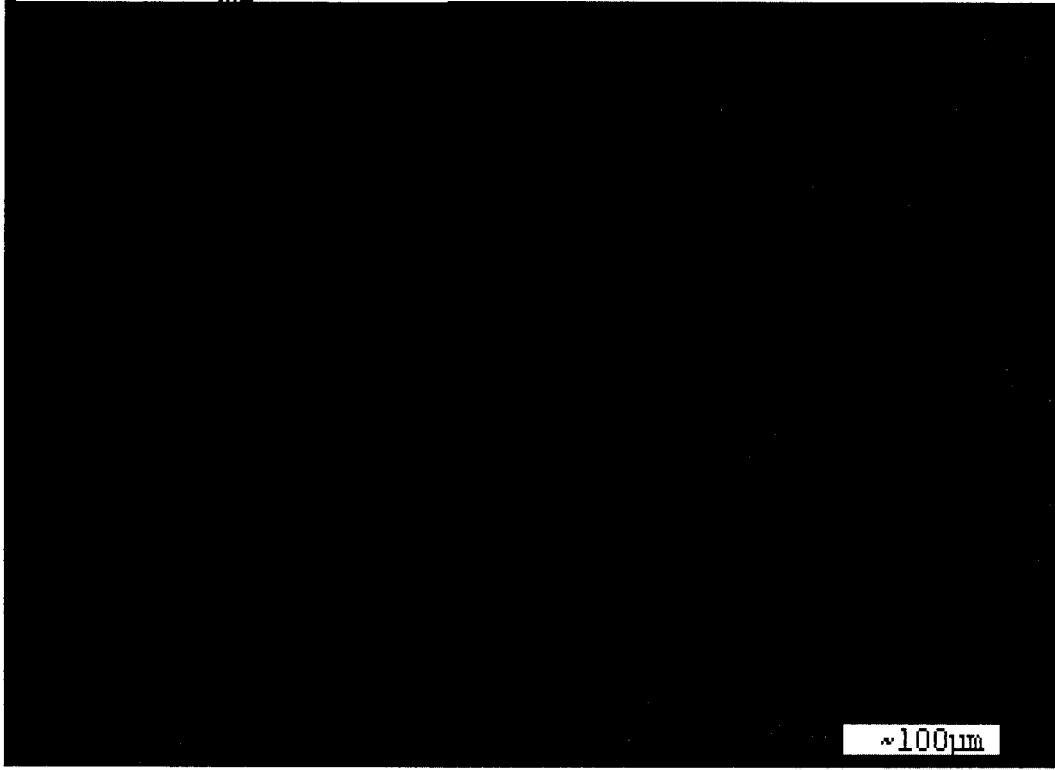
Şekil 5.12. (Devam) (b) Şekil 5.12.(a)'daki 1 ile işaretli bölgenin EDX analizi (c) Şekil 5.12.(a)'daki 2 ile işaretli bölgenin EDX analizi



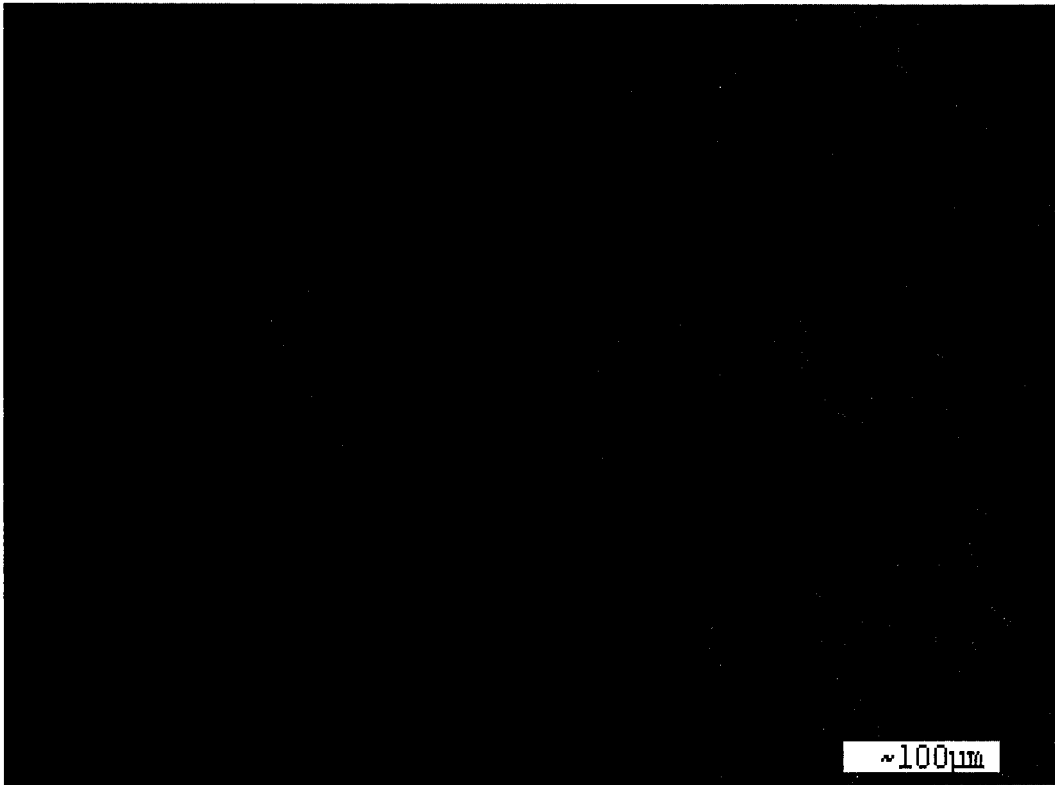
Şekil 5.12. (Devam) (d) Şekil 5.12.(a)'daki 3 ile işaretli bölgenin EDX analizi.



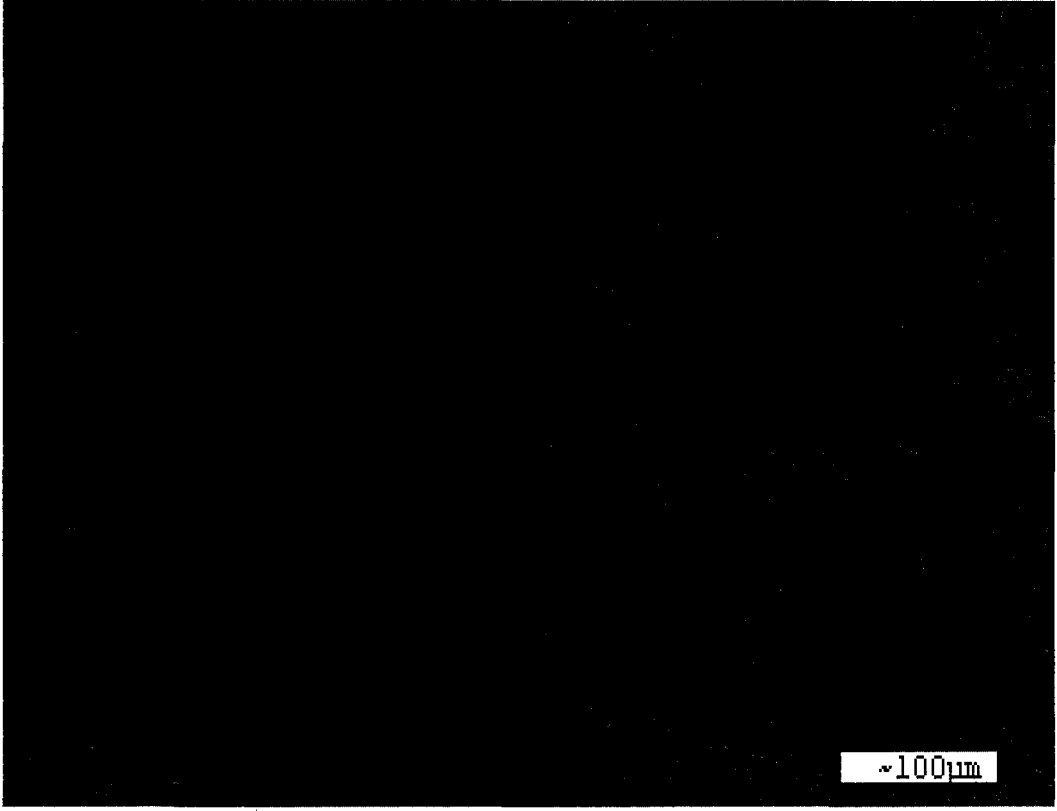
Şekil 5.13. Bileşimi ağırlıkça %85 UF-25 SiC, %15 sıvı faz (%9,9 Al₂O₃ + %5,1 Y₂O₃) olan numunenin geri yansıyan elektronlarla çekilmiş görüntüsü.



Şekil 5.14. Bileşimi ağırlıkça %85 UF-15 SiC, %15 sıvı faz (%9,9 Al_2O_3 + %5,1 Y_2O_3) olan numunenin geri yansıyan elektronlarla çekilmiş görüntüsü.



Şekil 5.15. Bileşimi ağırlıkça %85 UF-15 SiC, %15 sıvı faz (%6,4 Al_2O_3 + %3,6 Y_2O_3 , %2 SiO_2 ve %3 borik asit) olan numunenin geri yansıyan elektronlarla çekilmiş görüntüsü.



Şekil 5.16. Bileşimi ağırlıkça %85 UF-15 SiC, %15 sıvı faz (%6,4 Al_2O_3 + %3,6 Y_2O_3 + %5 borosilikat camı) olan numunenin geri yansıyan elektronlarla çekilmiş görüntüsü.

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sıvı faz sinterlenmiş SiC ile ilgili temel problemler şunlardır;

- Yoğunlaşma esnasında önemli miktarda kütle kaybı meydana gelmektedir.
- Uçucu bileşiklerin oluşmasından dolayı teorik yoğunluk hesaplamaları tam olarak yapılamamaktadır.
- Yetersiz ve tekrarlanamayan bir yoğunluk elde edilmektedir.
- Yoğunlaşma mekanizması ve mikroyapı gelişimi tam olarak anlaşılammıştır.

1900°C'nin üzerinde Al_2O_3 ve SiC reaksiyona girerek SiO ve CO gazlarını üretmektedir. Bunu önlemek için CO gaz basıncı uygulamak veya ağzı sıkıca kapatılmış bir pota kullanılmak gerekir.

Yüksek sıcaklıklarda meydana gelen ağırlık kaybından dolayı teorik yoğunluk hesaplamaları tam olarak yapılamamaktadır. Bu nedenle, yoğunlukları mikroyapıdan belirlemek daha doğru sonuçlar verebilir.

SiC'ün sıvı faz sinterlemesi SiC tozunun tipi, sıvı faz kompozisyonu, sıvı faz miktarı, sinterleme atmosferi, sıcaklığı ve süresi, tane boyutu ve dağılımı gibi birçok parametreye bağlıdır. Yapılan deneylerde en yüksek teorik yoğunluk değerlerine %15 sıvı faz ilaveli UF-15 SiC tozunun 1900°C'de 1 saat boyunca sinterlenmesi ile elde edilmektedir. Kullanılan iki tozdan UF-25 daha ince tane boyutuna sahip olmasına karşın, UF-15'e göre daha pahalıdır. Bu çalışmada teorik yoğunlukları arasında fazla bir fark olmadığı ve daha ekonomik olduğu için UF-15 SiC tozu tercih edilmiştir. Yapılan deneylerde numunelerin tam olarak sinterlenemediği görülmektedir. Yoğunluğu arttırmak için sinterleme sıcaklığının ve/veya süresinin artırılması gerekir. Ancak sıcaklık ve sürenin artması numunelerde ayrışmalara neden olmakta ve yoğunluklar düşmektedir.

SEM görüntülerinden ve buna bağlı olarak EDX analizlerinden Si, Al ve Y'un homojen olarak dağılmadığı ve metalleştiği görülmektedir. Buradan öğütmenin yetersiz olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Öğütme süresi 3 saatten 4 saate çıkarılmış ve daha hızlı değirmenlerde öğütme yapılmış ancak SEM görüntülerinden ve EDX sonuçlarından öğütmenin hala yetersiz olduğu

görülmektedir. Öğütme süresinin arttırılması, daha hızlı değirmenlerde öğütmenin yapılması ve Y_2O_3 tozunun daha ince hale getirilmesi ile öğütme optimum hale getirilebilir.

1500°C, 1600°C, 1700°C ve 1800°C'lerde 1 saat süre ile ön sinterleme işlemi yapılmıştır. Burada sıvı faz oluşumu için daha fazla zaman tanıyarak daha iyi yoğunluk değerleri elde edilmesi amaçlanmıştır. Ön sinterleme ile yapılan numunelerin teorik yoğunluk değerleri ile aynı koşullarda ön sinterlemesiz yapılan numunelerin teorik yoğunluk değerleri arasında fark görülmemektedir. Ön sinterleme süresinin arttırılması ile daha iyi yoğunluklar elde edilebilir.

%10 sıvı faza ($Al_2O_3 + Y_2O_3$) %5 B_2O_3 ve SiO_2 ilavesi yapıldığında yoğunlukların düşük çıktığı görülmektedir. B_2O_3 450°C'de ergir ve 2050°C'de buharlaşır. Dolayısıyla 1900°C gibi yüksek sıcaklıklarda B_2O_3 buharlaşabilir. Burada yoğunlukların düşük çıkmasının sebebi B_2O_3 'in buharlaşması olabilir.

B_2O_3 'in buharlaşmasını önlemek için borosilikat camı ilavesiyle yapılan numuneler daha iyi yoğunluklar vermiştir. Fakat yoğunlaşmanın tam olarak gerçekleşmediği SEM görüntülerindeki porlardan anlaşılmaktadır. Bu da yeterli sıvı fazın olmadığını göstermektedir. Eğer sıvı faz miktarı arttırılırsa daha iyi bir yoğunlaşma sağlanabilir.

Başlangıç tozu olarak %50 α + %50 β ile sinterleme yapıldığında daha olumlu sonuçlar alınabilir. %50 α + %50 β kullanıldığında α eşkenarlı olarak kalırken, β iğnemsî yapıdaki α 'ya dönüşecek ve yoğunluk artacaktır.

KAYNAKLAR

ARSLAN, F., Ulusal Toz Metalürjisi Konferansı Bildiriler Kitabı, Toz Metalürjisi Derneği Yayınları, Ankara, Türkiye, 551-55 (1996).

CAHN, R. W., HAASEN, P. ve KRAMER E. J., *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, VCH Publishers Inc. (1994).

Ceramic Industry Materials Handbook, 155-56, January (1998).

CUTLER, R. A. ve JACKSON, T. B., *in Ceramic Materials and Components for Engines: Proceedings of the Third International Symposium*, ed. V. J. Tennery, American Ceramic Society, Westerville, 309-18 (1989).

ÇETİN, S., *SiC'ün Sıvı Faz Sinterlemesi ile Üretimi*, Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Eskişehir, Türkiye (2001).

FALK, L. K. L., *Microstructural Development During Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide Ceramics*, J. Euro Ceram. Soc., **17**, 983-93 (1997).

GANGULY, C., ROY, S. K. ve ROY, P. R., *Advanced Ceramics*, The Indian Ceramic Society, Zurich, Germany, **26**, 127-29 (1991).

GEÇKİNLİ, E., *İleri Teknoloji Malzemeleri*, İ.T.Ü. Kütüphanesi, İstanbul, Türkiye, 145-51 (1992).

GRANDE, T., SOMMERSET, H., HAGEN, E., WIİK, K. ve EINARSRUD, M. A., *Effect of Weight Loss on Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide*, J. Am. Ceram. Soc. **80**, 1047-52 (1997).

HALLAÇOĞLU, İ., *Aşındırıcılar*, Kastaş Yayınevi, İstanbul, Türkiye (1999).

http-1: <http://che.chonbuk.ac.kr/~nahmks/crystal.htm>.

İNCEEFE, Y., *Sıvı Faz Sinterlemesi*, Lisans Semineri, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Eskişehir, Türkiye (1999).

İNCEEFE, Y., *SiC'ün Sıvı Faz Sinterlemesi ile Üretimi*, Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Eskişehir, Türkiye (2000).

KERBER, A. ve VELKEN, S. V., *Liquid Phase Sintered Silicon Carbide: Production, Properties and Possible Applications*, Fourth Euro Ceramics, **2**, 177-82 (1996).

KIM, J. Y., KIM, Y. W., MITOMO, M., ZHAN, G. D. ve LEE, J. G., *Microstructure and Mechanical Properties of α -Silicon Carbide Sintered with Yttrium-Aluminyum Garnet and Silica*, J. Am. Ceram. Soc., **82**, 441-44 (1999).

LEATHERMAN, G. L. ve KATZ, R. N., *Superalloys, Supercomposites ve Superceramics*, Boston, USA, 677-79, (1989).

LEE, J. K., PARK, J. G., KIM, K. S. ve LEE, E. G., *Influence of Sintering Atmosphere on the Fabrication of SiC Ceramics with a Powder Mixture of Sialon Composition*, J. Mater. Res., **16**, 1784-88 (2001).

LEE, S. K. ve KIM C. H., *Effects of α -SiC versus β -SiC Starting Powders on Microstructure and Fracture Toughness of SiC Sintered with Al_2O_3 - Y_2O_3 Additives*, J. Am. Ceram. Soc., **77**, 1655-58 (1994).

MIZRAH, T., HOFFMANN, M. ve GAUCKLER, L., *Pressureless Sintering of α -SiC*, *Powder Metallurgy International*, **16**, 217-20, (1984).

MULLA, M. A. ve KRSTIC V. D., *Low-Temperature Pressureless Sintering of β -Silicon Carbide with Aluminum Oxide and Yttrium Oxide Additions*, Ceramic Bulletin, **70**, 439-43 (1991).

PROCHAZKA, S., *Sintering of Silicon Carbide. In Ceramics for High-Performance Applications*, Edds: J. J. Burke, A. E. Gorum and R. N. Katz, 239 (1973).

PROCHAZKA, S., *The Role of Boron and Carbon in the Sintering of Silicon Carbide. In Special Ceramics*, New York: Academic Press, **6**, 171-81 (1975).

PUJAR, V. V., JENSEN, R. P. ve PADTURE, N. P., *Densification of Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide*, J. Mater. Sci., **19**, 1011-14 (2000).

SCHWARTZ, M. M., *Handbook of Structural Ceramics*, USA (1992).

SCITI, D. ve BELLOSI, A., *Role of Additives on Microstructure and Properties in the Densification of Liquid Phase Sintered Silicon Carbide*, J. Mater. Sci., **35**, 3849-55 (2000).

SOMIYA, S. ve INOMOTA, Y., *Silicon Carbide Ceramics-1*, Elsevier Applied Science, 1-36 (1991).

TAŞÇIOĞLU, S., *Bor ve Silisyum Kimyası*, 141-44, İstanbul (1992).

TING, J. M., *Sintering of Silicon Carbide/Molybdenum Disilicide Composites Using Boron Oxide as a Additive*, J. Am. Ceram. Soc. **77**, 2751-53 (1994).

TURAN, S., *İleri Teknoloji Seramikleri Ders Notları*, Eskişehir, Türkiye (1999).

TURAN, S., *Microstructural Characterisation of Silicon Nitride-Silicon Carbide Particulate Composites*, University of Cambridge, England (1995).

VAN DIJEN, F. K. ve MAYER, E., *Liquid Phase Sintering Silicon of Carbide*, J. Euro Ceram. Soc., **16**, 413-17 (1996).

WINN, E. J. ve CLEGG, W. J., *Role of the Powder Bed in the Densification of Silicon Carbide Sintered with Ytria and Alumina Additives*, J. Am. Ceram. Soc., **82**, 3466-70 (1999).