

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Si₃N₄/SiC KOMPOZİTLERİNİN SPARK PLAZMA
SİNERLEME (SPS) PROSESİ İLE ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Met. ve Malz. Yük. Müh. Zeynep TAŞLIÇUKUR

**FBE Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı Üretim Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi: 15.06.2010

Tez Danışmanı :Doç. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ (YTÜ)

Jüri Üyeleri :Prof. Dr. Ahmet EKERİM(YTÜ)

Prof. Dr. Onuralp YÜCEL (İTÜ)

Prof. Dr. Seyfettin ERTURAN(YTÜ)

Doç. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN(İTÜ)

İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ÖNSÖZ.....	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. SİLİSYUM NİTRÜR (Si_3N_4)	3
2.1. Silisyum Nitrürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	3
2.3. Silisyum Nitrürün Kullanım Alanları	15
2.4. Silisyum Nitrür Toz Üretim Yöntemleri ve Termodinamik İncelenmesi	19
2.4.1. Karbotermal Redükleme ve Nitrürleme Yöntemiyle Si_3N_4 Toz Üretiminin Termodinamik İncelenmesi	20
3. SİLİSYUM KARBÜR (SiC)	23
3.1. Silisyum Karbürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	23
3.2. Silisyum Karbürün Kullanım Alanları	25
3.3. Silisyum Karbür Üretiminin Termodinamik İncelenmesi	25
4. Si_3N_4/SiC KOMPOZİTLERİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ.....	27
4.1. Si_3N_4/SiC Kompozitlerinin Kullanım Alanları.....	31
4.2. Si_3N_4/SiC Kompozit Üretiminin Termodinamik İncelenmesi.....	33
4.3. Si_3N_4-SiC Kompozitlerinin Si_3N_4 Matriksi İçerisindeki Silikanın İn-Situ Karbotermal İndirgenmesiyle Üretimi.....	37
5. SİNERLEME MEKANİZMASI.....	41
5.1. Katı Faz Sinterlemesi	42
5.2. Sıvı Faz Sinterlemesi	45
5.3. Silisyum Nitrürün Sıvı Faz Sinterlenmesi	48
5.3.1. Mikroyapı	50
5.3.2. Atmosfer Etkisi.....	51
5.3.3. Katkı Maddelerinin Etkisi	51

5.3.3.1. Alüminyum Nitrür(AlN) ve Özellikleri.....	53
5.3.3.2. Yitrium Oksit (Y_2O_3) ve Özellikleri.....	54
5.3.3.3. AlN ve Y_2O_3 Katkı Maddelerinin Etkileri.....	54
5.4. Spark Plazma Sinterleme Yöntemi.....	56
5.4.1. Spark Plazma Sinterleme Cihazı	57
5.4.2. Spark Plazma Sinterleme Mekanizması	59
5.5. Si_3N_4/SiC Kompozitlerinin Spark Plazma Sinterleme Yöntemi İle Sinterlenmesi	64
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	66
6.1. Kullanılan Hammaddeler.....	66
6.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar	73
6.3. Deneylerin Yapılışı.....	78
6.3.1. Karakterizasyon Çalışmaları.....	78
6.3.2. Karbon Karası Kullanılarak Reaksiyon Sinterlemesi Yöntemiyle Si_3N_4/SiC Kompozit Üretim Deneyleri	83
6.3.3. SiO_2 ve C Karası Kullanılarak Reaksiyon Sinterlemesi Yöntemiyle Si_3N_4/SiC Kompozit Üretim Deneyleri	85
6.3.4. Takviye fazı SiC Kullanılarak Si_3N_4/SiC Kompozit Üretim Deneyleri	87
6.4. Deneysel Çalışmaların Sonuçları.....	90
6.4.1 Reaksiyon Sinterlemesi ile Si_3N_4/SiC Üretimi Deneyleri Sonuçları.....	90
6.4.1.1. C Karası Kullanılarak Üretilen Si_3N_4 Matriksli Kompozitin Deney Sonuçları.....	90
6.4.1.2. SiO_2 ve C Karası Kullanılarak Üretilen Si_3N_4 Matriksli Kompozitin Deney Sonuçları	109
6.4.2. Takviye Fazı SiC Kullanılarak Üretilen Si_3N_4/SiC Kompozitinin Deney Sonuçları ...	122
7. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	133
KAYNAKLAR.....	136
EKLER	145
ÖZGEÇMİŞ.....	168

SİMGE LİSTESİ

g	Gram
mm	Milimetre
nm	Nanometre
°C	Derece Santigrat
µm	Mikrometre
GPa	Giga Paskal
MPa	Mega Paskal
σ	Sigma
A	Amper
ε	Yalıtkanlık (dielektrik sabiti)
α	Alfa
β	Beta
γ	Gama
°K	Kelvin
dak	Dakika
eV	Elektrovolt
Δ	Delta
DC	Doğru Akım
Si ₃ N ₄	Silisyum Nitrür
SiC	Silisyum Karbür
AlN	Alüminyum Nitrür
Y ₂ O ₃	Yitrium Oksit
Al ₂ O ₃	Alüminyum Oksit
C	Karbon
MgO	Magnezyum Oksit
H _v	Vickers Sertliği
Kj	Kilojoule
S	Siemens

KISALTMA LİSTESİ

SEM	Tarama elektron mikroskobu
XRD	X ışınları difraksiyonu
CNT	Karbon nanotüp
EDS	Enerji dağılım X ışını analizi
SPS	Spark plazma sinterlemesi
HP	Sıcak presleme
HIP	Sıcak izostatik presleme
TEM	Transmisyon elektron mikroskobu

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. a) α - Si_3N_4 kristal yapısı b) β - Si_3N_4 kristal yapısı(Bağcı,2007) c) γ - Si_3N_4 'ün kristal yapısı (Matovic,2003)	6
Şekil 2.2. α - Si_3N_4 ve β - Si_3N_4 yapılarının AB ile CD tabakalarının karşılaştırılması (Karakuş, 2010)	7
Şekil 2.3. Si_3N_4 -SiAlON-katkı maddesi içindeki faz dönüşümü (Matovic,2003).....	10
Şekil 2.4. 10^5 Pa basınçta hesaplanmış Si-N faz diyagramı (Andrievskii,1995).....	11
Şekil 2.5. Sıcaklığa ve basınca bağlı olarak dengedeki silisyum nitrürün buharlaşma basıncı (Arık,1996).....	13
Şekil 2.6. C/ Si_3N_4 kompozitin değişik hacim oranlarındaki kısa karbon fiber oranına göre farklı frekanslardaki elektriksel geçirgenliğin gerçek kısmı (Wang vd.,2007) 15	
Şekil 2.7.Silisyum nitrürden yapılmış ürünler a) turboşarj rotor b) makineler için aşınma parçaları c) Si_3N_4 bilyeli rulmanlar (Kurt,2008; Hampshire,2007)	17
Şekil 3.1. SiC kristalinin şematik gösterimi (Pierson,1996).....	24
Şekil 3.2. $P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}}$ değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi (Silva vd.,2001;Kosolapova vd.,1971)26	
Şekil 4.1. (a) monolitik Si_3N_4 , (b) %20 hacimce SiC partikül takviyeli Si_3N_4 'ün SEM mikroyapıları (Choi vd.,1998)	29
Şekil 4.2. Monolitik Si_3N_4 ve % 20 SiC takviyeli Si_3N_4 'ün mukavemet ve kırılma tokluklarının karşılaştırılması (Choi vd.,1998).....	29
Şekil 4.3. SPS ve HIP ile sinterlenmiş malzemelerin sıcaklıkla gözeneklilik değişimi (Perera vd., 1998)	30
Şekil 4.4. SPS ve HIP ile sinterlenmiş malzemelerde sıcaklıkla β fazı dönüşüm oranı (Perera vd., 1998)	30
Şekil 4.5. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozitin C karası değişimiyle dielektrik özellikleri (La vd., 2007) ...	31
Şekil 4.6. Seramik ve metal rotorlar için dönme hızlarının karşılaştırılması (Okada,2009)	32
Şekil 4.7. $P_{\text{N}_2}/P^0=1$ ve 0.1 ($P^0=101325$ Pa) altında $P_{\text{CO}}/P_{\text{SiO}}$ oranının Si_3N_4 -SiC denge sıcaklığına etkisi (Li vd.,1995)	34
Şekil 4.8. Karbon varlığında Si_3N_4 , SiO_2 ve SiC'ün termokimyasal bağıntısı (Carroll vd.,1997)	35
Şekil 4.9. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ün sıcaklık ve azot basıncına göre termodinamik kararlılık alanı (Herrmann vd.,1998).....	37
Şekil 4.10. a) Monolitik Si_3N_4 b) Nanokompozitin plazma dağlanmış SEM mikroyapısı (Kasiorova vd.,2006)	39
Şekil 4.11. (a) Sinter öncesi görüntüsü, (b) %20 SiC 1750 °C'de sinterlenmiş, (c)%20 SiC 1850 °C'de sinterlenmiş, (d)%20 SiC 1900°C'de sinterlenmiş, (e) %50 SiC için 1850 °C'de sinterlenmiş, (f) %50 SiC için 1900 °C'de sinterlenmiş (Jian-Fang Young vd.,2002)	40
Şekil 5.1. Sinterlenen parçaların genel üretim modeli (Kang,2005)	42
Şekil 5.2. Katı ve sıvı faz sinterleme durumunun sıcaklık-kompozisyon diyagramı (Kang,2005)	43
Şekil 5.3. İtici kuvvet Δ (γA) altında sinterleme sırasında oluşan temel olaylar (Kang,2005)44	
Şekil 5.4. Sıvı faz sinterlemenin üç aşaması için şematik çekilme eğrisi(Biswas,2002)	46
Şekil 5.5. Katı ve sıvı arasındaki ıslatma davranışı(Matovic,2003)	47
Şekil 5.6. Toz karışımlarının sıvı faz sinterlemesinde mikroyapısal değişiminin şematik çizimi I)yeniden düzenleme II)eriyik çökmesi III)mikroyapısal kabalaşma ve katı hal sinterlemesi (Peng,2004).....	47
Şekil 5.7. Si_3N_4 için sıvı faz sinterlemede ergiyik-çökelti modeli (Andrievskii,1995; Arık,1996).....	49
Şekil 5.8. a) Sıvı faz sinterlenmiş Si_3N_4 seramiğinin mikroyapısı 1- Si_3N_4 matriks taneleri, 2- kristalin ikincil faz, 3) üçlü bağlantılardaki ve tane sınırlarındaki amorf atık b)	

SEM mikroyapısı (Matovic,2003; Bernal-Bocenagra vd.,2009).....	51
Şekil 5.9. $Y_2O_3-Si_3N_4-SiO_2$ faz diyagramı (Bressiani vd.,1999).....	55
Şekil 5.10. SPS ünitesi ve grafit kalıp sistemi (Peng, 2004).	59
Şekil 5.11. Akımın toz partikülleri arası akışının şematik görünüşü (Peng,2004).....	60
Şekil 5.12. Sıcak preslenen ve SPS ile üretilen SiAlON seramiklerinin sinterlenme profillerinin karşılaştırılması (Peng,2004).....	62
Şekil 5.13. SiAlON numunenin SEM mikroyapısı a) 1800 °C 4 saat süreyle 40 °C/dak ısıtma hızıyla HP prosesi ile üretimi sonucu b) 1700° C 14 dak süreyle 200 °C/dak ısıtma hızıyla SPS prosesi ile üretimi (Peng,2004).....	63
Şekil 5.14. SPS koşullarının a)sinterleme süresi b)basınç c)ısıtma hızı d) sinterleme sıcaklığının yoğunluk üzerindeki etkileri (Yang vd.,2006).....	64
Şekil 5.15. 1600 °C’de sinterlenen numunede sinterleyici katkı oranlarının mikroyapı üzerine etkisinin TEM görüntüsü a) % 8 Y_2O_3 b) % 1 Y_2O_3 (Wan vd., 2005).....	65
Şekil 6.1. Deneyde kullanılan $\alpha-Si_3N_4$ tozunun X-Işını analizi.....	67
Şekil 6.2. Si_3N_4 ’ün tane boyut dağılım grafiği.....	67
Şekil 6.3. Takviye malzemesi olarak kullanılan SiC’ün X-ışını analizi.....	68
Şekil 6.4. SiC’ün tane boyut dağılım grafiği.....	69
Şekil 6.5. C karası tane boyut dağılım grafiği.....	70
Şekil 6.6.Sinterleyici katkı malzemesi olarak kullanılan AlN’ün X-ışını analizi.....	71
Şekil 6.7. AlN’ün tane boyut dağılım grafiği.....	71
Şekil 6.8.Sinterleyici katkı elemanı olarak kullanılan Y_2O_3 ’in X-ışını analizi.....	72
Şekil 6.9. Y_2O_3 ’in tane boyut dağılım grafiği.....	73
Şekil 6.10. Deneylerde kullanılan tozların karıştırılmasında kullanılan bilyalı değirmen.....	74
Şekil 6.11. Toz karışımlarının bulunduğu 50 mm çapındaki SPS grafit kalıbı.....	74
Şekil 6.12. Sinterlemede kullanılan DR. Sinter marka 7.40MK-V model SPS Cihazı.....	75
Şekil 6.13.Numunelerin yoğunluk ölçümünde kullanılan yoğunluk ölçüm cihazı.....	76
Şekil 6.14. X’Pert PRO MRD Panalytical marka X-ışınları difraktometresi.....	76
Şekil 6.15. Jeol JSM 7000 F marka SEM mikroskobu.....	77
Şekil 6.16. Jeol HRTEM geçirimli elektron mikroskop sistemi.....	77
Şekil 6.17. HP84 Empedans Analizörü.....	78
Şekil 6.18. Disk şeklindeki numuneden alınan çubuk boyutu.....	79
Şekil 6.19. Vickers mikrosertlik testinin a) kesit görüntüsü b)üstten görüntüsü.....	81
Şekil 6.20. Ultrasonik sinyal yankı metodunun şematik gösterimi.....	82
Şekil 6.21. C karası kullanılarak Si_3N_4/SiC kompozit üretimi için işlem akış şeması.....	84
Şekil 6.22. SiO_2 ve C karası kullanılarak Si_3N_4/SiC kompozit üretimi için işlem akış şeması.....	86
Şekil 6.23. Si_3N_4/SiC kompozit üretimi için işlem akış şeması.....	88
Şekil 6.24. 1650 °C’de 40 MPa basınçta 5 dak süreyle C karası ilavesiyle a) sinterleyici katkılar (% 5 AlN ve % 5 Y_2O_3) kullanılarak sinterlenen numune b) sinterleyici katkılar kullanmadan sinterlenen numune.....	90
Şekil 6.25. a) % 2 ağ. C karası (SC2) b) % 10 ağ. C (SC10) c) % 20 ağ. C (SC20*) ilave edilerek reaksiyon sinterlemesi yöntemiyle yapılan Si_3N_4/SiC kompozit üretiminin FactSage 61 Thermfact-GTT Technologies 2009 termokimyasal veritabanı programı ile reaksiyon modülüne göre hesaplanan grafik.....	93
Şekil 6.26. 1650 °C’de 40 MPa basınçta 5 dak süreyle sinterleyici katkıları ilavesi ile sinterlenen ağırlıkça farklı C karası oranlarına sahip numunelerin XRD analizi (● $\beta-Si_3N_4$, ■ $\alpha-Si_3N_4$, ◆SiC, ▲C).....	94
Şekil 6.27. 1650 °C’de 40 MPa basınçta 5 dak süreyle sinterleyici katkıları olmadan sinterlenen ağırlıkça %20 C karası oranlarına sahip numunenin(SC20*) XRD analizi (● $\beta-Si_3N_4$, ■ $\alpha-Si_3N_4$, ◆SiC, ▲C).....	95
Şekil 6.28. Farklı karbon karası ağırlıklarındaki kompozit mikroyapıları a) 0 ağ%; (b) 2 ağ %; (c) 5 ağ%; (d) 10 ağ %.	97

Şekil 6.29. C Karası kullanılarak 1650 °C’de 40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenerek üretilen kompozitin dağlanmış yüzeylerinin mikroyapı görüntüleri a) 0 ağ%; b) 5 ağ%.....	98
Şekil 6.30. 1650 °C’de 40 MPa basınçta 5 dak süre ile sinterlenen SC20* (ağırlıkça % 80 Si ₃ N ₄ ve % 20 C karası) numunesinin kırık yüzey SEM görüntüsü.....	99
Şekil 6.31. 1650 °C’de 40 MPa basınçta 5 dak sürede Si ₃ N ₄ matriks içine sinterleyici katkıları ile % 10 C karası ilave edilerek sinterlenen numunenin (SC10) a) TEM görüntüsü b) TEM görüntüsü üzerinden alınan yarı miktarlı EDS analizi.....	100
Şekil 6.32. 1650 °C’de 40 MPa basınçta 5 dak sürede Si ₃ N ₄ matriks içine sinterleyici katkıları ile % 10 C karası ilave edilerek sinterlenen numunenin (SC10) a) TEM görüntüsü b) TEM görüntüsü üzerinden alınan yarı miktarlı EDS analizi.....	102
Şekil 6.33. 1650 °C’de 40 MPa basınçta 5 dakika süre ile Si ₃ N ₄ matriks içine sinterleyici katkıları ile % 10 C karası ilave edilerek sinterlenen numunenin(SC10) farklı büyüklüklerdeki (0.2 µm ve 50 nm) TEM görüntüsü.....	104
Şekil 6.34. C Karası kullanılarak 1650 °C’de 40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenerek üretilen kompozitin yoğunluk değerleri.....	105
Şekil 6.35. C Karası kullanılarak 1650 °C’de 40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenerek üretilen kompozitin sertlik değerleri.....	106
Şekil 6.36. C Karası kullanılarak 1650 °C’de 40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenerek üretilen kompozitin eğme mukavemeti değerleri.....	107
Şekil 6.37. C Karası kullanılarak 1650 °C’de 40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenerek üretilen kompozitin dielektrik özellikleri a)elektriksel iletkenliğin reel kısmı b) elektriksel iletkenliğin imajiner kısmı.....	108
Şekil 6.38. 1650 °C’de 40 MPa basınçta 5 dak süreyle SiO ₂ ve C karası ilavesiyle a)sinterleyici katkıları kullanılarak sinterlenen numune b) sinterleyici katkıları kullanmadan sinterlenen numune.....	109
Şekil 6.39. a) SCSi10) b) SCSi20 c) SCSi20* numunelerinin FactSage 61 Thermfact-GTT Technologies 2009 termokimyasal veritabanı programı ile reaksiyon modülüne göre hesaplanan grafik.....	111
Şekil 6.40.1650 °C de 40 MPa basınçta sinterleyici katkıları ilave edilerek 5 dakika sinterlenen a) SCSi10, %10 (SiO ₂ + C) içeren b) SCSi20, %20 (SiO ₂ + C) içeren numunenin XRD analizi.....	112
Şekil 6.41. 1650 °C de 40 MPa basınçta sinterleyici katkıları ilave edilmeden 5 dakika sinterlenen SCSi20* numunesinin XRD analizi(■ α-Si ₃ N ₄ , ● β- Si ₃ N ₄ , ◆ SiC, * Si ₂ N ₂ O, Δ SiO ₂).....	113
Şekil 6.42. 1650 °C de 40 MPa basınçta sinterleyici katkıları ilave edilerek 5 dakika süre ile sinterlenen ağırlıkça farklı (SiO ₂ ve C) orana sahip numunelerin kırık yüzey mikroyapıları a) SCSi10 b) SCSi20 c) SCSi30.....	115
Şekil 6.43. 1650 °C de 40 MPa basınçta sinterleyici katkıları ilave etmeden 5 dakika süre ile sinterlenen SCSi20* numunesinin kırık yüzey SEM görüntüsü.....	115
Şekil 6.44. 1650 °C’de 40 MPa basınçta 5 dakika sürede Si ₃ N ₄ matriks içine sinterleyici katkıları ile % 20 (SiO ₂ +C karası) ilave edilerek sinterlenen numunenin (SCSi20) a) TEM görüntüsü b) TEM görüntüsü üzerinden alınan yarı miktarlı EDS analizi.....	116
Şekil 6.45. 1650 °C’de 40 MPa basınçta 5 dakika sürede Si ₃ N ₄ matriks içine sinterleyici katkıları ile % 20(SiO ₂ +C karası) ilave edilerek sinterlenen numunenin(SCSi20) farklı büyüklüklerdeki TEM görüntüleri a) 0.2 µm b)100 nm c) b’deki TEM görüntüsü üzerinden alınan yarı miktarlı EDS analizi.....	118
Şekil 6.46. 1650 °C’de 40 MPa basınçta 5 dakika süreyle SiO ₂ ve C Karası Kullanılarak sinterlenen kompozitin yoğunluk değerleri.....	120
Şekil 6.47. 1650 °C’de 40 MPa basınçta 5 dakika süreyle SiO ₂ ve C Karası Kullanılarak	

sinterlenen kompozitin sertlik değerleri.....	120
Şekil 6.48. 1650 °C’de 40 MPa basınçta 5 dakika süreyle SiO ₂ ve C Karası Kullanılarak sinterlenen kompozitin eğme mukavemeti değerleri	121
Şekil 6.49. 1650 °C’de 40 MPa basınçta 5 dakika süreyle Si ₃ N ₄ matriks içine SiC doğrudan katılarak sinterlenen numune	122
Şekil 6.50. 1650 °C’de 40 MPa basınçta 5 dakika süreyle sinterlenen ağırlıkça %5 SiC , % 15 SiC oranına sahip numunelerin X-ışını analizi	124
Şekil 6.51. 1700 °C’de 40 MPa basınçta 5 dakika süreyle sinterlenen ağırlıkça %10 SiC , % 30 SiC oranına sahip numunelerin X-ışını analizi	125
Şekil 6.52. 1650 °C’de 40 MPa basınçta 5 dakika süreyle sinterlenen a) SSC5-40 b) SSC10-40 c) SSC15-40 numunelerinin kırık yüzey SEM görüntüleri.....	127
Şekil 6.53. 1650 °C’de a) 20 MPa basınçta 5 dakika süreyle sinterlenen SSC30-20 b) 30 MPa basınçta sinterlenen SSC30-30 numunelerinin kırık yüzey SEM görüntüleri	128
Şekil 6.54. 1650 °C’de 20-30-40 MPa basınç altında sinterlenen ağırlıkça farklı SiC oranına sahip numunelerin eğme mukavemeti değerleri	130
Şekil 6.55. 1650 °C’de 20-30-40 MPa basınç altında sinterlenen ağırlıkça farklı SiC oranına sahip numunelerin sertlik değerleri.....	130
Şekil 6.56. 1650 °C’de 20-30-40 MPa basınç altında sinterlenen ağırlıkça farklı SiC oranına sahip numunelerin elastisite modülü değerleri	131
Şekil 6.57. 1650 °C’de 20-30-40 MPa basınç altında sinterlenen ağırlıkça farklı SiC oranına sahip numunelerin kırılma tokluğu değerleri	131
Şekil 6.58. 1650 °C’de 40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenen ağırlıkça farklı SiC oranına sahip numunelerin dielektrik iletkenlikleri	132

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1. Silisyum nitrür kristalinin tipik özellikleri (Genç,2007)	3
Çizelge 2.2. Si ₃ N ₄ modifikasyonunun kristal yapısı ve kafes parametreleri (Matovic,2003) ..	4
Çizelge 2.3. Silisyum nitrürün üretim uygulamaları (Richerson vd.,2010)	16
Çizelge 2.4. Si ₃ N ₄ toz üretim yöntemleri (Matovic,2003; Kurt 2002)	19
Çizelge 3.1. SiC'ün özellikleri (Büyükuncu,2000)	24
Çizelge 5.1. Sinterleme ve mikroyapıyı etkileyen değişkenler (Kang,2005)	41
Çizelge 6.1. Si ₃ N ₄ 'ün kimyasal analizi ve özellikleri	66
Çizelge 6.2. SiC'ün kimyasal analizi ve özgül yüzey alanı	68
Çizelge 6.3. C karasının fiziksel ve kimyasal özellikleri	69
Çizelge 6.4. AlN tozunun içeriği	70
Çizelge 6.5. Y ₂ O ₃ 'in özellikleri	72
Çizelge 6.6. Farklı oranlarda C karası katılarak hazırlanan numune bileşimi	85
Çizelge 6.7. SiO ₂ ve C karası kullanılarak hazırlanan karışımın bileşimi	87
Çizelge 6.8. Si ₃ N ₄ /SiC kompozit üretimi için 1650-1700 °C sıcaklıkta, 20-30-40 MPa basınçta 5 dak süreyle sinterlenen toz karışımlarının bileşimleri	89
Çizelge 6.9. EDS analizinde elde edilen % ağırlık oranları	101
Çizelge 6.10. EDS analizinde elde edilen % ağırlık oranları	103
Çizelge 6.11. 1650 °C'de 40 MPa basınçta 5 dakika süreyle sinterlenen numunelerin teorik yoğunluk, yoğunluk, sertlik, eğme mukavemeti değerleri	105
Çizelge 6.12. EDS analizinde elde edilen % ağırlık oranları	117
Çizelge 6.13. 1650 °C'de 40 MPa basınçta 5 dakika süreyle sinterlenen numunelerin teorik yoğunluk, yoğunluk, sertlik, eğme mukavemeti değerleri	119
Çizelge 6.14. Farklı sıcaklık ve basınçta 5 dakika süreyle sinterlenen numunelerin XRD ile yapılmış yarı kantitatif analiz değerleri	123
Çizelge 6.15. 1650-1700 °C de 20-30-40 MPa basınçta 5 dakika süreyle sinterlenen numunelerin mekanik özellikleri	129

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarımnda her yönden bana büyük destek veren değerli hocam Sayın Doç.Dr. Nilgün KUŞKONMAZ'a teşekkürü bir borç bilirim. Fikir ve önerileri ile çalışmama büyük katkılarda bulunan Doç.Dr. Filiz Çınar ŞAHİN'e, yönetimindeki laboratuvarları kullanmama izin veren Prof.Dr. Onuralp YÜCEL ve Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e şükranlarımı sunarım.

Deneylelimin yapılışı sırasında verdikleri destek için İTÜ Prof. Dr. Adnan Tekin Malzeme Bilimleri ve Teknolojileri Uygulama Araştırma Merkezi çalışanlarına, özellikle Arş.Gör. Murat ALKAN, Halide Esra Kanbur'a, Teknisyen Hasan DİNÇER'e teşekkürü bir borç bilirim. İTÜ Biyomalzeme Araştırma ve Karakterizasyon Laboratuvarı çalışanlarından Arş. Gör. İpek AKIN'a, Teknisyen Hüseyin SEZER'e ve Teknisyen Talat Taner ALPAK'a, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü Fizik bölümünden Mustafa OKUTAN ve Arif KÖSEMEN'e çalışmam sırasındaki yardımlarından ötürü teşekkür ederim. YTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği öğretim üyelerine ve Balkan İleri Döküm Teknolojileri merkezinde çalışan arkadaşlarıma ve Teknisyen Şaban CEYLAN'a göstermiş oldukları destekten dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Beni bugünlere getiren ve hep yanımda olan aileme minnetimi sunarım.

Haziran,2010

Zeynep TAŞLIÇUKUR

Metalurji ve Malzeme Yüksek Mühendisi

ÖZET

Bu tez çalışmasında matriks malzemesi olarak kullanılan silisyum nitrür, sert metallere daha yüksek sertlik ve kimyasal kararlılık gösterir. Ancak monolitik silisyum nitrür ürünlerinde kırılma tokluğu değerleri çok düşüktür. Yapıya silisyum karbürün partikül veya visker olarak eklenmesiyle silisyum nitrürün kırılma tokluğu artar. Silisyum nitrür-silisyum karbür kompozitler; türbin, otomotiv motor parçaları gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında yüksek mukavemet, tokluk, sürenme ve aşınma mukavemetleri gibi özellikleri nedeniyle kullanılır.

Bu çalışmada yeni bir yöntem olan spark plazma sinterleme metodu ile $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozit üretimi üç farklı yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk yöntemde Si_3N_4 yüzeyindeki SiO_2 ile farklı oranlarda ilave edilen C karası reaksiyonu sonucu $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozit üretimi amaçlanmıştır. İkinci yöntemde Si_3N_4 matriks içerisine farklı oranlarda SiO_2 -C karası ilave edilerek reaktif sinterleme yöntemi ile yapıda SiC'ün üretimi hedeflenmiştir. Üçüncü yöntemde Si_3N_4 matriks içine SiC tozu doğrudan ilave edilerek $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Sinterleşmeyi kolaylaştırıcı katkı maddesi olarak ağırlıkça % 5 Y_2O_3 ve ağırlıkça % 5 AlN ilavesi yapılmıştır. Çalışma boyunca farklı bileşim, sinterleme sıcaklığı ve farklı basınçlar denenmiştir. Ayrıca, birinci ve ikinci yöntem olan reaktif sinterleme yoluyla SiC üretiminde sinterleyici katkılar ilave edilmeden de deneyler yapılmıştır. Her üç yöntemde elde edilen toz karışımları spark plazma sinterleme cihazında farklı sinterleme sıcaklıklarında (1650-1700 °C) ve farklı sinterleme basınçlarında (20-30-40 MPa) 5 dakika süre ile sinterlenmiştir. Elde edilen numunelerde faz analizleri ve karakterizasyon çalışmaları XRD, EDS, SEM, TEM gibi analiz ve inceleme teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Sinterlenmiş numunelerin yoğunluklarının ölçümü Arşimed prensibine göre yapılmış, mekanik özellikler üç nokta eğme ve mikrosertlik testleri uygulanarak belirlenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda numunelerin faz içerikleri, mekanik özellikleri ve metalografik karakteristikleri ortaya çıkarılmıştır. Si_3N_4 matriks içine C karası katılarak yapılan sinterleme işleminde ilave edilen ağırlıkça C karası arttıkça kompozitin mekanik özellikleri düşmüş ve gözenekli yapı elde edilmiştir. Kompozitin dielektrik özellikleri C karası oranı arttıkça artmıştır. Si_3N_4 yüzeyindeki SiO_2 , SiC oluşturmada yeterli olamamıştır. İkinci yöntem olan, Si_3N_4 matriks içine SiO_2 ve C karası katılarak reaktif sinterlenen numunede yapıda SiC oluşmuştur. Spark plazma metoduyla sinterlenen Si_3N_4 matriks içine SiO_2 ve C karası ilave edilerek SiC oluşumuna daha önce yapılan çalışmalarda rastlanmamıştır. Si_3N_4 matriks içine ilave edilen

ağırlıkça SiO₂ ve C karası oranı arttıkça kompozitin sertliği 12,59 GPa'dan 9,5 GPa'a kadar inmiştir. Bu da gözenekli bir yapının oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bu yöntemler arasında en verimli sonuçlar takviye fazı SiC kullanılarak üretilen Si₃N₄/ SiC kompozit numunelerden elde edilmiştir. Deney sonuçlarına göre en yüksek sertlik değeri 22,5 GPa olarak elde edilirken, en yüksek kırılma tokluğu değeri 6,2 MPa.m^{1/2} olarak belirlenmiş ve % 99 teorik yoğunluk değerlerine ulaşılmıştır. Bu özelliklerinden dolayı Si₃N₄/ SiC kompozit turboşarj rotor olarak kullanılmaya adaydır.

Anahtar Kelimeler: Si₃N₄/ SiC kompozit, Y₂O₃, AlN, spark plazma sinterleme

ABSTRACT

Silicon nitride, which will be used as matrix in this study, is more strong in terms of hardness and chemical inertness than hard metals but when compared with metals, the toughness of the monolithic silicon nitride is low. Toughness of silicon nitride can be increased by the addition of silicon carbide particles or whiskers to the microstructure. Silicon nitride-silicon carbide composites have received a great deal of attention for high temperature structural applications, such as turbine and automotive engine components and heat exchangers, due to their potentially high strength and toughness, and good creep resistance.

In this study, a novel method called spark plasma sintering is used to produce $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composites. Three different procedures are used for the production of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composites. Primarily, C black is added to matrix. So that it reacts with SiO_2 on the surface of the Si_3N_4 matrix. Secondly, SiO_2 and C black are added to the matrix. It is aimed to produce $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composites by reactive sintering. The last method is adding SiC to the matrix directly. Y_2O_3 and AlN are used as sintering additives for liquid phase sintering. Parameters such as compositions, sintering temperature and pressure are changed during the experiments. Powder mixtures are spark plasma sintered at 1650-1700 °C, 20-30-40 MPa for 5 minutes. Mechanical and metallographic characterizations are done to the samples produced by each method. The relative densities of the samples are measured to the Archimed principle. The microstructure of the sintered samples is observed with the scanning electrical microscope (SEM). The phase identification of the samples is performed by conventional X-ray diffraction (XRD) and three point bending tests are done. In the first procedure, C black is added to the Si_3N_4 matrix. Due to the increase of C black, mechanical properties decreases and porous microstructure is obtained. Dielectric properties of composite increases due to the increase of C black. SiO_2 on the surface of Si_3N_4 matrix is not sufficient to form SiC. In the second procedure, SiO_2 and C black are added to the matrix. SiC is formed by reactive plasma sintering method. Uptill now, there is not any study which forms SiC by reactive plasma sintering . The most efficient results are obtained from the samples when we reinforce Si_3N_4 matrix with SiC particle. As the SiO_2 and C black addition increases, the hardness of the composite decreases from 12,59 GPa to 9,5 GPa. This is the result of the porous microstructure. The most efficient results are obtained when SiC is added to the matrix directly. We reach the values as 22,5 GPa as hardness value, 6,2 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ as fracture toughness and % 99 theoretical density. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composites are candidates for turbocharge rotors due to these properties.

Keywords: $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composites, Y_2O_3 , AlN, spark plasma sintering

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Seramikler, içerdikleri metal, ametal ve yarı metal atomlarının, birbirleri ile iyonik, kovalent veya iyonik/kovalent karışımı bağlarla bağlı olduğu inorganik malzemeler olarak tanımlanır. Seramikler, metaller ve polimerlere göre yüksek sıcaklığa, asidik ve bazik saldırgan ortamlara karşı daha yüksek dayanım özellikleri gösterir. Seramik malzemelerin özelliklerini bileşimindeki fazlar, sinterlenebilirliği mevcut porozite oranı ve dağılımı önemli ölçüde etkilemektedir. Teknolojik seramikler, günümüzde en yaygın olarak kullanılan çeliklere göre, sertlik, aşınma ve oksidasyon direnci, yüksek sıcaklıklardaki mekanik ve ısıl-mekanik özellikler açısından daha iyi olan bir malzeme grubunu oluşturmaktadır. Sahip oldukları özelliklerden dolayı seramikler, bilhassa yüksek sıcaklıklarda üstün performans gerektiren uygulamalar için geliştirilmiş mühendislik malzemeleri olarak kabul edilmektedir(Rouxel vd.,1992).

Silisyum nitrür (Si_3N_4), nitrür seramikler içerisinde yer alan üstün özellikleri olan bir teknolojik seramik malzemedir. Si_3N_4 matriksli seramikler, 1955 yılından beri yüksek sıcaklıklardaki çok iyi ısıl ve mekanik özelliklerinden dolayı kullanım alanı bulmaktadır (Matovic,2003). Si_3N_4 , sahip olduğu yüksek sertlik, aşınma direnci, düşük ısıl genleşme katsayısı, mükemmel ısıl şok direnci gibi özellikleri ve bu özelliklerini yüksek sıcaklıklarda da korumasından dolayı yüksek performans gerektiren uygulamalar için aranan bir malzeme konumundadır. Saf silisyum nitrürün güçlü kovalent bağ yapısından dolayı standart toz metalürjisi veya geleneksel seramik sinterleme metotları ile yüksek yoğunlukta sinterlenmesinin güç olduğunun farkına varılmış ve metal-silisyum oksinitrür esaslı sıvı faz yardımı ile alternatif üretim tekniği olan sıvı faz sinterleme tekniği kullanılmaya başlanmıştır. Sıvı faz sinterleme sırasında genellikle oksit katkıları yardımıyla düşük ergime sıcaklığına sahip, Si_3N_4 'ün ayrışmadan çözünebileceği bir sıvı faz oluşturulur. Bu sıvı fazın hangi sıcaklıklarda oluşacağı, viskozitesi, silisyum nitrür çözünürlüğü önemli faktörlerdir, bunları etkileyen farklı bileşimler ve çeşitli katkı malzemeleri denenmektedir. Bu katkıların daha ince taneler halinde üniform olarak dağılması ve silisyum nitrür tanelerinin etrafını sarabilmesi çok önemlidir(Song vd.,1994).

Geliştirilen Si_3N_4 esaslı seramikler, yüksek sertlik, aşınma direnci ve tokluk özellikleri sebebiyle kesici takım, gaz türbin parçaları, dizel motor parçaları, ekstrüzyon kalıpları, sızdırmazlık elemanı olarak, yüksek sıcaklık ve korozyona dayanım özellikleri sebebiyle de ergiyik demirdışı metaller için refrakter olarak vb. birçok alanda kullanılabilir (Akbulut vd.,2009, Kaiser vd.,1997).

Si_3N_4 bazlı seramikler düşük yoğunluğa sahiptir, yüksek sıcaklıklarda mekanik olarak kararlı ve korozyona karşı dirençlidir Si_3N_4 bazlı seramiklerin aşınma mekanizması, taneler arası faz ve porozite gibi mikroyapısal karakteristiklere, sertlik ve kırılma tokluğu gibi mekanik özelliklere bağlıdır. Ayrıca monolitik silisyum nitrür ürünlerinde kırılma tokluğu değerleri çok düşüktür. Yapıya silisyum karbürün partikül veya visker olarak eklenmesiyle Si_3N_4 'ün tokluk değerleri arttırılabilir. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozitlerin yüksek sıcaklık dayanımı, yüksek kırılma dayanımı, yüksek aşınma direnci gibi özellikleri cazip yönleri arasındadır(Kelina vd.,1998; Balog vd.,2007;[1]).

Bu çalışmada Si_3N_4 matriks içine direk SiC toz ilavesi veya SiO_2 ve/veya C karası ilavesi ile reaksiyon sinterlemesi yöntemiyle $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozitinin spark plazma sinterleme metoduyla gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

Daha önce yapılan çalışmalarda (Kondo vd., 2001;Yang vd.,2002) Si_3N_4 matriks içerisinde reaksiyon sinterlemesi yoluyla nano SiC toz üretimi atmosferik basınç altında veya sıcak pres ve/veya sıcak izostatik pres gibi sinterleme koşullarında gerçekleştirilmiştir. Ancak literatür çalışmalarında yeni bir yöntem olan spark plazma yöntemi kullanılarak reaktif sinterleme ile Si_3N_4 matriks içinde nano SiC oluşturma çalışmaları kısıtlıdır. Bu nedenle bu çalışmada reaksiyon sinterlemesi ile SiC fazının oluşturulabilirliği incelenmiştir.

Konuyla ilgili literatürden elde edilen bilgiye göre $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ kompozit üretiminde sinterlemeyi kolaylaştırıcı katkı maddesi olarak MgO, Y_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 , BeO_2 , Al_2O_3 , LiO_2 yaygın olarak kullanılmıştır (Björklund vd.,1997; Wasanapiarnpong vd.,2006; Matovic,2003). Bu çalışmada, literatürde çok sık rastlanmayan AlN ve Y_2O_3 kullanılarak bu katkı malzemelerinin SiC toz katkılı ve reaksiyon sinterlemesi ile üretilen $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozitlerinin üretimi sırasındaki davranışlarının incelenmesi amaçlanmıştır.

2. SİLİSYUM NİTRÜR (Si_3N_4)

2.1. Silisyum Nitrürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Silisyum nitrür(Si_3N_4), 1957 yılında bulunan mekanik ve ısıl-mekanik özelliklerinden dolayı nitrür seramikler içinde en fazla öneme sahip teknolojik seramik malzemedir.

Si_3N_4 seramikleri düşük yoğunluk ve yüksek sertlik, aşınma direnci, oksidasyon direnci, mükemmel ısıl şok direnci gibi özelliklerinden ve yüksek sıcaklıklarda bu özelliklerini korumalarından dolayı birçok alanda tercih edilen malzemelerdir(Balazsi vd.,2005). Si_3N_4 güçlü kovalent bağ yapısına sahip olması nedeniyle difüzyon katsayısı düşüktür. Bu nedenden dolayı Si_3N_4 saf halde sinterlenmesi oldukça zordur(Yang vd.,2003;Lu vd.,2008). Si_3N_4 esaslı seramiklerin özellikleri; sinterleme öncesi izlenen yola, sinterleme ilavelerine ve sinterleme tekniğine bağlı olarak değişmektedir(Arık,1996). Si_3N_4 kristalinin tipik özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Silisyum nitrür kristalinin tipik özellikleri (Genç,2007)

Ayrışma Sıcaklığı	1900 °C
Yoğunluk (g/cm^3)	3.2
Isıl iletkenlik (W/mK)	15–50
Isıl difüzyon katsayısı(cm^2/s)	0.08–0.29
Özgül ısı ($\text{J/kg}^\circ\text{C}$)	700
Elektriksel direnç (Ωcm)	10^{13}
Mikro sertlik (Vickers, MN/m^2)	1600–2200
Young modülü (GN/m^2)	300–330
Yoğun Si_3N_4	120
Reaksiyon bağlı Si_3N_4	

Si_3N_4 asitlere karşı kararlıdır fakat kuvvetli alkali maddelerden ve HF’den etkilenir. Kaynar HNO_3 veya HCl ile tepkimeye girmez. Sıcak preslenmiş Si_3N_4 ’ün yüksek sıcaklıktaki

mekanik dayanımı, Ca zengini silikat ergiyikleri ile birlikte çalışma durumunda düşer. Al, Zn, Au, Ag, Cd, Bi, Sn, pirinç ve bronzlar gibi çoğu metal Si_3N_4 ile tepkimese de metal oksit ve cürufllarla tepkime görülebilir. Örneğin bakırın Si_3N_4 ile olasılıkla oksit aracılığı ile tepkimeye girdiği bildirilmiştir. Si_3N_4 ergimiş Mg, Cu, Mn, Fe, Co, V ve Pt metalleri, kurşun oksit, florür tuzları ve ergimiş boratlara karşı dayanıklı değildir(Bengisu, 2006).

Si_3N_4 , Si-N ikili sisteminde en iyi saptanan stokiyometrik bileşiktir. Diğer silisyum nitrürler de, Si_2N_3 , SiN, Si_3N ve $\text{Si}(\text{N}_3)_4$ çeşitli araştırmacılar tarafından bildirilmiştir ancak varlıkları şüphelidir(Ma vd.,2003). Silisyum ve azot arasındaki kimyasal bağ yüksek kovalent tabiata sahiptir. Si-N bağ enerjisi $7.2 \cdot 10^{-19}$ J.at⁻¹'dir. Bu yüksek bağ enerjisi Si_3N_4 kafesindeki silisyum ve azotun düşük kendiliğinden difüzyon katsayısı ile sonuçlanır(Martinez vd.,2004). Bu kovalent bağlar kuvvetli bağlardır çünkü her iki bileşen atomu da küçüktür ve bağ boyu kısadır. (0,179 nm) Bağlanma, yüksek iyonluk derecesini devam ettirir. Hesaplanan kovalent bağ enerjisi $E_0=10,87$ eV ve iyonik bağ enerjisi $E_p=3,04$ eV'dur(Pierson,1996).

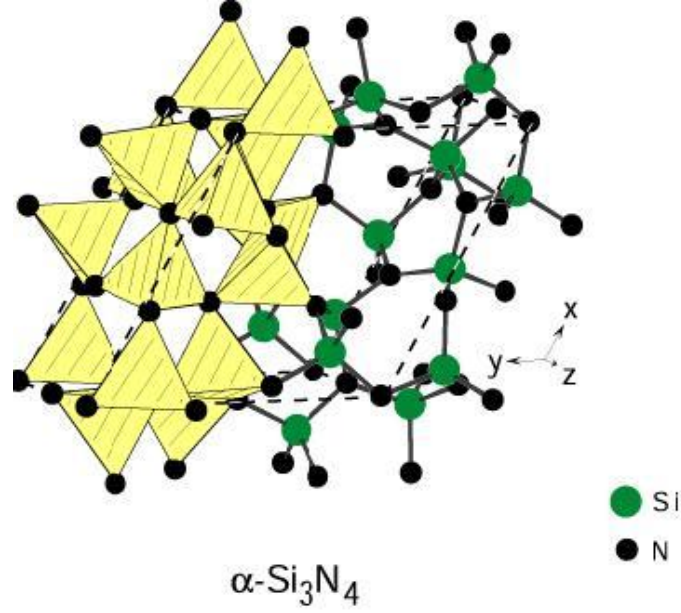
Si_3N_4 'ün üç kristal formu mevcuttur: α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 ve γ - Si_3N_4 (Şekil 2.1). Çizelge 2.2'de Si_3N_4 modifikasyonunun kristal yapısı ve kafes parametreleri verilmiştir. α - Si_3N_4 'ün eşit uzunlukta eksenlere sahip mikroyapısı vardır ve β - Si_3N_4 'den daha serttir (≥ 22 GPa H_v). β - Si_3N_4 'ün çubuk şeklinde mikroyapısı vardır, yüksek sertlik ve tokluğundan dolayı mühendislik uygulamalarında sürekli kullanılmaktadır. Sertliği ≥ 15 GPa H_v dir. α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 'e göre kararsızdır ve genellikle yüksek sıcaklıklarda (1500 °C) β - Si_3N_4 'e dönüşür. α - Si_3N_4 ve β - Si_3N_4 'ün ısıl genleşme katsayıları farklıdır çünkü kafes parametreleri, özellikle de c ayırıcı, farklıdır (Hampshire,2007;Matovic,2003; Lee vd.,2003).

Çizelge 2.2. Si_3N_4 modifikasyonunun kristal yapısı ve kafes parametreleri (Matovic,2003)

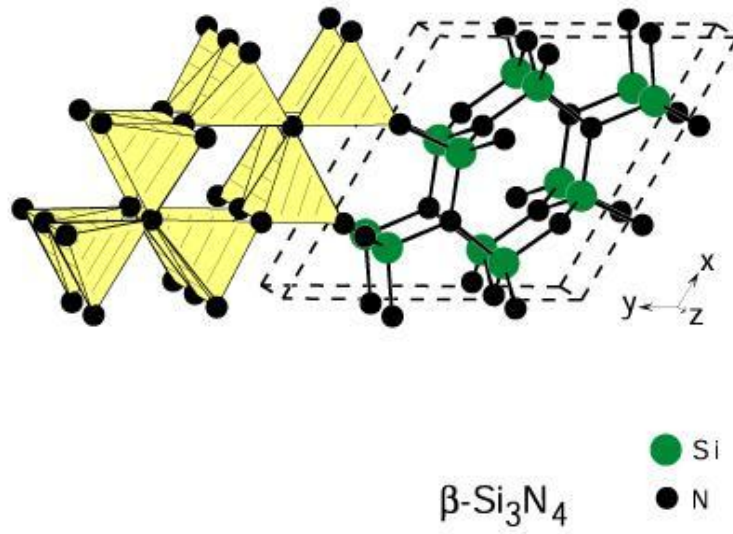
Modifikasyon	α - Si_3N_4	β - Si_3N_4	γ - Si_3N_4
Kafes parametresi			
a (nm)	0.7818	0.7595	0.7738
c (nm)	0.5591	0.2923	

Genelde α - Si_3N_4 başlangıç malzemesi olarak kullanılır ve sinterleme sıcaklığında sıvı fazların varlığında β - Si_3N_4 'e dönüşür. α - Si_3N_4 kararlılığı ve α - β faz dönüşümü sinterleme sıcaklığı, katkıları ve sinterleme süresinden kuvvetle etkilenmektedir(Wei vd.,2001, Lee vd.,2003). α ve β hegzagonal kristal kafes yapısına sahiptir. Uzun yıllar α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 'ün bir silisyum oksinitrürü olarak kabul edilmiştir. Ancak daha sonra α - Si_3N_4 'ün gerçek bir poliform olduğu

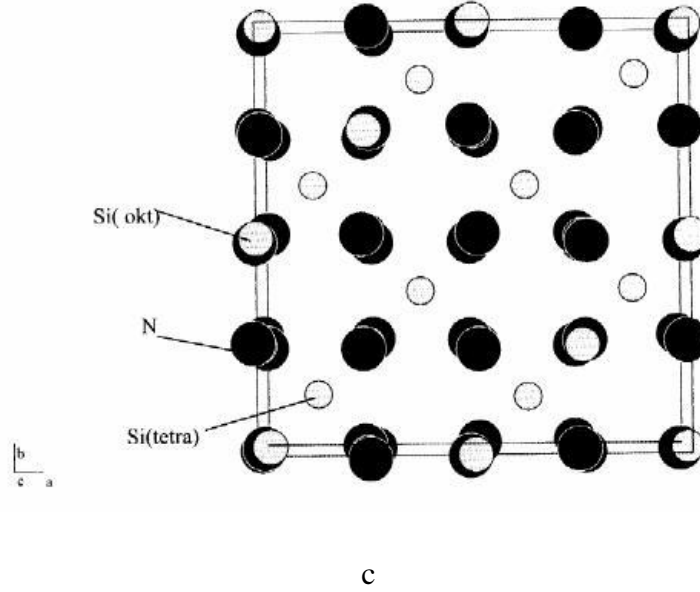
ve β - Si_3N_4 ile arasında 30 kJ/mol kadar bir entalpi farkı tespit edilmiştir. α - Si_3N_4 ' ün kimyasal formülünde β - Si_3N_4 ' den farklı olarak 30 azot atomundan birinin yerini bir oksijen atomu almaktadır. Buna göre α - Si_3N_4 ' ün kimyasal formülü $\text{Si}_{11,4}\text{N}_{15}\text{O}_{0,3}$ den $\text{Si}_{11,5}\text{N}_{15}\text{O}_{0,5}$ şeklinde değişim göstermektedir. α - Si_3N_4 , genel formülü $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ şeklindedir. Karakteristik (001) düzlemlerle hegzagonal yapıya sahip, 3 boyutlu kovalent paylaşılmış ağ oluşturan Si_3N_4 tetrahedraları içerir.



a

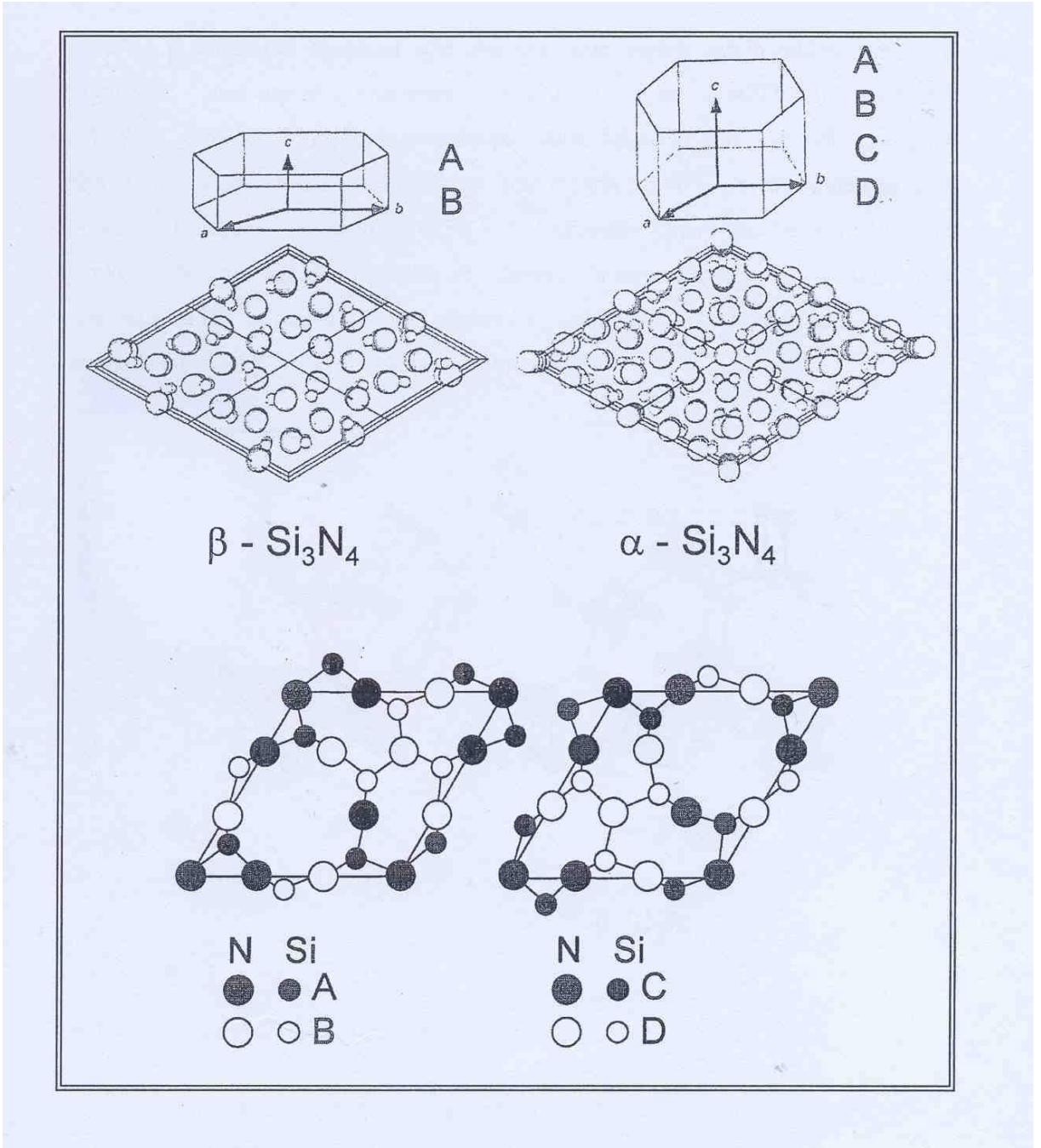


b



Şekil 2.1. a) α - Si_3N_4 kristal yapısı b) β - Si_3N_4 kristal yapısı(Bağcı,2007) c) γ - Si_3N_4 'ün kristal yapısı (Matovic,2003)

α - Si_3N_4 'de Si-N tabakaları ABCDABCD... şeklinde bir dizilim gösterirler. β - Si_3N_4 ise ABAB... şeklinde bir dizilim görülmektedir. Her iki polimorfda da AB tabakası aynı olmakla beraber(Şekil 2.2), α - Si_3N_4 'deki ekstra CD tabakasının varlığı, bu tabakanın AB tabakası üzerinde c-kayma düzleminde hareketiyle ilgilidir. α - Si_3N_4 'deki daha uzun dizilim nedeniyle bu polimorf daha sert bir yapıya sahiptir. Her iki modifikasyon hegzagonal kristal yapıda olmasına rağmen, farklılık β - Si_3N_4 'ün sıkı paket hegzagonal kafese sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla α - Si_3N_4 düşük sıcaklıklarda β - Si_3N_4 ise yüksek sıcaklıklarda oluşmaktadır(Ünal,2007).



Şekil 2.2. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ve $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ yapılarının AB ile CD tabakalarının karşılaştırılması (Karakuş, 2010)

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün genel formülü Si_6N_8 şeklindedir. 1400 °C'ye kadar kararlı olan $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ bu sıcaklığın üzerinde $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'e dönüşmektedir. 1410 °C'den sonra $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'nin serbest enerjisi $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'den daha düşüktür. Dolayısıyla daha kararlı olduğundan yüksek sıcaklık uygulamalarında $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ü tercih edilir. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ oksijence zengin bir polimorf iken, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ oksijence zengin değildir(Genç,2007). $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tüm sıcaklıklarda kararlı olan bir fazdır. Si ve

N atomlarını içeren tabakalar yukarıda da belirtildiği gibi, ABAB... şeklinde bir dizilim gösterirler. Her ne kadar α - Si_3N_4 kristal yapısı, β - Si_3N_4 göre daha yüksek sertliğe sahip olsa da, β - Si_3N_4 mühendislik uygulamalarında daha fazla tercih edilmektedir. Çünkü bu form, çubuksu mikroyapısı nedeniyle kendinden takviyelidir, bu durum tokluk ve mukavemet açısından önemlidir(Ünal, 2007;Hampshire,2007;Matovic,2003).

Her iki yapıda da yoğunluklar birbirine yakın olup, (3.20 gr/cm^3), α - Si_3N_4 'den β - Si_3N_4 'e dönüşüm $1300\text{--}1450^\circ\text{C}$ aralığında olmaktadır. β - Si_3N_4 yapı α - Si_3N_4 yapıya göre daha kararlı olduğundan uygun şartlarda α - Si_3N_4 'den β - Si_3N_4 yapıya dönüşüm olurken tersi bir dönüşüm şimdiye kadar tespit edilememiştir(Ünal, 2007). Dönüşüm ve yüksek yoğunluk eldesi için sinterlemede bir sıvı fazın varlığı gereklidir(Ünal, 2007;Hampshire,2007;Matovic,2003).

Son yıllarda incelenen üçüncü modifikasyon γ - Si_3N_4 dür. Kübik γ - Si_3N_4 literatürde c modifikasyonu olarak tanımlanmaktadır. İki silisyum atomu altı azot atomuyla oktahedral, bir silisyum atomu dört azot atomuyla tetrahedral koordine olan spinel yapıya sahiptir. α ve β Si_3N_4 normal azot basıncında hazırlanırken ve ticari olarak kullanılırken γ - Si_3N_4 şok dönüşümle yüksek sıcaklık ve basınçlarda hazırlanabilmektedir.(Matovic,2003; Peng,2004) Sertliği α - ve β - Si_3N_4 'den fazladır, en sert oksit olarak bilinen yüksek basınç fazlı SiO_2 'in sertliği ile kıyaslanabilir(Wang vd.,2008).

α - β dönüşümü, Si_3N_4 seramiklerin α -tozundan yoğunlaşması sırasında olmaktadır. Bu dönüşüm, katkı maddesi olarak katılan oksit ilavelerin, Si_3N_4 üzerindeki SiO_2 ile reaksiyona girmesi sonucu ötektik sıvı oluşturduğu zaman olmaktadır. Küçük α - taneleri bu sıvıda çözülür, β - çekirdeği üzerinde yeniden çöker. Dönüşüm sırasında β - tanelerinin gelişmesi ve Oswalt olgunlaşması ile büyümesi son mikroyapıyı ve özellikleri kontrol etmektedir(Lopez vd.,1998,Jones vd.,2002). Si_3N_4 'deki α - β dönüşümündeki en önemli sonuç tanelerdeki morfolojik değişimlerdir. α taneleri eşksenlidir ve β taneleri uzamış tanelerdir. Uzamış(iğnemsî) β tanelerin veya viskerların varlığı birçok mekanizma (çatlak yöne değiştirme, çatlak köprüleme, tane uzaması vb.) ile kırılma özelliklerini iyileştirmede etkilidir. β tanelerin artışıyla kırılma tokluğundaki artışa rağmen sertlik ve elastik modülde azalma olur. Bu nedenle β fazı oluşumunun kontrolü mekanik özellikleri iyi mikroyapı hazırlamada kritik bir durumdur(Lopez vd,98).

Bu dönüşümün tane büyümesi üzerine etkisi Kramer, Kitayama tarafından incelenmiştir. α ve β fazlarına ilişkin birçok fikir mevcuttur:

i) α fazı oksinitrürdür, $\alpha - \beta$ dönüşümü oksijen kaybına yol açmaktadır.

ii) α ve β fazları, Si_3N_4 'ün düşük ve yüksek sıcaklık modifikasyonlarıdır.

iii) β fazı tüm sıcaklıklarda α fazından termodinamik olarak daha karardır. $\alpha - \beta$ geçişi ve özellikleri (geçiş sıcaklığı, entalpi değişimi vb.) termodinamik faktörlere bağlı değildir. α fazı biraz daha yüksek serbest enerjiye (25°C 'de 30 kJ.mol^{-1}) sahiptir, bu da $\beta - \alpha$ dönüşümünü imkansız kılar. Bu görüş ayrıca SiAlON fazı oluşumuyla desteklenir(Lopez vd.,1998).

Dönüşümün sıvı fazın teşviğiyle başlamasıyla ilgili birçok işaret vardır:

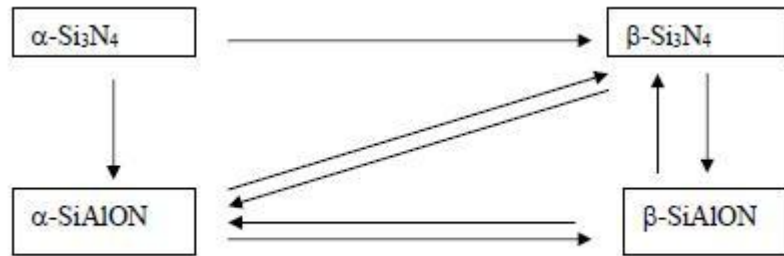
i) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ yapısı ... ABCD ...dizilim sırasına uyarken, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$...ABAB... sırasına uyar. Bu nedenle α 'nın β fazına dönüşümü; C ve D tabakalarının sırasıyla A ve B tabakaları haline gelmesini gerektirir, bu da yapısal tetrahedranın 60° dönmesi demektir. Bu kristal yapılanma kısa mesafe difüzyonu ihtiyacı gösterir.

ii) Tek kristaller dönüşüme tozlardan daha fazla direnç gösterir. Toz ve tek kristal arasındaki farklar sıvı fazla engellenmiş dönüşüm hipotezini de desteklemektedir. Si_3N_4 taneleri SiO_2 filmiyle kaplıdır. Si_3N_4 ve SiO_2 yüksek sıcaklıklarda ($>1700^\circ\text{C}$) sıvı faz oluşturmak için reaksiyona girdiklerinden, yüksek basınçlarda 1600°C 'ye yakın sıcaklıklarda Si_3N_4 taneleri üzerinde çözelti-çökmesi olur. Diğer taraftan, Si_3N_4 tek kristallerinin yüzeyinde silisyum oksit film varolabilir, yüzey alanı ince taneli tozla kıyaslandığında küçüktür ve Si_3N_4 ve SiO_2 reaksiyonu ile oluşan sıvı faz miktarı önemsiz kalmaktadır.

iii) Geçiş sıcaklığı ve durma süresi, katkı maddesi sistemine bağlıdır. Saf Si_3N_4 tozunda α -fazı kararlılığını incelenmiştir ve 1700°C 'de tavlama sonrası α -fazı içeriğinin sabit kaldığını bulmuşlardır. Ancak %10 silisyum içeren numunelerde o sıcaklıkta dönüşümün olduğunu görmüşlerdir(Lopez vd.,1998).

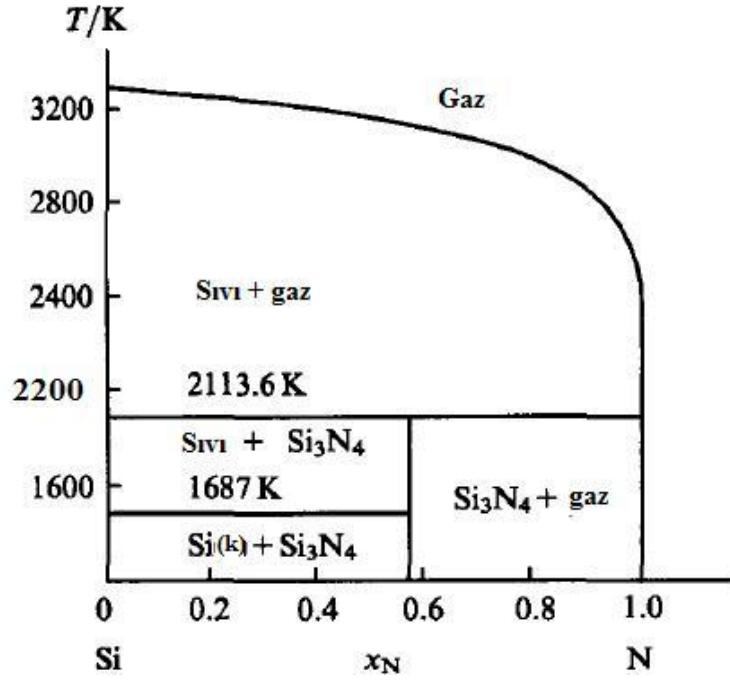
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ fazı sinterleme sırasında termodinamik olarak kararsız bir fazdır ve daha kararlı $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fazına dönüşme eğilimindedir. Bu dönüşüm prosesi Si-N bağlarının kırılmasını ve yeniden oluşmasını kapsar. En yakın komşu atomlar her iki krsitalografik formda aynı kalır. Şekil 2.3'de α ve $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ile α ve $\beta\text{-SiAlON}$ ilişkisi verilmiştir. $\beta \rightarrow \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ dönüşümü gözlenmezken, α ve $\beta\text{-SiAlON}$ arasındaki dönüşümü tersinirdir. Faz dönüşümü mikroyapısal gelişimde büyük rol oynar(Matovic,2003). SiAlON birkaç yolla üretilebilir. Fakat tipik olarak

Si_3N_4 , Al_2O_3 ve AlN 'ün yüksek sıcaklıklarda reaksiyonuyla üretilir. SiAlON , bir silisyum alüminyum oksinitrür tipi seramik malzeme olup, sinterlenebilen silisyum nitrürün bir türevidir. SiAlON ; silisyum nitrür, alüminyum nitrür ve alüminyum oksit kaykısıyla $1800\text{ }^\circ\text{C}$ ve üzeri sıcaklıklarda ve çoğunlukla basınç altında sinterlenmesi ile elde edilir. SiAlON 'ün avantajları, düşük termal genleşme katsayısı ve iyi oksidasyon direncidir. Potansiyel uygulama alanları, silisyum nitrürüne benzerdir (otomotiv parçaları, makine takım parçaları gibi). Düşük maliyetli ham malzemelerin kullanımı ve basit şekillendirme gibi işlemleri kapsayan alternatif üretim yöntemleri geliştirilerek bu malzemelerin kullanılabilirliği arttırılmıştır. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'den daha sert olmasına rağmen, tek faz $\alpha\text{-SiAlON}$ malzemeler, iğnesel taneler oluşturamadığı için yüksek kırılma gücünden dolayı yapısal uygulamalarda ciddi bir aday olarak düşünülmemektedir(Genç,2007;Bağcı,2007; Karakuş,2010).



Şekil 2.3. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiAlON}$ -katkı maddesi içindeki faz dönüşümü (Matovic,2003)

Normal şartlar altında Si_3N_4 tozların soğuk olarak preslenip daha sonra sinterlenmesi ile istenen yoğunluğa ve mukavemete ulaşamamaktadır. Çünkü Si_3N_4 kendi içinde silisyum ile azot atomları arasında çok kuvvetli atomlar arası kovalent bağ yapısına sahiptir. Bu nedenle sinterleme ile Si_3N_4 tozların birbirine difüze olmaları son derece yavaştır. Sinterlemede yüksek sıcaklıklara çıkılıp difüzyon için atomlara hareket kazandırıldığında azotun buharlaşması ile Si_3N_4 'ün bozunumu problemi ortaya çıkmaktadır(Arık,1996). Silisyum –azot faz diyagramı 30 yıldan fazladır bilinmektedir, bu zamana kadar çok az değişiklik yapılmıştır. Şekil 2.4'de 10^5 Pa için hesaplanan diyagram verilmiştir(Andrievskii,1995).



Şekil 2.4. 10^5 Pa basınçta hesaplanmış Si-N faz diyagramı (Andrievskii,1995)

Silisyum nitrürün ergime noktası tam olarak tanımlanmamıştır ancak havada atmosferik basınçta 1880°C de ve 0.1 MPa N_2 basınçta aşağıdaki reaksiyona göre parçalanır:



Reaksiyonun serbest enerjisi ΔG_d olarak tanımlanır. 1500°C civarındaki sıcaklıklarda, sıvı silisyum oksit buharıyla dengededir böylece gaz halindeki silisyum oksit ve azotun kısmi basınçları koşulu sağlamaktadır:

$$P_{\text{Si}}^3 \cdot P_{\text{N}}^2 = k(T) \alpha \exp\left(-\frac{\Delta G_d}{kT} + \frac{3\Delta G_V}{kT}\right) \quad (2.2)$$

ΔG_V sıvı ve gaz silisyum oksit arasındaki dengenin serbest enerjisidir. Silisyum nitrürün faz denge diyagramı Şekil 2.5'de verilmektedir.

(2.2) ile verilen denge koşulları, yüksek azot atmosferi basıncı kullanımının silisyum denge basıncını sıvı üzerindeki denge basıncından daha düşük yapacağını gösterir. Böylece Si_3N_4 'ün kendiliğinden parçalanması önlenmiş olur. Si_3N_4 ile dengede bulunan silisyum haricinde diğer gaz çeşitleri (SiN , Si_2N vb) mevcuttur. Silisyum nitrür parçalanmasını önlemek için

onlarında kısmi basınçları kontrol altına alınmalıdır.

Yüksek sıcaklıklardaki uygulamaları göz önüne alındığında, silisyum nitrürün oksidasyon davranışını dikkate almak gerekir. Silisyum nitrürün oksidasyonu, sıcaklık ve oksijen kısmi basıncına bağlı olarak iki farklı mekanizmayla gerçekleşir. Yüksek oksijen kısmi basınçlarında, oksidasyon pasif anlamına gelmektedir ve aşağıdaki reaksiyonlardan birine göre yer alır:



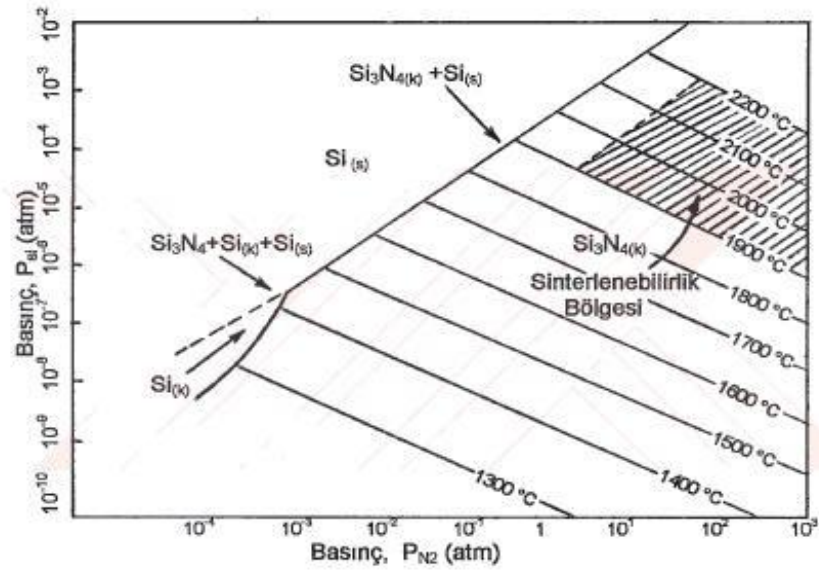
Reaksiyonların ΔG 'leri sırasıyla $-1063 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ve $-802 \text{ kJ. mol}^{-1}$ dir. Si_3N_4 'ün pasif oksidasyonu, ince SiO_2 filmi oluşumuyla sonuçlanır. SiO_2 'nin düşük oksijen geçirgenliği vardır(gerçekte oksitler arasındaki en düşüğüdür). SiO_2 filmi Si_3N_4 'ün oksidasyonuna karşı bariyer oluşturur. Silisyum oksinitrat $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, SiO_2 katmanının altında ikinci bir film oluşturur(Martinez vd.,2004).

$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ yapısal bir malzeme olarak kullanımı için yeterli araştırma yapılmamış bir refrakter malzemedir. İki ayrı teknikle elde edilmektedir. Yaygın olarak üretimi silisyum ve silisyum dioksit karışımının azot ortamında $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. İkinci üretim şekli ise silisyum nitrürün (Si_3N_4) ve silisyum dioksitin yüksek sıcaklıklarda sıvı faz oluşturmaları ile elde edilmektedir. İkinci reaksiyonda karışım numune için bir miktar Al_2O_3 katılarak $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistemde sıvı oluşumu amaçlanmaktadır(Arık,1996).

Düşük oksijen basınçlarında aktif oksidasyon aşağıdaki reaksiyona göre yer alır:



$1227 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de reaksiyonun $\Delta G = -204 \text{ kJ.mol}^{-1}$ 'dur. Bu koşullarda uçucu SiO oluşur. Bu sebeple oksidasyonu engelleyen oksit film yoktur, bu süreç silisyum nitrürün hızlı ayrışmasına neden olur(Martinez vd.,2004).



Şekil 2.5. Sıcaklığa ve basınca bağlı olarak dengedeki silisyum nitrürün buharlaşma basıncı (Arık,1996)

2.2. Silisyum Nitrürün Dielektrik Özellikleri

Dielektrik sabiti, malzemelerin elektriksel geçirgenliği olarak tanımlanır. Malzemelerin karakteristiğini belirleyen bir parametredir, fizik, kimya, jeofizik vb. alanlarındaki çalışmalarda kullanılmaktadır. Genel olarak dielektrik sabiti,

- Malzemeleri tanımak
- Malzemeleri birbirinden ayırt etmek
- Malzemelerin amaca uygunluğunu belirlemek amacıyla kullanılmaktadır.

Günümüze kadar yeryüzündeki malzemelerin dielektrik özellikleri hakkında detaylı birçok araştırma yapılmıştır. Bu araştırmalar sonucunda, yeryüzüne yakın olan toprak katmanlarındaki malzemeler için elektromanyetik ışımadaki zayıflamanın frekansla arttığı ve belli bir frekans için nemli malzemelerin kuru malzemelere göre daha çok kayba neden oldukları deneysel olarak tespit edilmiştir. Yayılım hızı büyük ölçüde malzemenin bağlı elektriksel geçirgenliği (dielektrik sabiti) tarafından belirlenmektedir(Şen vd.,1999).

Dielektrik malzeme, temel elektriksel özelliği polarize olabilen ve içerisinde elektrostatik alan oluşabilen cisimler olarak tanımlanmıştır. Diğer bir tanım ise, elektrik cihazlarında elektrik

yükü kaçaklarını önlemek için kullanılan malzemedir. Dielektik sabitinin mikrodalga çalışmalarında çok büyük önemi vardır. Bilindiği gibi dalga hızı, işaretin ilerlediği ortamın dielektrik sabitine bağlıdır. Dolayısıyla, bir hedefin kaynağa uzaklığını belirleyebilmek için ortamın dielektrik sabiti değerine ihtiyaç vardır(Şen vd.,1999).

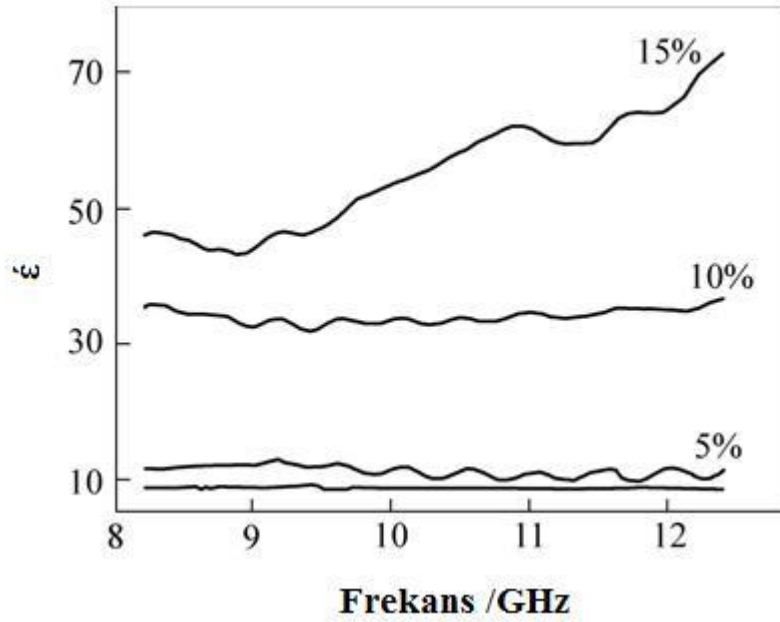
Dielektrik sabiti bir yalıtkanın kapasitesini belirleyen unsurların başında gelmektedir. Ayrıca dielektrik sabitinin azalması veya artması delinme dayanımına da etki etmektedir. Yalıtkanın diğer önemli parametresi ise kayıp faktörüdür. İdeal bir yalıtıkanda kayıp faktörü sıfırdır. Ancak yalıtkanın ideal olmaması nedeniyle bir sızıntı akımı geçmekte ve bu akımın neden olduğu kayıp dielektrik kayıpları olarak tanımlanmaktadır. Bu kayıplar yüksek gerilimde veya yüksek frekansta önemli sayılabilecek bir ısı kaynak gibi davranmaktadır. Bu durum işletim sırasında bu yalıtkanın daha fazla ısı zorlanmasına neden olmakta ve özelliklerinin değişmesine etki etmektedir. Bu nedenle yalıtkan malzeme seçilirken kayıp faktörünün mümkün olduğu kadar küçük olması istense de bunun işletme koşulları altında nasıl bir değişim gösterdiğinin bilinmesi çok önemlidir(İnal vd.,2005).

Empedans Spektroskopisi (ES), materyallerin pek çok elektriksel özelliklerini, ilişkili elektrokimyasal mikroyapıları ile karakterize etme metodu sağlar. Empedans Spektroskopisi, herhangi bir çesit katı ya da sıvı materyalin hacim ya da ara yüzey alanındaki sıçrama ya da hareket eden sarjının dinamiklerini incelemek için kullanılabilir. Empedans Spektroskopisi iyonik, yarı iletken, karışık elektronik-iyonik ve dielektrik (yalıtkanlar) materyallerin analizinde kullanılır(Kayış,2006).

Si_3N_4 seramikler birçok üstün özelliğe sahiptir. Bunlar yüksek sıcaklık mukavemeti, oksidasyon dayanımı, ısısal ve kimyasal korozyon dayanımı, ısı şok dayanımı, düşük ısı genleşme katsayısı ve iyi dielektrik özellikler olarak sayılabilir. Oda sıcaklığında α - Si_3N_4 'ün dielektrik sabiti 5.6 iken β - Si_3N_4 'ün dielektrik sabiti 7.9'dur. Pratikte uygulamalar için Si_3N_4 'ün dielektrik sabiti yüksektir. Bu sabiti azaltmak için gözenek tasarımı en etkili yoldur. Ancak gözenekler seramik malzemenin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle pratik uygulamalarda dielektrik ve mekanik özellikleri dengede tutmak önemlidir(Xia vd.,2009).

Li ve arkadaşları; α - Si_3N_4 'ü MgO ve Al_2O_3 sinterleyici katkılarla 30 MPa'da 5 dak süreyle 1300-1500 °C sıcaklıklarda spark plazma sinterlemişlerdir. Sinterlenmiş numunelerin elektrik geçirgenliğinin yoğunluğa bağlı olduğunu ve dielektrik sabiti, ϵ değerinin 4,5-8,5 arasında olduğunu bulmuşlardır. Sinterleyici katkı oranlarının ağırlıkça % 6'dan % 10'a arttırıldığında ϵ değerinin arttığını göstermişlerdir.

Wang ve arkadaşları; Si_3N_4 tozunu, kısa karbon fiber ile takviye ederek La_2O_3 ve Y_2O_3 sinterleyici katkıları kullanarak $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat süre ile 25 MPa basınçta sinterlemiştir. C/ Si_3N_4 kompozitinin dielektrik kaybının, elektriksel geçirgenliğin gerçek ve imajiner kısmının karbon fiber katkısının artmasıyla arttığını bulmuşlardır. Elektriksel geçirgenliğin gerçek kısmı (ϵ') değeri 8,2 ile 73,1 arasında değişmektedir. (Şekil 2.6)



Şekil 2.6. C/ Si_3N_4 kompozitinin değişik hacim oranlarındaki kısa karbon fiber oranına göre farklı frekanslardaki elektriksel geçirgenliğin gerçek kısmı (Wang vd.,2007)

2.3. Silisyum Nitrürün Kullanım Alanları

Silisyum nitrür sahip olduğu sertlik, aşınma direnci, düşük ısıl genişleme katsayısı ve mükemmel ısıl şok direnci gibi özelliklerinden dolayı özellikle yüksek sıcaklıklarda (yaklaşık $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 'a kadar) yüksek performans gerektiren uygulamalar için aranan bir malzeme konumundadır. Çizelge 2.3'de silisyum nitrürün üretim uygulamaları ve Şekil 2.7'de silisyum nitrürden yapılmış ürünler verilmiştir.

Çizelge 2.3. Silisyum nitrürün üretim uygulamaları (Richerson vd.,2010)

Uygulamalar	Silisyum Nitrürü Etkileyen Koşullar	Tüketicilerin Edindikleri Faydalar
Kesici takım malzemesi(1970 lerde sunulmuştur)	Yüksek temas gerilimi, fiziksel ve kimyasal erozyon, 1100 °C sıcaklıklarında kullanım	Dökme demirin işlenmesinde % 75-90 oranında zamandan tasarruf, metal kaldırma hızında 5-10 kat artma
Dizel eksantrik vals (1990 larda sunulmuştur)	Yüksek konsantreli dönme temas gerilimi	Yüksek enjeksiyon basınçlarında artan ömür, sürtünme kayıplarında azalma, iyileşmiş motor performansı
Mil yatağı (1980 lerde sunulmuştur)	13,800 MPa sınırını aşan yüksek temas yükleri	Metal mil yataklarından 3-10 kat daha fazla kullanım ömrü, % 80 düşük sürtünme, % 80 yüksek hız, % 60 daha hafif, yüksek operasyon sıcaklığı, lubrikant yokluğunda çalışabilme kabiliyeti
Birçok uygulamada aşınma parçaları	Abrazyon, erozyon	Kullanım ömründe artış ve bakım, onarımda azalma
Turboşarj rotor (1985 lerde sunulmuştur)	Yüksek sıcaklıklarda merkezkaç ve ısıl gerilim	Silisyum nitrürün düşük özgül ağırlığı nedeniyle azalmış eylemsizlik, iç moment
Yakıt enjeksiyon bağlantısı (1989 da sunulmuştur)	Kayma kontağı	% 60 daha az aşınma



a



b



c

Şekil 2.7.Silisyum nitrürden yapılmış ürünler a) turboşarj rotor b) makineler için aşınma parçaları c)Si₃N₄ bilyeli rulmanlar (Kurt,2008; Hampshire,2007)

Silisyum nitrür seramiklerin uygulama alanları genel olarak üç bölüme ayrılmaktadır:

1. Özel refrakter malzeme olarak kullanımı
2. Yüksek performanslı seramik malzeme olarak kullanımı
3. Elektrik ve elektronik alanındaki uygulamaları

Silisyum nitrür birçok endüstriyel alanda kullanılır. Amorf Si₃N₄ ince film transistörlerde ve geleneksel kristal yapılı Si güneş pillerinde kullanılmaktadır(Sazanov vd.,2002). Si₃N₄ esaslı seramikler demir esaslı olmayan metallerce kolayca ısıtılmazlar. Bu nedenle refrakter olarak alüminyum endüstrisinde, çeşitli tüplerin ve termokopul kılıflarının imalatında kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklardaki uygulamalar için demir metalurjisinde belirli

alanlarda kullanılmaktadır. Örneğin cüruf oluklarında refrakter olarak 20 yıl öncesine kadar silisyum nitrür esaslı seramik ürünler için önemli bir ticari uygulama alanı olmamasına rağmen son 20–25 yıldır üzerinde en fazla araştırma yapılan malzeme durumuna gelmiştir(Ünal,2007).

1971 yılında A.B.D. Savunma Bakanlığı tarafından geliştirilmesi istenen seramik motor programı için yukarıda belirtilen özellikleri nedeni ile uygun malzeme olarak seçilmiştir. Çalışmaların önemli bir kısmı, silisyum nitrür valfler, aşınma tamponları, piston pimleri, turboşarj pervaneleri üzerinde yoğunlaşmıştır. Dizel motorlarda yoğun Si_3N_4 esaslı seramik malzemeler fazla aşınmaya maruz kalan klasik çelik parçaların yerini almaya başlamıştır. Motorda düşük ısı kaybı için silindir gömleği ve piston başlığı gibi alanlarda denemeleri aktif olarak devam etmektedir. Yüksek performans gerektiren türbin kanatlarında düşük sürtünme katsayısından dolayı bilyalı rulmanlarda kullanılmaya başlanmıştır(Ünal,2007).

Si_3N_4 yüksek sıcaklık koşullarına ve ağır yüklere karşı dayanımı nedeniyle turboşarj rotor ve gaz türbini motor parçaları gibi uygulamalarda kullanılabilir aday malzemedir. Gaz türbini motor parçaları tasarımcıları ve üreticileri için silisyum nitrür birçok nedenden dolayı ilgi çekici bir malzemedir. Bu malzemeler yüksek sıcaklıkta ($1400\text{ }^{\circ}C$ ve üzeri) kullanılabilir. Bu özelliğinin avantajından yararlanmak için malzemenin yüksek sıcaklıktaki mekanik performansı karakterize edilmelidir. Bugün, silisyum nitrür; çelikle karşılaştırılabilir bir malzeme sınıfına girmektedir. Farklı kaliteler; boyut, silisyum nitrür tane şekli ve tane sınırı fazının miktarına ve kimyasına bağlıdır. Örneğin; yüksek mukavemetli Si_3N_4 ince taneli uzamış yapıya sahipken yüksek kırılma tokluğuna sahip Si_3N_4 kaba tanelidir. Her iki durumda da tanelerarası kırılma modunu sağlamak için zayıf arayüzey gereklidir. Bu nedenden ötürü, silisyum nitrür seramikler; rotor, gaz türbini için sabit bobin pervanesi gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında aday malzemelerdir. Bir başka taraftan silisyum nitrürün kullanımında dönüm noktası i) AlliedSignal tarafından uçak ve endüstriyel yedek turbo-güç ünitesi ve uçak türbin motorlarının çeşitli parçası, ii) Daimler-Benz tarafından otomobil dizel motorlarında valf olarak kullanımındadır(Bernal vd.,2010; Richerson vd.,2010; Okada,2009).

1980'lerden beri Enerji Departmanı (DOE) ve sanayi Si_3N_4 'ü gaz türbin motoru ve diğer ısı motorlarında kullanmaktadır. Bu gelişmeler sayesinde iyileşmiş özellikler, artan dayanıklılık, karmaşık şekil üretebilme kapasitesi ve maliyette düşme sağlanmıştır. Si_3N_4 birçok uygulamada başarı göstermiştir (Richerson vd.,2010).

2.4. Silisyum Nitrür Toz Üretim Yöntemleri ve Termodinamik İncelenmesi

Si_3N_4 malzemelerin üretimi için başta silisyumun azot ortamında nitrülenmesi veya silikanın(SiO_2) azot ortamında karbonla indirgenip ve nitrülenme işlemi olmak üzere pek çok üretim tekniği geliştirilmiştir(Arık,1996; Hampshire,2007).

Endüstriyel Si_3N_4 çoğunlukla doğrudan nitrüleme yoluyla üretilir. Bu yöntemde metalik silisyum tozu arıtılır, bağlayıcılarla ve hızlandırıcılarla karıştırılır, kalıba dökülüp kurutulur ve azotla 1200-1400 $^{\circ}\text{C}$ 'de tepkimeye sokulur. Azot besleme oranı dikkatlice denetlenmelidir çünkü tepkime çok ısıveren türdendir. Büyük oranda α - Si_3N_4 içeren ürün tozlaştırılır, sınıflandırılır ve son ürünü elde etmek üzere saflaştırılır. Doğrudan nitrüleme yöntemi basit olmakla beraber toz biçimi ve büyüklüğünün denetim altında tutulması zordur. Üründeki saflık silisyum tozlarının baştaki saflığına bağlıdır(Bengisu,2006).

Si_3N_4 doğada mineral olarak az miktarda bulunduğundan, tüm silisyum nitrür bazlı seramikler sentetik olarak üretilmelidir. Si_3N_4 tozu üretmenin birçok yolu vardır:

Çizelge 2.4. Si_3N_4 toz üretim yöntemleri (Matovic,2003; Kurt 2002)

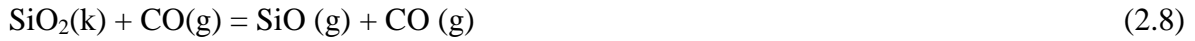
Metod	Kimyasal Proses
Doğrudan Nitrüleme	$3\text{Si} + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$
Karbotermal Nitrüleme	$3\text{SiO}_2 + 6\text{C} + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{CO}$
Diimid Sentesi	$\text{SiCl}_4 + 6\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}(\text{NH})_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl}$ $3\text{Si}(\text{NH})_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{NH}_3$
Buhar fazı sentesi	$3\text{SiCl}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{HCl}$
Lazer ile sentezleme	$\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$ (CO_2 lazer)
Plazma ile sentezleme	$\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$ (Plazma) $3\text{SiCl}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{HCl}$ (Plazma)

2.4.1. Karbotermal Redükleme ve Nitrüleme Yöntemiyle Si₃N₄ Toz Üretimine Termodinamik İncelenmesi

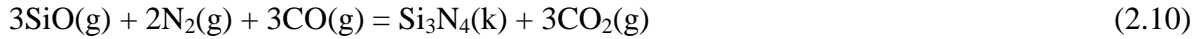
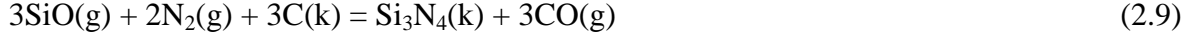
Silikanın karbotermal redüklenmesi ve nitrülenmesi ile Si₃N₄ üretimine yönelik toplam reaksiyon:



Si₃N₄ oluşumu iki kademeli bir reaksiyonla gerçekleşir. İlk kademede aşağıdaki reaksiyonlar uyarında SiO₂'nin SiO gazına redüksiyonu gerçekleşir:



İkinci kademe ise SiO gazının nitrülenmesidir:



(Koc,1998)

Si-O₂-C-N₂ reaksiyon sisteminde Si₃N₄ fazının yanı sıra oluşabilecek olan diğer bir kararlı faz ise SiC'dür. SiC'ün oluşumu belirli bir kritik sıcaklık üzerinde ve düşük azot kısmi basınçlarında gerçekleşir.

Yüksek sıcaklıklarda, azot atmosferinde karbotermal nitrasyon sonucu, α-Si₃N₄ veya β-Si₃N₄ ü üretilir(Yang vd.,2005).

Tüm bu reaksiyonlar şu şekilde yazılabilir:



Yukarıdaki reaksiyonların 527-1727 °C arasındaki standart koşullardaki Gibbs serbest enerjileri değerleri:

$$\begin{aligned}\Delta G^0_{T(1)} &= \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0 & (2.14) \\ &= 1,324,641 - 757.10T \text{ (J)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G^0_{T(2)} &= \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0 & (2.15) \\ &= 1,44,191 - 633.56T \text{ (J)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G^0_{T(3)} &= \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0 & (2.16) \\ &= 1,212,984 - 691.72T \text{ (J)}\end{aligned}$$

1500° C civarından yüksek sıcaklıklardaki büyük negatif $\Delta G^0_{T(2.9)}$, $\Delta G^0_{T(2.14)}$ ve $\Delta G^0_{T(2.15)}$ değerleri (2.11)-(2.13) reaksiyonlarının standart hallerde termodinamik olarak oluşacağını göstermektedir. Diğer taraftan, her üç reaksiyon da hemen hemen aynı azalan eğime sahiptir, bu da her üç ürünün oluşabileceğini gösterir. Oldukça yüksek sıcaklıklarda SiC oluşumu mümkün olduğu halde, mevcut azot gazı basıncını da göz önünde bulundurulmalıdır. Yüksek azot basıncı Si_3N_4 oluşumunu teşvik ederken, SiC oluşumunu engellemektedir. Buna ek olarak, reaksiyon için azot sağlama ve numuneden hızlı CO kaçıışı nedeniyle numunenin etrafındaki azot gazı akışıyla Si_3N_4 oluşabilmektedir (Yang vd,2005).

Toplam reaksiyon olan (2.6) reaksiyonu yavaş olmaktadır. 1500 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda SiC oluştuğundan reaksiyon hızını arttırmak için sıcaklığı yükseltme yoluna gidilmez. Ayrıca SiO oluşumu hız sınırlama adımıdır. (2.7) ve (2.8) reaksiyonunda SiO oluşur, SiO gazı oluşum hızı CO gazının uzaklaştırmayla artırılabilir. Bunun için yüksek azot gazı akış hızı gerekir. CO ile oluşan SiO(g) daha yüksek buhar basıncına sahiptir ve karbonla reaksiyona girmediği sürece reaksiyondan uzaklaşma eğiliminde olur (Koc vd.,98).

Yapılan termodinamik hesaplamalarda toplam reaksiyonun(2.6);

$$\Delta G^0_T = 1312955.32 - 718.28 T \text{ J.mol}^{-1} \quad (2.17)$$

iken

(2.10) no lu reaksiyon için

$$\Delta G^0_T = - 769567.16 + 320.69 T \text{ J.mol}^{-1} \quad (2.18)$$

şeklindedir. Bu serbest enerji değişimlerinden de görüldüğü gibi SiO₂'den karbotermal redüksiyon ve nitrürleme yöntemi ile Si₃N₄ oluşumunun tek yolu SiO₂'ye bağlı oksijenin nitrülenmeden önce redükleyici bir maddeye bağlanmasıdır(Kuskonmaz,1993).

3. SİLİSYUM KARBÜR (SiC)

3.1. Silisyum Karbürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Silisyum karbür çok sert aşındırıcı bir malzemedir. Seramik malzeme grupları içinde; yüksek aşınma direnci, düşük sürtünme katsayısı, yüksek ısı şok mukavemeti, uygun ısı genleşme ve iletkenlik katsayısı gibi üstün özellikleri nedeniyle gaz türbinlerinde ve aşınmaya maruz otomobil parçalarında kullanımı büyük önem kazanmıştır. Çizelge 3.1’de SiC’ün özellikleri verilmiştir.

Silisyum karbürün saflık oranı, elde edilen silisyum karbürün rengini etkilemektedir. Saflık;% 98.5’un altında olursa, siyah, % 99’a çıkarsa, koyu yeşil ve % 99.8’ün üzerinde ise; açık yeşil rengini almaktadır. Sentetik bir malzeme olan silisyum karbürün, 1400-1800 °C’larda “β” formundaki kübik, 2000 °C’ların üzerinde ise, “α” formunda hegzagonal olmak üzere iki değişik kristal yapıya sahip olduğu, ifade edilmektedir(Chen vd.,2000;Yıldırım vd.,2004).

Silisyum karbür, 2500 °C’da erimeden bozunduğu için, basınçsız ve katkısız, yüksek yoğunluğa sinterlenmesinin imkansız olduğu belirtilmektedir İlk olarak, Procheska’nın düşük oksijen içerikli mikronaltı β-SiC’ü, % 0.5 Boron ve % 1 Karbon katkıları ile 1950 - 2100 °C aralığında vakum ve inert atmosferde, % 96 - 99 yoğunluğa sinterlediği ifade edilmektedir. Silisyum karbürün basınçsız sinterlenmesinde katkı malzemeleri kullanılsa dahi içyapıda genellikle kalan % 5 civarındaki porozite, morfolojik şekil ve dağılım yapısına da bağlı olarak; mekanik özelliklerin, mukavemetin, elastisite modülünün ve sertliğin düşmesine sebep olmaktadır(Yıldırım vd.,2004).

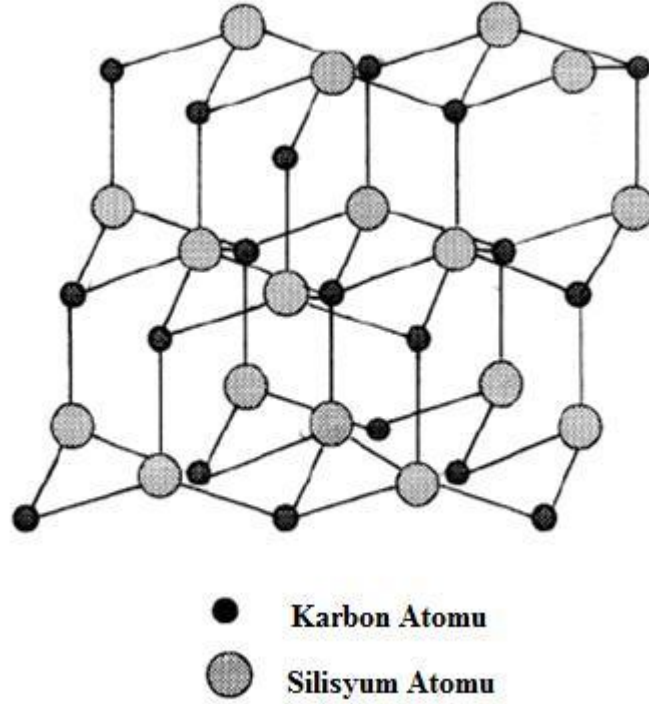
Silisyum karbür, nispeten (göreceli) basit bir maddedir, yapısı ve özellikleri izotropiktir. Ana birim hücrede, bir elementin her bir atomu diğer elementin 4 atomuyla çevrilidir. Her bir element diğeriyle elektron çiftlerini paylaşır. (karbonun 4 2 sp³ orbitali ile silisyumun 4 3 sp³ orbitali) SiC kristalinin şematik gösterimi Şekil 3.1 ‘de verilmiştir(Pierson,1996).

SiC alkali çözeltilere ve birçok aside, hatta HF’ye bile dayanıklıdır fakat sıcak NaOH ve KOH çözeltilerine karşı dayanımı düşüktür(Bengisu,2006). Silisyum karbür, üstün yüksek sıcaklık oksitlenme direncine sahiptir. Oksit dışı olmasına rağmen, yüksek sıcaklıklarda oluşturduğu SiO₂ kabuğu ana malzemeyi koruduğundan bu sıcaklıklarda mükemmel bir

oksitlenme direnci verir. Buna rağmen SiC nispeten kırılğan ve düşük kırılma tokluğunda olup ince taneli, yoğun seramik parça olarak üretilmesi zordur(Urtekin,2008).

Çizelge 3.1. SiC'ün özellikleri (Büyükuncu,2000)

Özellikler	Değerler
Yoğunluk ,g/cm ³	3.1-3.22
SiC içeriği, %	97.80
C içeriği, %	0.20-0.80
Renk	Siyah
Eğme Mukavemeti, MPa	400-410
Sertlik, kg/mm ² , Vickers	3100



Şekil 3.1. SiC kristalinin şematik gösterimi (Pierson,1996)

3.2. Silisyum Karbürün Kullanım Alanları

SiC; aşındırıcı olarak, deoksidasyon ve alaşım malzemesi olarak, refrakter malzemesi olarak genellikle çubuk ve tüp şeklindeki ürünler olarak elektrikli fırınlarda kullanılabilirler. Sızdırmazlık elemanı olarak, dökme demirin ergimesi sırasında SiC ilavesi karbürizasyon ve silikanizasyona yardım eder. Aynı zamanda çekirdeklendirici görevini görerek dökme demirin kalitesini de artırır. SiC'ün sahip olduğu yüksek tribolojik özellikleri ve kimyasal direnci nedeniyle kaymalı yataklar kullanım alanlarından biridir(Yaman,2009).

Kimyasal işlemlerdeki uygulama yerleri contalar ve valfler, roket memeleri, püskürtmeli kurutmanın aşınma levhaları ve tel çekme kalıplarıdır. Aşınma ve erozyon özelliklerinden yararlanan kullanma yerleri; destek yatakları, bilyalı yataklar, pompa pervaneleri ve darçıkım kalıplarıdır. SiC'ün ısı ve sürünme direnci özelliği, roket memesi boğazında, ısı değiştirici tüplerinde ve yayınım fırınları parçalarında kullanılmasına imkan verir(Urtekin,2008).

SiC'ün oksitlenme direnci ince ve sürekli silika kabuğu sayesinde 1500 °C'ye kadar yüksektir. Bu özelliği nedeniyle havaya açık veya oksitleyici ortamlarda fırınlarda direnç olarak kullanılabilir. SiC'ün yarı iletkenlik özelliklerinden yararlanılarak termistör ve varistör olarak kullanımı mümkündür(Bengisu, 2006).

3.3. Silisyum Karbür Üretiminin Termodinamik İncelenmesi

Silisyum karbürün birçok üretim yöntemi olmasına rağmen en ekonomik olanı silikanın karbotermal redüksiyon yöntemidir. Silisyum oksidin karbotermal reaksiyonu atmosfer, basınç, sıcaklık ve zaman tarafından kontrol edilir(Guterl vd.,1999). Genel reaksiyon;



şeklindedir. Bu reaksiyon birbirini takip eden iki reaksiyondan meydana gelir(3.2 ve 3.3 reaksiyonları). Reaksiyonun ilk aşaması endotermik reaksiyondur. Katı-katı veya katı-sıvı reaksiyonlarını içerir ve silika ile karbon reaksiyon vererek metalik SiO buharı ve karbonmonoksit elde edilir.

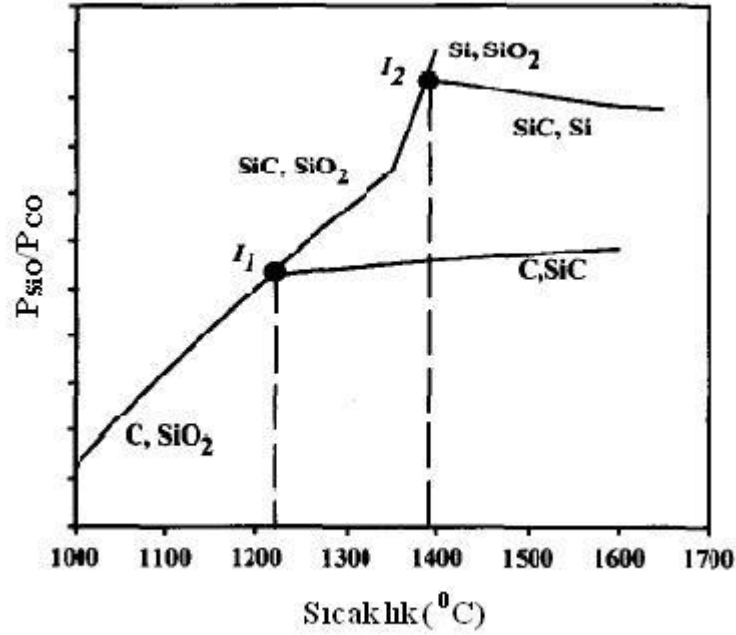


Daha sonra meydana gelen reaksiyon ekzotermiktir ve metalik SiO buharıyla karbon ve karbonmonoksit reaksiyon verir. Oluşan SiO gazı aşağıdaki reaksiyona göre karbon ile

reaksiyon verir:



3.2 ve 3.3 reaksiyonlarının meydana gelebilmeleri sıcaklığa ve SiO'nun kısmi basıncı (P_{SiO}) ile CO'nun kısmi basıncına (P_{CO}) bağlıdır. İki veya üç katı fazlarıyla gaz fazlarının P_{SiO} , P_{CO} 'nun toplam basıncın 1 kPa'a eşit olduğu denge koşullarına ilişkin $P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}}$ oranının değerleri Şekil 3.2'de sıcaklığa bağlı bir fonksiyon olarak gösterilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi $P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}}$ oranı sıcaklıkla belirgin bir şekilde, 1220 °C'de I_1 sabit noktasına kadar, yükselmektedir. Bu noktada, SiO + CO gaz karışımı üç yoğunlaşmış fazla denge halindedir (C,SiC,SiO₂). Böylece 1220 °C üzerinde SiC oluşturulabilmektedir. Ortamdaki silisyum oksitler aşağıdaki iki reaksiyon sonucu oluşmuş olabilirler(Guterl vd.1999) :



Şekil 3.2. $P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}}$ değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi (Silva vd.,2001;Kosolapova vd.,1971)

4. Si₃N₄/SiC KOMPOZİTLERİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Kompozit malzemeler, iki veya daha fazla farklı özellikte malzemenin makro ölçüde bir araya getirilmesiyle üretilir. Kompozitler; ana yapı içerisinde dağılmış farklı takviye fazı ile ana yapının bütünleştirilmesinden meydana gelen malzemelerdir Kompozit malzemeler genel olarak ana yapının fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre plastik, seramik ve metal matrisli kompozitler şeklinde sınıflandırılmaktadır. Bu tasarım kompozitin mikroyapı bileşenlerinden her birinin arzu edilen en iyi özelliklerini sisteme kazandıracak şekilde yapılmalıdır. Böylece malzemenin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanır. Örneğin mukavemet, mukavemet/yoğunluk, elektrik ve ısı iletkenlik, yorulma ömrü, aşınma direnci, korozyon direnci, yüksek sıcaklık mekanik özellikleri kompozit malzeme sistemleri kullanılarak geliştirilebilecek özelliklerdir(Akbulut vd.,2009; Ögünç,2006).

Sürekli olan ve daha çok bulunan faz matris olarak bilinir ve genellikle matris fazın özelliklerinin iyileştirildiği kabul edilir. Matris fazın özelliklerini iyileştiren ikinci faz takviye faz olarak adlandırılmaktadır. Birçok durumda takviye fazı matris fazından daha sert ve güçlüdür. Takviye fazın geometrisi bu fazın ne kadar etkili olduğunu belirleyen ana parametredir(Ayas,2003).

Seramik matris, seramik fiberler kullanıldığında çatlamalara karşı direnç arttırılmakla birlikte, tokluk ve emniyet sağlanmış olmaktadır. Bu suretle, monolitik seramiklere nazaran tokluk 20 kat arttırılmaktadır(Kurnaz,1993).

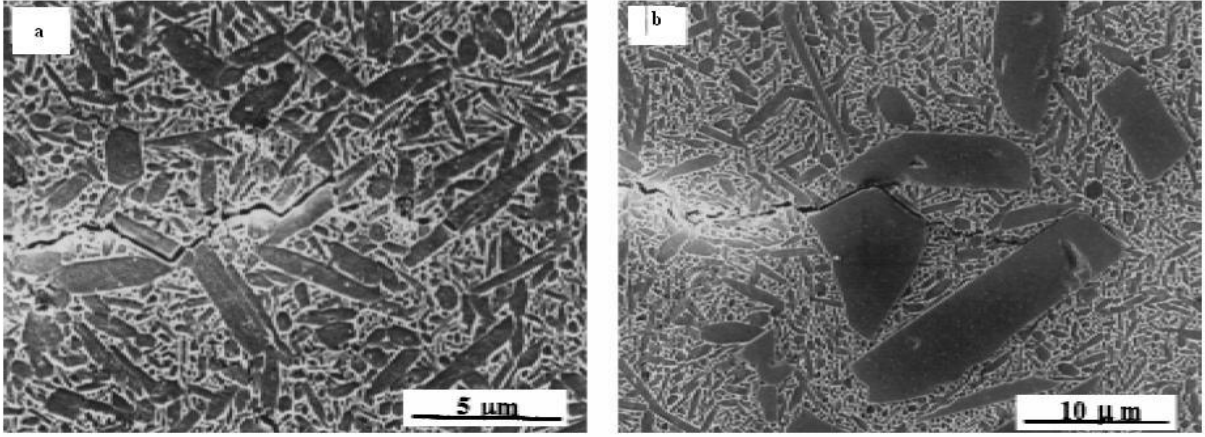
İleri teknoloji seramikleri yüksek kırılma dayanımı, yüksek sıcaklık direnci, yüksek aşınma direnci ve kimyasal direnç gibi mükemmel özelliklere sahiplerdir, fakat, bu seramiklerin ticari uygulamaları yavaş gelişmektedir. Bu sınırlama seramik ürünlerin mekanik güvenilirliği ve malzemelerin ve işlemenin yüksek maliyette olmasından dolayıdır.

Son yıllarda, yüksek sıcaklıklarda daha iyi performans için Si₃N₄/SiC kompozitlerde önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Nano boyuttaki SiC parçacıklar, Si₃N₄ matrisi tanelerinde ve/veya tane sınırlarında ikinci bir faz gibi dağılmıştır. Nano-kompozitlerin görünüşü, onun mekaniksel özelliklerinin geleceğinin temel olarak değişeceği hakkında umut verir. Geniş sıcaklık aralıklarında, oda sıcaklığından 1400 °C'ye kadar ve bazı durumlarda 1400 °C'de 1000 MPa üzerinde kırılma dayanıklılığı, mükemmel mekaniksel özelliklere sahip olmasını sağlamıştır(Chang Sam Kim vd.,1998).

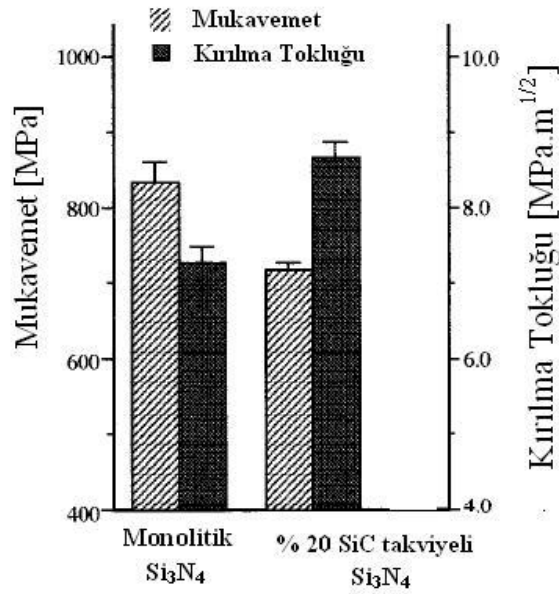
Nano-kompozitlerle güçlendirme iyi bir mekanik güvenilirlik elde edebilmek için kullanılan metotlardan biridir. Seramik kompozit malzemelerde, büyük boyutta partiküllerin eklenmesi (mikrometreden büyük), kırılma dayanımını düşürür. Deneysel verilerden, küçük partiküllerin eklenmesinin (sub-mikrondan küçük), yüksek kırılma dayanımı sağlamak için etkili olduğu bulunmuştur(Kinemuchi vd.,1997) .

Si_3N_4 ana yapısına disperse faz olarak SiC ilavesi malzemenin kırılma tokluğu ve kırılma mukavemetinde oldukça önemli artışlara neden olur. Kırılma tokluğu, matriksin tane boyutu, çökelen fazın miktarı, matriks tane boyutuna göre ve disperse fazın hacim oranına bağlıdır. Kırılma tokluğu çatlak yön değiştirmesi, mikro çatlak oluşumu, çatlak kavislenmesi, fiber sıyrılması ve yük transferi mekanizmaları ile arttırılabilmektedir. Tane boyutu $0.5\mu\text{m}$ olan Si_3N_4 matriks içine iki farklı tane boyutuna sahip SiC tozları ilave edilerek mekanik özelliklerde meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. Bu incelemede ilave edilen SiC 'nin tane boyutları $0.5\ \mu\text{m}$ ve $8.0\mu\text{m}$ 'dir. Tane boyutu $0.5\mu\text{m}$ olan Si_3N_4 matriks içine boyu $17.5\mu\text{m}$ ve çapı $0.53\mu\text{m}$ olan SiC visker ilave edildiğinde, % 30 SiC visker ilavesine karşılık, kırılma tokluğunda % 40 ve kırılma mukavemetinde % 25 oranında artma gözlemlenmiştir (Saygıner,1995).

Choi ve arkadaşları yaptıkları çalışmada ise monolitik Si_3N_4 matriks içine %20 SiC katılmıştır. $1800\ ^\circ\text{C}$ 'de 1 saat süreyle 30 MPa basınçta azot atmosferinde sıcak presleme yapmışlardır. Şekil 4.1'de her iki numunenin mikroyapıları verilmiştir. Şekil 4.1 (a) da monolitik Si_3N_4 tanelerin anizotropik büyümesi gözlenirken, Şekil 4.1 (b) de büyük SiC parçacıkları gözlenmektedir. Ayrıca %20 SiC partikülü içeren kompozitte kırılma tokluğunun (Şekil 4.2) arttığını saptamışlardır. Burada kırılma tokluğundaki artış, disperse faz olan SiC'nin çatlak yönlenmesindeki mekanizmayı teşvik ettiği ve daha fazla mikro çatlak oluşumuna neden olması ile açıklanmıştır(Choi vd.,1998).



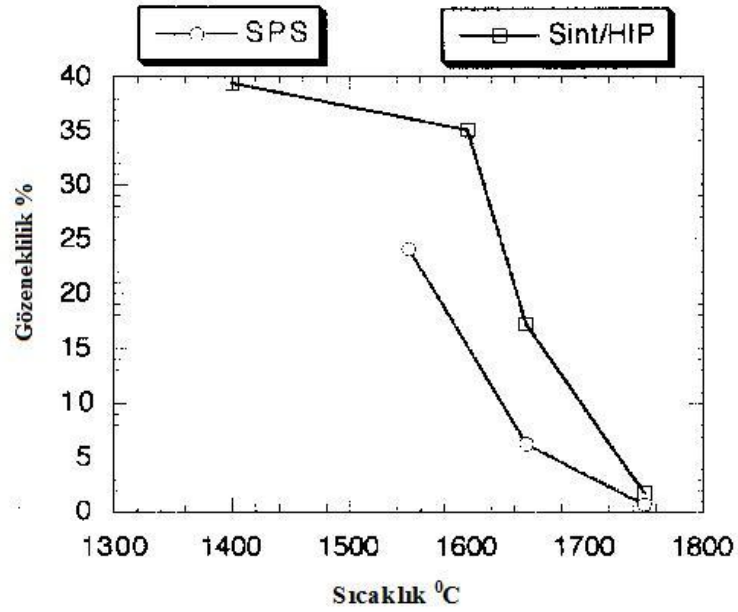
Şekil 4.1. (a) monolitik Si_3N_4 , (b) %20 hacimce SiC partikül takviyeli Si_3N_4 'ün SEM mikroyapıları (Choi vd.,1998)



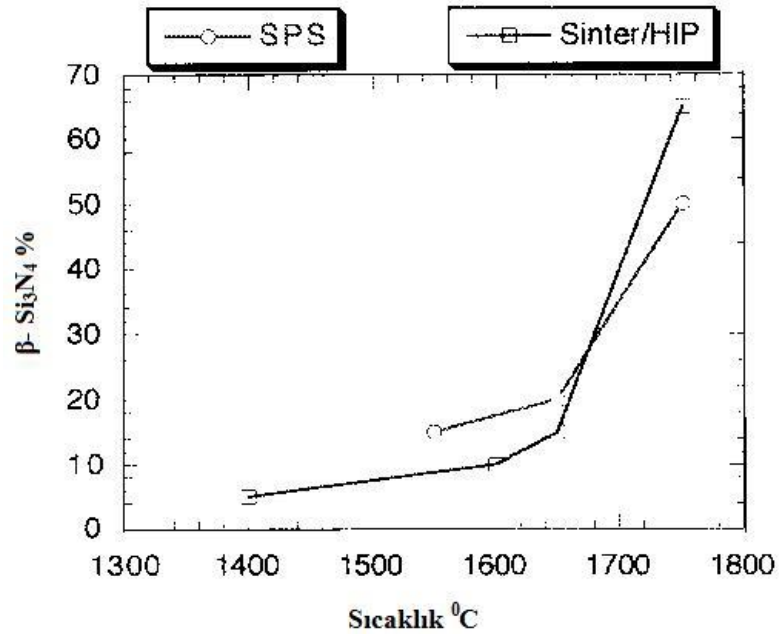
Şekil 4.2. Monolitik Si_3N_4 ve % 20 SiC takviyeli Si_3N_4 'ün mukavemet ve kırılma tokluklarının karşılaştırılması (Choi vd.,1998)

Perera ve arkadaşları ağırlıkça % 58,4 Si_3N_4 , % 15 La_2O_3 , % 9 Y_2O_3 ve % 3 SiO_2 sinterleme katkılarını kullanarak $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompoziti spark plazma yöntemle ve sıcak izostatik presleme(HIP) ile üretmiş ve sonuçları karşılaştırmıştır. Buna göre SPS ve HIP ile üretilmiş malzemenin gözeneklilik değişimi Şekil 4.3'de verilmiştir. Buna göre verilen sıcaklıkta SPS ile üretilmiş malzemede gözenekliliğin daha az olduğu görülmüştür. Ayrıca Şekil 4.4'de verilen β fazı dönüşümünün sıcaklığa göre değişimi görülmektedir. Buna göre 5 dak süreyle

1900 °C sıcaklıkta yapılan SPS ile 100 dak süreyle 1750 °C sıcaklıkta yapılan HIP karşılaştırıldığında β fazı dönüşüm oranı benzerdir(Perera vd., 1998).

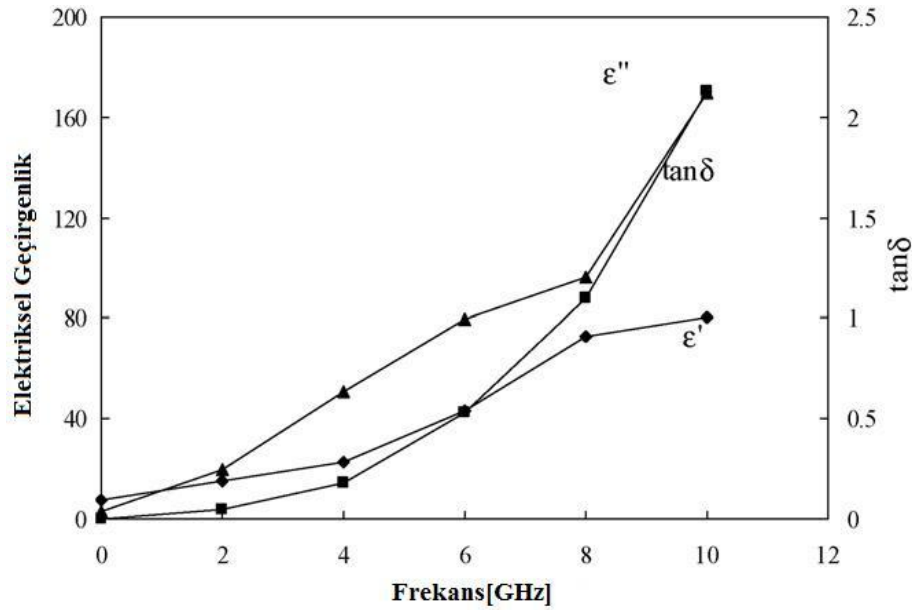


Şekil 4.3. SPS ve HIP ile sinterlenmiş malzemelerin sıcaklıkla gözeneklilik değişimi (Perera vd., 1998)



Şekil 4.4. SPS ve HIP ile sinterlenmiş malzemelerde sıcaklıkla β fazı dönüşüm oranı (Perera vd., 1998)

Fa ve arkadaşları, α - Si_3N_4 , Al_2O_3 , MgO ve C karası tozlarını 1 saat süreyle 15 MPa'da 1800 $^\circ\text{C}$ 'de sıcak preslemiştir. Kompozitin elektriksel iletkenliğinin reel ve imajiner kısımlarının C karası oranının artmasıyla arttığını gözlemlemiştirlerdir(Şekil 4.5). Tüm C karası SiC'e dönüşmemiştir. Böylece C karası ve oluşan SiC, kompozitin dielektrik özelliklerini kontrol eder. C karası yüksek elektriksel geçirgenliğe sahip iletken bir fazdır. Bu nedenle, kompozitin dielektrik akım iletkenliği ve dielektrik kaybı C karasının artması ile artar. Kompozitteki C karası miktarının yükselmesi ve daha fazla SiC oluşumu numunede yüksek dielektrik kayıpla sonuçlanır(La vd., 2007).

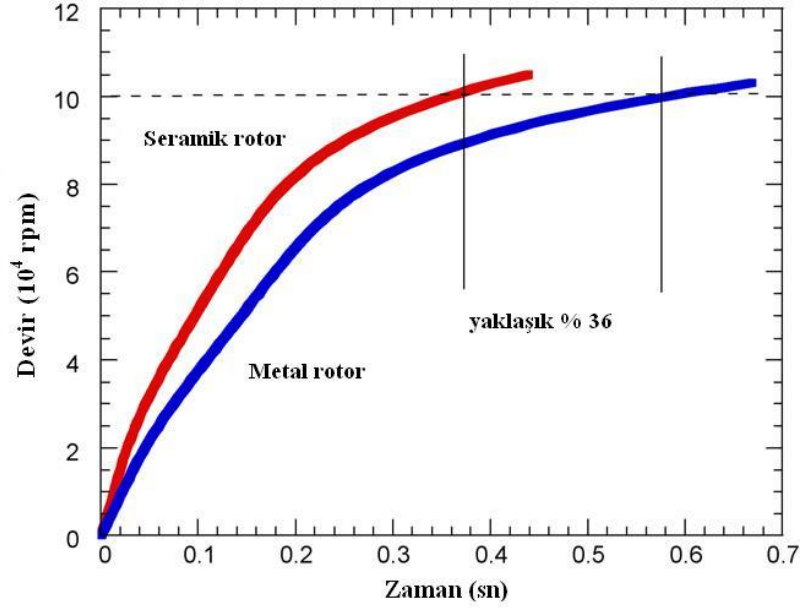


Şekil 4.5. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozitin C karası değişimiyle dielektrik özellikleri (La vd., 2007)

4.1. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ Kompozitlerinin Kullanım Alanları

Silisyum nitrür (Si_3N_4) ve SiAlON (Si_3N_4 ve Al_2O_3 katı eriyiği) seramikler, ileri teknoloji seramik malzemeler olarak kullanımları açısından gelecek vaat etmektedir. Bunun nedeni, bu malzemelerin özellikle yüksek sertlik, iyi ısıl ve korozyon dayanımı göstermesi ve yüksek sıcaklıklarda mukavemetlerini korumasıdır. Bunlar, turboşarj rotorları ve bujiler dahil dökme demir ve süper alaşımların işlenmesi için yüksek hızlı kesici alet uçlarından güneş bataryalarına kadar değişen geniş bir kullanım aralığında uygulamalar için büyük miktarda üretilmektedir. Örneğin silisyum nitrür turboşarj rotorları, 1980'lerin sonlarından beri Japonya'da kullanılmaktadır(Kurt,2008).

Şekil 4.6'da de seramik ve metal rotorlar için devir hızları karşılaştırılmıştır. Seramik rotorlarda 10,000 rpm'e ulaşmak için geçen zaman %36 daha kısalmıştır(Okada,2009).



Şekil 4.6. Seramik ve metal rotorlar için dönme hızlarının karşılaştırılması (Okada,2009)

Seramik türbin rotor, türbin verimi kaybı olmadan rotor atalet momentini düşürmek için geliştirilmiştir(Takama vd.,1993). Türbinler, turbo pervaneli uçaklarda, deniz taşıt motorlarında, uçak jet motorlarında kullanılır. Bu türbinler, pahalı süper alaşımlarından yapılmaktadır. Seramik matriksli türbinler kabul edilebilir bir fiyatta üretilmektedir. 1970 ve 1980'lerde taşıt gaz türbini üretilmiştir. İlk olarak,gaz türbin motoru üretiminde silisyum nitrür ve silisyum karbür kullanılmıştır(Narula vd.,1996).

Si_3N_4 ve kompozitleri kesici takım, türbin kanadı vb. çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır(Wani vd.,2010). Yüksek mukavemetli, dayanıklı Si_3N_4 otomobillerde turboşarj rotor olarak son zamanlarda geliştirilmiştir ve seramik turboşarj rotorların kullanımı giderek artmaktadır. Yüksek hızda motor çalışmasında yakıt tüketimini azaltmak amacıyla yüksek sıcaklık mukavemeti, yüksek kırılma tokluğu ve darbe dayanımına sahip seramikler rotor olarak kullanılır. Si_3N_4 yüksek verimli otomobil turboşarjında ve/veya gaz türbininde kullanılmadan önce bu özellikleri geliştirilmelidir. SiC yüksek sıcaklık koşulları için tasarlanmış turboşarj rotor ve gaz türbininde kullanılmak üzere düşünülen bir malzemedir(Akimune vd.,1989;[2]).

4.2. Si₃N₄/SiC Kompozit Üretiminin Termodinamik İncelenmesi

Si₃N₄ ve SiC; fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinden dolayı önemli yapısal uygulamalarda kullanılan seramik malzemelerdir. Sentezleme ve sinterleme sırasında, Si₃N₄ ve SiC faz kararlılığı göz önünde bulundurulmalıdır. Si₃N₄'ün SiC'e dönüşümü CO/CO₂ ve SiO gazlarının varlığı ile olmaktadır. Si-C-O-N sistemindeki Si₃N₄, SiC, Si₂ON₂ ve SiO₂ katı fazlarının kararlılığını, sıcaklık ve SiO, CO/CO₂ ve N₂ gazlarının kısmi basınçları belirler(Li vd,1995).

Zhang ve arkadaşlarının belirttiği gibi silisyum nitrür içine az miktarda karbon ilavesi sonucu sinterleme sıcaklığı ve zamanı kontrol edilerek SiC oluşturulabilmektedir. Karbon, Si₃N₄ üzerindeki SiO₂ ile veya doğrudan Si₃N₄ ile reaksiyona girer(Zhang vd., 2005).

Si₃N₄ ve SiC arasındaki denge reaksiyonu :



$$\text{Log}k_1 = - 365505/T + 22,18 \quad (4.1a)$$

Si₃N₄ ve SiC'ün aktivasyon oranını gösteren denklem:

$$\log(a^3_{\text{SiC}} / a_{\text{Si}_3\text{N}_4}) = \log K + 3\log a_{\text{C}} - 2\log p_{\text{N}_2} \quad (4.1b)$$

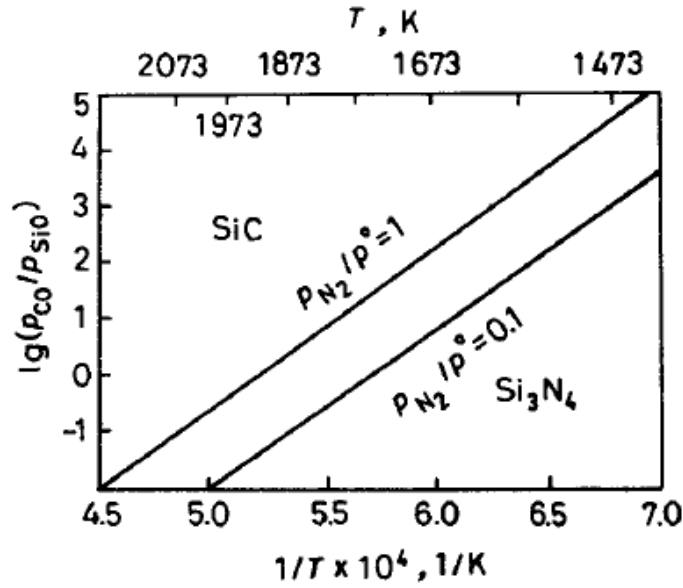
(Li vd,1995)

P_{CO}/P_{SiO}, P_{CO}, P_{SiO} ve P_{N₂}'nin Si₃N₄-SiC denge sistemi üzerine etkileri



$$\log(P_{\text{CO}}/P_{\text{SiO}}) = 28887.67/T - 15.04 + 1,33\log P_{\text{N}_2} \quad (4.2a)$$

Farklı P_{N₂} altında sıcaklığın P_{CO}/P_{SiO} oranına bağlılığı Şekilde gösterilmektedir. Şekil 4.7'den da görüldüğü gibi Si₃N₄-SiC denge sıcaklığı P_{CO}/P_{SiO} oranının düşmesiyle artmaktadır.



Şekil 4.7. $P_{N_2}/P^0=1$ ve 0.1 ($P^0=101325$ Pa) altında P_{CO}/P_{SiO} oranının Si_3N_4 -SiC denge sıcaklığına etkisi (Li vd.,1995)

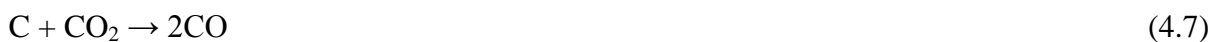
Si_3N_4 ve SiC her ikisi de SiO_2 'nin aşağıdaki reaksiyonlara göre karbotermal redüksiyonu ile sentezlenebilmektedir:



Her iki reaksiyon da endotermiktir. 1427 °C'de 1268 kJ/mol Si_3N_4 ve 1817 °C'de 572 kJ/mol SiC gerekmektedir. Her iki reaksiyon birçok adımı kapsamaktadır ve SiO_2 'nin C ile redüksiyonu ile başlar:



İlk adımın indirgenme ürünü silisyum monoksit (SiO) dur. Daha sonra Si_3N_4 veya SiC ile reaksiyona girer. Bir kere CO oluştuğunda, SiO Reaksiyon (4.6) ve (4.7)'a göre gaz fazı karbon indirgenmesi ile oluşur:



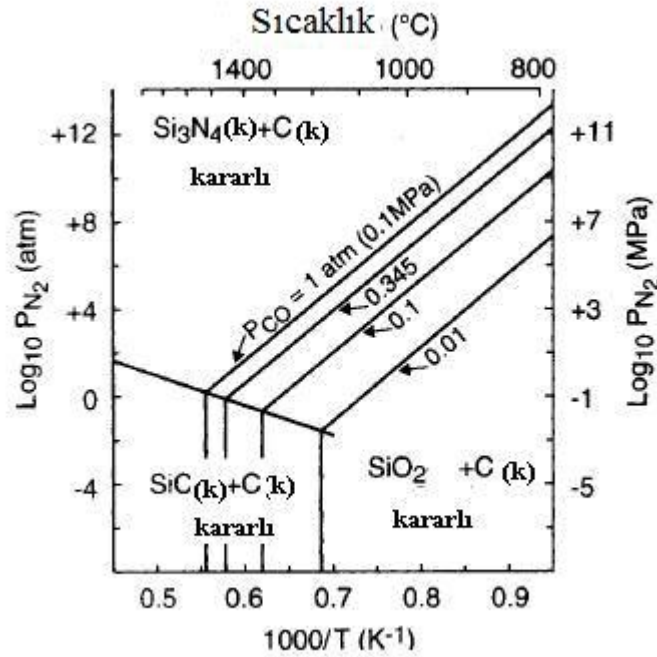
SiO varlığı ile Si_3N_4 aşağıdaki reaksiyona göre oluşur:



Genel bir kanıya göre Si_3N_4 , SiO'ü kapsayan gaz faz reaksiyonu ile oluşmaktadır. Aynı şekilde SiC de SiO'den oluşmaktadır:



Si_3N_4 sentezleme üst reaksiyon sıcaklığı sınırı altında termodinamik olarak uygundur. Bu sıcaklık atmosferik N_2 basıncında 1435°C 'dir. SiC, $P_{\text{N}_2} = 0.1 \text{ MPa}$ (1 atm) de karbon ile bir arada varolma durumunda kararlıdır(Şekil 4.8)(Carroll vd.,1997).



Şekil 4.8. Karbon varlığında Si_3N_4 , SiO_2 ve SiC'ün termokimyasal bağıntısı (Carroll vd.,1997)

Şekil 4.8'den görüldüğü gibi SiO_2 'den başlayarak 1 atmosfer azot basıncı altında Si_3N_4 'ün oluşabilmesi için sistemdeki CO gazı basıncının 0,345 atm'den reaksiyon sıcaklığının ise 1435°C 'den düşük olması gerekmektedir. Si_3N_4 oluşumundan sonra;



$$\Delta G^0_{\text{T}} = 525782.3 - 305.32 \text{ TJ.mol}^{-1}$$

Reaksiyona göre reaksiyon sabiti ve azot basıncı 1450 °C'de 1.02 değerindedir. Yani 1 atm azot basıncı 1450 °C reaksiyon sıcaklığı şartlarında çalışılacak ise reaksiyon ürününde Si₃N₄ + SiC fazlarının oluşması beklenmelidir.

Silisli hammaddelerin karbotermal şartlarda nitrürleştirilmesinde bu termodinamik analiz yapılırken prosesin gerçekleştirildiği şartlarda gerek SiO, gerekse CO gazı sürekli olarak azot gazı ile süpürülmektedir. Dolayısıyla ortamdaki bu iki gazın kısmi basınçlarının 10⁻² ile 10⁻³ atmosfere kadar düşeceği kesindir. Bu durumda Şekil 4.8 incelendiğinde bu düşük CO basınçlarında sistemde katı karbon olsa bile 1 atm azot basıncı altında 1100 °C'den sonra SiO₂ den Si₃N₄ oluşumu termodinamik olarak beklenmelidir(Kuskonmaz, 1993).

Si - O₂ - C - N₂ reaksiyon sisteminde Si₃N₄ oluşumu için önemli olan parametreler :

- 1) reaksiyon sıcaklığı
- 2) azot gazı akış hızı
- 3) silis ve karbon tozunun birim yüzey alanı ve partikül boyutu
- 4) çekirdekleştirici Si₃N₄ ilavesi
- 5) C/SiO₂'nin oranı (Kuskonmaz, 1993)

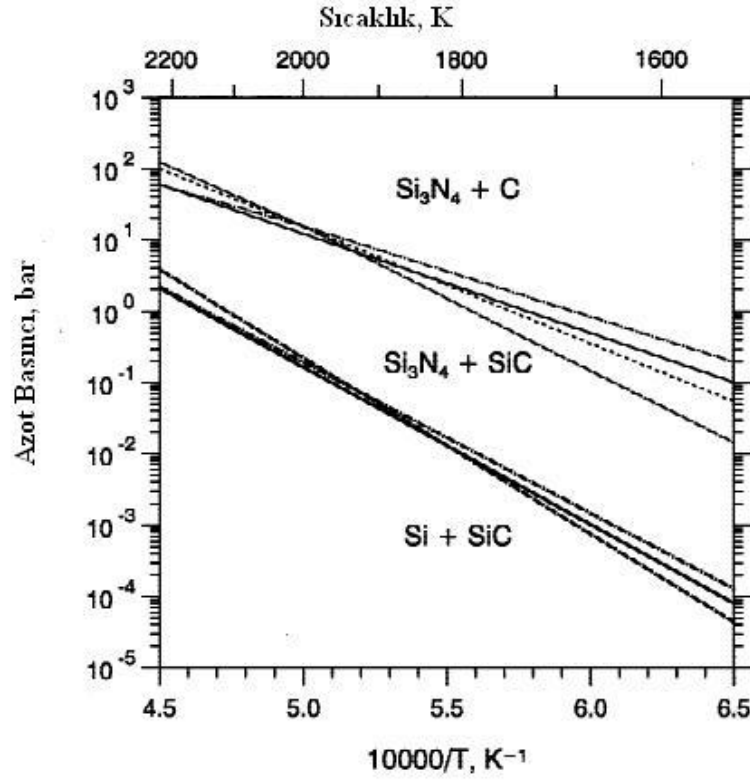
Şekil 4.9'da Si₃N₄ ve SiC'ün kararlılık alanlarını göstermektedir. Kompozitin kararlılık alanının düşük sınırı Si₃N₄'ün dekompozisyonu(parçalanma) olarak tanımlanır (4.12)



Şekil 4.9'un in kararlılık alanı üst sınırı SiC'ün dekompozisyonudur ve reaksiyon (4.13)' e göre:



Reaksiyon (4.13) SiC parçalanması sırasında ağırlık kazancını gerektirir.(Herrmann vd.,1998)



Şekil 4.9. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ün sıcaklık ve azot basıncına göre termodinamik kararlılık alanı (Herrmann vd.,1998)

Si_3N_4 ve SiC 'ün bozunma dayanımında sürekli SiO_2 katmanı oluşmasının önemli bir katkısı vardır. Oksitlenme dayanımı bu SiO_2 katmanının varlığı ve özellikleri ile belirlenir. Oksit olmayan çoğu seramiğin oksitlenme hızı yüksek sıcaklık uygulamaları için yüksektir. Yalnızca SiC ve Si_3N_4 gibi silika kabuğu oluşturan seramikler 1600°C 'de $10\ \mu\text{m}^2/\text{saat}$ veya daha düşük oksitleme hızı koşulunu karşılayabilir. Ancak bazik tuzların bulunduğu ortamlarda her iki seramiğin bozunma hızı da asidik olan koruyucu tabakanın bozunması nedeniyle yüksektir.

4.3. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ Kompozitlerinin Si_3N_4 Matriksi İçerisindeki Silikannın İn-Situ Karbotermal İndirgenmesiyle Üretimi

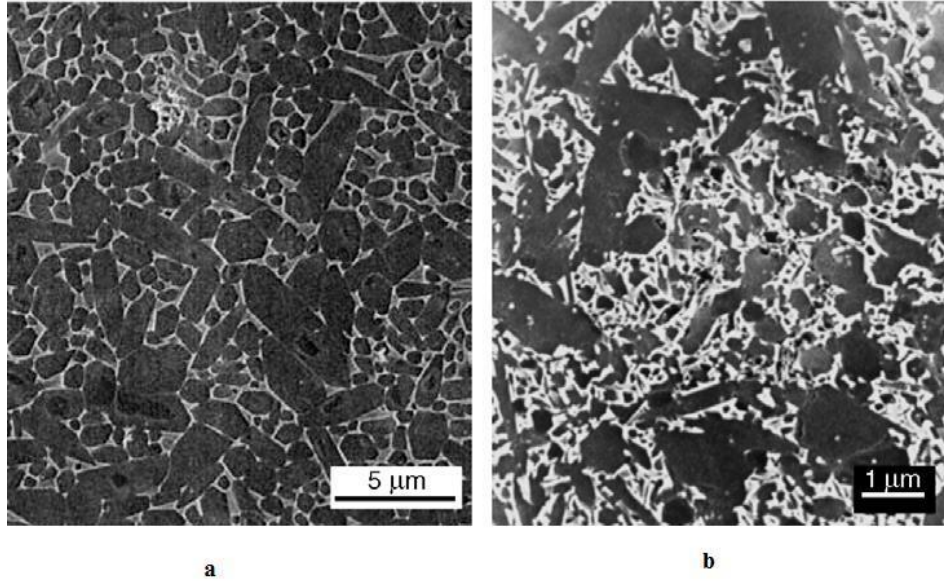
İn-situ kompozitler, takviye edici fazın matrise kompozit üretimi esnasında ilave edildiği çok fazlı malzemelerdir. Bu özellikleriyle takviye edici fazın önce elde edildiği ve sonra infiltrasyon ve toz metalurjisi gibi ikinci bir prosesle matrise ilave edildiği ex-situ kompozit üretim yöntemlerinden farklılık göstermektedir. İn-situ prosesler takviye edicinin

morfolojisinde partikülden sürekli fiberlere kadar geniş bir seçenek sağladığı gibi sünek ve seramik faz da olabilir.

Hnatko ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda silikanın karbonlu indirgenmesiyle %5 SiC oluşturmak amacıyla %5,96 SiO₂ ve %3,62 C içeren hammadde kullanmışlardır. Si₃N₄/SiC kompozitleri, silikanın in-situ karbotermal indirgenmesiyle hazırlanmıştır. Reaksiyon sonucu ortaya çıkan CO (g) porozitelerin kapalı halde oluşumuna sebebiyet vermiştir. Buna karşılık olarak 1540 ile 1650 °C arasında yavaş ısınma CO ve N₂ için ortamı terk etme şansı vermiştir. Bu uygulama için sistemde reaksiyona girmemiş serbest karbonun olduğu bilgisini vermişlerdir. Elde edilen ürünün kırılma dayanıklılığı, monolitik Si₃N₄ referans malzemesininkinden düşük olduğu ve kırılma kaynakları gibi davranan karbonca zengin bölgelerin oluşmasından dolayı eğme mukavemetinde önemli miktarda azalma olduğunu saptamışlardır(Hnatko vd.,2004).

Hegedusova ve arkadaşları; sinterleyici eleman olarak Y₂O₃ kullanarak, C ve SiO₂ ilave ederek 1750 °C'de 2 saat süreyle HIP ile Si₃N₄/SiC kompozit üretmiştir. Deney sonucunda kompozitin sürünme direncinin monolitik seramiğe göre daha yüksek olduğu saptanmıştır (Hegedusova vd.,2009).

Kasiorova ve arkadaşları; 1750 °C'de 2 saat sıcak presleme ile Y₂O₃ ve Al₂O₃ sinterleyici elemanlarını kullanarak Si₃N₄/SiC nanokompoziti üretmiştir. Şekil 4.10'da verilen mikroyapılara bakarak her iki mikroyapıda da uzamış Si₃N₄ tanelerinin olduğu görülmektedir. Nano kompozit buna ilave olarak nano ve mikronaltı SiC tanecikleri içermektedir. Sonuç olarak SiC ilavesinin oda sıcaklığındaki mukavemet ve kırılma tokluğuna pozitif bir etkisi saptanmamıştır, ancak yüksek sıcaklıktaki özelliklere özellikle sürünme direncine pozitif etkisi olduğu bulunmuştur(Kasiorova vd.,2006).



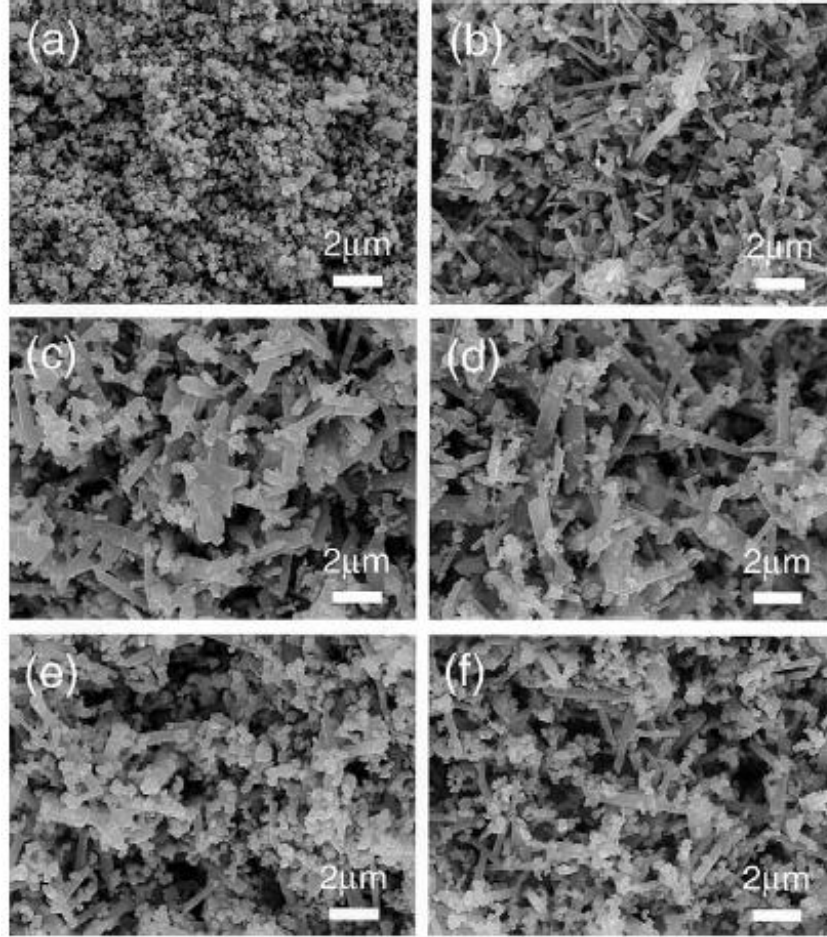
Şekil 4.10. a) Monolitik Si₃N₄ b) Nanokompozitin plazma dağlanmış SEM mikroyapısı (Kasiorova vd.,2006)

Chang-Sam Kim ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda Si₃N₄/SiC kompozitini, ticari polimer olan fenolik reçine ve Si₃N₄ tozu arasındaki kimyasal reaksiyon kullanılarak hazırlamışlardır. Polimer ve bir miktar SiO₂ içeren Si₃N₄ tozlarından oluşan karışımda, SiC nano parçacıkları, karbon ve Si₃N₄/SiO₂ arasındaki direk reaksiyonu tarafından oluştuğu göz önüne alınmıştır. Yöntemin avantajları arasında; SiC parçacıklarının matrisi içinde homojen bir şekilde dağılması, düşük üretim maliyetleri, % 50 oranında 70 nm boyutunda SiC tane büyüklüğü eldesi gösterilmiştir(Chang Sam Kim vd.,1998).

Jian-Feng ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda değişik oranlarda C ilaveleriyle değişik sıcaklıklarda sinterleme yaparak yapıları incelemişlerdir. Başlangıç numunelerinde %89,63 ve %89,46 Si₃N₄ ve %5,37 ile %11,54 karbon karası kullanmışlardır. Böylece değişik sıcaklıklarda 2 farklı karışımdaki numuneleri 1750-1900 °C sıcaklıklarda sıcak sinterleyerek karşılaştırma yapmışlardır. şekil 4.11'de görüldüğü gibi C oranının artması ile yapıdaki porozite artmıştır. İğnesel yapıdaki β-Si₃N₄ tozu gözlemlenmiştir. SiC oluşumu ise daha açık renk olarak β-Si₃N₄ tozu çevresindedir(Jian-Fang Young vd.,2002).

Artan sinterleme sıcaklığı ile iğnesel yapıda β- Si₃N₄ artışı mikroyapılardan gözlemlenmiştir. SiC partikülleri β-Si₃N₄ taneleri etrafında oluşmuştur ve yapı oldukça yüksek bir porozite içermiştir. Başlangıç yoğunluğu ve C oranının ayarlanmasıyla kontrol edilebilir bir porozite elde edilebilmiştir. Oldukça küçük sinterleme büzülmeleri sebebiyle sinterleme sonrası

yoğunluklar başlangıç yoğunluklarının da altında olmuştur ve %50 - %70 oranında porozite elde edilmiştir. Mikroyapılarda lifli Si_3N_4 taneleri, SiC partikülleri homojen ve düzgün porozite dağılımı ve yüksek geçirgenlik gözlemlenmiştir.(Jian-Fang Young vd.,2002)



Şekil 4.11. (a) Sinter öncesi görüntüsü, (b) %20 SiC 1750 °C’de sinterlenmiş, (c) %20 SiC 1850 °C’de sinterlenmiş, (d) %20 SiC 1900 °C’de sinterlenmiş, (e) %50 SiC için 1850 °C’de sinterlenmiş, (f) %50 SiC için 1900 °C’de sinterlenmiş (Jian-Fang Young vd.,2002)

Song ve arkadaşı, Si_3N_4 , SiO_2 ve C tozunu 1800 °C’de 1 saat süreyle 30 MPa’da sıcak preslemiştir. 1550 °C’den sonra SiO_2 pikinin kaybolduğunu, SiC’ün oluştuğunu gözlemlemiştir. Sıcak preslenen kompozit %98,9-99,7 teorik yoğunluğa ulaşmıştır. Hacimce % 10 SiC miktarına kadar eğme mukavemeti azalmış daha sonra sabit kalmıştır. En iyi mukavemet (649 MPa) ve kırılma tokluğu (8 MPa.m^{1/2}) değeri hacimce % 15 SiC’ün olduğu kompozitte elde edilmiştir(Song ve Liu,1994).

5. SİNERLEME MEKANİZMASI

Sinterleme, ısı enerjisi uygulayarak metal ve/veya seramik tozlardan yoğunluk kontrollü malzeme ve bileşen hazırlama tekniğidir. Malzeme sentezlemesi ve üretimi, malzemelerin gelişiminde can alıcı noktadır. Böylece sinterlemenin önemi malzeme üretim teknolojisinde artmıştır. Şekil 5.1 sinterlenen parçaların genel üretim modelini göstermektedir. Böyle parçaların üretiminde çok çeşitli proses adımları ve değişkenleri gereklidir. Örneğin şekillendirme adımında, nihai ürünün şekil ve özelliklerine bağlı olarak, basit kalıp sıkıştırma, isostatik presleme, slip döküm, enjeksiyon kalıplama vb. işlemler kullanılır. Şekillendirme tekniklerine bağlı olarak, sadece sinterleme koşulları değil, sinterleme özellikleri de oldukça değişebilir. Sinterleme adımında, birçok teknik ve proses değişkenleri vardır (Rahaman,2003; Kang,2005).

Kompakt tozun sinterlenebilme ve sinterlenmiş mikroyapısını belirleyen değişkenler iki kategoriye ayrılır: malzeme değişkenleri ve proses değişkenleri (Çizelge 5.1)

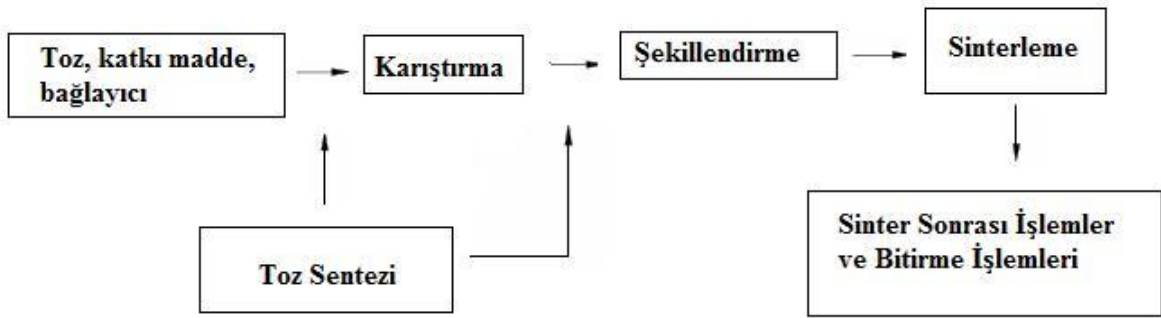
Çizelge 5.1. Sinterleme ve mikroyapıyı etkileyen değişkenler (Kang,2005)

Sinterlemeyi ve Mikroyapıyı Etkileyen Değişkenler	
Hammaddeye bağlı değişkenler	Toz: şekil, boyut, boyut dağılımı, topaklanma, karışabilirlik
	Kimya: kompozisyon, safsızlık, stokiyometri, homojenlik
Sinterleme koşullarına bağlı değişkenler	Sıcaklık, zaman, basınç, atmosfer, ısıtma ve soğutma hızı

Hammaddeyle ilgili değişkenler; kompakt tozun kimyasal kompozisyonu, toz boyutu, toz şekli, toz boyut dağılımı, toz topaklanma derecesi gibidir. Bu değişkenler tozun sıkıştırılabilirliğini ve sinterlenebilirliğini (yoğunlaşma ve tane büyümesi) etkilemektedir. Özellikle, iki çeşit tozdan fazla toz içeren kompaktlar için, toz karışımının homojenitesi birinci dereceden önem ifade eder. Homojeniteyi arttırmak için, sadece mekanik karıştırma değil, sol-jel gibi kimyasal prosesler de kullanılmaktadır.

Sinterlemedeki diğer değişkenler; sıcaklık, zaman, atmosfer, basınç, ısıtma ve soğutma hızları gibi termodinamik değişkenlerdir. Birçok sinterleme çalışmalarında kompakt tozların sinterlenebilmesinde sinterleme sıcaklığı ve zamanın etkisi incelenmiştir. Gerçekte sinterleme atmosferi ve basıncın etkisi daha karışık ve önemli olmaktadır(Kang,2005).

Sinterleme, sinterlenmiş parça üretmeyi ve mümkünse sinterleme değişkenlerinin kontrolü ile tasarlanmış mikroyapı üretmeyi amaçlar. Mikroyapısal kontrol; tane boyutu, sinterlenmiş yoğunluk ve boyut, diğer fazların (gözenek dahil) dağılımının kontrolü demektir. Çoğu durumda, mikroyapı kontrolünün asıl amacı ince tane yapılı yoğun kütle hazırlamaktır.



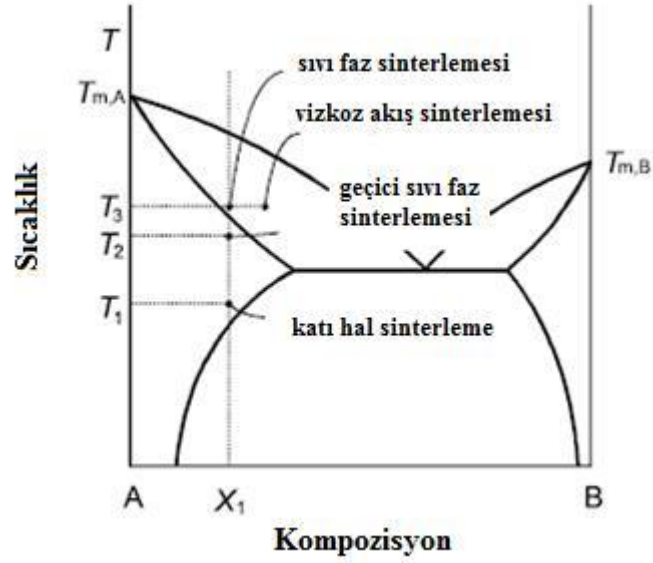
Şekil 5.1. Sinterlenen parçaların genel üretim modeli (Kang,2005)

Sinterleme prosesleri temel olarak iki çeşittir: katı faz sinterlemesi ve sıvı faz sinterlemesi.

5.1. Katı Faz Sinterlemesi

Katı faz sinterlemesinde prensip, yayılma esasına dayanmaktadır. Bu proses için gerekli olan güç, boyun bölgesi ile tozun yüzeyi arasında meydana gelen serbest enerji veya kimyasal potansiyel farkı sonucunda ortaya çıkmaktadır. Tozların birbirine difüzyonu sonucu oluşan boyun bölgesindeki buhar basıncı düşük olmakta ve bu bölgeye doğru yayılma hızlanmaktadır.

Katı faz sinterlemesi, kompakt toz sinterleme sıcaklığında katı halde tamamen yoğunlaştığında meydana gelirken, sıvı faz sinterlemesi, sinterleme sırasında kompakt tozda sıvı faz mevcutken oluşur. Şekil 5.2 iki durumun sıcaklık-kompozisyon diyagramını göstermektedir.



Şekil 5.2. Katı ve sıvı faz sinterleme durumunun sıcaklık-kompozisyon diyagramı (Kang,2005)

T_1 sıcaklığında, x_1 kompozisyonlu A-B kompakt tozunda katı hal sinterlemesi, T_3 sıcaklığında aynı tozda sıvı faz sinterlemesi olmaktadır. Katı faz sinterlemesiyle karşılaştırıldığında, sıvı faz sinterlemesi mikroyapının kolay kontrolüne ve üretim maliyetinin azalmasına neden olur. Ancak mekanik özellikler gibi önemli özellikleri olumsuz etkiler. Tam tersi olarak, çoğu belirli ürünler tane sınırı fazının özelliklerini kullanır, bu nedenle sıvı faz sinterlemesi gereklidir(Kang,2005).

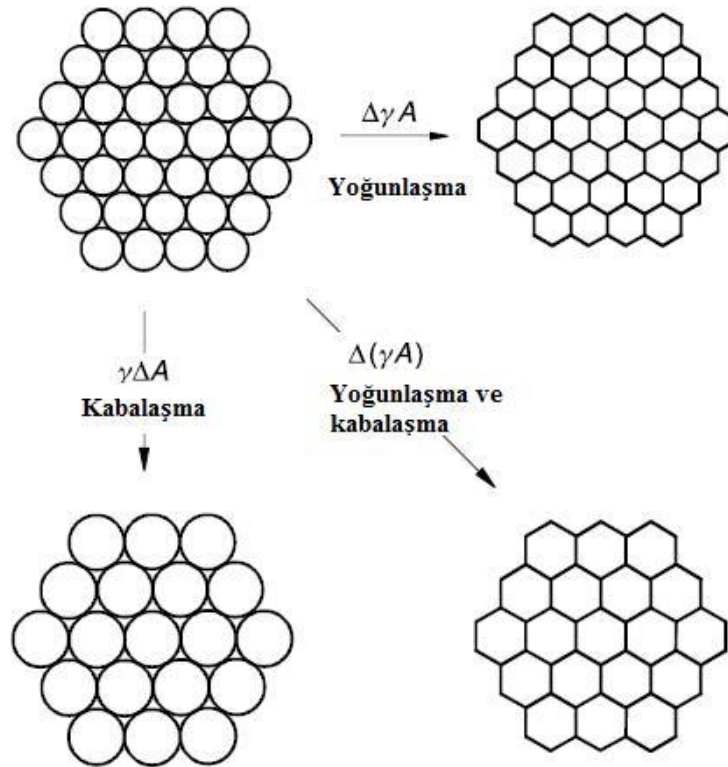
Sinterlemenin itici kuvveti, toplam yüzey enerjisinin azalmasıdır. Yüzey enerjisi iki yolla azaltılabilir. Bunlar gözenek giderilmeksizin tane büyümesi ve gözeneklerin ufaldığı yoğunlaşma durumlarıdır. Bu iki olgu birbirleriyle etkileşim içindedirler. Sinterlemede bir başka önemli etken yoğunlaşma kinetiğidir. Yoğunlaşma termodinamik açısından elverişli olsa da sinterleme kinetiği gerçek uygulamalar için çok yavaş olabilir(Kang,2005; Bengisu,2006).

Kompakt tozun toplam yüzey enerjisi γA , γ özgül arayüzey enerjisi ve A toplam yüzey alanı olarak tanımlanır. Toplam enerjinin azalması şu şekilde ifade edilir:

$$\Delta (\gamma A) = \Delta \gamma A + \gamma \Delta A \quad (5.1)$$

Arayüzey enerjisindeki değişim ($\Delta\gamma$) yoğunluktan dolayıdır ve arayüzey alanındaki değişim tane kabalaşmasından dolayıdır. Katı hal sinterlemesi için, $\Delta\gamma$, katı/buhar arayüzeylerinin, katı/katı arayüzeyleriyle yer değişimiyle ilgilidir. Yoğunlaşma ve tane büyümesi yoluyla toplam yüzey enerjisindeki azalmanın şematik gösterimi Şekil 5.3’de verilmiştir. Genelde, sinterlemede toz boyutu 0,1-100 μm arasındadır. Toplam yüzey enerjisi 500-0,5 j/mol dur(Kang,2005).

Sinterleme, atom taşınımı gerektirir. Atomların taşınım yolları arasında kafes yayını ve tane sınırı yayını yoğunlaşmaya, bir diğer deyişle komşu tanelerin merkezleri arasındaki uzaklığın azalmasına yol açabilir. Tane sınırlarından atom buharlaşması ve taneler arasındaki köprü bölgelerinde yoğunlaşma yalnızca irileşmeye yol açabilir. Bu bakış açısından bakıldığında, pişirme yalnızca irileşmenin bastırıldığı ve kafes veya tane sınırı yayınıının desteklendiği koşullarda yapılmalıdır. Ancak yakın zamanlarda tane büyümesinin gözeneklerin tane sınırlarından ayrılmasını engellemeye yardımcı olabileceği önerilmiştir(Bengisu,2006).



Şekil 5.3. İtici kuvvet $\Delta(\gamma A)$ altında sinterleme sırasında oluşan temel olaylar (Kang,2005)

5.2. Sıvı Faz Sinterlemesi

Sıvı faz sinterleme, eskiye dayanan ve seramiklerin üretiminde yüzyıllardır uygulanan bir tekniktir. Sıvı faz sinterleme, sinterleme sırasında katı ve sıvı fazın bir arada bulunduğu bir yöntemdir. Sıvı, bir bileşenin ergimesi sonucu oluşabileceği gibi iki veya daha fazla bileşenin etkileşimi sonucu ötektik oluşumuyla oluşabilmektedir. Sıvı, sinterleme sırasında çözünürlük ilişkisine bağlı olarak geçici veya kalıcı olabilir(Biswas,2002).

Sıvı faz sinterlemenin kinetiği;

- sıvı içinde katının çözünebilirliğine
- katı sıvı faz arasındaki arayüzey enerjisine(ıslatma)
- katı katı tane sınırı boyunca sıvının nüfuz etmesine bağlıdır.

Bu değişkenlerin yanına tane boyutu ve boyut dağılımı, sinterleme sıcaklığı, zamanı, atmosferi, ham yoğunluk gibi üretim parametreleri de eklendiğinde sıvı fazla sinterlenen malzemenin karakteristiğine büyük etkileri olmaktadır. Sıvı faz sinterleme mekanizmasında klasik olarak, aşağıdaki sinterleme sırası hakim adımlardır:

1. Tanelerin yeniden düzenlenmesi

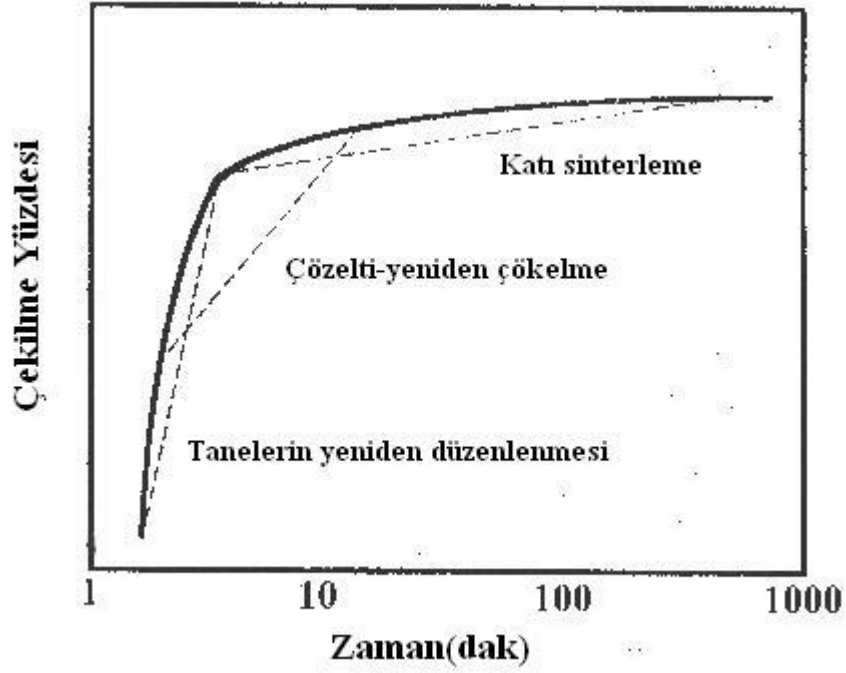
Yoğunlaşma, kapiler kuvvetler altında tanelerin yeniden düzenlenmesi ve gözeneklerin sıvı fazla dolması ile sağlanmaktadır. Bu mekanizmaya bağlı olarak, yoğunlaşma, katı faz sinterlemeyle karşılaştırıldığında sinterlemenin erken aşamalarında olmaktadır. Sıvı hacim oranı, çözünebilirlik, ham yoğunluk, sıcaklık, ıslatma gibi parametreler bu prosesi etkilemektedir.

2. Çözelti-yeniden çökme

Çözelti-yeniden çökme prosesinin genel özelliği; mikroyapısal gelişim, şekil düzenlenmesi ve tane büyümesidir. Kapiler kuvvetler tarafından yaratılan kimyasal potansiyel gradyenti nedeniyle küçük taneler sıvı içerisinde çöker ve difüzyon ile madde çökeceği büyük tanelere doğru taşınır. Bu proses Ostwald büyümesine benzerdir, tane şeklini değiştirir. Böylece gözenekler giderilir, çekilme ve yoğunlaşma olur.

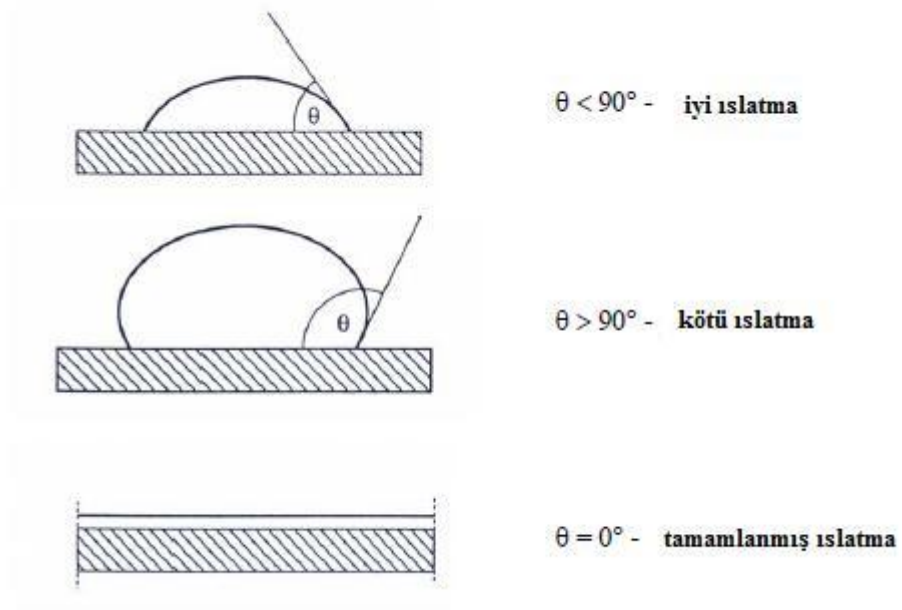
3. Katı faz sinterleme

Son aşama katı faz kontrollü sinterlemedir. Katı gövdenin rijitliğinden dolayı tüm çekilme ve yoğunlaşma çok yavaş olmaktadır. Bu rijitlik, tane sınırı difüzyonuyla mikroyapısal kabalaşmaya rağmen sonraki yeniden düzenlenmeyi engeller. Şekil 5.4 sıvı faz sinterlemedeki tipik çekilme eğrisini göstermektedir(Biswas,2002).



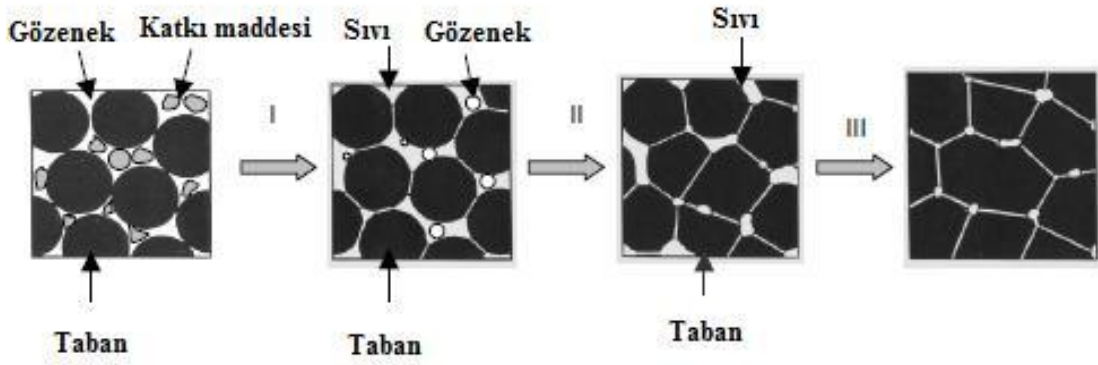
Şekil 5.4. Sıvı faz sinterlemenin üç aşaması için şematik çekilme eğrisi(Biswas,2002)

Sıvı faz sinterlemesi, sıvı ve katı parçacıkları içeren sinterleme prosesidir(Peng,2004). Düşük yüzey gerilimine sahip sıvılar katıyı kolayca ıslatırken, yüksek yüzey gerilimine sahip sıvılar kötü bir ıslatma gösterirler, büyük temas açıları oluştururlar.(Şekil 5.5)



Şekil 5.5. Katı ve sıvı arasındaki ıslatma davranışı(Matovic,2003)

Kingery modeline göre klasik sıvı faz sinterleme üç adımda gerçekleşir(Şekil 5.6) (Peng,2004).



Şekil 5.6. Toz karışımlarının sıvı faz sinterlemesinde mikroyapısal değişiminin şematik çizimi I)yeniden düzenleme II)irişik çökmesi III)mikroyapısal kabalaşma ve katı hal sinterlemesi (Peng,2004)

5.3. Silisyum Nitrürün Sıvı Faz Sinterlenmesi

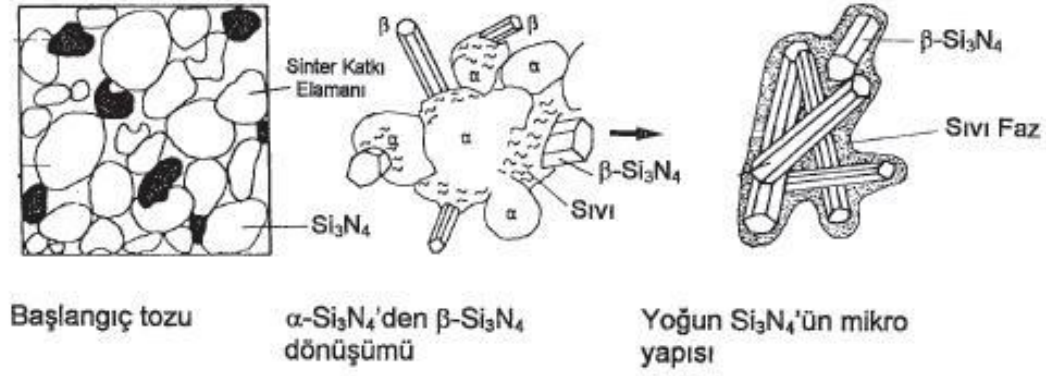
Si_3N_4 seramiklerinin katı faz sinterlenmesi oldukça güç olmasına rağmen, sıvı faz sinterlenmesi ile çok büyük gelişmeler elde edilmiştir. Sinterleme sırasında birçok katkı maddesi (MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3 ve BeSiN_2) sinterlemeyi kolaylaştırmak için kullanılmaktadır(Genç,2007; Karakuş vd.,2009).

Katı ve sıvı faz sinterlemesine ek olarak, diğer çeşit sinterlemeler de vardır. Örneğin; geçici sıvı faz sinterlemesi ve viskoz akış sinterlemesi, sıvı hacim oranının yeterince yüksek olduğu durumda oluşur, böylece kompaktın yoğunlaşması tane-sıvı karışımının viskoz akışı ile elde edilir. Bu arada yoğunlaşma sırasında herhangi bir tane şekil değişimi yoktur. Geçici sıvı faz sinterlemesi, sıvı faz sinterlemesi ve katı hal sinterlemesinin bileşimidir. Bu sinterleme tekniği, sıvı faz sinterlemesinin erken adımında oluşur fakat sinterleme ilerlerken sıvı kaybolur ve yoğunlaşma katı halde sonlanır(Kang,2005).

Silisyum nitrürün sinterlenmesinde Si-N bağlarının kovalent olmasından dolayı sinterleme katkılarının kullanılması gereklidir. Örneğin metal oksitle ve nadir toprak metal oksitleri sıvı faz sinterlemesiyle yoğunlaşmayı teşvik eder. Sinterleme sırasında, oksit ilaveler Si_3N_4 partiküllerin yüzeyindeki SiO_2 ile reaksiyona girerek yoğunlaşma sırasında kütle taşınımını sağlayan sinterleme sıcaklığında camsı bir yapı oluşturur. Böylece, Si_3N_4 'ün yoğunlaşmasını içeren sinterleme davranışı α 'dan β 'ya faz dönüşümü ve tane büyümesi, sıvı fazın kimyası ve miktarı çokça etkilenir(Karakuş,2010).

Si_3N_4 'ün tam yoğunluğa ulaşması için gerekli işlemler şöyle sıralanabilir: a) ince tozlar kullanmak b) basınç uygulamak c) sinterleme sıcaklığını arttırmak d) Si_3N_4 yatak malzemesi kullanarak değişik silisyum bileşiklerinin kısmı basınç dengesini kurmak e) sıvı faz oluşturmak için sinterleme katkı maddesi ilave etmek(Arık,1996)

Nitrür seramiklerin ısıl mekanik özelliklerini iyileştirmek için sinterleme üzerine yapılan çalışmalar, doğru sinterleme katkı maddesi seçimi ve uygulanacak bir ısıl işlem ile camsı yapının yok edilerek kristalize edilmesine yönelmiştir. Katkı maddelerinin seçiminde temel kriter nitrür yapıyı çözebilmesi ve yüksek sıcaklıkta yüksek viskozite ve oksitlenme direncine sahip olmalıdır. Katkı elemanı olarak kullanılan oksitler MgO , Y_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 ve BeO_2 nadiren toprak oksitler Al_2O_3 , Li_2O ve Al_2O_3 ile bileşik haldedir En iyi ısıl mekanik özelliklere Y_2O_3 ile daha sonra da CeO_2 ve MgO ile ulaşılabilir(Arık,1996).



Şekil 5.7. Si₃N₄ için sıvı faz sinterlemede ergiyik-çökelti modeli (Andrievskii,1995; Arık,1996)

Silisyum nitrürün her bir toz taneciği silisyum oksit yüzey tabakasıyla kaplıdır. Oksit katkıları silisyum oksit ve nitrürün kendisi ile sinterleme sıcaklığında oksinitrür sıvı oluşturmak için reaksiyona girer. Bu da çözelti-çökmesi ile yoğunlaşmayı sağlar(Şekil 5.7). α-Si₃N₄ sıvı içinde çözünür ve β-Si₃N₄ şeklinde çöker. Sıvı tanelerarası faz olarak genellikle cam olarak aşağıdaki şekilde soğur(Hampshire,2007).



Si₃N₄'ün sinterlenmesinde etkili parametreler; Si₃N₄ tanelerin sıvı içerisinde çözünmesi, sıvı fazın viskozitesi, sinterleme katkı elemanlarının miktarı ve Si₃N₄ tozun tane boyutudur. Numunelerin sıvı faz sinterleme sırasındaki yoğunlaşması, başlangıç katı bileşenlerinin şekil değişikliği ve yeniden düzenlenmesi üzerine temeldir. Sıvı faz sinterleme geleneksel olarak, partiküllerin yeniden düzenlenmesi, çözünme-difüzyon-çekirdeklenme, katı iskeletin sinterlenmesi (tane büyümesi) aşamalarından oluşmaktadır. Sıvı faz sinterleme iki ana işlem tarafından kontrol edilir. Birincisi, α-Si₃N₄ tanelerin katı-sıvı ara yüzeyindeki reaksiyonu, ikincisi ise sıvı faz boyunca sıvı içerisinde eriyen malzemelerin difüzyonudur. Eğer difüzyon sıvı içerisinde tamamen erimiş Si₃N₄'ün α-Si₃N₄ yüzeyinden ilk oluşan β-Si₃N₄ tanelere taşınımı için yeteri kadar hızlı ise ikinci faz içerisinde aşırı doyma gerçekleşmez. Bu durumda konsantrasyon değişimi çok azdır ve ara yüzey reaksiyonu α-β faz dönüşümü için zamana bağlıdır. Bu şartlarda sadece ilk oluşan β-Si₃N₄ taneler büyüyebilir. Eğer difüzyon işlemi Si₃N₄ çözünmesinden daha yavaş ise sıvı içinde eriyen Si₃N₄ ikinci faz içerisinde zenginleşir ve çekirdeklenme büyük olasılıktır. β-Si₃N₄'ün çekirdeklenmesi yüksek sıcaklıklarda

sinterleme sırasında gerçekleşir ve Si_3N_4 modifikasyonundaki değişimi kapsar. MgO ilaveli Si_3N_4 'ün sinterlenmesi, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -cam faz ara yüzey reaksiyonundan büyük ölçüde etkilenirken, Y_2O_3 ilaveli Si_3N_4 'de yoğunlaşma difüzyon ile kontrol edilir. MgO ilaveli sistemlerde yoğunlaşma ve tane büyümesi katı-sıvı arayüzey kinetiğinden etkilenmez, sadece ikinci cam faz boyunca difüzyon ile kontrol edilir. Difüzyon ile kontrol edilir. Y_2O_3 ilaveli sistemlerde, sıvı içerisinde eriyen malzeme, yüksek cam viskozitesi nedeni ile kontak bölgelerinde toplanır. Sonuç olarak camdaki azot konsantrasyonu bölgesel olarak artar ve Si_3N_4 , $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ olarak kristalize olur (Bağcı, 2007).

Başlangıç malzemesi olarak $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ kullanıldığında ikili (çift durumlu) mikroyapı oluşumu arttırılmış olur. Son bileşikteki $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerinin uzunluk oranı başlangıçtaki tozun $\alpha\text{-}\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ oranına bağlıdır. Bu nedenle, ticari Si_3N_4 seramikler yüksek $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ içerikli tozlardan üretilmektedir. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün çok miktarda olması sıvı faz sinterlemesi sırasında $\alpha\text{-}\beta$ dönüşümünü hızlandırmaktadır, bu da ince eşeksiz tane yapısı oluşmasını sağlar.

İkincil camsı fazdaki bölgesel aşırı doyma oranı üç proses tarafından kontrol edilir:

- i) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ve camsı eriyik arasındaki yüzey reaksiyonu
- ii) ikincil camsı faz boyunca $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ difüzyonu
- iii) önceden oluşmuş veya yeni oluşmuş $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ çekirdeği üzerinde Si_3N_4 çökmesi

Si_3N_4 'ün $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ çekirdeği üzerinde çökmesi büyüme prosesi için oran belirleme adımı değildir. Bu nedenle, bölgesel aşırı doyma derecesi ilk iki adım tarafından kontrol edilir. Sinterleme sırasındaki ısıtma hızındaki değişim

- i) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ camsı arayüzeydeki katı/sıvı reaksiyonu
- ii) camsı faz boyunca difüzyonunun zaman bağıllığını etkilemektedir. Sonuç olarak, bölgesel aşırı doymanın olasılığı ve çekirdeklenme düşük ısıtma hızlarında artar (Lehner vd., 2006).

5.3.1. Mikroyapı

Sıvı faz sinterlemesinden sonra yoğun Si_3N_4 , $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ve amorf tane sınırı fazları içerir. Soğuma sırasında, sıvı; amorf veya kısmen kristalin ikincil fazlara katılır. İkincil fazlar ince katmanlar halinde tane sınırlarında yerleşirler. Bu taneler arası faz, özellikle yüksek sıcaklıklarda mekanik özellikleri etkilemektedir. (Şekil 5.8)



Şekil 5.8. a) Sıvı faz sinterlenmiş Si_3N_4 seramiğinin mikroyapısı 1- Si_3N_4 matriks taneleri, 2- kristalin ikincil faz, 3) üçlü bağlantılardaki ve tane sınırlarındaki amorf atık b) SEM mikroyapısı (Matovic,2003; Bernal-Bocenagra vd.,2009)

5.3.2. Atmosfer Etkisi

Atmosfer α - β dönüşümünde, kütle yoğunluğunda, tane morfolojisinde büyük rol oynamaktadır. α - β dönüşümü azot atmosferinde 1800°C 'de olurken argon atmosferinde 1700°C 'de olmaktadır. Azot atmosferi yüksek yoğunluk, yüksek en/boy oranı, ince tane boyutu, yüksek oranda β fazı ile sonuçlanır. Azot atmosferi ayrıca Si_3N_4 dekompozisyonunu engellemektedir(Kalantar vd.,2006).

5.3.3. Katkı Maddelerinin Etkisi

Sinterleme esnasında genellikle oksit katkıları sayesinde düşük ötektige sahip bir sıvı faz oluşturularak Si_3N_4 'ün ayrışmadan çözünebileceği bir sıvı oluşur. Oluşturulacak sıvı fazın hangi sıcaklıklarda oluşacağı, viskozitesi, silisyum nitrür çözünürlüğü önemli faktörlerdendir. Bu yüzden farklı katkı malzemeleri ve farklı bileşimler denenmektedir. Bu katkıların daha ince taneler halinde üniform olarak dağılması ve silisyum nitrür tanelerinin etrafını sarabilmesi çok önemlidir(Çalışkan vd.,2009).

Sinterleme katkısının türü ve miktarı yoğunlaşma sıcaklığı ve oranını belirlemektedir. Aynı zamanda β -tanelerinin morfolojisini ve fazın karakteristiklerini belirler. Tane sınırı fazı seramik malzemelerin yüksek sıcaklıklardaki özelliklerini kontrol eder. Aynı zamanda katkı- SiO_2 bileşimin yumuşama sıcaklığı, sinterleme sıcaklığındaki sıvı fazın viskozitesi ve miktarı, azotun çözünebilirliği ve Si_3N_4 'ün sıvı faz tarafından ıslatabilirliği üzerine de etkilidir. Sıvı

faz sinterleme ile yoğunluğu yüksek Si_3N_4 seramik üretiminde kullanılan katkı elemanları 3 gruba ayrılır:

1. Si_3N_4 ile katı eriyik oluşturmayan MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3 , ZrO_2 , Li_2O , SrO , MgAl_2O_4 , ZrSiO_4 gibi oksit ve oksit karışımları. Bu oksitler esas olarak toz yüzeyindeki SiO_2 ile reaksiyona girer ve soğuma sonunda amorf veya kısmen kristalize olmuş tane sınırı fazı olarak kalan bir sıvı faz oluşturur.
2. Si_3N_4 ile katı eriyik oluşturan BeO , $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlN}$, $\text{AlN}+\text{Y}_2\text{O}_3$, BeSiN_2 gibi oksit veya oksit olmayan ya da bunların karışımı durumundaki katkı elemanları. SiO_2 'in reaksiyonu ile bir sıvı faz oluşur. Si_3N_4 sıvı faz içinde çözünür ve belli miktarda katkı maddesi içeren Si_3N_4 katı eriyiği çökelir. Böylece sıvı fazın bileşimi derece derece değişir. Teorik olarak tanelerarası amorf faz içermeyen bir malzemeye ulaşılabilir. Bu malzemeler genellikle Si_3N_4 'ün katı eriyiği olarak bilinen SiAlON veya SiBeON olarak isimlendirilen malzemelerdir.
3. Üçüncü tür katkı maddeleri ise Mg_3N_2 , Be_3N_2 , ZrN , ZrC , $\text{Zr}+\text{AlN}$ gibi oksit olmayan katkı maddeleridir. Bu tür katkıları düşük vizkoziteli tane sınırı fazını önlemek ve yüksek sıcaklıktaki seramik malzemelerin özelliklerini iyileştirmek için kullanılır (Arık,1996;Bengisu,2006).

Y_2O_3 ikinci fazın kristalizasyonuna yardımcı olur, camsı faz miktarını azaltır fakat Al_2O_3 bu etkiyi azaltmaktadır.(Kalantar vd,2006) Wani ve arkadaşları 25 MPa basınçta 1650-1700 °C sıcaklıkta Y_2O_3 ve MgO ilavesiyle Si_3N_4 'ü sıcak preslemiştir. Y_2O_3 ilaveli Si_3N_4 'ün sertliğinin MgO ilaveliye göre daha yüksek olduğunu bulmuştur(Wani vd.,2010).

Tane sınırlarına ikincil tanelerin göçmesi, MgO ve Al_2O_3 'de olduğu gibi tane sınırı yayılımı ve hareketliliğini etkileyebilir. Çoğu ikincil evre tane sınırlarında sıvı bir evrenin oluşmasına neden olabilir ve bu da sinterlemeyi genellikle kolaylaştırır. Ancak bu tür camsı evreler mekanik özellikleri çoğunlukla olumsuz yönde etkiler. Bu tür bileşimlere örnek olarak % 5-10 Y_2O_3 içeren AlN ya da % 1 CaO veya SrO içeren AlN verilebilir. Sinterleme sıcaklığında AlN - Al_2O_3 - Y_2O_3 camı oluşan bu bileşimlerde tane sınırında sıvı evreler oluşup sinterlemeye yardımcı olurlar(Bengisu,2006).

Sinterleme ilavelerinden oluşan tanelerarası faz seramiklerin yoğunlaştırılmasında kullanılır. Silisyum nitrürün mekanik özellikleri bu taneler arası faz ile kontrol edilir. Silisyum nitrür tozlar, MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3 ve SiO_2 ile sinterlenir ise tanelerarası faz camsıdır. Artan sıcaklıkla beraber camın vizkozitesi silisyum nitrür tanelerin birbiri üzerinde kaymasına izin verecek

şekilde azalmaktadır. Bu da 1200 °C'nin üzerinde dayanımda azalmaya neden olmaktadır. Bu olumsuz durum tanelerin kaymasını önleyecek kristal tanelerarası bir faz oluşturularak en aza indirilebilir. Sinterleme RE_2O_3 ve SiO_2 ile yapılırsa, $RE_2Si_2O_7$ formuna kristalizasyondan dolayı büyük ölçüde camsı faz elimine edilmektedir. MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3 ve SiO_2 gibi sinterleme ilaveleri camsı reaksiyon ürünleri üretir ve zayıf oksidasyon dayanıma neden olur. Bütün Si_3N_4 taneler, seramiğe iyi oksidasyon dayanımı verecek bir oksit tabakası ile kaplanır ve yüksek sıcaklıklarda silika sinterleme ilaveleri ile bir sıvı oluşturmak üzere reaksiyona girer. Bu sıvı oksidasyon oranındaki bir artış ile sonuçlanan Si_3N_4 'ün yüzeyine oksijen transferini geliştirir. İyi bir oksidasyon dayanımı sağlayan faz SiO_2 ile birlikte dengede olan fazdır. 1 nm kalınlıkta oluşan tanelerarası camsı film sinterlenmiş silisyum nitrür seramiklerin iki tanenin üçlü kesim yerlerinde bulunur. Sinterleme ilavelerindeki yabancı elementlerin çoğu bu tanelerarası camsı filmin içerisinde ayrışır ve kimyasal bağı değiştirir(Bağcı,2007).

Bu çalışmada sinterleyici katkı malzemesi olarak AlN ve Y_2O_3 kullanılmıştır.

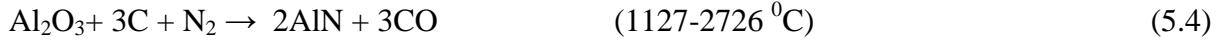
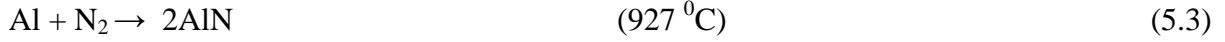
5.3.3.1. Alüminyum Nitrür(AlN) ve Özellikleri

AlN ilk olarak 1907 yılında tanımlanmıştır. Japonya en büyük tedarikçidir. Alüminyum nitrür yüksek kararlılıkta bir malzemedir. Yüksek ısı iletkenliğe ve elektrik yalıtkanlığa sahiptir. AlN , alüminyum- azot sisteminde esas bileşendir(azotça zengin faz, AlN_9 da ayrıca rapor edilmiştir). Alüminyum nitrür hegzagonal kapalı paket yapıdadır.

AlN 'ün kafes parametreleri $a_0=0,3114$ nm ve $c_0=0,4986$ nm dir. Her bir alüminyum atomu dört azot atomuyla tetrahedral (sp^3) düzeninde bağlanmıştır. Bağlanma çoğunlukla kovalenttir fakat büyük derecede iyoniklik de vardır. Kovalant bağlanma enerjisi $E_0=9,42$ eV'dur ve iyonik bağlanma enerjisi $E_p= 4,09$ eV dur(Pierson,1996).

Aluminyum nitrür çok yüksek sıcaklıklarda çok yavaş düşme gösteren yüksek ısı iletkenlik ve yüksek elektrik direncinin bir kombine özelliğini verir. Bu özellikleri AlN malzemeleri yüksek güç elektronik modülleri için ana malzeme haline getirmiştir. Bu uygulamalarda BeO 'in yerini almaktadır. Bununla birlikte oldukça fazla toksik etkisinin olması üretimi ve uygulamalardaki en büyük handikapıdır. AlN 'ün sıvı alüminyum içindeki korozyon direnci de mükemmeldir. AlN , yüksek ısı yalıtkanlık ve yüksek elektriksel direncinden dolayı silisyum aletler için yüksek performanslı altlık olarak kullanılır(Mizutani vd.,2006).

Aluminyum nitrür termodinamik olarak silisyum nitrürden daha karardır. Fakat rutubetle reaksiyona girme eğilimi fazla olduğundan geniş bir uygulama alanı bulamamıştır. Aluminyum nitrür ticari olarak genellikle aluminyumun doğrudan nitrülenmesi veya aluminanın (Al_2O_3) indirgenip daha sonra nitrülenmesi ile üretilmektedir.



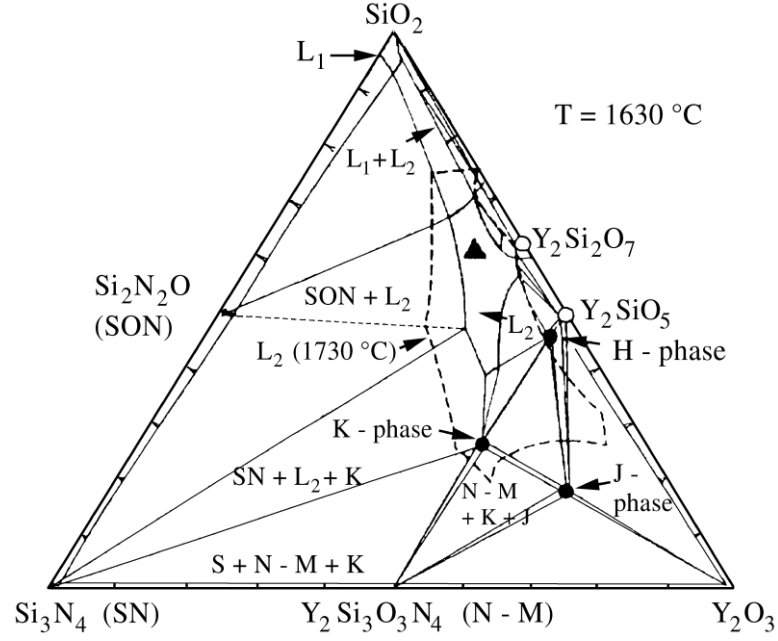
Bütün kovalent bağ yapısına sahip seramikler gibi kendi içinde sinterleme yayımları çok zordur. AlN'e bazı oksitler katarak yapılan sinterleme ile tam yoğunlukta (3.2 g/cm^3) parçalar üretilebilir. AlN içerisindeki oksijen miktarı arttıkça malzemenin ısıl iletkenliği düşmektedir(Geç,2007;Bengisu,2006;Ersoy,2007).

5.3.3.2. Yitrium Oksit (Y_2O_3) ve Özellikleri

Yitrium oksitin ergime noktası $2410 \text{ } ^\circ\text{C}$ olup havada oldukça karardır ve kolayca redüklenmez. Karbondioksiti absorbe eder ve asitlerde çözünür. Yitrium oksit, Nerst lambalarında flaman olarak, torya ve zirkonya ile alaşım halinde az miktarda kullanılmaktadır. Zirkonyaya ilave edildiğinde yapısını kübik yapıda karardır. Başlıca yitrium oksit mineralleri, gadolinit, xenotim ve fergusonit'tir. Bunlardan gadolinit ($\text{FeO} \cdot 2\text{BeO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), en önemli mineral olup Teksas civarında bolca bulunmaktadır. Yitrium oksit, fluorit yapısına benzer olarak kübik yapıdadır. Yitrium oksitin fevkalade refrakter olması ve birçok atmosferde kimyasal olarak karardır olması sebebiyle, tüp, kayıkçık ve pota olarak özel amaçlar için kullanılmaktadır(Geç,2007).

5.3.3.3. AlN ve Y_2O_3 Katkı Maddelerinin Etkileri

Şekil 5.9'da Y_2O_3 - Si_3N_4 - SiO_2 faz diyagramı verilmektedir. Bu üçlü sistemde ötektik sıcaklığı $1550 \text{ } ^\circ\text{C}$ 'dir. Artan sinterleme sıcaklığı ile, $\alpha - \beta$ dönüşümüyle ($1650 \text{ } ^\circ\text{C}$ 'de tamamlanır) birlikte çözelti-yeniden çöktürme olur(Bressiani vd.,1999). Faz diyagramından da görülebileceği gibi başlangıç toz sisteminde büyük oranda oksijenin var olduğu ve Si_3N_4 'ün $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ve $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ile uyumlu olduğu görülmektedir(Kim vd.;2006).



Şekil 5.9. Y_2O_3 - Si_3N_4 - SiO_2 faz diyagramı (Bressiani vd.,1999)

Gao ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Si_3N_4 -SiC kompozite ağırlıkça % 4 ile % 14 arasında değişen oranlarda Y_2O_3 ilave edilmiştir. Karışım 25 MPa'da soğuk preslenmiş, 1700 °C'de 30 dak süreyle 20 MPa'da sıcak preslenmiştir. Y_2O_3 ilavesi karbotermal redükleme sırasında Si_3N_4 -SiC tozlarının sentezleme sıcaklığını düşürmektedir, viskerların ve taneciklerin büyümesini teşvik edecek sıvı faz oluşumunu sağlar(Gao vd.,2003).

Santos ve arkadaşları; % 80 hacimce α - Si_3N_4 , % 20 hacimce AlN, Y_2O_3 (90:10 molar oranda) ağırlıkça %0 ile 20 arasında değişen oranlarda SiC toz karışımını iki adımda sinterlemiştir. (1) 1750 °C'de 30 dak 0.1MPa- N_2 ve 1.5MPa- N_2 basınçta 1950 °C 'de 1 saat tutma (2) 20 MPa'da 1750 °C'de 30 dak sıcak presleme yapmışlardır. Sonuçta α -SiAlON-SiC kompozit elde etmişlerdir. α -SiAlON in-situ prosesi ile üretilmiştir. Ağırlıkça % 20 SiC içeren α -SiAlON-SiC kompozitte % 99 teorik yoğunluğa, 22 GPa sertliğe, 5 MPa.m^{1/2} kırılma tokluğuna ulaşılmıştır(Santos vd.,2007).

5.4. Spark Plazma Sinterleme Yöntemi

SPS sinterlemeyi ve sinter-bağlanmayı düşük sıcaklıklarda kısa zamanda yapabilme olanağı sağlayan yeni geliştirilmiş bir proses tekniğidir. Toz tanecikleri arası boşlukları elektrik enerjisiyle yükleme ve anlık yüksek sıcaklık spark plazma (kıvılcım) oluşturma ile sinterleme yapılır. Süratli bir sinterleme metodu olarak kabul edilir. Yüksek sıcaklıkta kendi kendine üretim(SHS) ve mikrodalga sinterlemeye benzer olarak kendi kendine ısıtma eylemini kullanmaktadır. SPS sistemi sıcak pres sinterleme, sıcak izostatik presleme ya da atmosferik fırınlarda sinterleme gibi diğer geleneksel yöntemlerden daha üstün özelliklere sahiptir. Bu özellikler işlem kolaylığı, sinterleme enerjisi ve hızının tam kontrolü, yüksek üretilebilirlik, güvenlik ve güvenilirlik olarak sıralanabilir(Tokita,1999;Wan vd., 2005).

Spark plazma sinterleme yöntemi ile metallerin, seramiklerin, camların, biomalzemelerin ve polimerlerin sinterlenmesi, metallerin birleştirilmesi işlemleri yapılır. İleri teknoloji seramikleri, fonksiyonel aşamalı malzemeler, amorf malzemeler, nano malzemeler, termoelektrik malzemeler, seramik ve metal matrisli kompozitler, alaşımlar, gibi çok farklı malzeme grubunun sinterlenmesinde kullanılmıştır. Bunlardan bazıları SPS yöntemi kullanılmadan hazırlanamaz. Örneğin; saf tungsten karbür ve alüminyum nitrür tozları herhangi bir ilave olmaksızın sinterlenebilmektedir(Munir vd.,2006; Omori, 2000).Bu yöntem, daha hızlı ısıtma hızı, daha düşük sinterleme sıcaklığı ve süresi, sinterlenmesi güç olan tozların yoğunlaştırılması, sinterlemeye yardımcı katkıların elimine edilmesi, ön şekillendirmeyi gerektirmemesi, başlangıç toz karakteristiklerine daha az hassasiyet ve sinterlenmiş numunelerin üstün özelliklere sahip olması nedeniyle diğer geleneksel sinterleme yöntemlerine göre hem ekonomik hem de teknolojik olarak avantajlar sağlar. Özellikle; düşük sıcaklıklar ve kısa sinterleme süreleri, nanometrik veya yarı-kararlı tozların tane büyümesi önlenerek ve yarı-kararlılıkları korunarak teorik yoğunluğa yakın sinterlenebilmelerine olanak sağlar. Buna ilave olarak; kısa sinterleme süresinden dolayı kontrollü atmosfer koşullarına gerek kalmadan hava atmosferi sinterleme için uygun olabilmektedir. Ayrıca kısa süreli sinterleme, başlangıç malzemelerindeki istenmeyen faz dönüşümlerini veya reaksiyonları engeller. Proses; üniform tam yoğun malzemeler veya kontrollü poroziteye sahip malzemelerin son şeklinde üretilebilmesine olanak sağlar. Bu durum özellikle maliyeti yüksek malzemeler için ıskarta veya işleme masraflarını azaltmaktadır(Yaman,2009; Orru vd., 2009;Cincotti vd.,2007).

Bu sinterleme yönteminin sahip olduğu avantajlar sebebiyle, tekniğe olan ilgi son on yıl içinde yoğun bir şekilde devam etmektedir. Bugüne kadar yapılmış çoğu çalışmada, SPS prosesi ile üretilmiş malzemelerin özelliklerinin geliştiği sonucuna varılmıştır. Mekanik özelliklerde, oksidasyon ve korozyon direncinde, optik transmisyonunda, mikro yapıda ve elektriksel özelliklerde gelişimin olduğu rapor edilmiştir. Yine bütün araştırmalarda daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek yoğunluklar elde edildiği belirtilmiştir. Daha yüksek yoğunluk ve düşük sıcaklıktan dolayı küçük tane boyutu sinterlenmiş malzemelerin neredeyse bütün özelliklerine doğrudan etkisi vardır. Bu yüzden SPS prosesinin üstünlüğü kazandırdığı mikro yapısal özellikten kaynaklanmaktadır(Munir vd., 2006; Omori, 2000).

5.4.1. Spark Plazma Sinterleme Cihazı

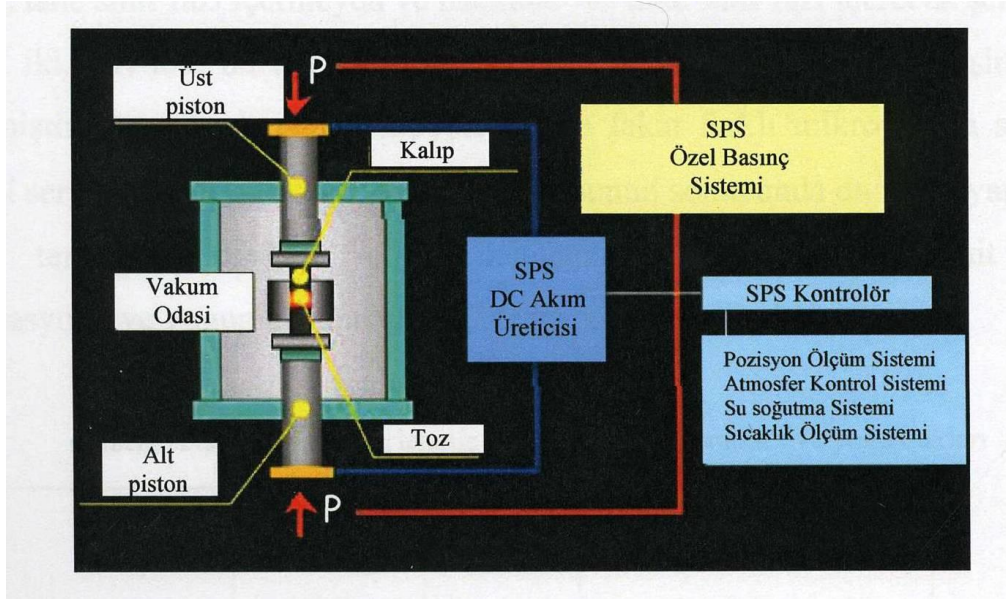
Spark plazma sinterleme fırınları geleneksel sıcak preslere benzemektedir. Onun gibi hidrolik pres sistemi, su soğutmalı vakum bölmesi, gaz/vakum kontrol sistemi vardır. En önemli farkı çok özel güç sağlama sistemine sahip olmasıdır. Ancak, dışarıdan ısı kaynağı kullanmak yerine titreşimli elektrik akımı numuneden ve elektriksel iletken kalıptan (grafit) geçirilir. Bu durum ayrıca kalıbın da ısıtıcı kaynağı gibi davranmasına sebep olur ve böylece numune hem içerden hem dışardan ısıtılır. Verimli ısı transferi sebebiyle, uygulanan mekanik gerilim ve elektrik alanına bağlı artırılabilen difüzyon hızı sebebiyle difüzyon yönlü prosesler çok hızlı gelişmektedir(Nygren ve Shen,2003).Bu sistem, bileşenin elektriksel iletkenliğine bağlı olarak elektrik akımının numune ve/veya kalıp içine direk akışını sağlamaktadır. Çok düşük enerji tüketimiyle yüksek ısıtma ve soğutma yapılabilmektedir(Tamburini vd.,2005). SPS prosesi, grafit kalıbın ve istif edilmiş toz malzemenin büyük spark akımıyla doğrudan ısıtılması sonucu çok yüksek ısı verimlilik özelliğine sahiptir. Düzgün ısıtma, yüzey saflaştırma ve spark noktalarını dağıtarak harekete geçirme nedeniyle homojen, yüksek kalitede sinterlenmiş kompaktları kolayca sağlamaştırabilmektedir(Tamburini vd.,2005).

SPS 1960'larda Inoue ve arkadaşları tarafından metal ve seramikleri sinterlemede elektrik boşaltma makinesinde plazma kullanma fikri üzerine geliştirilmiştir. Plazma ile desteklenen sinterlemenin gelişmiş malzeme elde etmede yardımcı olabileceğini düşünmüşlerdir. SPS cihazı Amerika'da patentlenmiştir. Amerika ve Japonya'da birkaç makine satılmıştır. 1980'lerde patentin süresi dolmuş çeşitli firmalar cihazı orijinal tekniğine göre üretmeye başlamışlardır(Omori,2008). Cihaz; elektrot görevi de gören su soğutmalı pistonların olduğu tek eksenli basınç düzeneği, su soğutmalı vakum haznesi, vakum/hava/argon-gaz atmosfer

kontrol ünitesi, titreşimli doğru akım güç jeneratörü, su soğutma kontrol ünitesi, basınç, pozisyon, sıcaklık ölçüm ünitesi sistemlerinden oluşmaktadır(Tokita, 1993).

SPS grafit kalıp içinde tozların ısı işleme sırasında doğru akım sinyaliyle spark plazma yaratma prensibiyle karakterize edilir. Elektrik boşaltma cihazının içinde iki elektrot arasında boşluklar vardır, burada yüksek enerjili plazma oluşturulur. SPS'in kalıp hizası her ne kadar boşluğa izin vermese de bu boşluklar olmadan yüksek enerjili plazma oluşturulamaz. SPS plazmasının doğrudan tanımlanamamasının sebebi mantıklıdır. Elektrik sesi araştırılmış ve plazma oluşumuyla ilgili olduğu fikrine varılmıştır. SPS'in beş beklenen yeteneği vardır: 1, spark plazma oluşturmak;2, elektrik alanı etkisi;3, iletken maddede elektrik akımı etkisi veya yarı iletken ve yalıtıkanda kaplama akımı etkisi; 4, spark plazma etkisi; 5, hızlı ısıtma ve soğutma. Birincisi yeni malzemelerin üretiminde bir sebep olarak değerlendirilir. İkinci ve üçüncü etkiler sinterleme ve reaksiyonlar için pek kayda değer değildir. Dördüncü etki spark plazmanın yol açtığı mekanik basınç nedeniyle olan etkidir. Beşincisi ise ısı işlemin verimliliğidir. Herhangi bir yalıtkan ve yüksek ısı kapasiteli ısıtıcı eleman yoktur, grafit kalıp doğrudan elektrik akımıyla ısıtılmaktadır. Bu koşullar hızlı ısıtma ve soğutma ile sonuçlanmaktadır(Omori,2008).

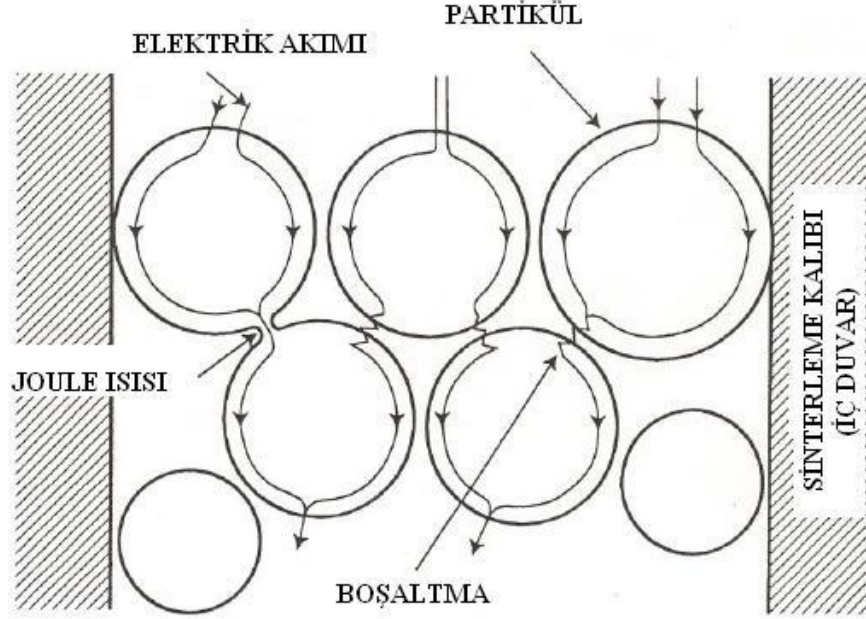
Sistem dokunma duyarlı görüntüleme ekranı ile son model proses kontrolü kullanmaktadır. Bu da kısa süre içinde çok sayıda değişik sinterleme çevrimi gibi bir esneklik sağlamaktadır. Her bir çevrim boyunca tüm ilgili prosesler sonraki analizler için kayıt altına alınır. Presleme kuvveti ve piston hızı otomatik hidrolik sistem ile sayısal olarak kontrol edilmektedir. Sıcaklık kontrolü pirometre dahil altı farklı algılayıcı ile yapılır. Numunenin kendi sıcaklığının hemen hemen aynısını verebilmek için pirometre üst panç içinde aksel olarak yerleştirilmiştir. Gaz basıncı; vakum pompası, rotametre ve çeşitli bilgisayar kontrollü dalgalar yardımıyla 1100 mbar - 5.10^{-2} mbar aralığında kontrol edilmektedir. SPS ünitesi ve grafit kalıp sistemi Şekil 5.10'da gösterilmektedir. Ayrıca DC (doğru akım) sinyal parametreleri sinterleme çevrimi boyunca tümüyle programlanabilir ve kolayca değiştirilebilir. Yüksek akımlı DC sinyalleri, tozun sinterlenebilmesini artırır. Altında yatan mekanizma tam olarak açıklanamamıştır ancak geleneksel olmayan plazma veya elektro yer değiştirme gibi dielektrik etkilerle toz partikül yüzeyinin temizlenmesi mümkün gibi görünmektedir(Chen vd.,2005; Peng,2004).



Şekil 5.10. SPS ünitesi ve grafit kalıp sistemi (Peng, 2004).

5.4.2. Spark Plazma Sinterleme Mekanizması

SPS sistemi açık-kapalı doğru akım voltajı ve akım, yüklü toz partikülleri arasında deşarj (boşaltmaya) neden olur (Şekil 5.11) ve joule ısıyı yaratır. Bu yüksek ısı, başlangıç toz partiküllerinin yüzeylerinde bulunan empüritelere ve gazların buharlaşmasına neden olarak temiz yüzeyler elde edilmesini sağlar. Buharlaşmanın ardından tane yüzeylerinde ergime başlar. Akımın açık durumunda elektron akışı ve kapalı durumda vakumdayken sıvılaşmış yüzeyler birbirine doğru çekilerek boyun oluşturur. Joule ısı ve basınç etkisiyle boyunlar genişleyerek plastik deformasyona uğrar ve yüksek yoğunluk elde edilir (Aalund, 2008). Proses boyunca Joule ısı partikül yüzeylerinde birikir. Yüksek yüzey ısı ve prosesin çok hızlı olması sebebiyle tane büyümesi çok sınırlıdır. Bütün proses, toz karakteristiği değişmeden yüksek homojenite sağlanarak çok hızlı tamamlanır. Basıncın, tane büyümesi ve yoğunluk üzerinde büyük etkisi vardır (Yaman, 2009)

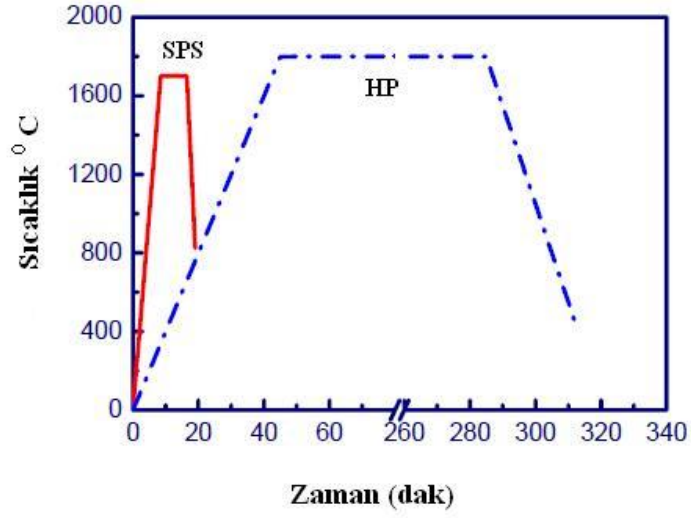


Şekil 5.11. Akımın toz partikülleri arası akışının şematik görünüşü (Peng,2004)

SPS yöntemi ile sinterleme sırasında, seramik tozlarının çok hızlı bir şekilde yoğunlaştırılabilmesi için basma kuvveti gereklidir. Bu amaç doğrultusunda uygulanan basıncın büyüklüğü; grafit kalıbın 150 MPa olan kırılma dayanımı ile sınırlıdır. Burada daha önemli olan; yüksek sıcaklıklardaki seramik partiküllerinin plastik akma mukavemetinin uygulanan basınca oranıdır. Seramik oksitlerin akma mukavemetleri, sıcaklık arttıkça düşer. Bu yüzden, uygulanan yük; SPS sıcaklığı seramiğin akma sıcaklığına ulaştığında yoğunluğun plastik deformasyon boyunca artmasına neden olur. İstenilen hızlı yoğunlaşma mekanizması için ani olarak zamandan bağımsız deformasyon gerçekleştiği düşünülebilir. Bununla birlikte; çok yüksek sıcaklıklarda yüksek akma mukavemetine sahip olan seramikler için sinterleme sırasında başka yoğunluk mekanizmaları düşünülmelidir. Fakat bu diğer mekanizmalar; tane yüzeylerinde viskoz tabaka yaratarak nano boyuttaki partiküllerin kabalaşmasına ve tane büyümesine sebebiyet verebilir(Chaim, 2007; Yaman,2009). Basınç uygulaması; sonuç olarak, sinterlemede itici kuvvetin artmasının kabulü olarak verilebilir; basınç uygulanmaya başlandığında yaş yoğunluk önemli derecede artar ve böylece kütle transferi mesafesi azalır, tanelerin yeniden düzenlenme hızı ve oranı artar, sıvı fazın homojenizasyonu ve penetrasyonu artar. Basınç; sinterleme sıcaklığının düşmesine ve tane büyümesine engel olur(Peng, 2004).

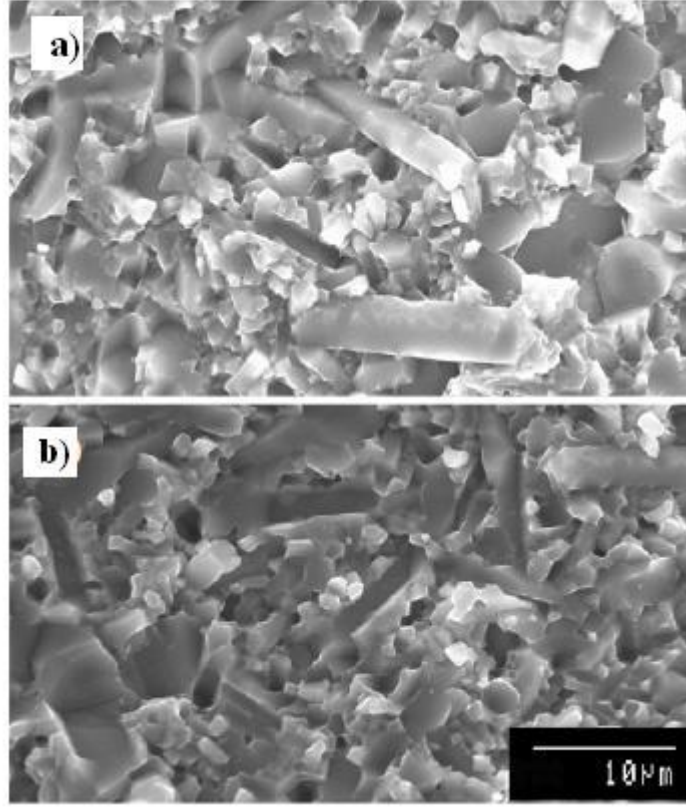
Yalıtkan seramik partiküllerinin sıcaklığının artması ile nokta hatalarının ve yük taşıyıcılarının konsantrasyonu ve elektrik alanı ile birlikte tane sınırlarının etkileşimi artar. Bu yüzden, tane yüzeyi iletkenliği, dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp sıcaklıkla birlikte artacaktır. Bu etkileşim; özellikle elektrik alanı frekansının düşmesi ile ve saha yükü polarizasyonun egemen olması ile artar. Seramik tozların dielektrik özellikleri, plazma oluşumunda ana etken olarak düşünülebilir. Bu sebeple, yüksek dielektrik sabiti tane yüzeyleri arasında yüksek yüklü yoğunluk birikimine sebep olacaktır. Bu koşullar altında, partikül etrafındaki gaz molekülleri (grafit kalıptan kaynaklı karbon-esaslı) varlığında, partikül yüzeyindeki yük birikiminin yeniden düzenlenmesini artıracak ve bu da yüzeyde dipollerin oluşumuna etki edecektir. Düşük frekanslarda; polarizasyonun oluşumuna etken, alan yükü ve ara yüzey polarizasyonudur. Sonuç olarak, elektrik deşarjı için olasılık; sıcaklığın artması ile ısıl ve iyonizasyon atlamalarının artması olasılığıdır. Birçok çalışma göstermektedir ki; sabit doğru akım kullanmak yerine titreşimli doğru akım uygulaması yoğunluğun artmasında en büyük sebeptir. Titreşimli elektrik akımının partikül yüzeyindeki yük birikimini koruduğu düşünülmektedir. Kritik yüzey yüklerinin deşarjı ve çevreleyen gazın iyonlaşarak plazma oluşturması toz partiküllerinin yüzey sıcaklığının artması ile sonuçlanır(Yaman,2009;Chaim, 2007).

SPS'in en önemli özelliği çok hızlı ısıma hızı (600^0 C/dak)dır. Çok kısa sürelerde tamamen yoğun malzemeler elde edilir. Sinterleme sıcaklığı geleneksel sinterleme proseslerinden (HP ve HIP) birkaç yüz derece daha aşağıdadır. Diğer yöntemlerden ayırt edilen dört faktör mevcuttur: (i) hızlı ısıtma ve soğutma hızları; (ii) ısının hızlı transferi (çünkü kalıp ısıtıcı eleman olarak davranır); (iii) geleneksel sıcak presleme yöntemlerinden farklı olarak daha yüksek mekanik basınç uygulaması; (iv) numuneyi ısıtmak için doğru akım kullanılması. Mekanik basınç uygulaması gözeneklerin uzaklaştırılmasını teşvik eder ve difüzyonu artırır. SPS'in diğer bir avantajı işlem kolaylığıdır. Şekil 5.12, SPS ve HP proseslerinde kullanılan sıcaklık-zaman profillerini göstermektedir(Peng,2004).



Şekil 5.12. Sıcak preslenen ve SPS ile üretilen SiAlON seramiklerinin sinterlenme profillerinin karşılaştırılması (Peng,2004)

Şekil 5.13'de SiAlON numunenin 1800 °C 4 saat süreyle 40⁰/dak ısıtma hızıyla HP prosesi ile üretimi ve 1700⁰ C 14 dak süreyle 200⁰C/dak ısıtma hızıyla SPS prosesi ile üretimi sonucu SEM mikroyapıları verilmiştir. SPS prosesinde sinterleme aşaması 20 dakikadan daha az sürmüştür. Bu da yoğunlaşmanın SPS' de HP prosesinden daha hızlı olduğunu göstermektedir(Peng,2004).

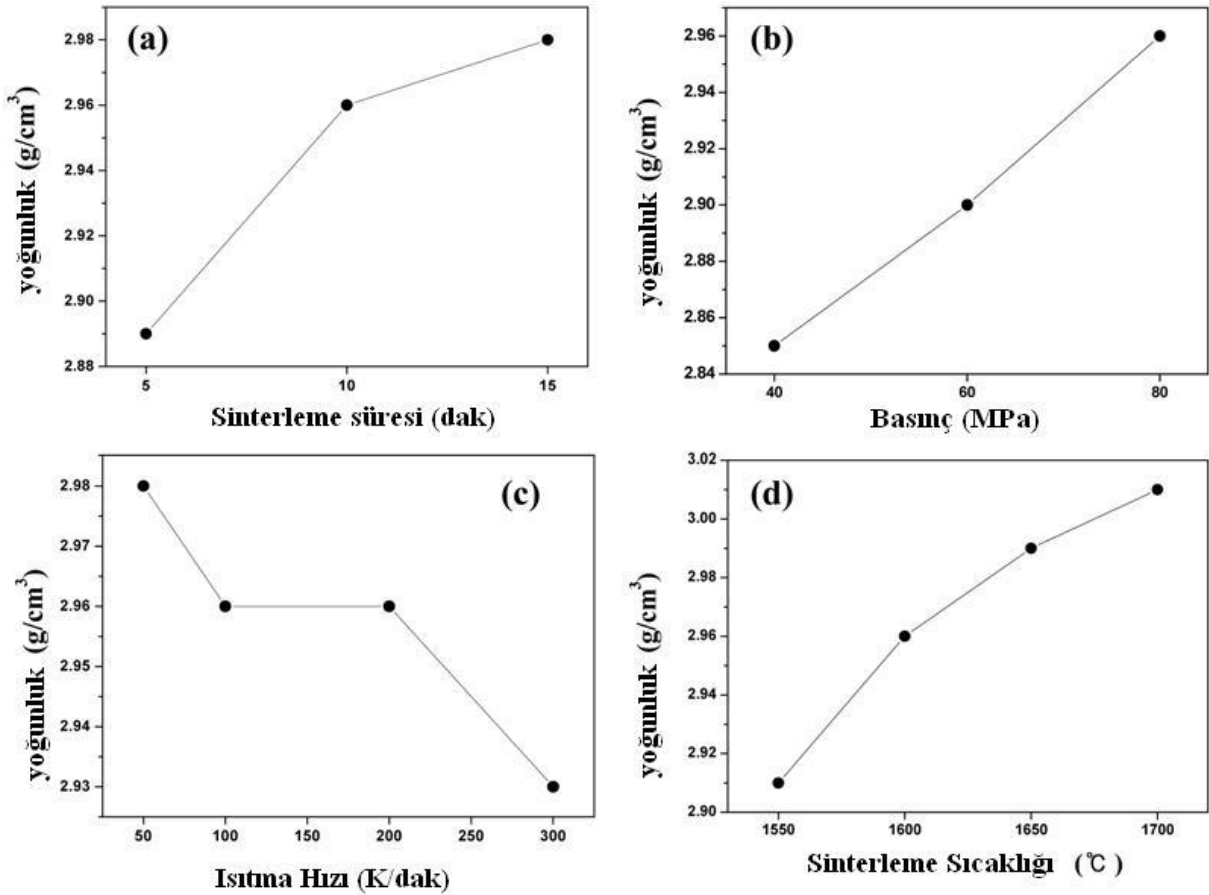


Şekil 5.13. SiAlON numunenin SEM mikroyapısı a) 1800 °C 4 saat süreyle 40 °C/dak ısıtma hızıyla HP prosesi ile üretimi sonucu b) 1700° C 14 dak süreyle 200 °C/dak ısıtma hızıyla SPS prosesi ile üretimi (Peng,2004)

Sıcak presleme yönteminde numune ve kalıp kapalı bir fırında radyasyonla ısıtılır. Bunun tersine SPS yönteminde kalıp (grafit) ve numunenin içinden akım geçirilerek Joule ısı ile ısıtılır. Bununla beraber, titreşimli doğru akım ısı sağlamasının yanında diğer önemli bir rolü de plazma oluşumunu sağlamaktır. Oluşan plazma; partikül yüzeyleri üzerinde temizleyici bir etki yaparak sinterlemeyi artırır. Plazmanın varlığının değerlendirilmesinde uygulanan basınç ve sinterlemenin hangi kademedede olduğu da göz önüne alınmalıdır. Bu iki parametre partiküller arasında geniş temas bölgelerinin oluşumunda etkilidir. Sinterlemenin başlangıcında iletken tozlar arasında deşarj meydana gelebilir, bununla birlikte partiküller arası temas arttıkça veya basınç arttıkça deşarjın azalma ihtimali olabilir(Peng, 2004;Yaman, 2009).

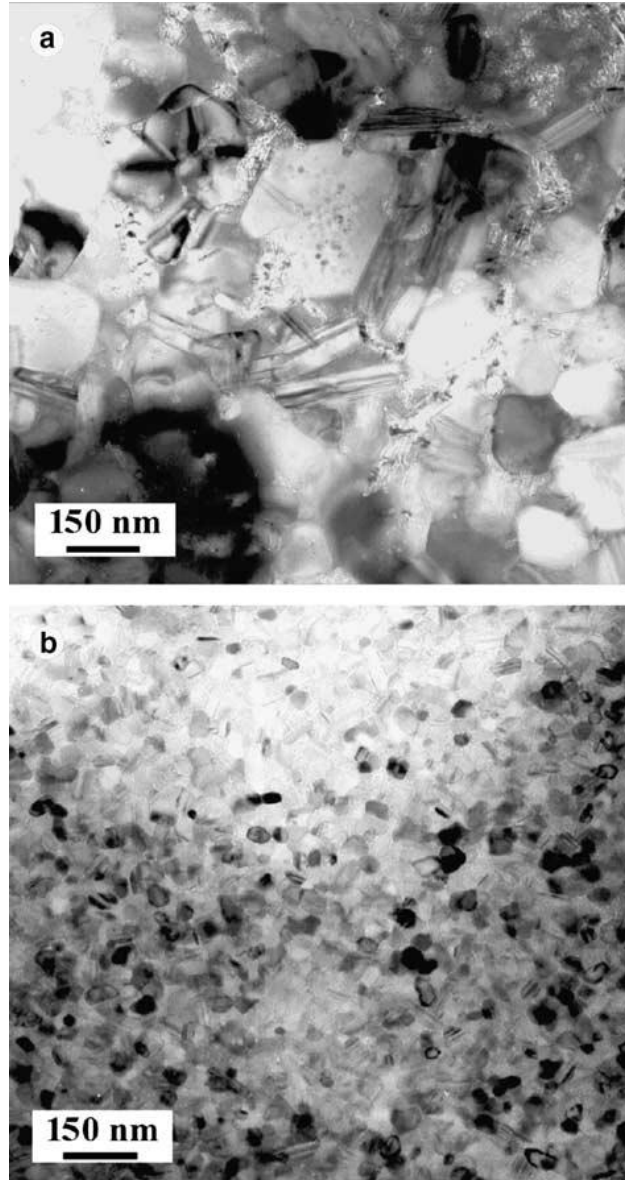
5.5. Si₃N₄/SiC Kompozitlerinin Spark Plazma Sinterleme Yöntemi İle Sinterlenmesi

Yang ve arkadaşları; SiCN ve ağırlıkça % 3 Y₂O₃ karışımını 19 mm çapında grafit kalıba yerleştirerek farklı sıcaklıklarda (1550-1700 °C), farklı basınçlarda (40-80 MPa) ve farklı sürelerde(5-15 dak) SPS ile sinterlemişlerdir. Si₃N₄/SiC nanokompozitte yoğunlaşma ve tane kabalaşmasını incelemişlerdir. SPS proses parametrelerinin tane boyutu ve elde edilen kompozit yoğunluğunda büyük etkileri olduğunu gözlemlemişlerdir ve SPS koşullarının yoğunluk üzerindeki etkileri Şekil 5.14'de verilmiştir. Artan sinterleme süresi ve sinterleme sıcaklığı ile yüksek yoğunluklar elde edilmiş ancak her ikisi de tane büyümesini arttırmıştır. Artan basınç yoğunluğu arttırmış, tane büyümesini engellemiştir. Isıtma hızının artması tane boyutunu azaltmıştır, dolayısıyla yüksek yoğunlukta nanokompozit eldesi için yüksek ısıtma hızları gereklidir(Yang vd.,2006).



Şekil 5.14. SPS koşullarının a)sinterleme süresi b)basınç c)ısıtma hızı d) sinterleme sıcaklığının yoğunluk üzerindeki etkileri (Yang vd.,2006)

Wan ve arkadaşları, amorf Si-C-N tozunu ağırlıkça % 1-8 Y_2O_3 ile 1600-1700 $^{\circ}C$ 'de 63 MPa'da SPS ile sinterlemiştir. Optimum sıcaklık 1600 $^{\circ}C$ olarak belirlenmiştir. XRD sonuçlarına göre oluşan ana fazlar β - Si_3N_4 ve β -SiC'dür. Bunların yanı sıra Si_2N_2O , $Y_2Si_2O_7$ ve serbest halde karbon görülmüştür. Y_2O_3 oranı % 8'den % 1'e azaldığında SiC oranında artış gözlenmiştir. Sinterleyici katkıların SPS ile sinterlenen Si_3N_4/SiC kompozitin mikroyapısı (Şekil 5.14) ve faz kompozisyonundaki büyük etkileri olduğu saptanmıştır. Sinterleyici katkı oranının azalması mikroyapının micro-nano'dan nano-nano yapıya dönüştüğünü göstermiştir(Wan vd., 2005).



Şekil 5.15. 1600 $^{\circ}C$ 'de sinterlenen numunede sinterleyici katkı oranlarının mikroyapı üzerine etkisinin TEM görüntüsü a) % 8 Y_2O_3 b) % 1 Y_2O_3 (Wan vd., 2005)

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Kullanılan Hammaddeler

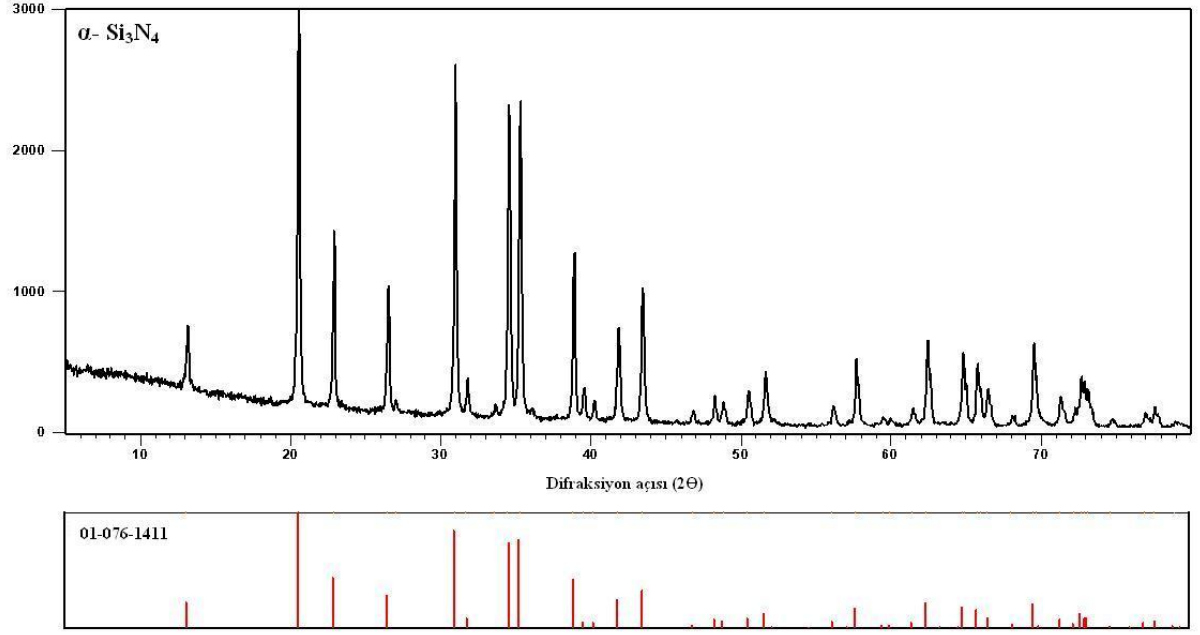
Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddeler Si_3N_4 tozu, SiC tozu, C karası, SiO_2 ve sinterleyici katkı malzemesi olarak AlN ve Y_2O_3 tozudur. Ayrıca tozların yaş ortamda karıştırılması için % 96 saflıkta Merck etanol kullanılmıştır.

Çizelge 6.1’de matris malzemesi olarak kullanılan Si_3N_4 ’ün kimyasal analizi ve özellikleri verilmiştir. UBE Industries’den temin edilen α - Si_3N_4 (SN-E10)’ün özgül yüzey alanı $10.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ’ dır.

Çizelge 6.1. Si_3N_4 ’ün kimyasal analizi ve özellikleri

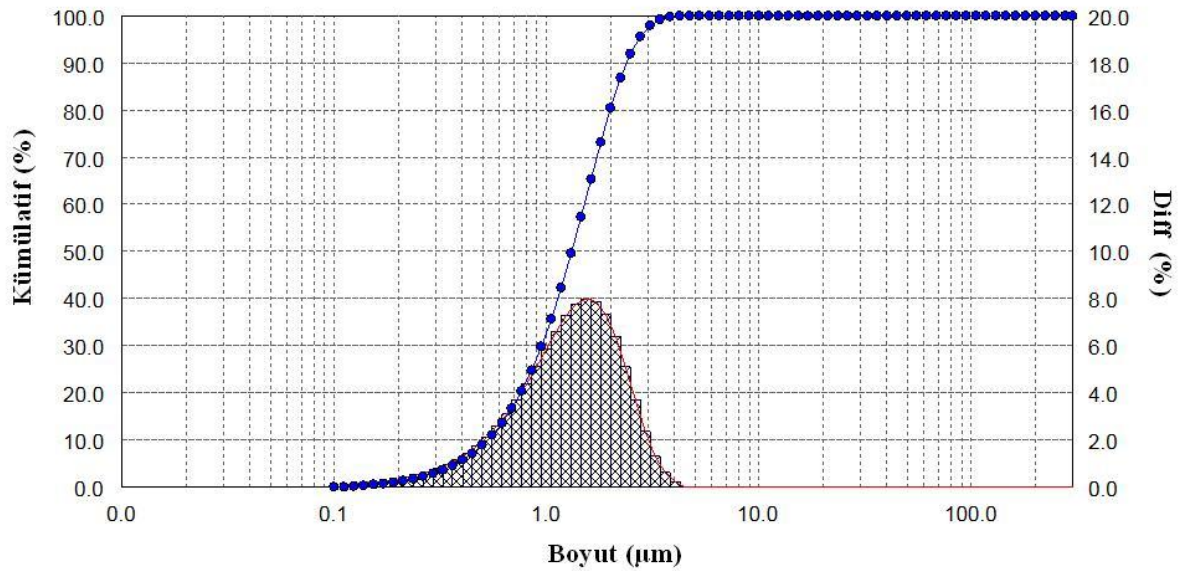
İçerik ve Özellikler	Spesifikasyon	Malzeme Değerleri
N (ağ%)	>38	>38
O (ağ%)	<2	1,26
C (ağ%)	<0,2	<0.2
Cl (ppm)	<100	<100
Fe (ppm)	<100	<100
Ca (ppm)	<50	<50
Al (ppm)	<50	<50
$\beta/(\alpha+\beta)$ (ağ%)	<5	<5
Kristallik(ağ%)	>99	>99.5
Özgül Yüzey Alanı (m^2/g)	9-13	10.7

Şekil 6.1’de deneyde kullanılan α - Si_3N_4 tozunun X-Işını analizi verilmiştir, difraksiyon piklerinden görüldüğü üzere Si_3N_4 , α - Si_3N_4 formundadır.



Şekil 6.1. Deneyde kullanılan α - Si_3N_4 tozunun X-Işını analizi

Bet metoduyla ortalama tane boyutu ölçülmüş, ölçüm sonucu elde edilen Si_3N_4 'ün tane boyut dağılım grafiği Şekil 6.2'de verilmiştir. Buna göre Si_3N_4 tozunun ortalama tane boyutu 1,31 μm olarak belirlenmiştir.

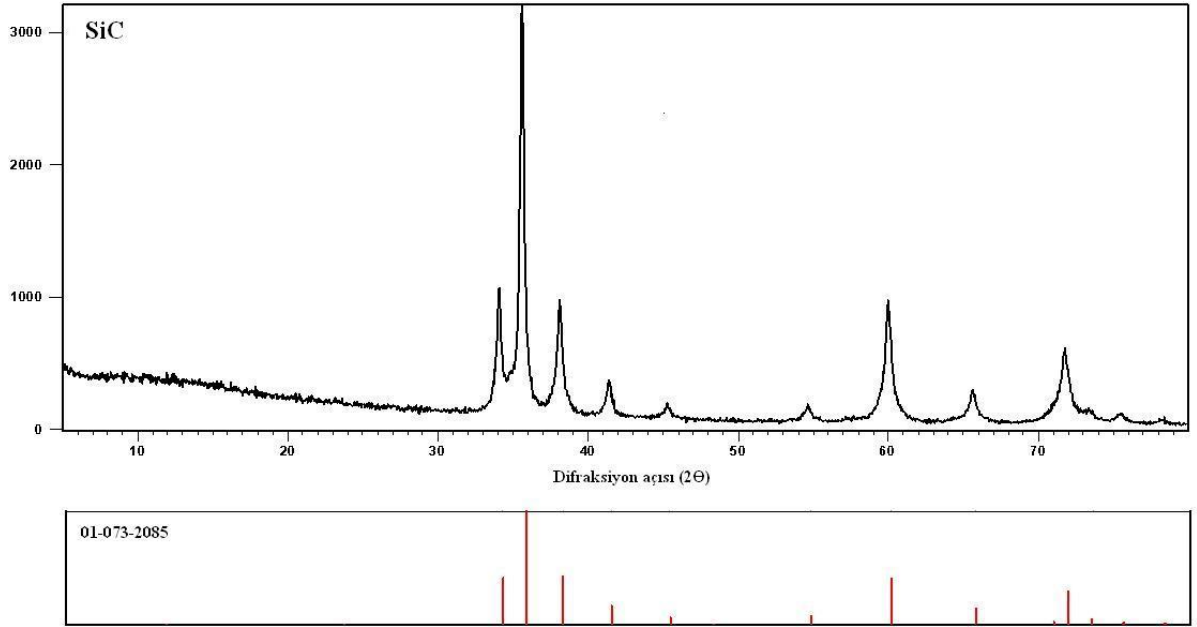


Şekil 6.2. Si_3N_4 'ün tane boyut dağılım grafiği

Çizelge 6.2’de takviye elemanı olarak kullanılan H.C Starck firmasından temin edilen Grade UF-25 ve özgül yüzey alanı 23-26 m²/g olan SiC’ün kimyasal analizi ve spesifik özellikleri verilmiştir. Şekil 6.3’de SiC’ün X-ışını analizi görülmektedir.

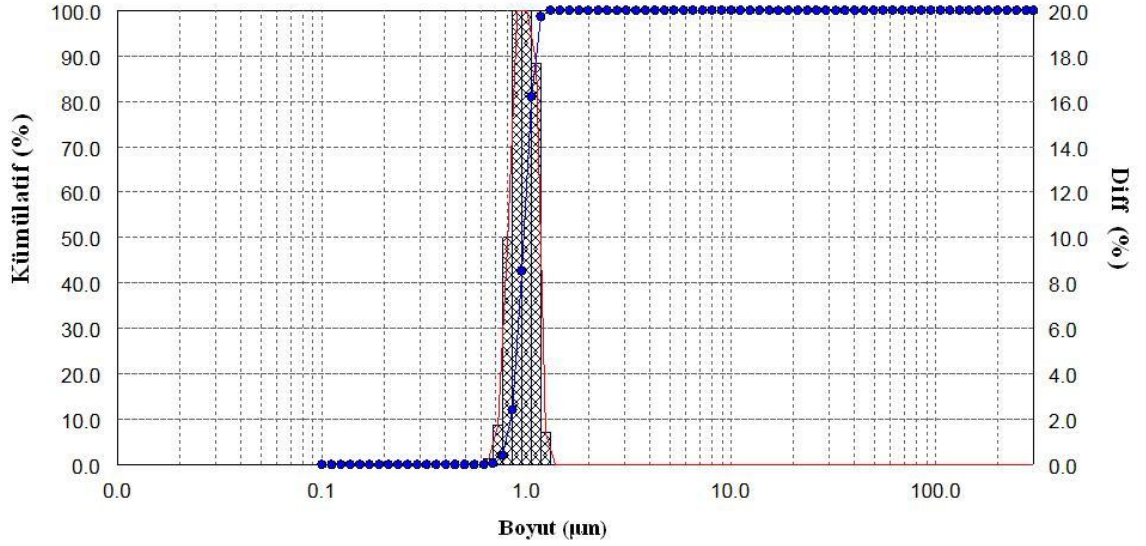
Çizelge 6.2. SiC’ün kimyasal analizi ve özgül yüzey alanı

Madde	Ağırlıkça %
C	28.50-29.50
O	Maks. 2.50
Al	Maks. 0.04
Ca	Maks. 0.01
Fe	Maks. 0.05
Özgül Yüzey Alanı	23-26 m ² /g



Şekil 6.3. Takviye malzemesi olarak kullanılan SiC’ün X-ışını analizi

Bet metoduyla ortalama tane boyutu ölçülmüş, ölçüm sonucu elde edilen SiC'ün tane boyut dağılım grafiği Şekil 6.4'de verilmiştir. Buna göre SiC tozunun ortalama tane boyutu 0,96 μm olarak belirlenmiştir.



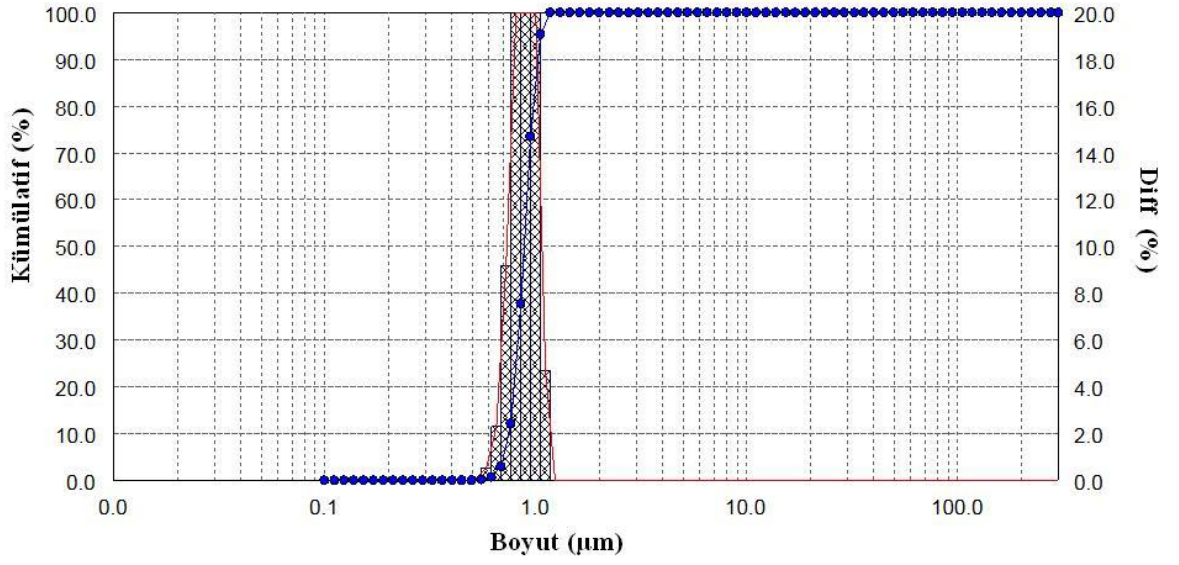
Şekil 6.4. SiC'ün tane boyut dağılım grafiği

In-situ reaksiyon ile SiC oluşturmak için kullanılan karbon karasının özellikleri Çizelge 6.3'de verilmiştir. C karası İspanyol Elftex firmasından temin edilmiştir. In-situ reaksiyonunda ayrıca toz silika kullanılmıştır, bu malzeme Alfa Easear firmasından sağlanmıştır.

Çizelge 6.3. C karasının fiziksel ve kimyasal özellikleri

	% C	BET (m^2/g)	A.K. (%ağ.)
Elftex 125	>98	27	<0.1

Bet metoduyla ortalama tane boyutu ölçülmüş, ölçüm sonucu elde edilen C karasının tane boyut dağılım grafiği Şekil 6.5'de verilmiştir. Buna göre C karası tozunun ortalama tane boyutu 0,88 μm olarak belirlenmiştir.

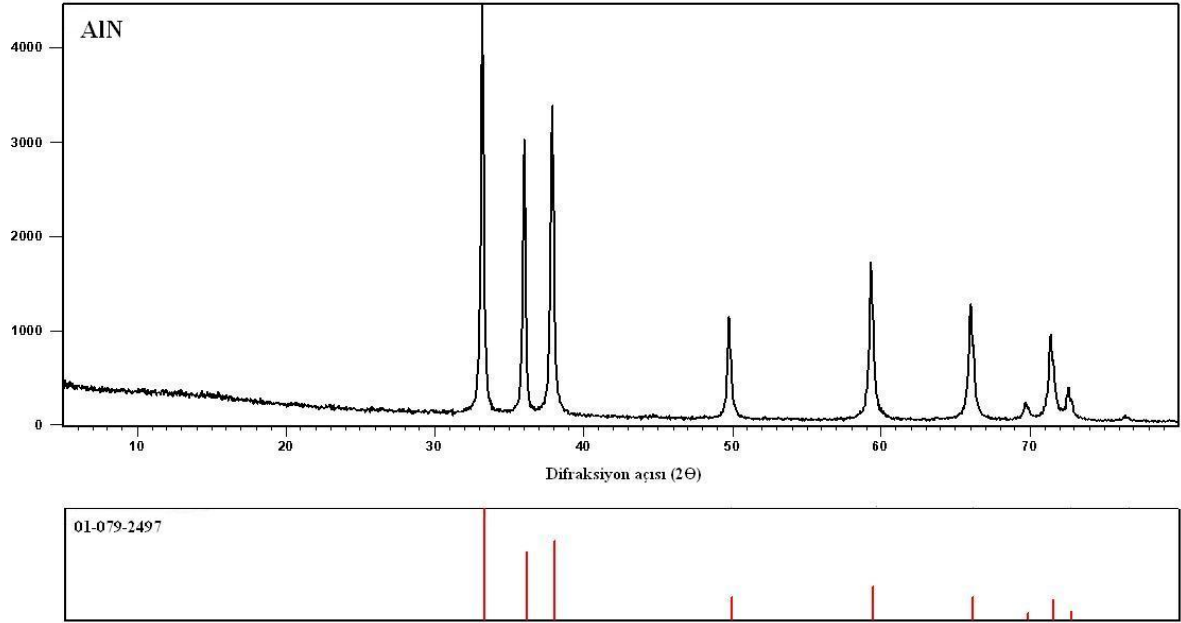


Şekil 6.5. C karası tane boyut dağılım grafiği

Sinterleyici katkı elemanı olarak H.C.Starck firmasının ürettiği Grade C AlN kullanılmıştır. Çizelge 6.4'de AlN tozunun içeriği, Şekil 6.6'da da AlN tozunun X-ışını analizi görülmektedir.

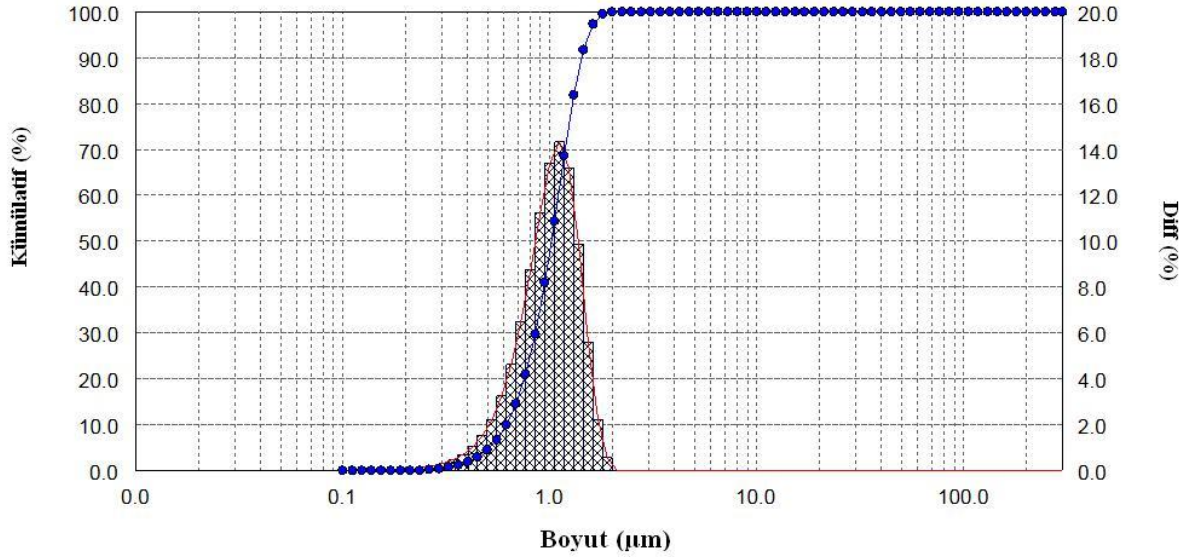
Çizelge 6.4. AlN tozunun içeriği

Madde	Ağırlıkça %
N	30
C	0.1
O	2
Fe	0.005



Şekil 6.6.Sinterleyici katkı malzemesi olarak kullanılan AlN'ün X-ışını analizi

Bet metoduyla ortalama tane boyutu ölçülmüş, ölçüm sonucu elde edilen AlN'ün tane boyut dağılım grafiği Şekil 6.7'de verilmiştir. Buna göre AlN tozunun ortalama tane boyutu 1,01 μm olarak belirlenmiştir.

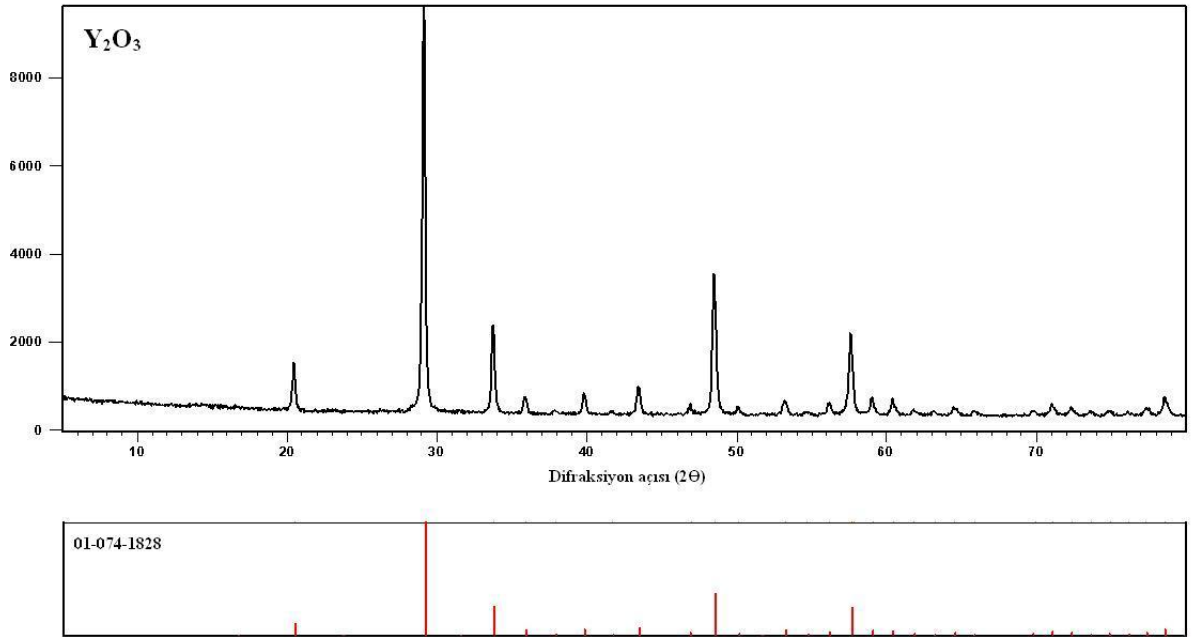


Şekil 6.7. AlN'ün tane boyut dağılım grafiği

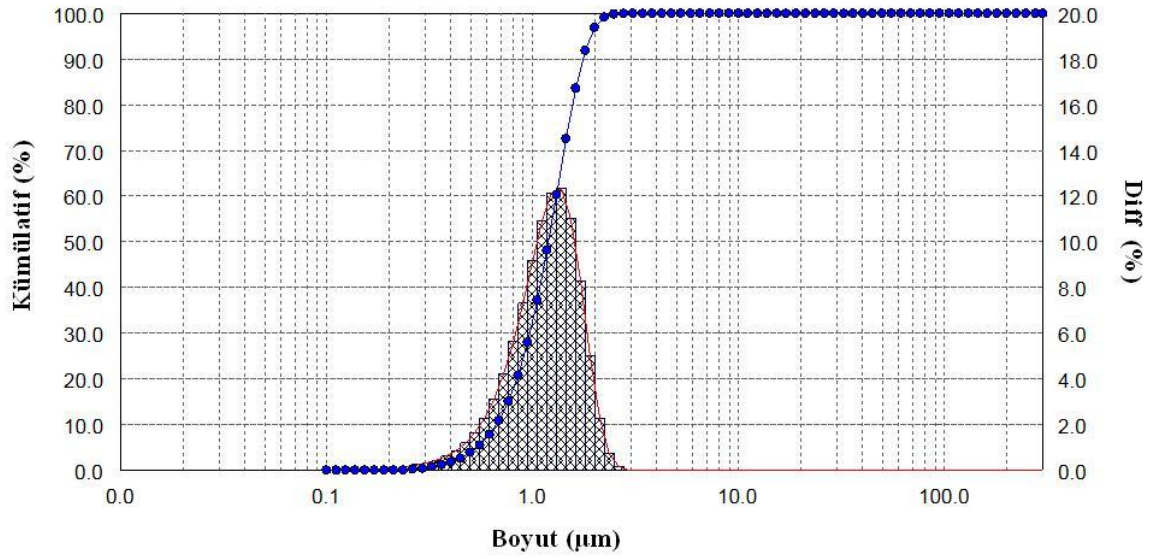
Diğer bir sinterleyici katkı elemanı olarak H.C.Starck firmasından temin edilen Grade C, Y_2O_3 'in özellikleri Çizelge 6.5'de ve X-ışını analizi Şekil 6.8'de verilmiştir.

Çizelge 6.5. Y_2O_3 'in özellikleri

Tutuşma Kaybı	% 1
Toplam Nadir Toprak Elementleri (TNTE)	99 (ağ%)
Y_2O_3 / TNTE	99.95 (ağ%)
Al	0.005 (ağ%)
Ca	0.003 (ağ%)
Fe	0.005 (ağ%)
Özgül Yüzey Alanı	10-16 m ² /g

Şekil 6.8.Sinterleyici katkı elemanı olarak kullanılan Y_2O_3 'in X-ışını analizi

Bet metoduyla ortalama tane boyutu ölçülmüş, ölçüm sonucu elde edilen Y_2O_3 'in tane boyut dağılım grafiği Şekil 6.9'da verilmiştir. Buna göre Y_2O_3 tozunun ortalama tane boyutu 1,19 μm olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.9. Y_2O_3 'ün tane boyut dağılım grafiği

6.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar

Her üç grup deney için belirlenen toz karışımları, 5 mm çapında zirkonya öğütme bilyalar kullanılarak MSE Technology BM-07600 değirmen ünitesinde (Şekil 6.10) 300 dev/dak hızla polietilen kaplarda etanol ilavesi ile hazırlanmıştır. Tozların ağırlık ölçümleri Sartorius marka hassas terazi kullanılarak 0,01 hassasiyetle yapılmıştır. Karışım içindeki etanolun uzaklaştırılması için Memmert marka etüv kullanılmıştır. Kurutulan tozlar 185 μm 'luk elekten geçirilerek elenmiştir.



Şekil 6.10. Deneylerde kullanılan tozların karıştırılmasında kullanılan bilyalı değirmen

Hazırlanan toz karışımları 50 mm iç çapında grafit kalıp (Şekil 6.11) içinde DR. Sinter marka 7.40MK-V model SPS (Şekil 6.12) cihazında farklı sıcaklık ($1650-1700^{\circ}\text{C}$), basınçlarda (20-30-40 MPa) ve bileşimlerde 5 dakika süre ile sinterlenmiştir.



Şekil 6.11. Toz karışımlarının konduğu 50 mm çapındaki SPS grafit kalıbı



Şekil 6.12. Sinterlemede kullanılan DR. Sinter marka 7.40MK-V model SPS Cihazı

Sinterlenen numuneler, Mecatome marka cihazda elmas kesici diskler ile kesilmiştir. Numunelerin yoğunlukları Arşimet prensibi ile AND marka 1653 model yoğunluk ölçüm cihazında (Şekil 6.13) ölçülmüştür. Sertlik ve kırılma tokluğu ölçümleri Struers marka Duramin A300 sertlik ölçüm cihazında yapılmıştır. Üç nokta eğme deneyi AVK marka eğme cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.13. Numunelerin yoğunluk ölçümünde kullanılan yoğunluk ölçüm cihazı

Sinterleme sonrası numunelerdeki faz tayini, X'Pert PRO MRD Panalytical marka X- ışınları difraktometresi (Şekil 6.14) ile yapılmıştır. Numunelerin morfolojik incelenmesi amacıyla Jeol JSM 7000 F marka tarama elektron mikroskobu (SEM) (Şekil 6.15) ve (TEM) (Şekil 6.16) kullanılmıştır.



Şekil 6.14. X'Pert PRO MRD Panalytical marka X-ışınları difraktometresi



Şekil 6.15. Jeol JSM 7000 F marka SEM mikroskobu



Şekil 6.16. Jeol HRTEM geçirimli elektron mikroskop sistemi

Sinterleme sonrası numunelerdeki dielektrik özelliklerin tayini için HP84 Empedans Analizörü cihazı (Şekil 6.17) kullanılmıştır.



Şekil 6.17. HP84 Empedans Analizörü

6.3. Deneylerin Yapılışı

Si₃N₄/SiC kompozit üretimi amacıyla yapılan deneysel çalışmada, 3 farklı yöntem kullanılmıştır. (i) İlk yöntem, Si₃N₄ matriks içine C karası ilave ederek yapılan in-situ reaksiyonu ile SiC üretmektir. (ii) Bir diğer yöntem, SiO₂ ve C karası kullanarak in-situ reaksiyonla SiC üretimidir. (iii) Ve son yöntemde SiC, Si₃N₄ matriks içine doğrudan katılarak Si₃N₄/SiC kompozit üretimi yapılmıştır. Her üç yöntemde de sinterleyici katkıların (AlN ve Y₂O₃) oranı sabit tutulmuştur. Birinci yöntem olan C karası ilave ederek yapılan in-situ reaksiyonla SiC üretiminde ve ikinci yöntem olan SiO₂ ve C karası kullanarak in-situ reaksiyonla SiC üretiminde ayrıca sinterleyici katkıların kullanılmadığı deneyler de yapılmıştır. Hazırlanan toz karışımları 50 mm çapındaki grafit kalıba konarak 100 °C/dak hızla ısıtılan spark plazma sinterleme cihazında farklı basınç (20-30-40 MPa) ve sıcaklıklarda (1650-1700 °C) 5 dak süre ile sinterleme işlemine tabi tutulmuştur.

6.3.1. Karakterizasyon Çalışmaları

Sinterlenen numunelerin yoğunlukları Arşimet prensibine göre ölçülmüş, kuru ve yaş ağırlıkları alınmış ve aşağıda belirtilen formül ile yoğunluklar tespit edilmiştir:

$$d = \frac{m_k}{m_y - m_k} \cdot x d_{su} \quad (6.1)$$

m_k = kuru ağırlık (g)

m_y = yaş ağırlık (g)

d_{su} = suyun T^0 C'deki yoğunluğu (g/cm^3)

Sinterlenen numuneler daha sonra üç nokta eğme testi için standart uygun olarak Şekil 6.18'de gösterildiği gibi kesilmiştir. Formül (6.2)'den yararlanılarak numunelerin eğme mukavemetleri hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{3.P.L}{2.b.h^2} \quad (6.2)$$

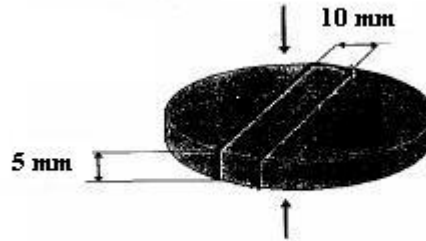
σ = eğme dayanımı (kg/cm^2)

P = kırılma anındaki kuvvet (kg)

L = mesnetler arası açıklık (cm)

b = numunenin genişliği (cm)

h = numunenin yüksekliği (cm)



Şekil 6.18. Disk şeklindeki numuneden alınan çubuk boyutu

Sertlik ve kırılma tokluğu ölçümleri için numuneler metalografik olarak hazırlanmıştır. Numuneler sıcak bakalite alma işleminden sonra kaba ve ince zımparalanmış, $1 \mu m$ tane boyutlu elmas pasta ile parlatılmıştır.

Vickers sertlik ölçümleri 2 kg'lık yük kullanılarak yapılmıştır. Dört kenarı düzgün, karşılıklı yüzeyler arasındaki tepe açısı 136^0 olan elmas piramidin, sertliği numunenin yüzeyine batırılması ve oluşan izin köşegenlerinin ölçülmesi ile 'Vickers sertlik değeri' (6.3) formülasyonundan hesaplanır.

$$HV = \frac{0.18.F}{d^2} \quad (6.3)$$

HV= Vickers sertlik değeri

F= Uygulanan yük (N)

d= Oluşan izin köşegeni

Kırılma tokluğu (K_{IC}) indentasyon metodu kullanılarak ölçülmüştür. Her numuneden, 2 kg yük uygulanarak indentasyon ölçümleri alınmıştır ve ölçümler sonucu (6.4) formülüyle K_{IC} hesaplanmıştır. Her numuneden alınan 5 ölçümün ortalamaları hesaplanmıştır. Şekil 6.19'da Vickers mikrosertlik testinin kesit ve üstten görüntüsü verilmiştir. Hesaplanan kırılma tokluğu sonuçları $\text{MPa.m}^{1/2}$ ye çevrilmiştir.

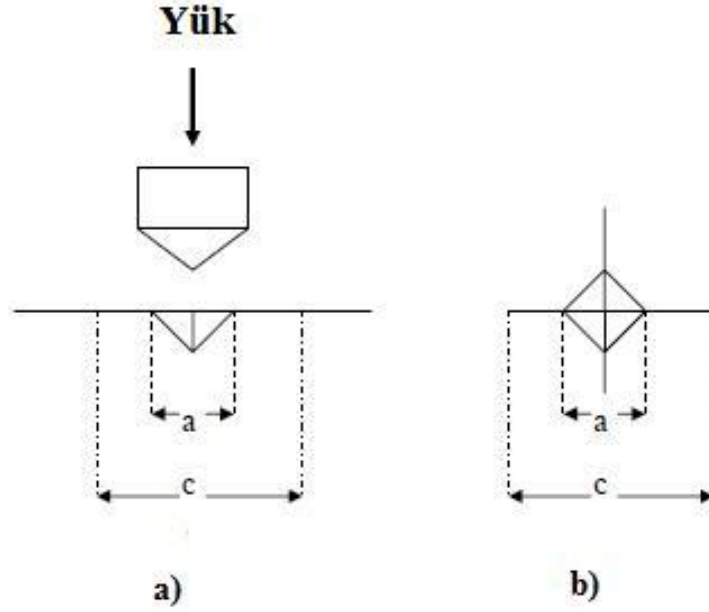
$$K_{IC} = 0,016 \sqrt{\frac{E}{H}} \cdot \frac{F}{L^{3/2}} \quad (6.4)$$

E= Elastisite Modülü

H= Vickers Sertliği (kg/mm^2)

F= Yük (kg)

L= Çatlak Uzunluğu (mm)



Şekil 6.19. Vickers mikrosertlik testinin a) kesit görüntüsü b) üstten görüntüsü

Numunelerin elastik özellikleri, ultrasonik sinyal yankı metoduyla (Şekil 6.20) ölçülmüştür. Elastik özellikler doğrudan sesin hızıyla ilişkilidir ve aşağıdaki formüllerle (6.5,6.6,6.7) hesaplanmıştır:

$$G = \rho \cdot v_T^2 \quad (6.5)$$

$$\mu = \frac{v_L^2 - 2v_T^2}{2(v_L^2 - v_T^2)} \quad (6.6)$$

$$E = 2G(1 + \mu) \quad (6.7)$$

$$B = \frac{E}{3(1 - 2\mu)}$$

G= kesme modülü

ρ = yoğunluk

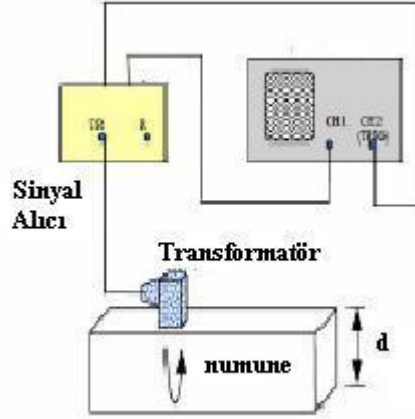
v_T = enlemesine hız

v_L = boylamasına hız

μ = poisson oranı

E= elastisite modülü

B= esneklik modülü



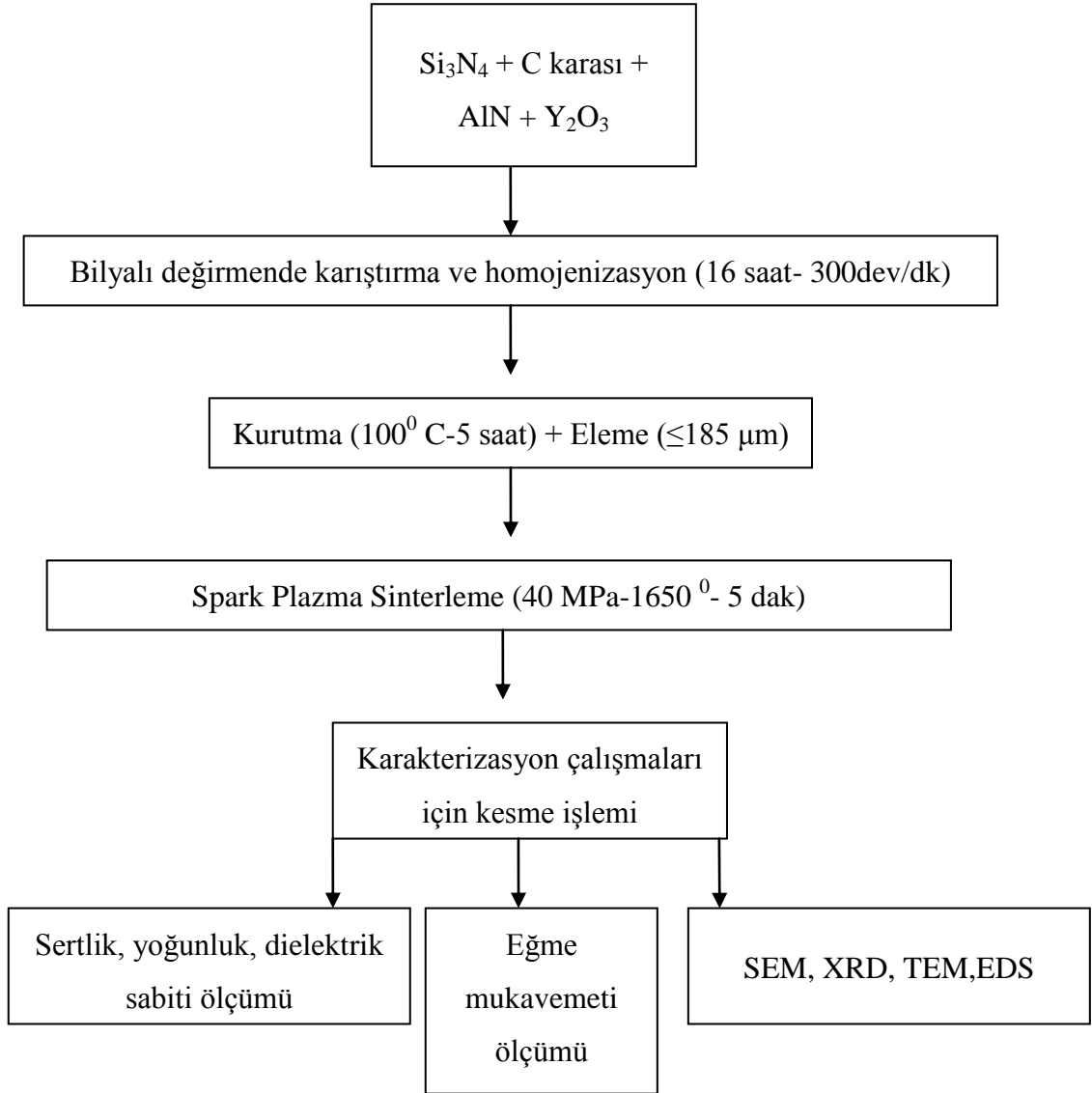
Şekil 6.20. Ultrasonik sinyal yankı metodunun şematik gösterimi

Kırılmış yüzeyden ve dağlanmış yüzeyden mikroyapı incelemeleri SEM’de yapılmıştır. Dağlama işlemi için NaOH kullanılmıştır, numuneler 1 dak boyunca ergimiş NaOH içine daldırılmıştır. TEM ile analizler TÜBİTAK-MAM Araştırma Merkezinde bulunan JEOL 2100 HRTEM Geçirimli Elektron Mikroskop cihazı ile yapılmıştır. İlk işleme, steatitin elmas kesiciyle 300 μm kalınlığında kesilmesiyle başlanmıştır. Sonra ultrasonik kesiciyle 3 mm çapında disk olarak kesilmiştir. (Ultrasonik kesme işlemi (USM), özellikle elektriği iletmeyen ve 60 RC sertliğin üzerinde bir sertliğe sahip olan numunelerde işleme yapar. Bir transduserden verilen titreşim ile yüzeyde çekiçleme ve darbe etkisiyle yüzeyden parça koparılır.) Daha sonra bu numuneler metal silindire yapıştırılmış ve 600-4000’lik SiC zımparalarla zımparalanarak kalınlığı 100 μm ’ye kadar indirilmiştir. Disk çapı 15 mm olan bronz diskten geçirilerek oyuk açma işlemi gerçekleştirilmiştir. Faz analizi için numuneler X-ışını difraksiyon (CuK_α) ışınması ile 80° ’lik açılarda taranmıştır. X-ışını difraksiyon ile bileşenlerin ağırlık oranları yarı kantitatif olarak hesaplanmıştır. Difraksiyon piklerinin şiddetleri karşılaştırılarak, ağırlık oranları hesaplanmıştır. Ayrıca numunelerin dielektrik özellikleri ölçümü Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Fizik bölümünde bulunan 100 Hz ile 40 MHz arası frekansta ölçüm yapan cihazda yapılmıştır.

6.3.2. Karbon Karası Kullanılarak Reaksiyon Sinterlemesi Yöntemiyle $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ Kompozit Üretim Deneyleri

Karbon karası, matriks olarak Si_3N_4 ve sinterleyici katkı maddesi olarak AlN ve Y_2O_3 kullanılarak hazırlanan karışımlar 16 saat süreyle etanol ilave edilerek bilyalı değirmende 300 dev/dak hızla karıştırılmış, daha sonra etanolun uzaklaştırılması için 100°C 'de 5 saat etüvde kurutulmuştur. Bu karışımlar reaktif spark plazma sinterleme (in-situ reaksiyon) ile 1650°C sıcaklıkta 40 MPa basınç ve 5 dak süreyle sinterlenmiştir. Reaktif spark plazma ile sinterlenen numunenin çapı 50 mm, kalınlığı 5 mm'dir. Şekil 6.21'de işlem akış sırası verilmiştir. Hazırlanan bileşimlerin yüzde ağırlıkları Çizelge 6.6'da verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi farklı oranlarda C karası katılarak hazırlanan tozlara kod numarası verilmiştir. SCX olarak kodlanan numunelerde S sembolü; ana matriks olan Si_3N_4 'ü, C sembolü; karbon karasını, X sembolü; katılan karbon karası ağırlık yüzdesini göstermektedir.

Sinterleyici katkı maddeleri olan AlN ve Y_2O_3 ilave edilmeden matriks olarak Si_3N_4 ve karbon karası kullanılarak hazırlanan karışım 16 saat süreyle etanol ilave edilerek bilyalı değirmende 300 dev/dak hızla karıştırılmış, daha sonra etanolun uzaklaştırılması için 100°C 'de 5 saat etüvde kurutulmuştur. Bu karışım reaktif spark plazma sinterleme (in-situ reaksiyon) ile 1650°C sıcaklıkta 40 MPa basınç ve 5 dakika süreyle sinterlenmiştir. Hazırlanan bileşimin ağırlıkça % 80'i Si_3N_4 ve % 20'si C karasıdır.



Şekil 6.21. C karası kullanılarak Si₃N₄/SiC kompozit üretimi için işlem akış şeması

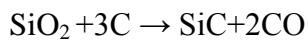
Çizelge 6.6. Farklı oranlarda C karası katılarak hazırlanan numune bileşimi

Numune No	α -Si ₃ N ₄ (ağ %)	AlN (ağ%)	Y ₂ O ₃ (ağ %)	C karası (ağ %)
SC0	90	5	5	0
SC2	88	5	5	2
SC5	85	5	5	5
SC10	80	5	5	10
SC20	70	5	5	20
SC20*	80	-	-	20

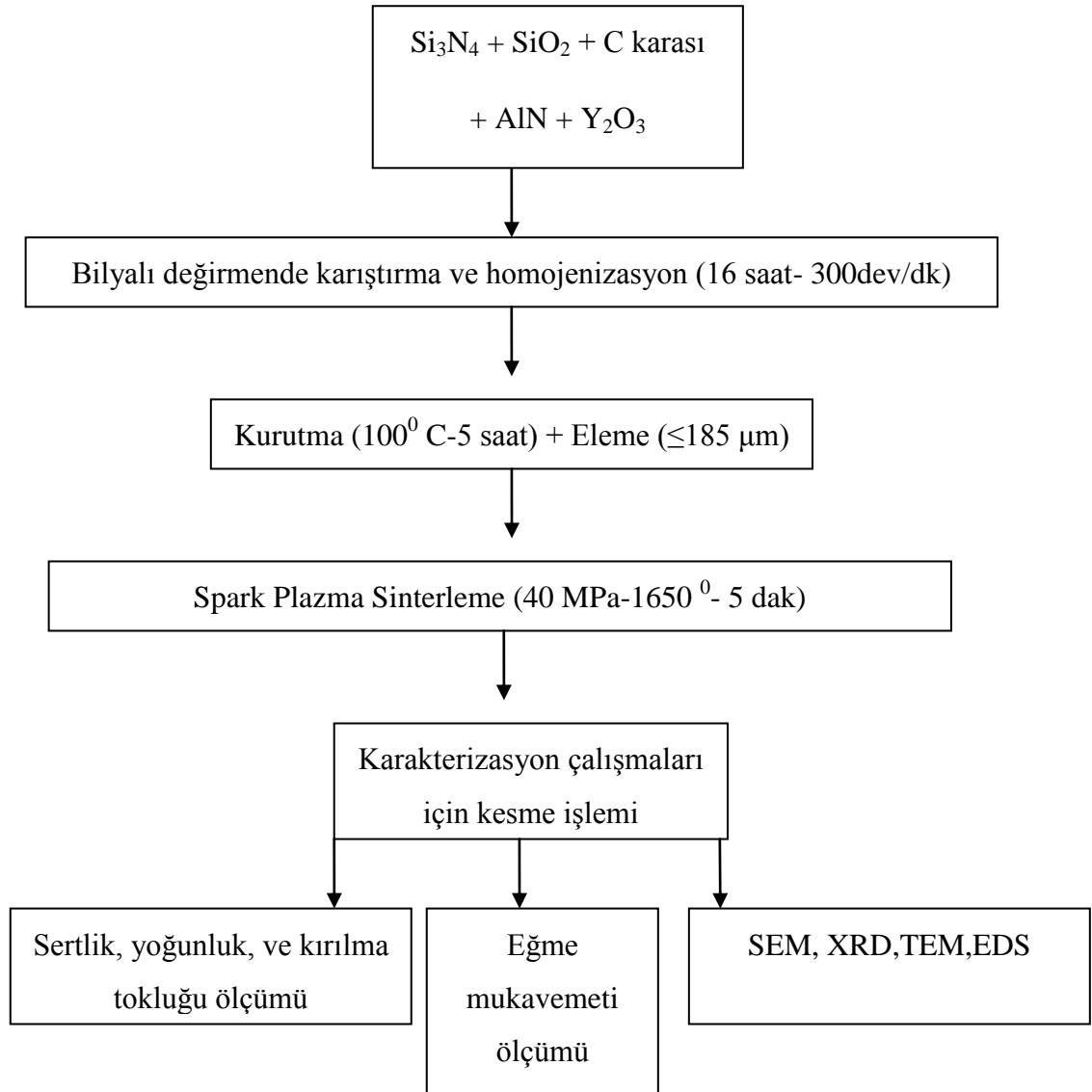
* Sinterleyici katkıları kullanılmadan hazırlanan bileşim

6.3.3. SiO₂ ve C Karası Kullanılarak Reaksiyon Sinterlemesi Yöntemiyle Si₃N₄/SiC Kompozit Üretim Deneyleri

Reaksiyona (6.8) göre termodinamik hesaplamayla %10 SiC, %20 SiC, %30 SiC oluşturacak şekilde üç farklı bileşim (Çizelge 6.7) hazırlanmıştır. Matris olarak Si₃N₄, sinterleyici katkı olarak AlN ve Y₂O₃ kullanılmıştır. Hazırlanan karışımlar 16 saat süreyle 300 dev/dak hızla etanol ilavesiyle karıştırılmış, daha sonra etanolun uzaklaştırılması için 100 °C'de 5 saat süreyle etüvde kurutulmuştur. Kurutulan karışımlar daha sonra 185 µm elek kullanılarak eilenmiştir. Bu karışımlar reaktif spark plazma sinterleme ile 1650 °C sıcaklıkta 40 MPa basınç ve 5 dak süreyle sinterlenmiştir. Reaktif spark plazma sinterlenen numunenin çapı 50 mm, kalınlığı 5 mm'dir. Şekil 6.22'de işlem akış şeması verilmiştir. Çizelge 6.7'den görüldüğü gibi farklı oranlarda SiO₂ ve C karası ilave edilerek hazırlanan numuneler SCSiX olarak kodlanmıştır. S sembolü; ana matris olan Si₃N₄'ü, C sembolü; karbon karasını, Si sembolü; silisyum dioksiti, X sembolü; oluşması beklenen ağırlıkça yüzde silisyum karbür miktarını göstermektedir.



(6.8)



Şekil 6.22. SiO_2 ve C karası kullanılarak $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozit üretimi için işlem akış şeması

Sinterleyici katkı maddeleri olan AlN ve Y₂O₃ ilave edilmeden matriks olarak Si₃N₄, SiO₂ ve karbon karası kullanılarak hazırlanan karışım 16 saat süreyle etanol ilave edilerek bilyalı değirmende 300 dev/dak hızla karıştırılmış, daha sonra etanolun uzaklaştırılması için 100 °C'de 5 saat etüvde kurutulmuştur. Bu karışım reaktif spark plazma sinterleme (in-situ reaksiyon) ile 1650 °C sıcaklıkta 40 MPa basınç ve 5 dak süreyle sinterlenmiştir.

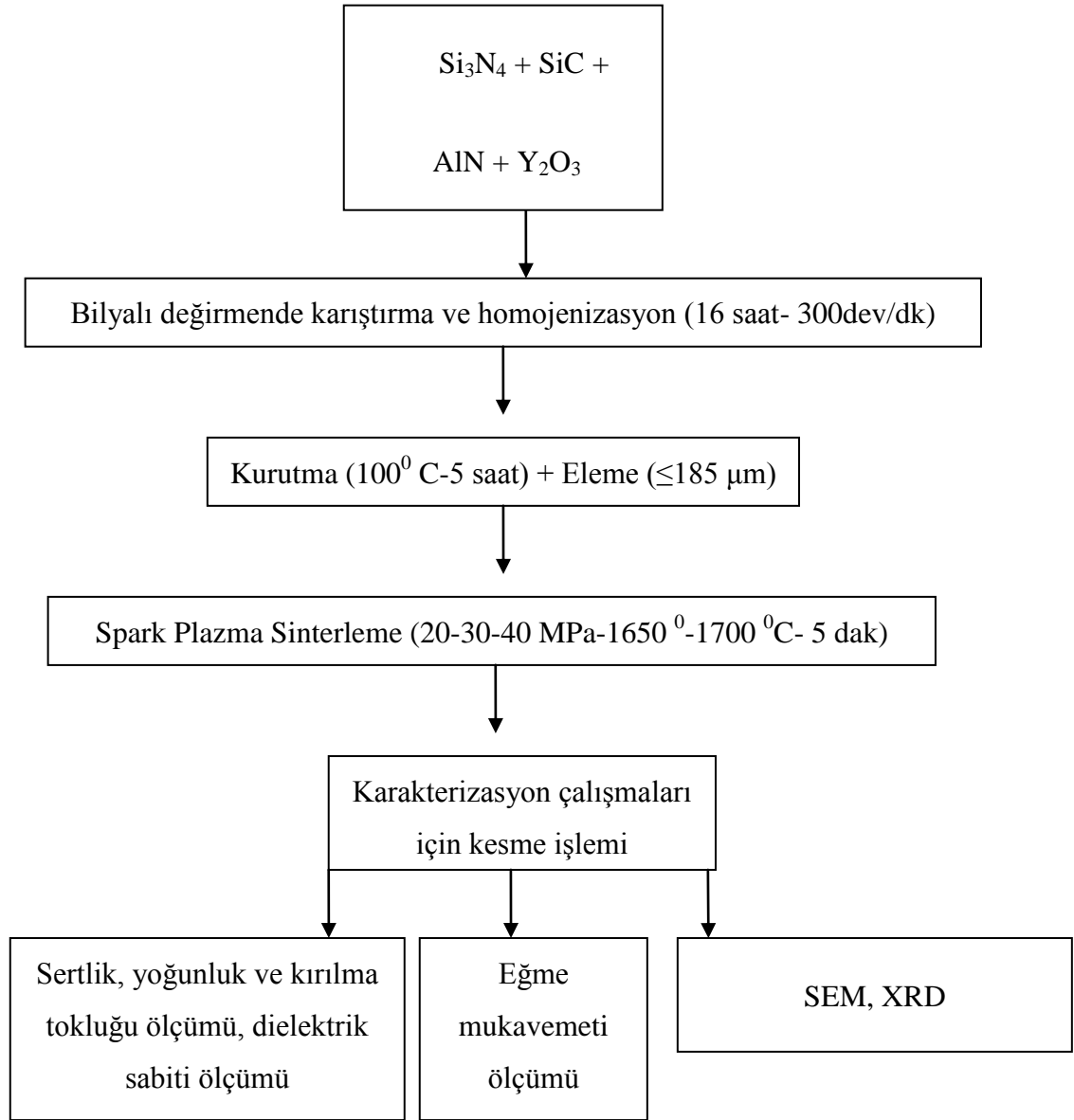
Çizelge 6.7. SiO₂ ve C karası kullanılarak hazırlanan karışımın bileşimi

Numune No	Si ₃ N ₄ (ağ%)	SiO ₂ (ağ%)	C Karası(ağ%)	AlN(ağ%)	Y ₂ O ₃ (ağ%)
SCSi10	72.9	12.24	4.86	5	5
SCSi20	59	22.2	8.8	5	5
SCSi30	47.4	30.4	12.2	5	5
SCSi20*	62.5	23.43	14.06	-	-

* Sinterleyici katkıları kullanılmadan hazırlanan bileşim

6.3.4. Takviye fazı SiC kullanılarak Si₃N₄/SiC kompozit üretim deneyleri

Hazırlanan toz karışım bileşimleri Çizelge 6.8'de görülmektedir. Burada Si₃N₄ matriks içine doğrudan SiC takviye fazı olarak katılmıştır. Bu bölümde bileşim dışında basınç (20-30-40 MPa) ve sıcaklık (1650-1700 °C) parametreleri de değiştirilmiştir. Hazırlanan karışımlar 16 saat süreyle etanol ilave edilerek bilyalı değirmende 300 dev/dak hızla karıştırılmış, daha sonra etanolun uzaklaştırılması için 100 °C'de 5 saat etüvde kurutulmuştur. Şekil 6.23'de işlem akış şeması verilmiştir. SSCX-P olarak kodlanan numunelerde S sembolü; Si₃N₄'ü, SC sembolü; silisyum karbürü, X sembolü; ağırlıkça silisyum karbürün ağırlıkça yüzdesini, P sembolü sinterlenme sırasında uygulanan basıncı göstermektedir.



Şekil 6.23. Si₃N₄/SiC kompozit üretimi için işlem akış şeması

Çizelge 6.8. Si₃N₄/SiC kompozit üretimi için 1650-1700 °C sıcaklıkta, 20-30-40 MPa basınçta 5 dak süreyle sinterlenen toz karışımlarının bileşimleri

Numune No	Si ₃ N ₄ (% ağı)	SiC (% ağı)	AlN (% ağı)	Y ₂ O ₃ (% ağı)
SSC0-20	90	-	5	5
SSC10-20	80	10	5	5
SSC20-20	70	20	5	5
SSC30-20	60	30	5	5
SSC0-30	90	-	5	5
SSC10-30	80	10	5	5
SSC20-30	70	20	5	5
SSC30-30	60	30	5	5
SSC0-40	90	-	5	5
SSC5-40	85	5	5	5
SSC10-40	80	10	5	5
SSC15-40	75	15	5	5
SSC20-40	70	20	5	5
SSC30-40	60	30	5	5
SSC10-40*	80	10	5	5
SSC30-40*	60	30	5	5

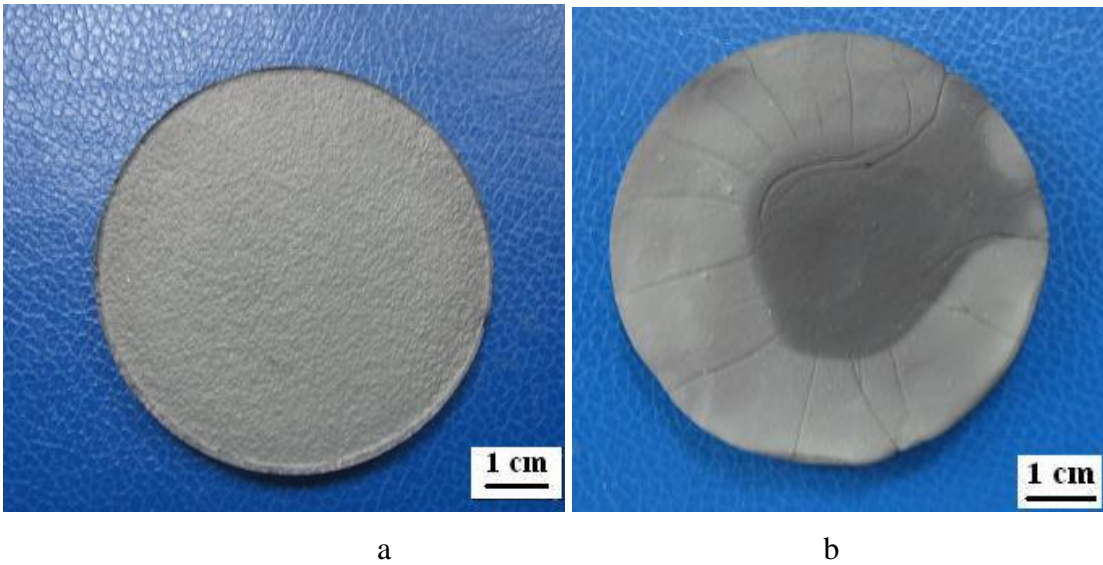
*Bu numuneler 1700 °C sıcaklıkta sinterlenmiştir.

6.4. Deneysel Çalışmaların Sonuçları

6.4.1 Reaksiyon Sinterlemesi ile $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ Üretimi Deneyleri Sonuçları

6.4.1.1. C Karası Kullanılarak Üretilen Si_3N_4 Matriksli Kompozitin Deney Sonuçları

Si_3N_4 matriks içine farklı ağırlık oranlarında C karası ilave edilerek $1650\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 40 MPa basınçta 5 dak süreyle farklı sinterlenen numunelerin görüntüsü Şekil 6.24'de verilmektedir. Şekil 6.24 (a) sinterleyici katkı maddeleri olan AlN ve Y_2O_3 ilave edilerek yapılan numunenin görüntüsünü, Şekil 6.24 (b) katkı maddeleri ilave etmeden elde edilen numunenin görüntüsünü vermektedir. Sinterleyici katkı maddeleri olan AlN ve Y_2O_3 ilave edilen numunede sinterleme işlemi başarılı şekilde yapılmış, numunede herhangi bir makro çatlığa rastlanmamıştır. Sinterleyici katkı maddeleri ilave edilmeyen numune sıvı faz oluşumu olmadığından tam olarak sinterlenmemiştir. Spark plazma sinterleme işleminden sonra numunenin yüzeyindeki grafiti temizlemek için yapılan kumlama işlemi sırasında numunede makro çatlaklar oluştuğu görülmektedir.



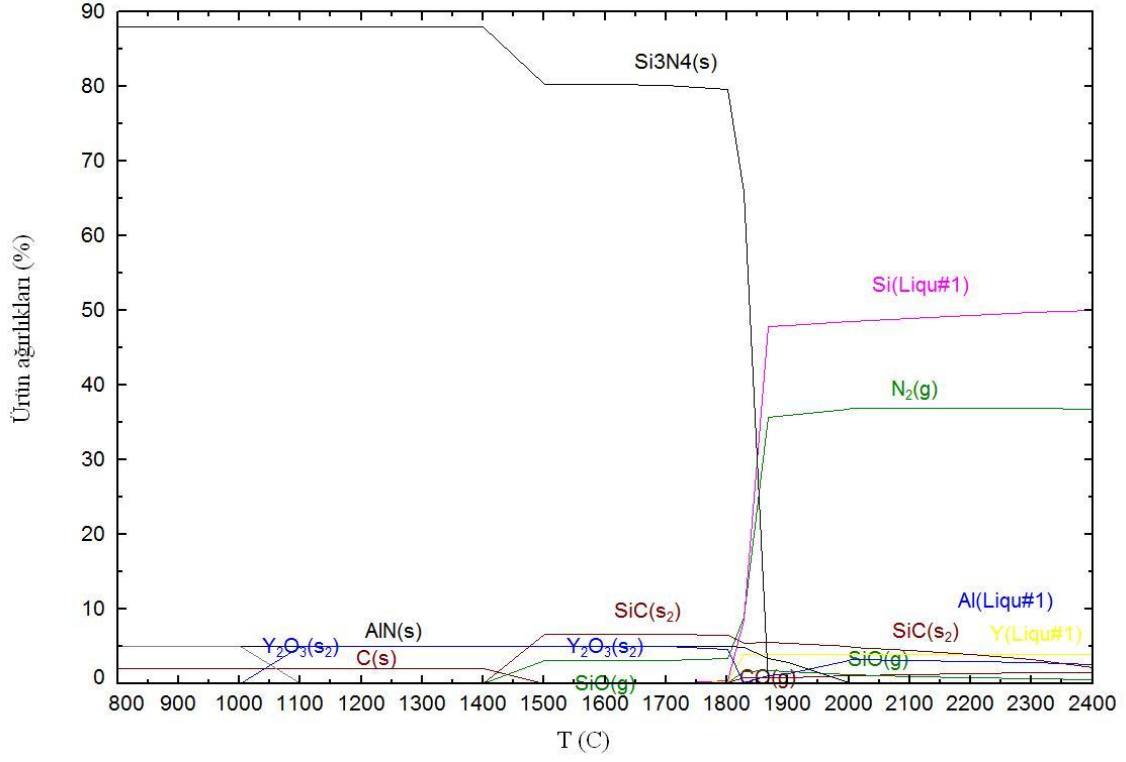
Şekil 6.24. $1650\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 40 MPa basınçta 5 dak süreyle C karası ilavesiyle a) sinterleyici katkıları (% 5 AlN ve % $5\text{ Y}_2\text{O}_3$) kullanılarak sinterlenen numune b) sinterleyici katkıları kullanmadan sinterlenen numune

1650 °C’de farklı ağırlıklarda C karası ilave edilerek reaksiyon sinterlemesi yöntemiyle yapılan Si₃N₄/SiC kompozit üretiminin FactSage 61 Thermfact-GTT Technologies 2009 termokimyasal veritabanı programı ile reaksiyon modülüne göre hesaplanan grafikler Şekil 6.25’de verilmiştir. Burada 800-2400 °C sıcaklıkları arası oluşabilecek faz dengesi hesaplanmıştır. Şekil 6.25 (a)’da ağırlıkça %2 C karası içeren numuede (SC2) oluşan faz dengesi verilmiştir. Buna göre Si₃N₄ ve/veya Si₃N₄ yüzeyindeki SiO₂ ile C reaksiyona girerek 1500 °C’de SiC oluşturmuştur. Sistemden ayrıca SiO gaz olarak çıkmıştır. Sıvı faz oluşturmak için ilave edilen AlN ve Y₂O₃ sistemde stabil olarak kalmaktadır ve sıvı faz içinde Si, Al bulunmaktadır. Termodinamik olarak SC2 numunesinde %7 oranında SiC oluşmaktadır. Şekil 6.25 (b)’de ağırlıkça %10 C içeren numunede (SC10) oluşan faz dengesi verilmiştir. Buna göre Si₃N₄ ve C reaksiyona girerek 1500 °C’de SiC oluşturmuştur. Ağırlıkça ilave edilen % C karası miktarı arttıkça oluşabilecek SiC yüzdesi de artmıştır. SC10 numunesinde ağırlıkça %32 SiC oluşabileceği saptanmıştır. Şekil 6.25 (c)’de sinterleyici katkıları ilave edilmeden ağırlıkça %20 C karası içeren numunede (SC20*) ise yine 1500 °C’de SiC oluşabileceği tespit edilmiştir. Burada oluşabilecek SiC yüzdesi % 65 civarındadır.

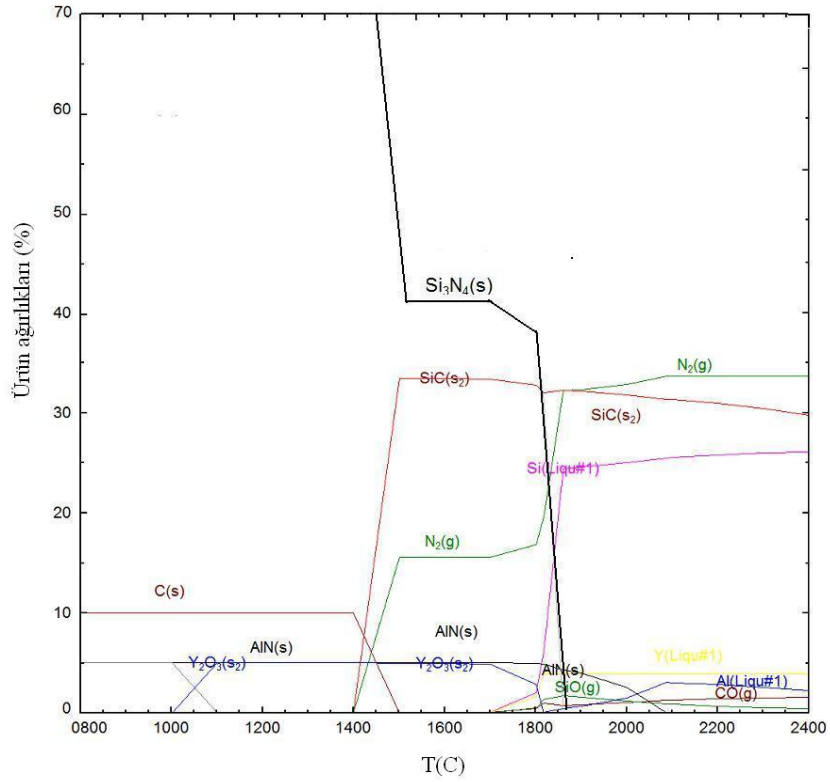


$$\Delta G_{(6.9)} = - 61754.3 \text{ joule}$$

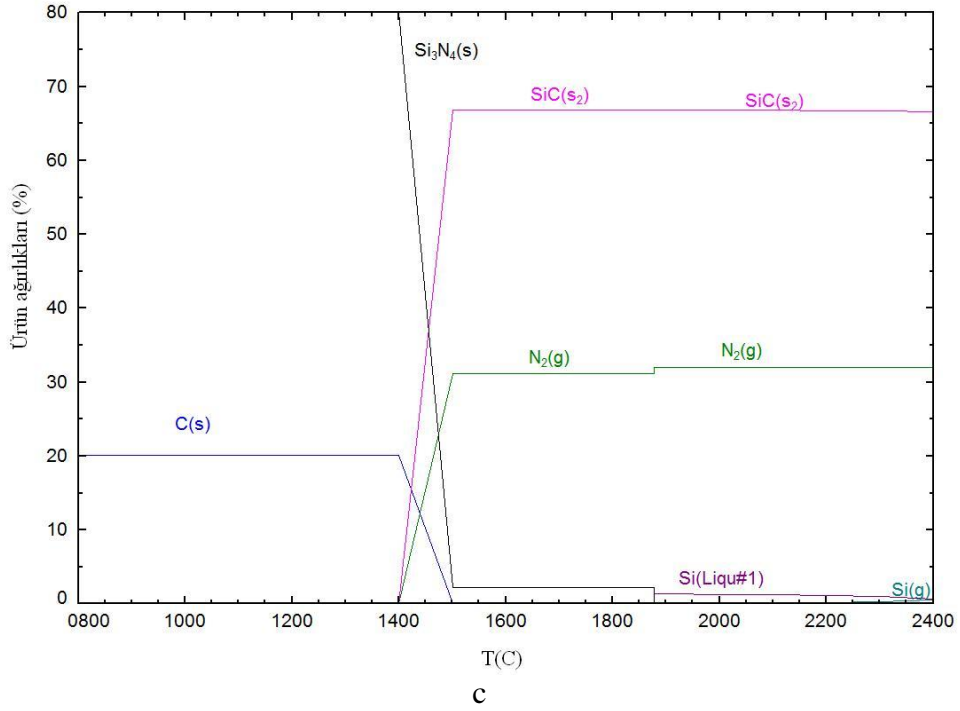
ΔG ’nin negatif olması reaksiyonun sağa doğru ilerleyeceğini, N₂ gazının çıkacağını ve SiC oluşacağını göstermektedir.



a



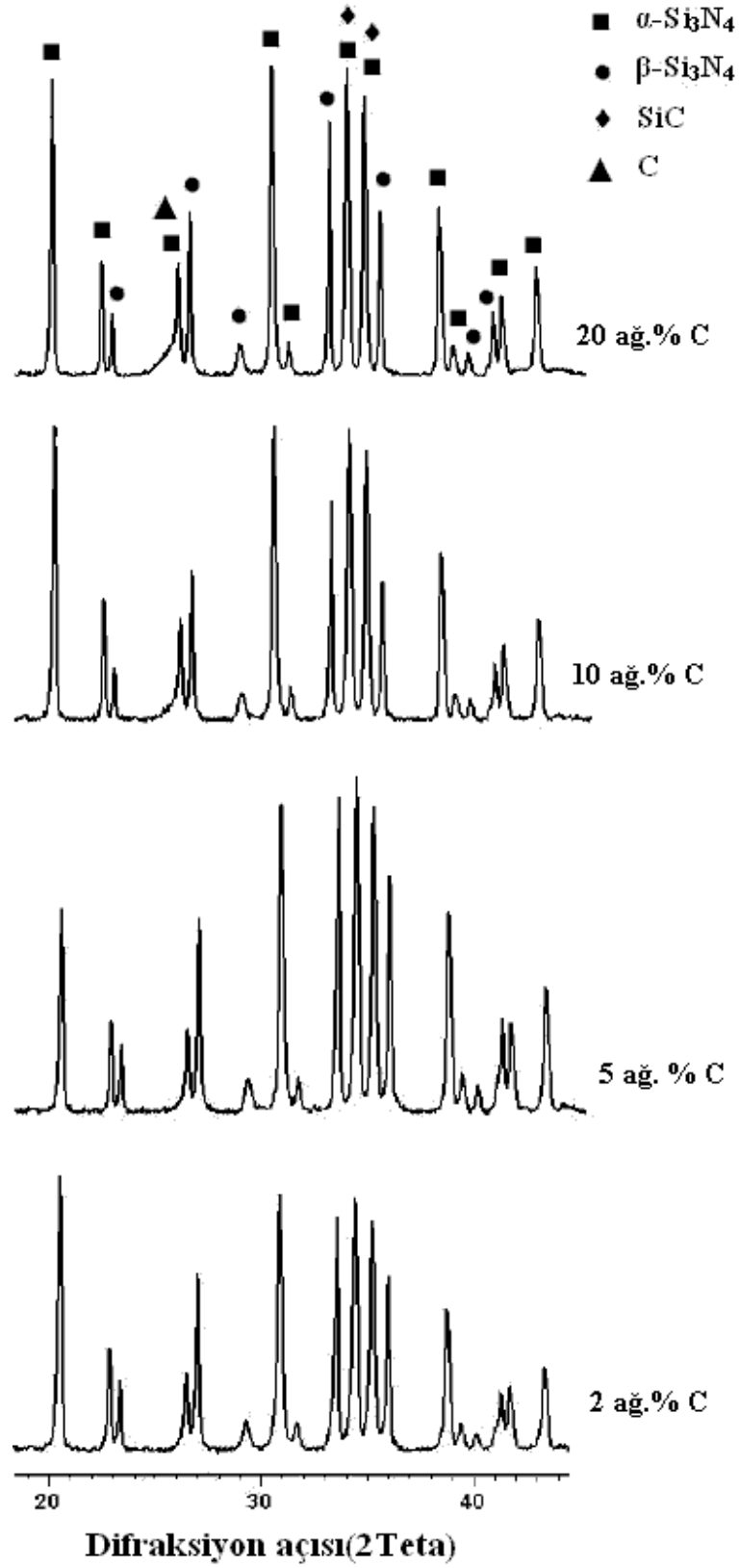
b



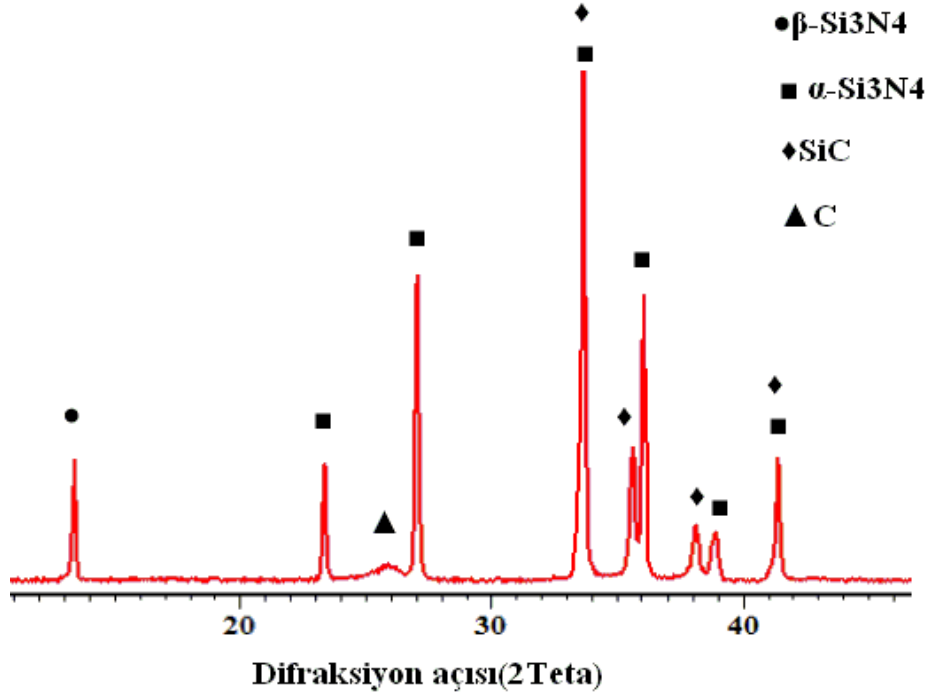
Şekil 6.25. a) % 2 ağırlıkta C karası (SC2) b) % 10 ağırlıkta C (SC10) c) % 20 ağırlıkta C (SC20^{*}) ilave edilerek reaksiyon sinterlemesi yöntemiyle yapılan Si₃N₄/SiC kompozit üretiminin FactSage 61 Thermfact-GTT Technologies 2009 termokimyasal veritabanı programı ile reaksiyon modülüne göre hesaplanan grafik

Faz dengesi grafiklerinden Si₃N₄ matrisi içine C karası ilave edildiğinde SiC'ün 1500 °C'de termodinamik olarak oluşabileceği görülmektedir. Ancak yapılan deneylerde bu kinetik olarak mümkün görünmemektedir. 1650 °C'de 40 MPa basınçta yapılan 5 dak spark plazma sinterleme işleminde Si₃N₄ yüzeyindeki SiO₂'in, SiC oluşumu için yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır.

Şekil 6.26'da 1650 °C'de 40 MPa basınçta 5 dak süreyle sinterlenen ağırlıkça farklı C karası oranlarına sahip numunelerin XRD analizi sonuçları verilmiştir. Buna göre oluşan ana fazlar α-Si₃N₄ ve β-Si₃N₄'dür. Piklerden yapıda reaksiyona girmeyen C karasının kaldığı görülmektedir. Ayrıca oluşan SiC piki α-Si₃N₄ piki ile çakıştığı için XRD analizi ile net bir şekilde SiC'ün oluştuğu sonucuna varılamamaktadır.



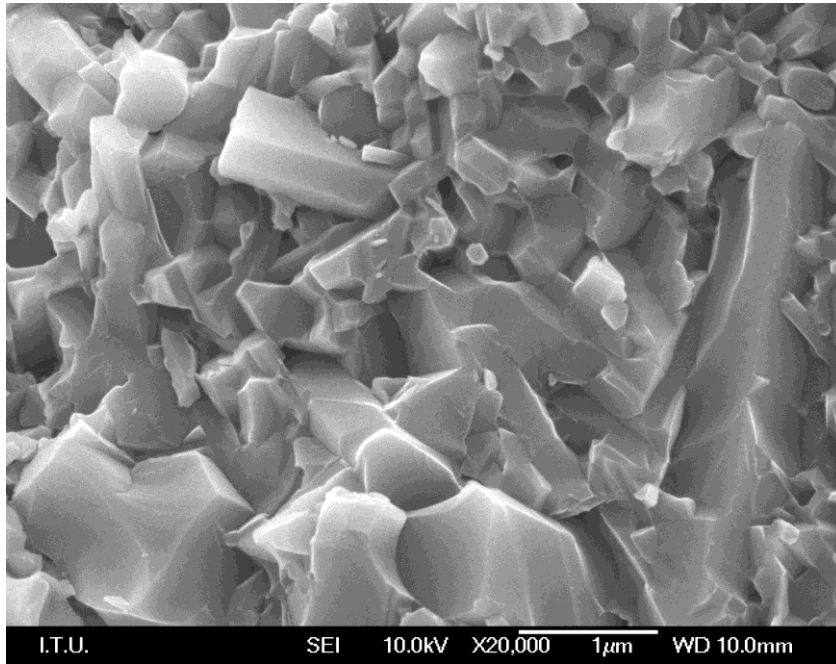
Şekil 6.26. 1650 °C’de 40 MPa basınçta 5 dak süreyle sinterleyici katkıları ilavesi ile sinterlenen ağırlıkça farklı C karışımlarına sahip numunelerin XRD analizi (\bullet β - Si_3N_4 , \blacksquare α - Si_3N_4 , \blacklozenge SiC, \blacktriangle C)



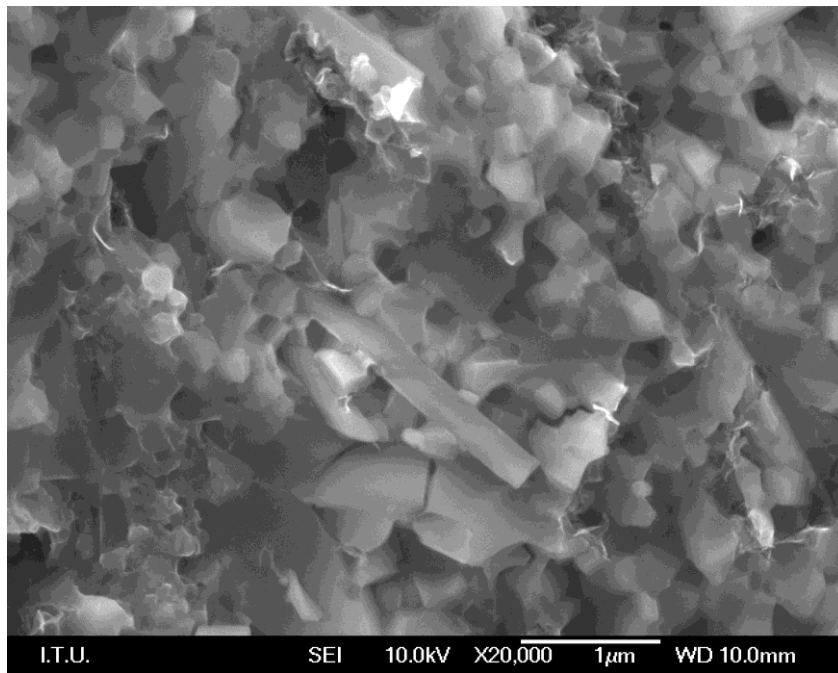
Şekil 6.27. 1650 °C’de 40 MPa basınçta 5 dak süreyle sinterleyici katkıları olmadan sinterlenen ağırlıkça %20 C karası oranlarına sahip numunenin(SC20*) XRD analizi (● β - Si_3N_4 , ■ α - Si_3N_4 , ◆SiC, ▲C)

Şekil 6.28’de Si_3N_4 matrisi içine sinterleyici katkıları (AlN ve Y_2O_3) ve farklı ağırlık oranlarında C karası katılan numunelerin kırık yüzey mikroyapılarının SEM görüntüleri verilmiştir. Karbon karası içermeyen numunede Şekil 6.28 (a)’da görüldüğü üzere α - Si_3N_4 ’ün β - Si_3N_4 ’e dönüşümü gerçekleşmiştir. Uzamış β - Si_3N_4 morfolojisi mikroyapıdan anlaşılmaktadır. Karbon karası miktarı arttıkça, uzamış β - Si_3N_4 taneleri oranı azalmaktadır.

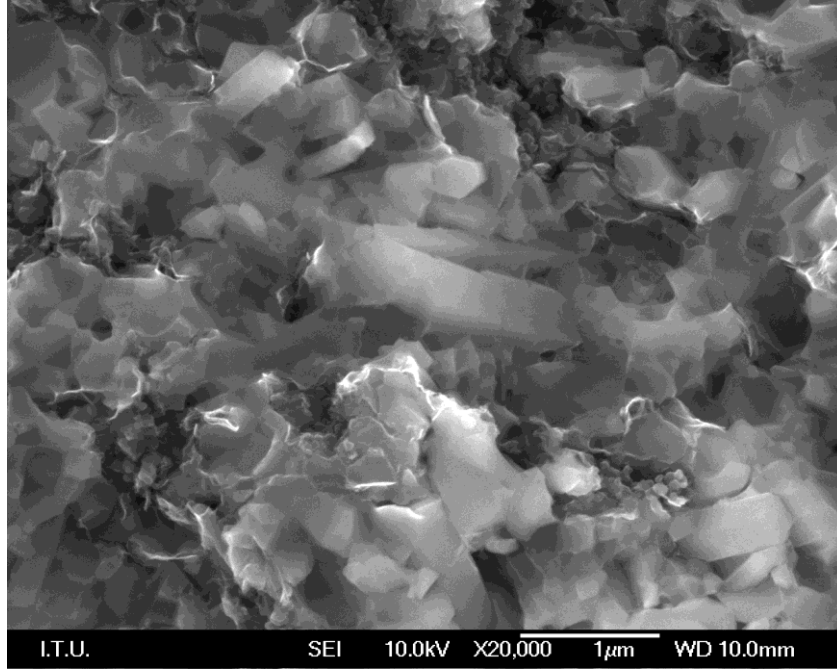
Balazsi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da belirttiği gibi karbon ilavesiyle gözenekli Si_3N_4 kompozitler elde edilmiştir. Karbon karası ilavesi tane sınırlarında SiC tanecikleri oluşmasına neden olduğu ve sinterleme sırasında Si_3N_4 taneciklerinin yeniden düzenlenmesine engel olduğu ve bunun da gözenekli yapı oluşumuna yol açarak β - Si_3N_4 tanelerin yapıda büyüyemedikleri düşünülmektedir.



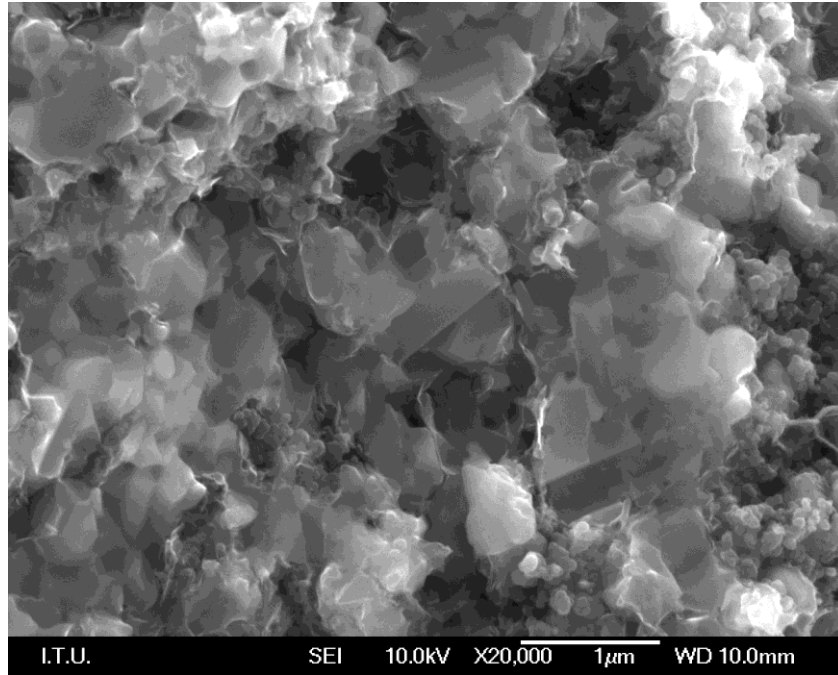
a



b



c

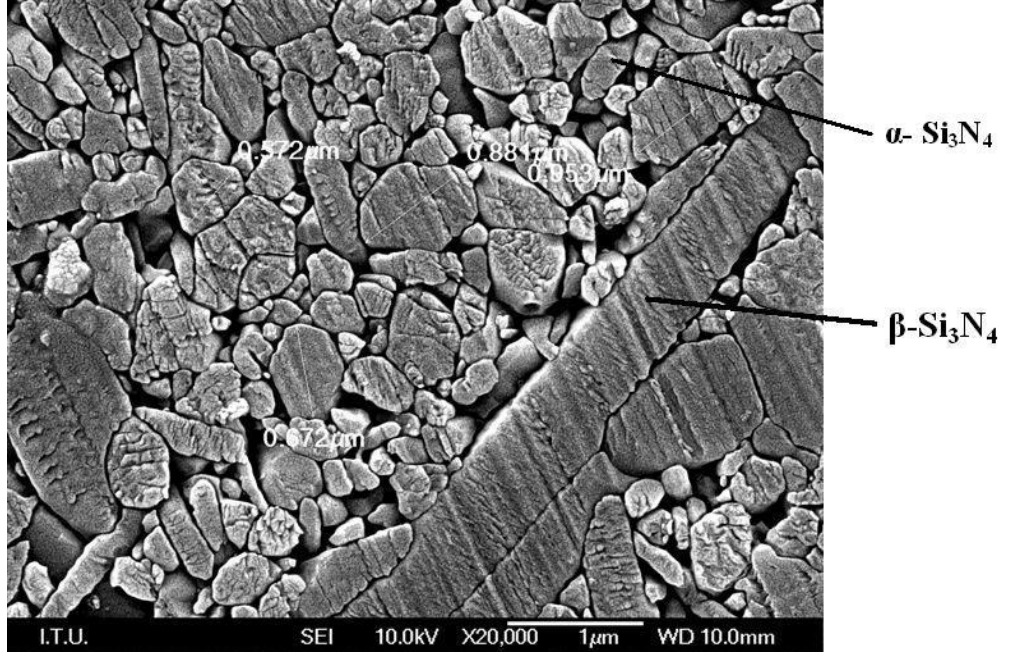


d

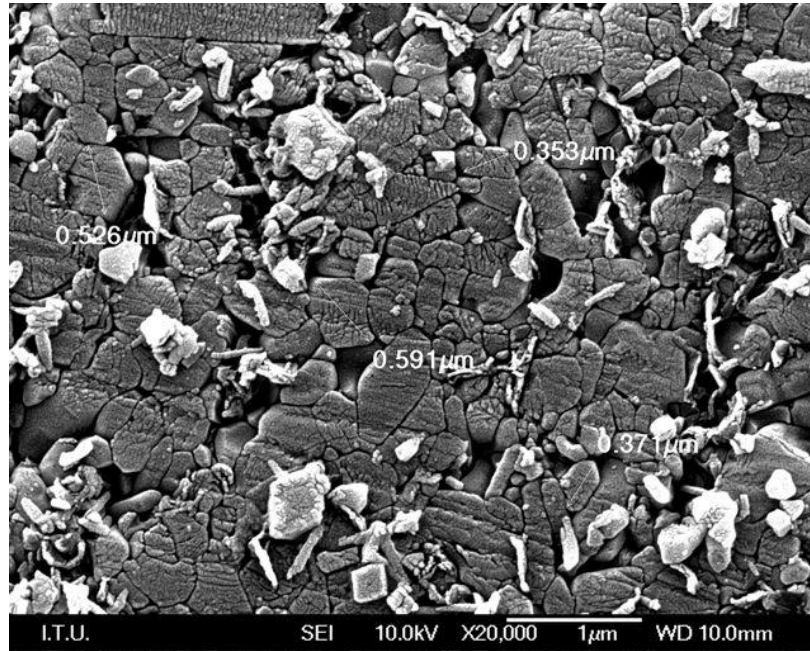
Şekil 6.28. Farklı karbon karası ağırlıklarındaki kompozit mikroyapıları a) 0 ağı%; (b) 2 ağı%; (c) 5 ağı%; (d) 10 ağı%.

Si_3N_4 matriks içine sinterleyici katkıları (AlN ve Y_2O_3) ve C karası ilavesiyle hazırlanan numuneler metalografik olarak hazırlandıktan sonra ergimiş NaOH ile 1 dak süre ile dağlanmıştır ve dağlanmış yüzeylerin SEM mikroyapıları Şekil 6.29'da verilmiştir. Buna göre ağırlıkça ilave edilen C karası yüzdesi arttıkça, uzamış $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerinde azalma ve

porozitede artma olduğu gözlenmektedir. α - Si_3N_4 tane yapısı eşeksenli iken, β - Si_3N_4 uzamış tane yapısına sahiptir.



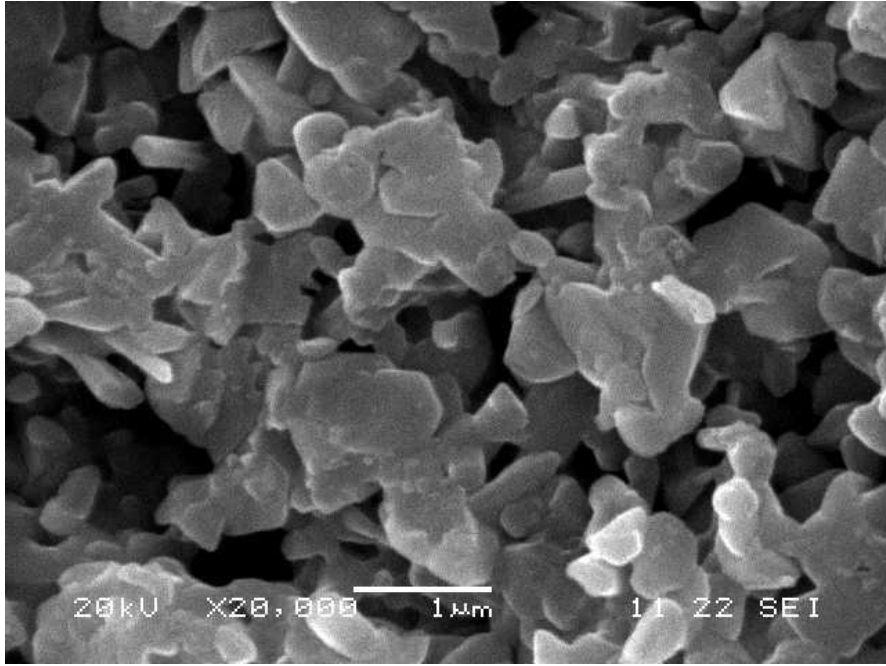
a



b

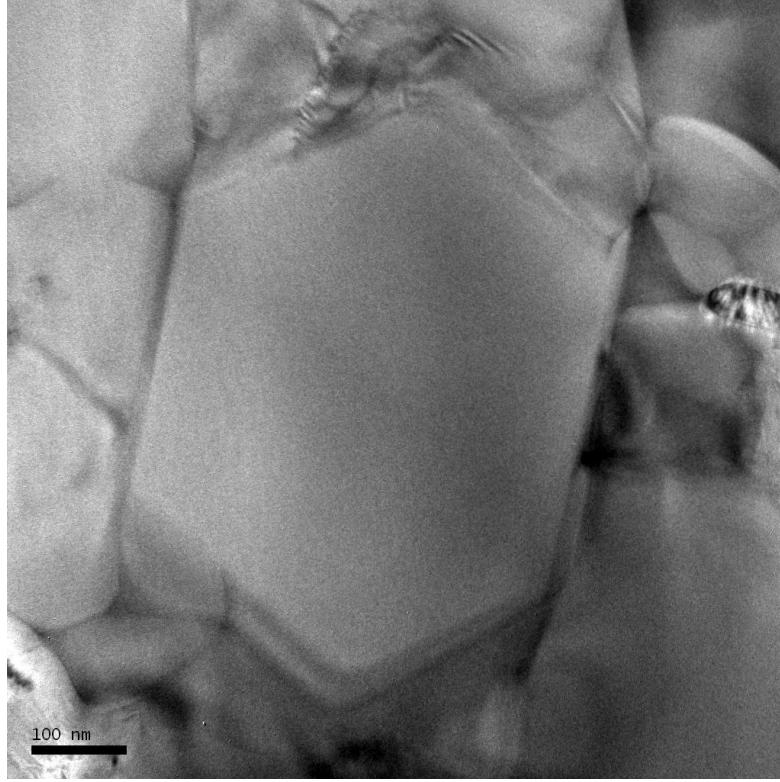
Şekil 6.29. C Karası kullanılarak $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenerek üretilen kompozitin dağlanmış yüzeylerinin mikroyapı görüntüleri a) 0 ağı%; b) 5 ağı%.

Sinterleyici katkı maddeleri olan AlN ve Y_2O_3 ilave edilmeyen numunede sıvı faz sinterlemesi gerçekleşmemiş, sürekli sıvı fazın olmamasından tam yoğunluğa ulaşılamamıştır. Şekil 6.30'da $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 40 MPa basınçta 5 dak süre ile sinterlenen SC20* (ağırlıkça % 80 Si_3N_4 ve % 20 C karası) numunesinin kırık yüzey SEM görüntüsü verilmektedir. Mikroyapıdan da görüldüğü gibi yapıda boşluklar mevcuttur. Karbon karası ilavesi sinterleme sırasında Si_3N_4 taneciklerinin yeniden düzenlenmesine engel olmaktadır, bu da gözenekli yapının oluşmasına yol açmaktadır. Ayrıca Si_3N_4 matriks içindeki ağırlıkça %20 C karası miktarı β - Si_3N_4 tanelerinin uzamasını engellemiştir.

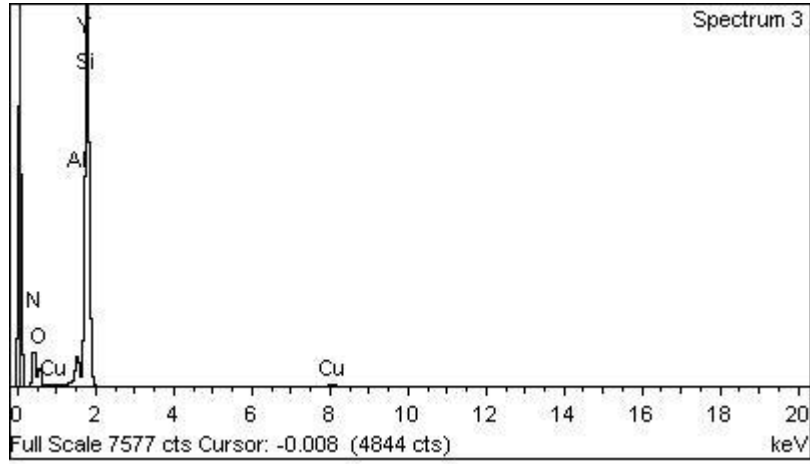


Şekil 6.30. $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 40 MPa basınçta 5 dak süre ile sinterlenen SC20* (ağırlıkça % 80 Si_3N_4 ve % 20 C karası) numunesinin kırık yüzey SEM görüntüsü

Şekil 6.31,6.32,6.33'de $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 40 MPa basınçta 5 dak süre ile sinterlenen SC10 numunesine ait TEM görüntüleri ve EDS analizleri verilmektedir. Çizelge 6.9,6.10'da EDS analizinde elde edilen % ağırlık oranları verilmektedir. Şekil 6.31'de hegzagonal uzamış β - Si_3N_4 yapısı görülmektedir.



a



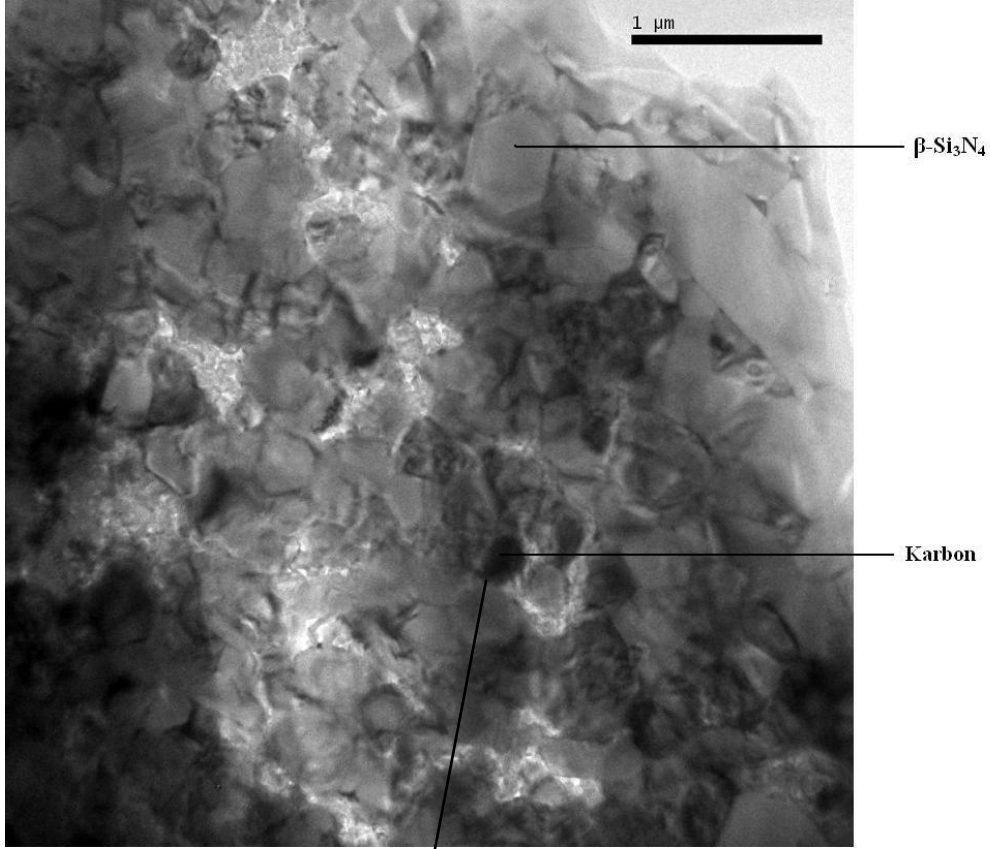
b

Şekil 6.31. 1650 °C'de 40 MPa basınçta 5 dak sürede Si₃N₄ matris içine sinterleyici katkıları ile % 10 C karası ilave edilerek sinterlenen numunenin (SC10) a) TEM görüntüsü b) TEM görüntüsü üzerinden alınan yarı miktarlı EDS analizi

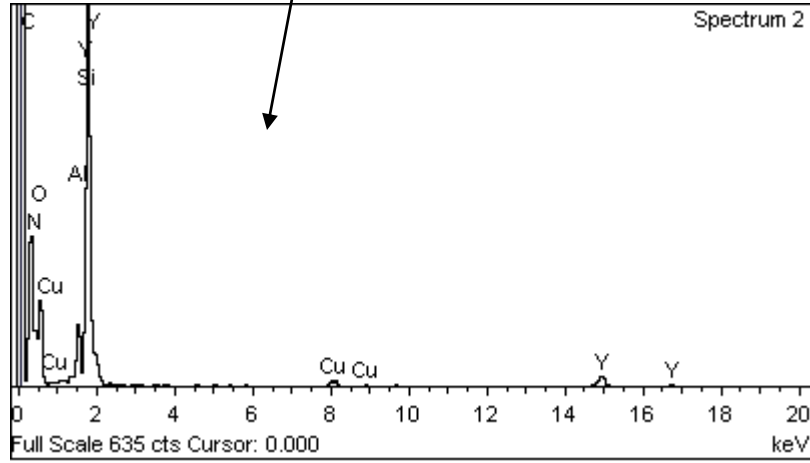
Çizelge 6.9. EDS analizinde elde edilen % ağırlık oranları

Element	% Ağırlık	% Atom
C K	1.16	2.20
N K	17.86	29.11
O K	4.98	7.11
Al K	4.26	3.60
Si K	71.15	57.83
Y K	0.59	0.15
Toplam	100.00	

Şekil 6.32 ve 6.33'e bakıldığında yapıda hala C kaldığı görülmektedir. Ayrıca Şekil 6.32'de gösterildiği gibi yapıda boşluklar mevcuttur.



a

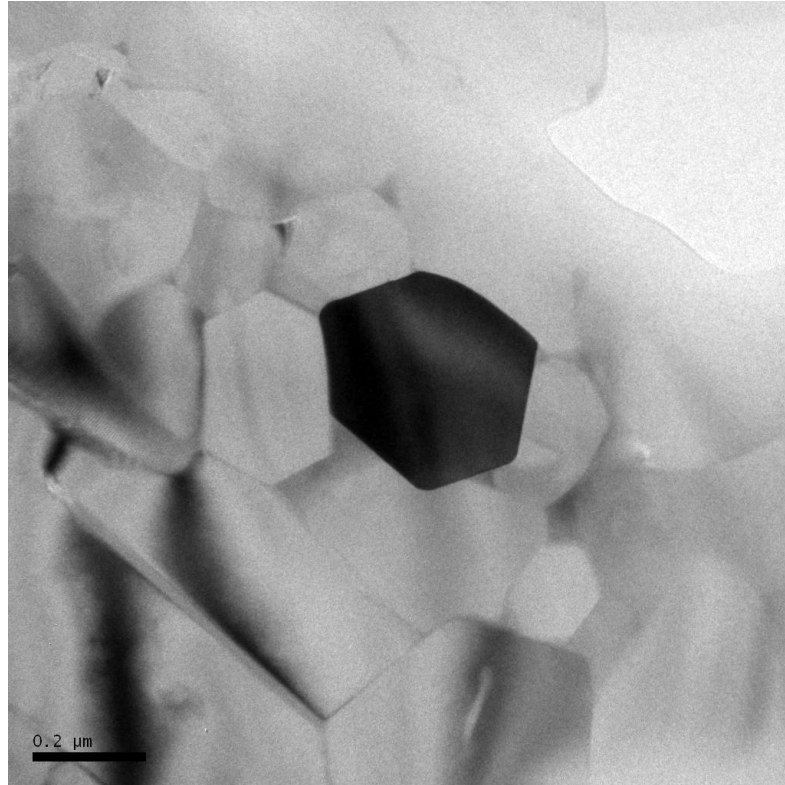


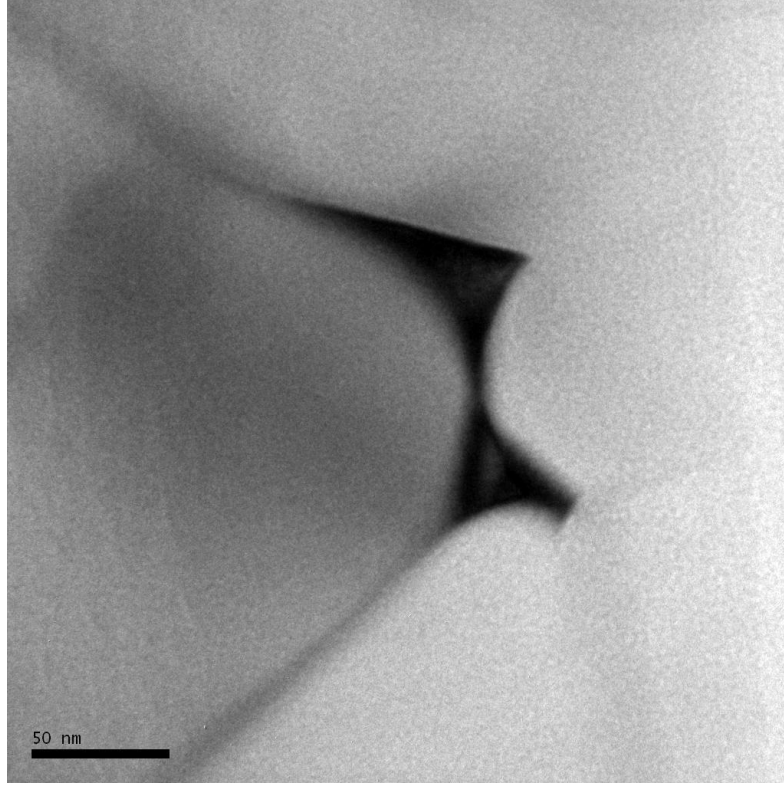
b

Şekil 6.32. 1650 °C'de 40 MPa basınçta 5 dak sürede Si_3N_4 matrisi içine sinterleyici katkıları ile % 10 C karası ilave edilerek sinterlenen numunenin (SC10) a) TEM görüntüsü b) TEM görüntüsü üzerinden alınan yarı miktarlı EDS analizi

Çizelge 6.10. EDS analizinde elde edilen % ağırlık oranları

Element	%Ağırlık	%Atom
C K	29.33	45.15
N K	8.45	11.16
O K	11.24	12.98
Al K	5.28	3.61
Si K	39.07	25.72
Y K	6.63	1.38
Toplam	100.00	





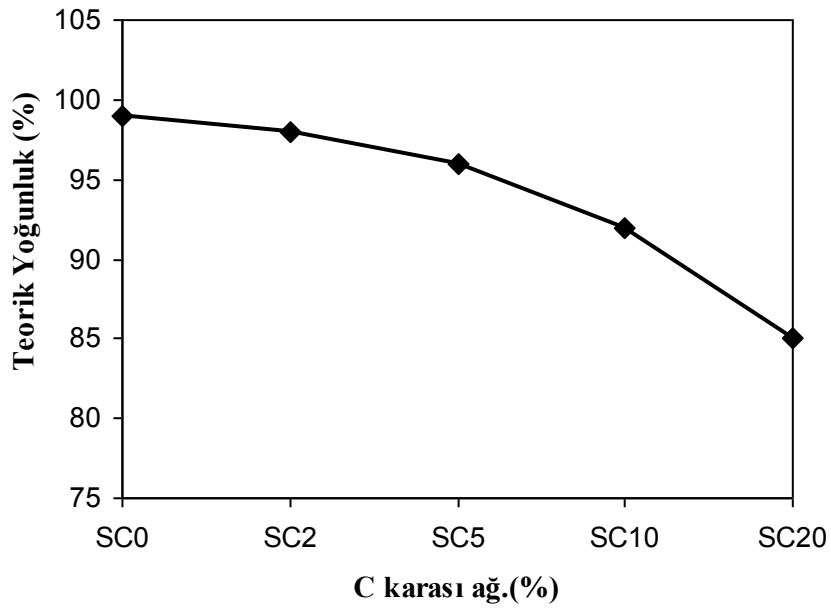
Şekil 6.33. 1650 °C’de 40 MPa basınçta 5 dakika süre ile Si_3N_4 matriks içine sinterleyici katkıları ile % 10 C karası ilave edilerek sinterlenen numunenin(SC10) farklı büyüklüklerdeki (0.2 μm ve 50 nm) TEM görüntüsü

TEM analizi ve EDS analizinden SiC oluşmadığı ve Si_3N_4 matriks içine ilave edilen C karasının yapıda hala mevcut olduğu ve gözenekli bir yapı olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuç ayrıca X-ışını analiziyle de desteklenmektedir.

Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk, sertlik, eğme mukavemeti değerleri Çizelge 6.11’de verilmiştir. Şekil 6.34’de numunelerin Arşimet prensibine göre ölçülen teorik yoğunluk değerleri verilmiştir. Karbon karası içermeyen numune % 99 gibi en yüksek teorik yoğunluğa sahipken, ağırlıkça % 20 karbon karası içeren numunede bu değer % 85 gibi bir değere düştüğü saptanmıştır. Sinterleyici katkıları ilave edilmeden sinterlenen numunenin yoğunluğu % 76 teorik yoğunluğa ulaşabilmiştir.

Çizelge 6.11. 1650 °C'de 40 MPa basınçta 5 dakika süreyle sinterlenen numunelerin teorik yoğunluk, yoğunluk, sertlik, eğme mukavemeti değerleri

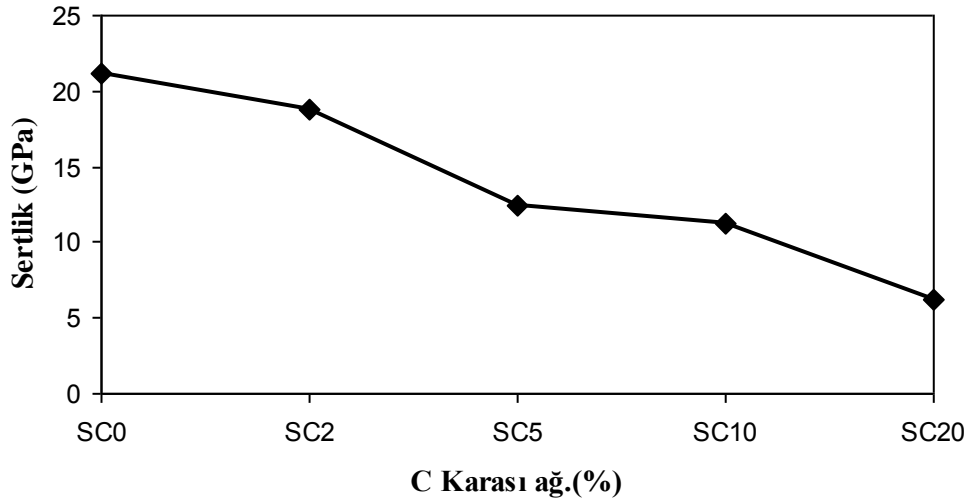
Numune No	Teorik Yoğunluk (%)	Yoğunluk (g/cm ³)	Sertlik (GPa)	Eğme mukavemeti (MPa)
SC0	99	3,27	21,2	335
SC2	98	3,15	18,8	263
SC5	96	3,10	12,44	250
SC10	92	2,95	11,2	213
SC20	85	2,75	6,2	167
SC20*	76	2,31	5,6	-



Şekil 6.34. C Karası kullanılarak 1650 °C'de 40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenerek üretilen kompozitin yoğunluk değerleri

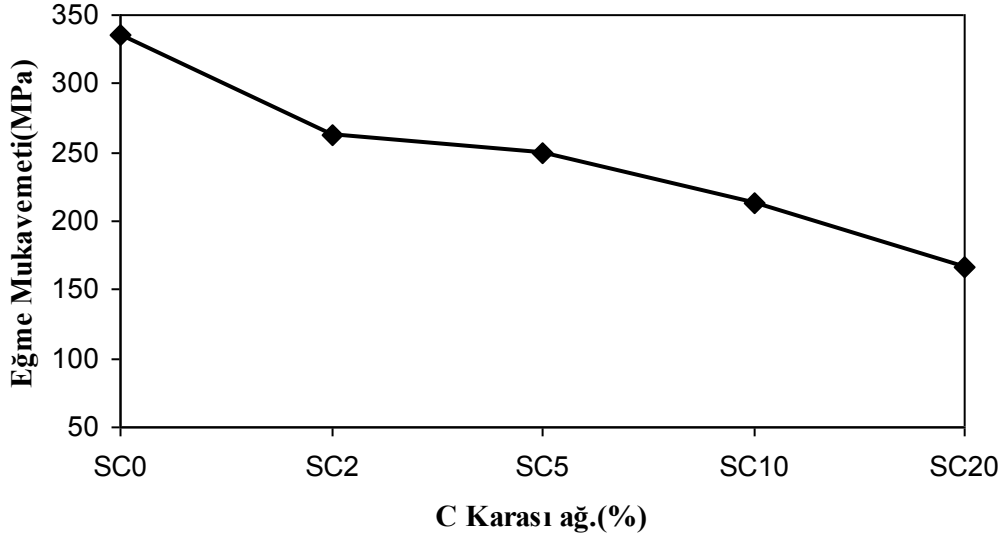
Fa ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da belirtildiği gibi Si_3N_4 tipi seramikleri kovalent bağları nedeniyle sinterlemek zordur. Bu nedenle sinterlemeyi kolaylaştırmak amacıyla ilave edilen Y_2O_3 ve AlN sıvı faz oluşturarak Si_3N_4 'ün yoğunlaşmasını kolaylaştırmaktadır. Ancak yüksek karbon karası içeren seramiklerde, karbon karası oluşan sıvının viskozitesini arttırdığı ve böylece seramiğin yoğunlaşmasını zorlaştırdığı saptanmıştır.

Şekil 6.35'de numunelerin sertlik değerleri grafik halinde verilmiştir. Buna göre karbon karası ilavesiyle numunenin sertlik değerlerinde bir azalma gözlenmektedir. Karbon karası içermeyen numunede sertlik değeri 21,2 GPa iken, ağırlıkça % 2, 5, 10 ve 20 karbon karası içeren numunelerin sertlik değerleri sırasıyla 18,28 GPa, 12,44 GPa, 11,2 GPa, ve 6,2 GPa'dır.



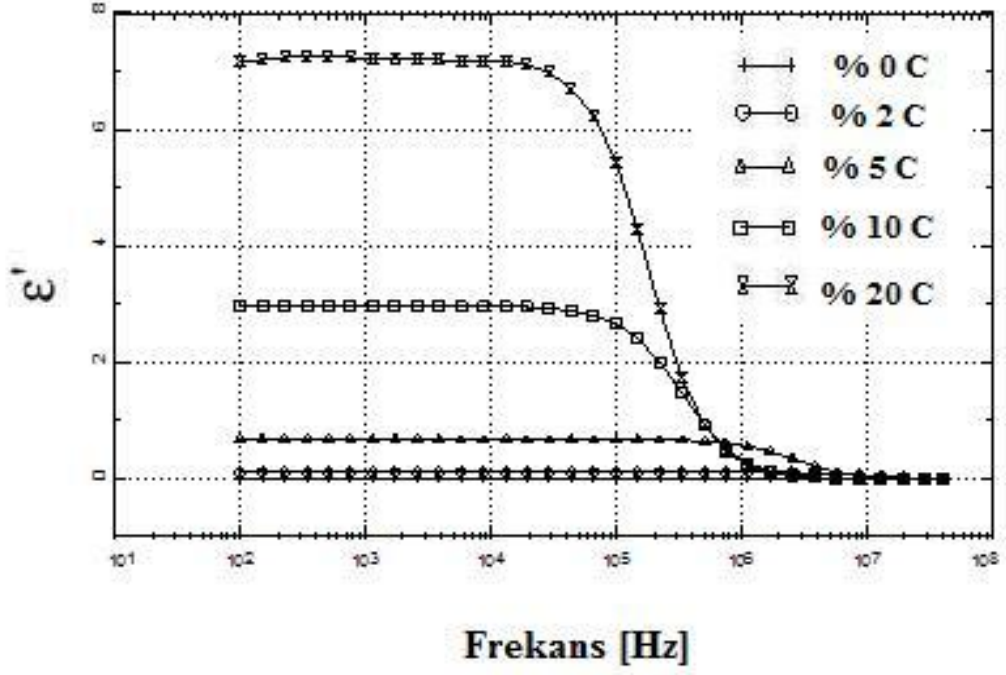
Şekil 6.35. C Karası kullanılarak $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenerek üretilen kompozitin sertlik değerleri

Farklı karbon karası ağırlıklarındaki seramik kompozitin eğme mukavemeti değerleri Şekil 6.36'da verilmiştir. En yüksek eğme mukavemeti değeri, karbon karası içermeyen numuneden 335 MPa, olarak ölçülmüştür. Ağırlıkça % 2, 5, 10, 20 karbon karası bulunan numunelerin eğme mukavemeti değerleri ise sırasıyla 263, 250, 213, 167 MPa'dır. Ağırlıkça C karası oranının artması kompozitin mekanik özelliklerinin düşmesine neden olmaktadır.

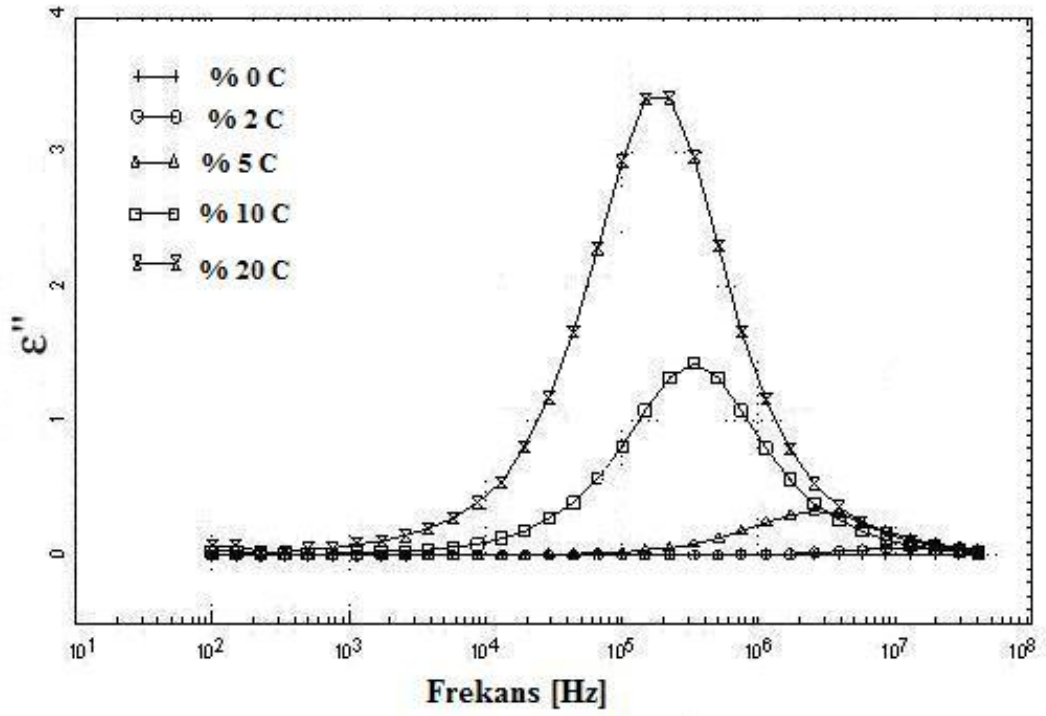


Şekil 6.36. C Karası kullanılarak 1650 °C'de 40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenerek üretilen kompozitin eğme mukavemeti değerleri

Si₃N₄ matriks içine C karası ilavesinin kompozitin dielektrik özellikleri üzerine etkisi incelenmiş, gerçek ve imajiner iletkenlik ölçüm grafikleri Şekil 6.37'de verilmiştir. C karası ilavesi ile iletkenlik seviyeleri artmıştır ve imajiner iletkenlik ölçümlerinden de kritik frekans değeri katkı ile düşmektedir. Bu ayırt edici bir özellik olup, ilavenin etkisi anlaşılmaktadır. Fa ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya uygun olarak C karası ve buna bağlı olarak SiC oranının artmasıyla kompozitin elektriksel geçirgenliğinin (dielektrik sabitinin) reel ve imajiner kısımlarının etkilendiği yani kompozitin dielektrik özelliklerinin C karası ve SiC miktarıyla kontrol edildiği sonucuna varılmıştır.



a

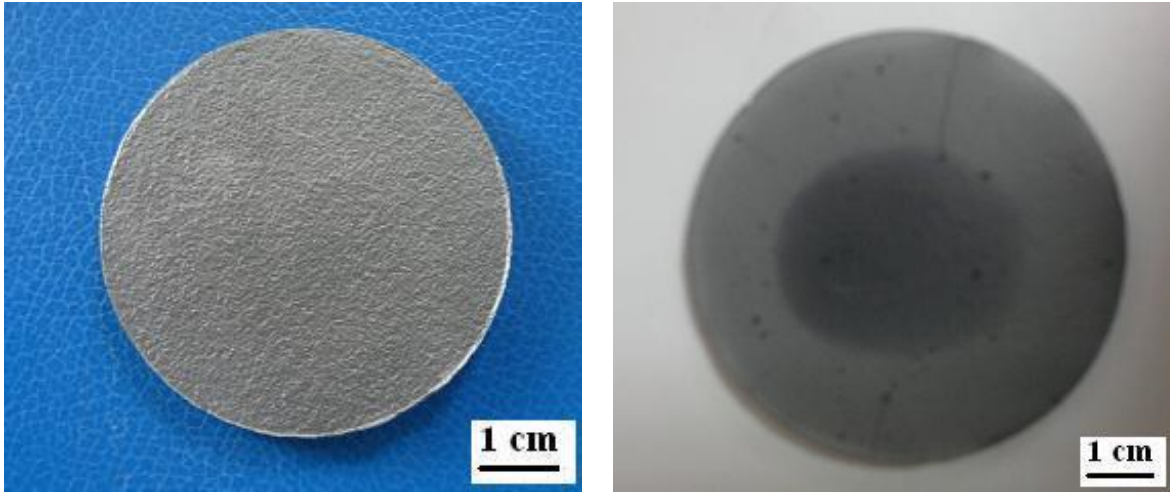


b

Şekil 6.37. C Karası kullanılarak $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenerek üretilen kompozitin dielektrik özellikleri a)elektriksel iletkenliğin reel kısmı b) elektriksel iletkenliğin imajiner kısmı

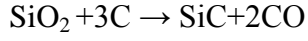
6.4.1.2. SiO₂ ve C Karası Kullanılarak Üretilen Si₃N₄ Matrisli Kompozitin Deney Sonuçları

Si₃N₄ matris içine farklı ağırlıklar yüzdelerinde SiO₂ ve C karası ilave edilerek 1650 °C'de 40 MPa 5 dak sürede reaksiyon sinterlemesi yöntemiyle yapılan Si₃N₄/SiC kompozit numunelerin görüntüleri Şekil 6.38'de verilmektedir. Şekil 6.38(a) sinterleyici katkı maddeleri olan AlN ve Y₂O₃ ilave edilerek sinterlenen numunenin görüntüsünü, Şekil 6.38(b) sinterleyici katkı maddeleri ilave etmeden sinterlenen numunenin görüntüsünü vermektedir. Sinterleyici katkı maddeleri ilave edilmeyen numune tam olarak sinterlenmemiştir. Spark plazma sinterleme işleminden sonra numunenin yüzeyindeki grafiti temizlemek için yapılan kumlama işlemi sırasında numunede makro çatlaklar oluştuğu görülmektedir.



Şekil 6.38. 1650 °C'de 40 MPa basınçta 5 dak süreyle SiO₂ ve C karası ilavesiyle a) sinterleyici katkıları kullanılarak sinterlenen numune b) sinterleyici katkıları kullanmadan sinterlenen numune

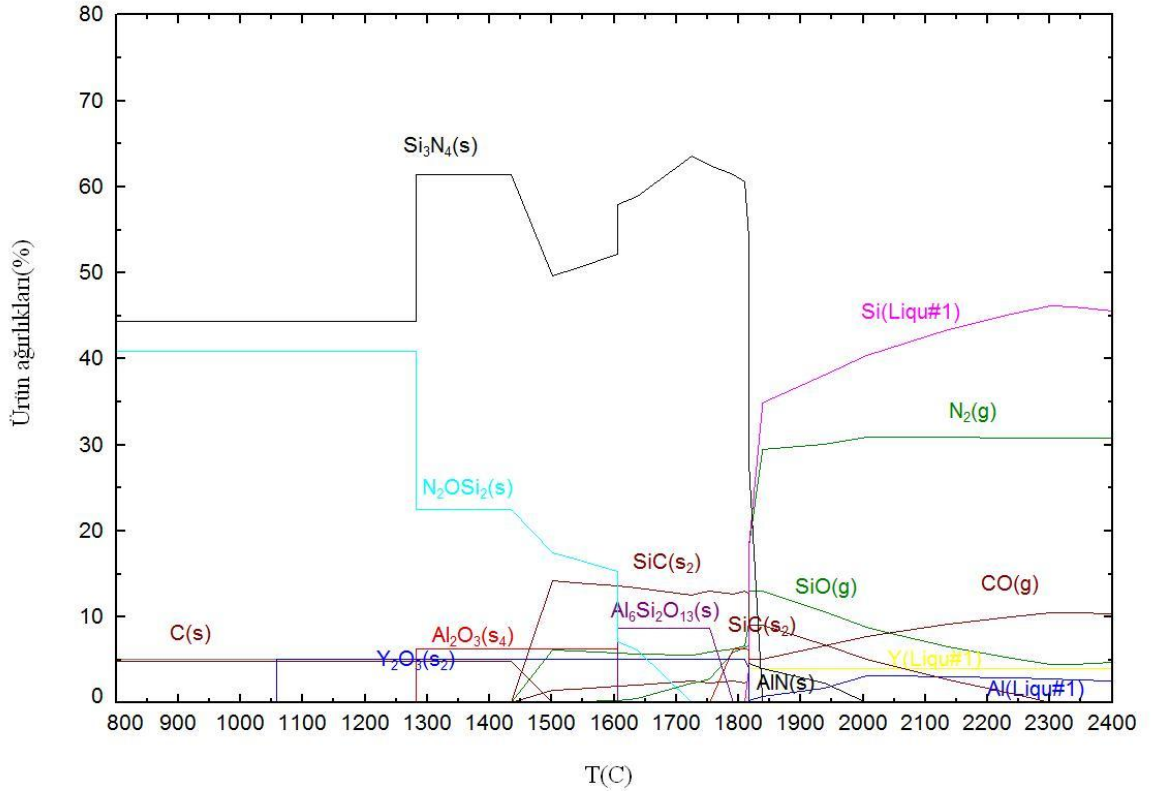
Si₃N₄ matris içine farklı ağırlıklar yüzdelerinde SiO₂ ve C karası ilave edilerek 1650 °C'de 40 MPa 5 dak sürede reaksiyon sinterlemesi yöntemiyle yapılan Si₃N₄/SiC kompozit üretiminin FactSage 61 Thermfact-GTT Technologies 2009 termokimyasal veritabanı programı ile reaksiyon modülüne göre hesaplanan grafik Şekil 6.39'da verilmiştir. Farklı ağırlık yüzdelerinde SiO₂ ve C karası ile sinterleyici ilaveler katılarak sinterlenen numuneler Şekil 6.39(a) ve (b)'de yapılan faz dengesi analizinde reaksiyon (6.8)'e göre SiC oluşabileceği görülmektedir.



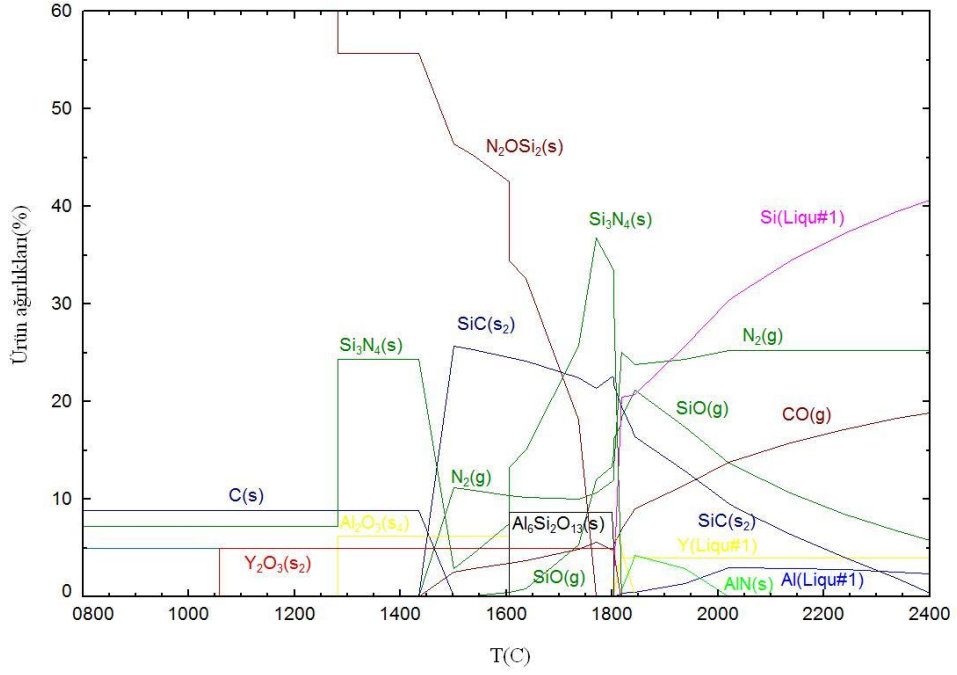
(6.8)

Oluşabilecek fazlar $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ve $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 'dür. FactSage 61 Thermfact-GTT programının data tabanında SiAlON fazı bulunmadığından X-ışınları analizinde piki bulunan SiAlON fazı grafiklerde görülmemektedir. SCSi10 ve SCSi20 numunelerinin faz dengelerine bakıldığında termodinamik olarak 1500°C 'de SiC oluşabileceği saptanmıştır. İlave edilen SiO_2 ve C karası yüzdesi arttığında oluşan SiC yüzdesi de artmaktadır. SCSi10'da oluşabilecek SiC yüzdesi % 17'lerdeyken, SCSi20'de oluşabilecek SiC yüzdesi %25'lerdedir. Y_2O_3 yapıda stabil olarak kalmıştır. Yapıdan ayrıca SiO, CO gaz olarak çıkmıştır.

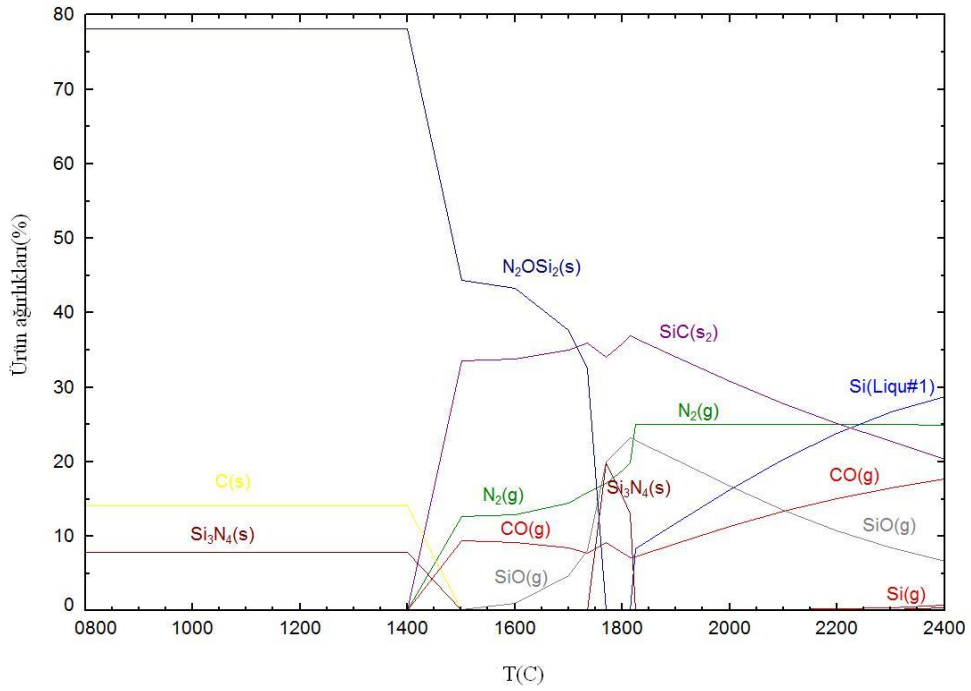
Sinterleyici katkılar ilave edilmeden sinterlenen SCSi20* (Şekil 6.39(c)) numunesinin termodinamik faz dengesi incelendiğinde ağırlıkça %35 oranında SiC oluşabileceği görülmektedir. Burada sıvı faz oluşturmada kullanılan sinterleyici katkıları olan AlN ve Y_2O_3 ilave edilmediğinden $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ fazı oluşmamış, onun yerine $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ fazının oluştuğu saptanmıştır.



a



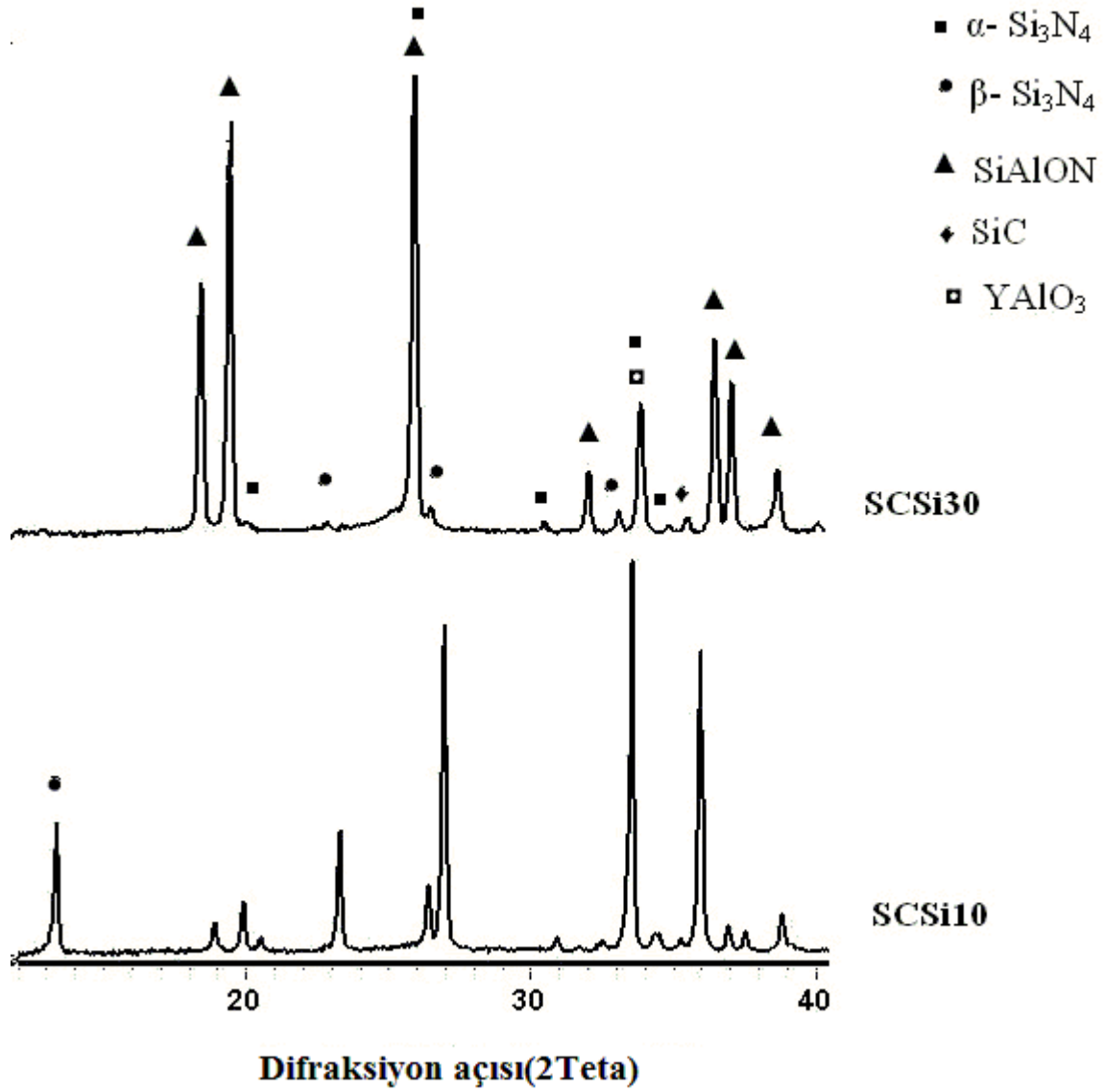
b



c

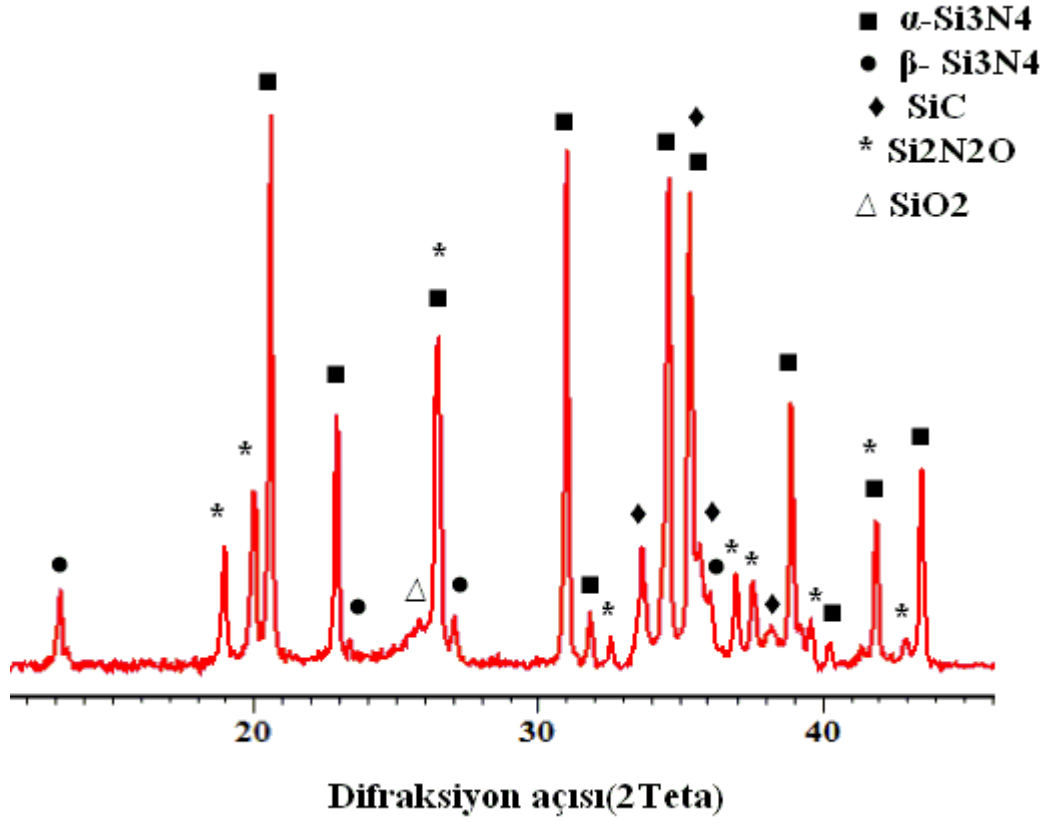
Şekil 6.39. a) SCSi10) b) SCSi20 c) SCSi20* numunelerinin FactSage 61 Thermfact-GTT Technologies 2009 termokimyasal veritabanı programı ile reaksiyon modülüne göre hesaplanan grafik

Şekil 6.40'da 1650 °C de 40 MPa da 5 dak süre ile sinterlenen a) %10 (SiO₂ + C) içeren b) %20 (SiO₂ + C) içeren numunenin XRD analiz sonuçları verilmiştir. Her iki numunede de α-Si₃N₄ ve β-Si₃N₄ fazı gözlenmiştir. β- Si₃N₄ fazının, % (SiO₂ + C) miktarının artmasıyla azaldığı gözlenmektedir. Oluşan diğer fazlar SiAlON, SiC ve YAIO₃'dür.



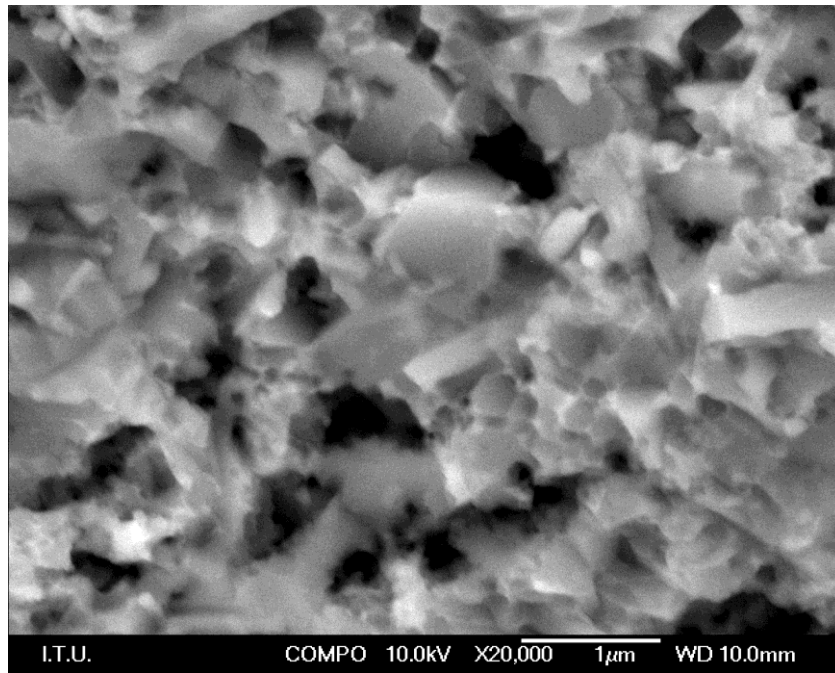
Şekil 6.40.1650 °C de 40 MPa basınçta sinterleyici katkıları ilave edilerek 5 dakika sinterlenen a) SCSi10, %10 (SiO₂ + C) içeren b) SCSi20, %20 (SiO₂ + C) içeren numunenin XRD analizi

Şekil 6.41'de 1650 °C'de 40 MPa basınçta Si₃N₄/C kompozit içine sinterleyici katkıları ilave edilmeden 5 dakikada sinterlenen SCSi20* numunesinin XRD analizi verilmiştir. Numunede α-Si₃N₄ ve β- Si₃N₄ fazı dışında ayrıca SiC, Si₂N₂O ve SiO₂ fazları tespit edilmiştir.

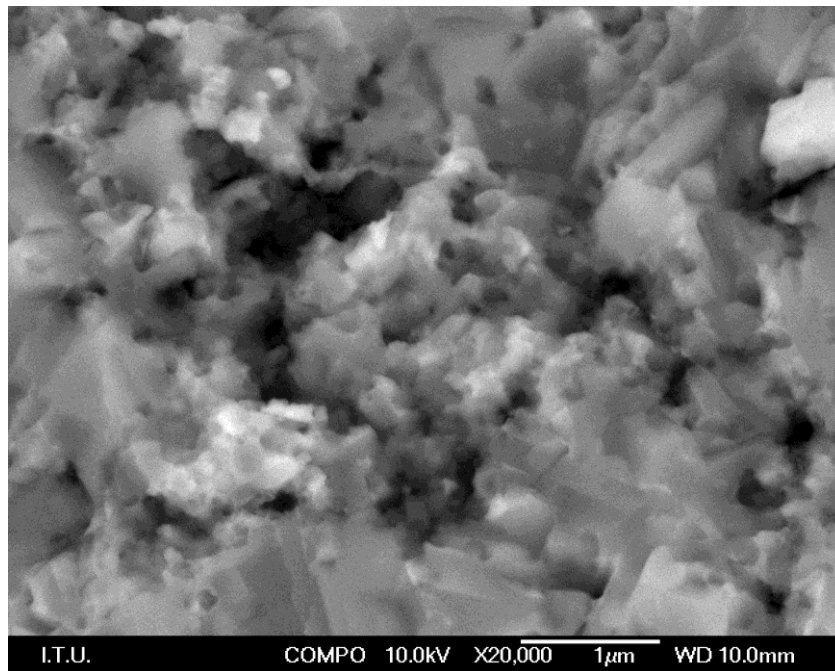


Şekil 6.41. 1650 °C de 40 MPa basınçta sinterleyici katkılar ilave edilmeden 5 dakika sinterlenen SCSi20* numunesinin XRD analizi(■ α -Si₃N₄, ● β - Si₃N₄, ◆ SiC, * Si₂N₂O, △ SiO₂)

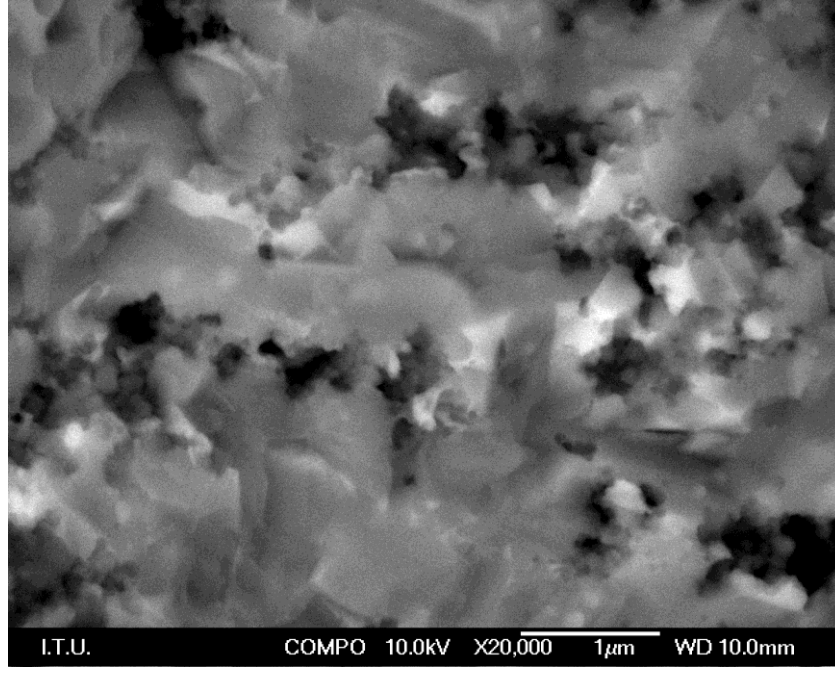
Si₃N₄ matriks içine sinterleyici katkılar ilave edilerek ağırlıkça farklı yüzde (SiO₂ ve C) oranlarına sahip numunelerin kırık yüzey mikroyapıları Şekil 6.42'de verilmiştir. % (SiO₂ ve C) oranı arttıkça gözenekliliğin arttığı ve uzamış β -Si₃N₄ fazının azaldığı açıkça görülmektedir. Şekil 6.43 sinterleyici katkılar ilave edilmeden sinterlenen SCSi20* numunesinin kırık yüzey SEM görüntüsünü göstermektedir. SCSi20* numunesinin tam olarak sinterlenemediği yapıda bulunan büyük gözeneklerden açıkça görülmektedir.



a

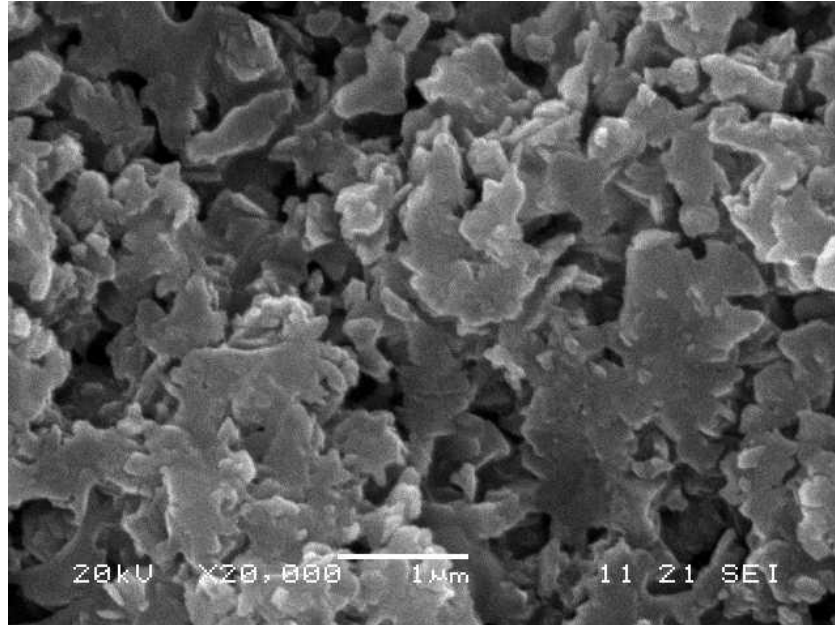


b



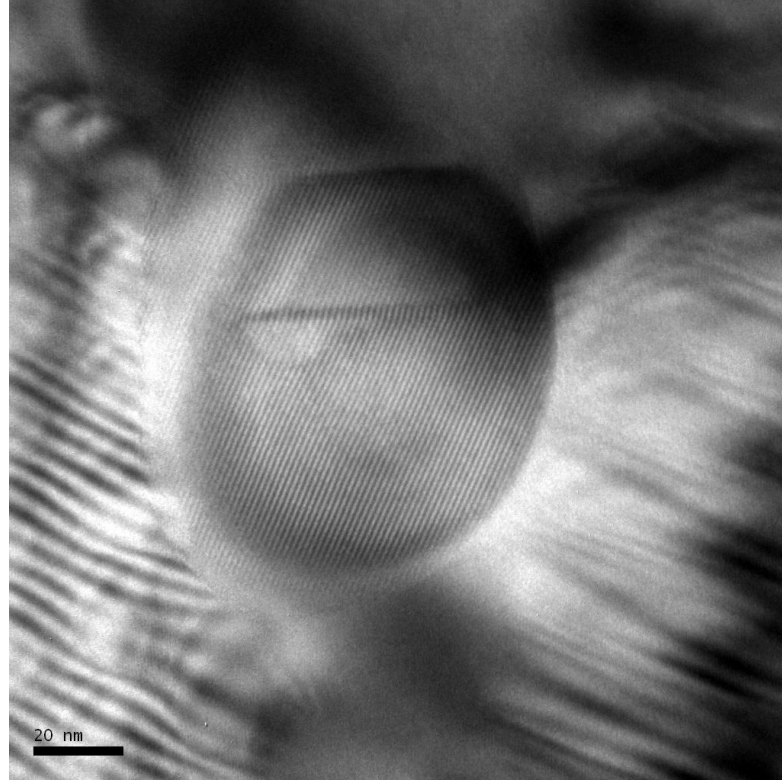
c

Şekil 6.42. 1650 °C de 40 MPa basınçta sinterleyici katkıları ilave edilerek 5 dakika süre ile sinterlenen ağırlıkça farklı (SiO_2 ve C) oranına sahip numunelerin kırık yüzey mikroyapıları a) SCSi10 b) SCSi20 c) SCSi30

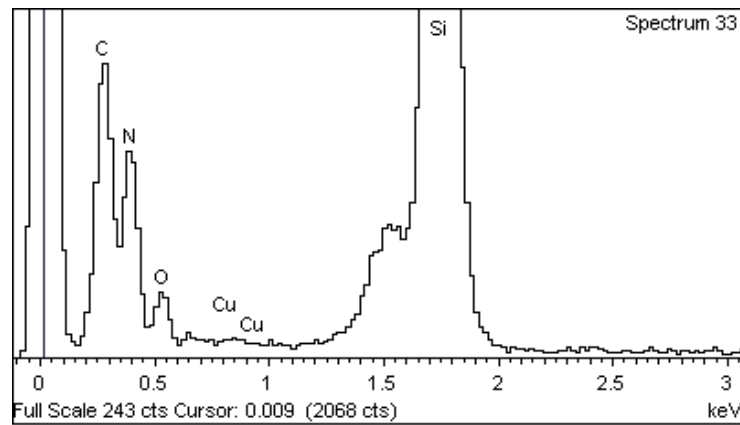


Şekil 6.43. 1650 °C de 40 MPa basınçta sinterleyici katkıları ilave etmeden 5 dakika süre ile sinterlenen SCSi20* numunesinin kırık yüzey SEM görüntüsü

Şekil 6.44, 1650 °C'de 40 MPa basınçta 5 dak sürede Si₃N₄ matrisi içine sinterleyici katkıları ile % 20 (SiO₂+C karası) ilave edilerek sinterlenen numunenin (SCSi20) TEM görüntüleri ve TEM görüntüsü üzerinden alınan yarı miktarlı EDS analizi değerlerini vermektedir. Çizelge 6.12, EDS analizinde elde edilen % ağırlık oranlarını vermektedir. Şekil 6.44'de görülebileceği gibi SiO₂ ve C karası ilavesi ile yapılan in situ reaksiyon sinterlemesi sonucunda ~ 90 nm çapındaki SiC fazının tane sınırında oluştuğu belirlenmiştir.



a



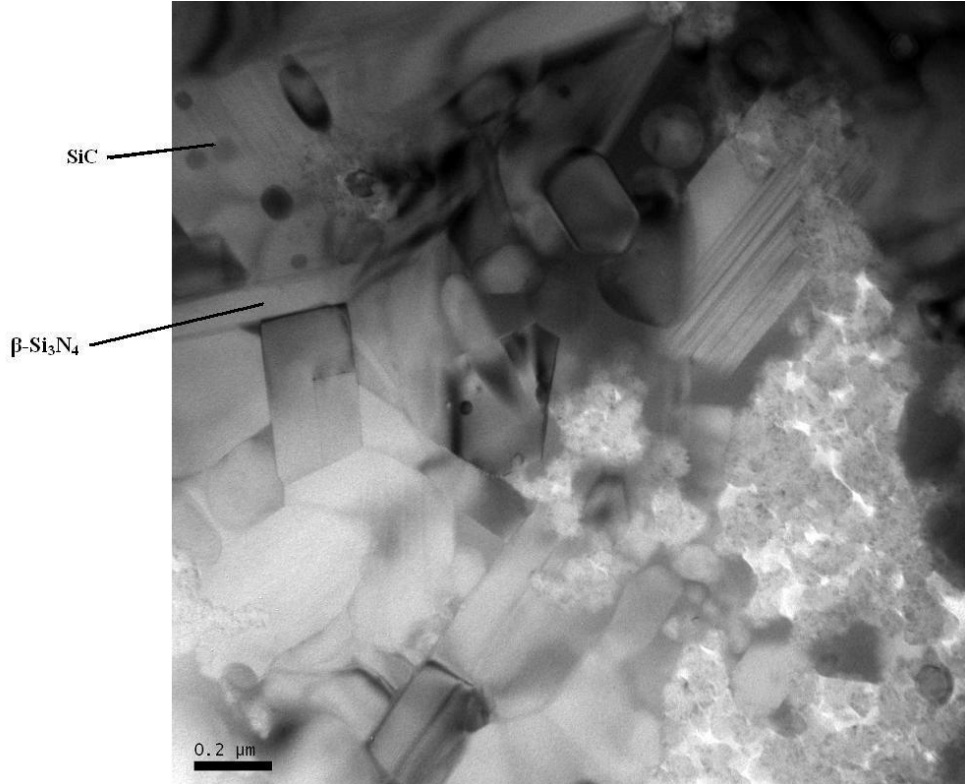
b

Şekil 6.44. 1650 °C'de 40 MPa basınçta 5 dakika sürede Si₃N₄ matrisi içine sinterleyici katkıları ile % 20 (SiO₂+C karası) ilave edilerek sinterlenen numunenin (SCSi20) a) TEM görüntüsü b) TEM görüntüsü üzerinden alınan yarı miktarlı EDS analizi

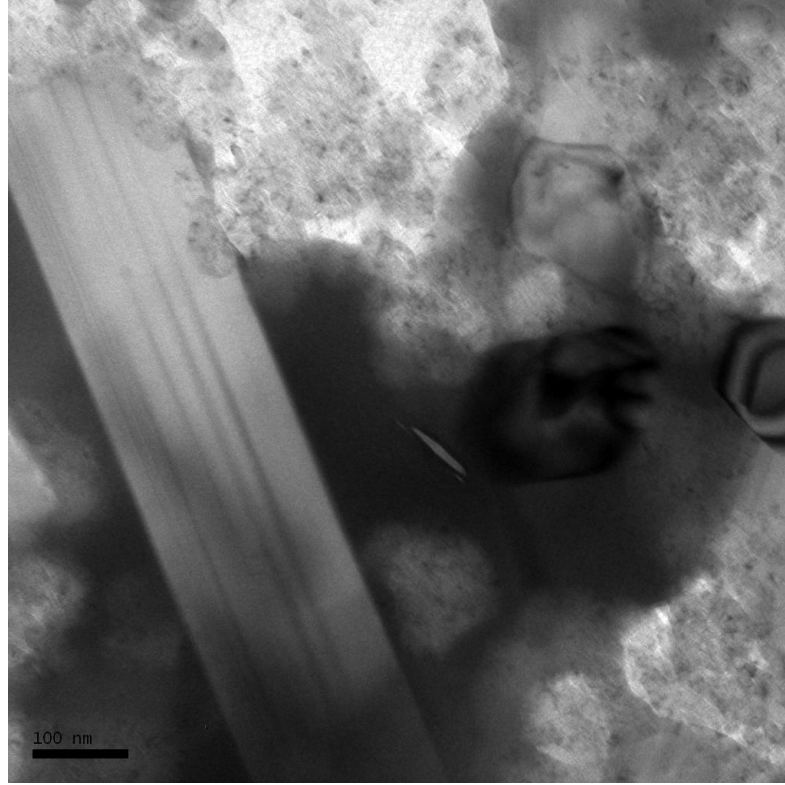
Çizelge 6.12. EDS analizinde elde edilen % ağırlık oranları

Element	%Ağırlık	%Atom
C K	13.75	24.60
N K	10.95	16.79
O K	1.77	2.38
Si K	73.53	56.24
Toplam	100.00	

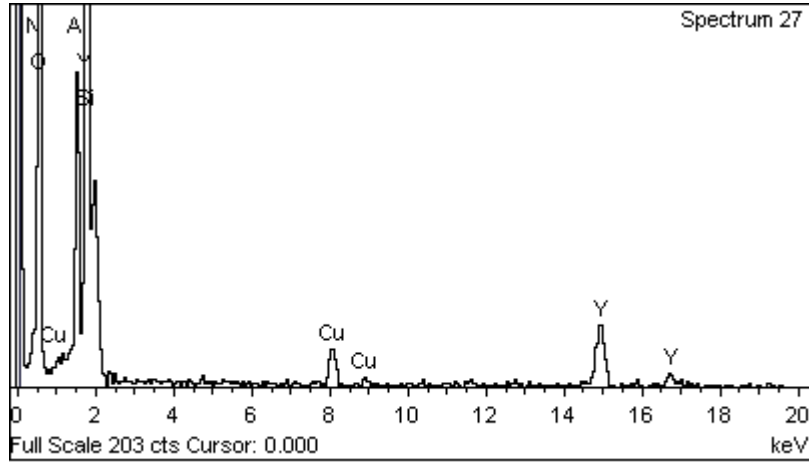
Şekil 6.45 1650 °C'de 40 MPa basınçta 5 dakika sürede Si₃N₄ matriks içine sinterleyici katkı ile % 20(SiO₂+C karası) ilave edilerek sinterlenen numunenin(SCSi20) farklı büyüklüklerdeki (0.2 µm ve 100 nm) TEM görüntüleri ve EDS analizini vermektedir.



a



b



c

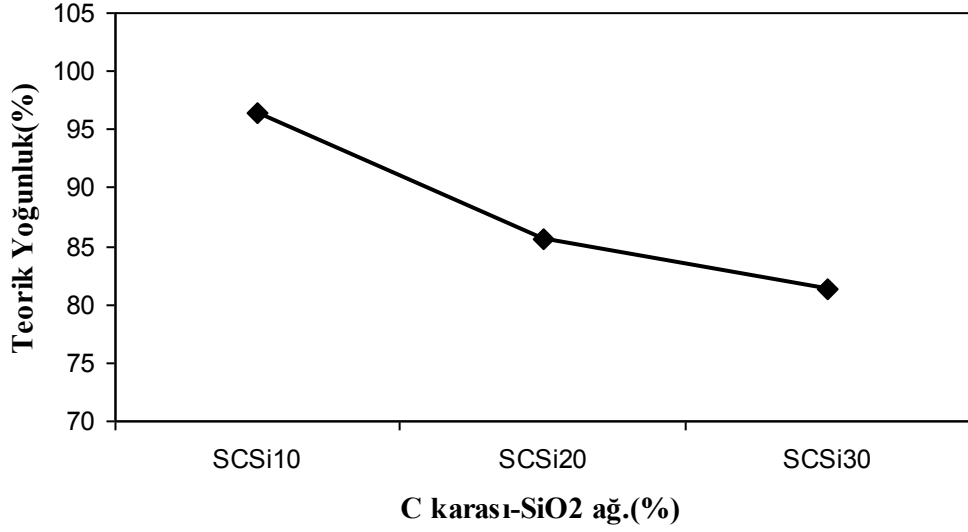
Şekil 6.45. 1650 °C'de 40 MPa basınçta 5 dakika sürede Si_3N_4 matrisi içine sinterleyici katkıları ile % 20(SiO_2+C karası) ilave edilerek sinterlenen numunenin(SCSi20) farklı büyüklüklerdeki TEM görüntüleri a) 0.2 μm b)100 nm c) b'deki TEM görüntüsü üzerinden alınan yarı miktarlı EDS analizi

Si_3N_4 matrisi içine sinterleyici katkıları ile % 20(SiO_2+C karası) ilave edilerek $1650\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 40 MPa basınçta 5 dakikada sinterlenen numunenin TEM analizi ve EDS analizi değerlerinden yapıda tane sınırlarında ve yüzeyinde SiC 'ün oluştuğu anlaşılmaktadır. Ayrıca yapıda ağırlıklı olarak SiAlON fazına rastlanmıştır.

$1650\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 40 MPa basınçta 5 dakika süreyle sinterlenen numunelerin yoğunluk, sertlik, eğme mukavemeti, kırılma tokluğu ölçümleri yapılmış, deney sonuçları Çizelge 6.13'de verilmiştir. Şekil 6.46'da numunelerin Arşimet prensibine göre ölçülen yoğunluk değerleri verilmiştir. %10 (SiO_2+C) içeren numunenin yoğunluğu $3,10\text{ gr/cm}^3$, % 20 (SiO_2+C) içeren numunenin yoğunluğu $2,75\text{ gr/cm}^3$, %30 (SiO_2+C) içeren numunenin yoğunluğu $2,61\text{ gr/cm}^3$ olarak bulunmuştur. Yoğunluğun düşmesi kompozitin porozitesinin artmasının sonucudur. Sinterleyici katkıları ilave edilmeden sinterlenen numune olan SCSi20^* 'nin yoğunluğu $2,39\text{ gr/cm}^3$ olarak tespit edilmiştir. Bu numunede sinterleyici katkıların olmamasından dolayı sıvı faz oluşumu gerçekleşmemiş, numune tam olarak sinterlenememiştir.

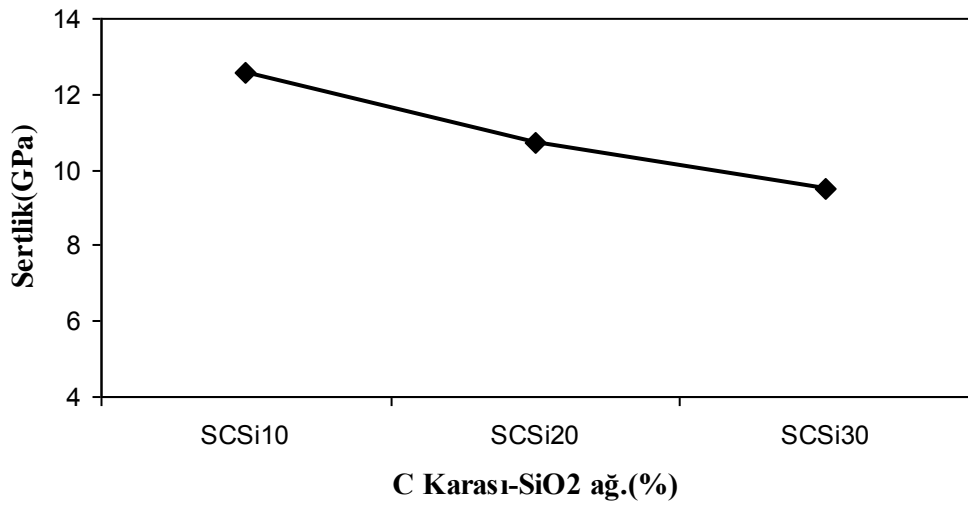
Çizelge 6.13. $1650\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 40 MPa basınçta 5 dakika süreyle sinterlenen numunelerin teorik yoğunluk, yoğunluk, sertlik, eğme mukavemeti değerleri

Numune No	Teorik Yoğunluk (%)	Yoğunluk (g/cm^3)	Sertlik (GPa)	Eğme Mukavemeti (MPa)	Kırılma Tokluğu ($\text{MPa.m}^{1/2}$)
SCSi10	97	3,10	12,59	245	5,1
SCSi20	86	2,75	10,73	163	5,7
SCSi30	81	2,61	9,5	104	6,2
SCSi20*	75	2,39	8,4	-	5,2



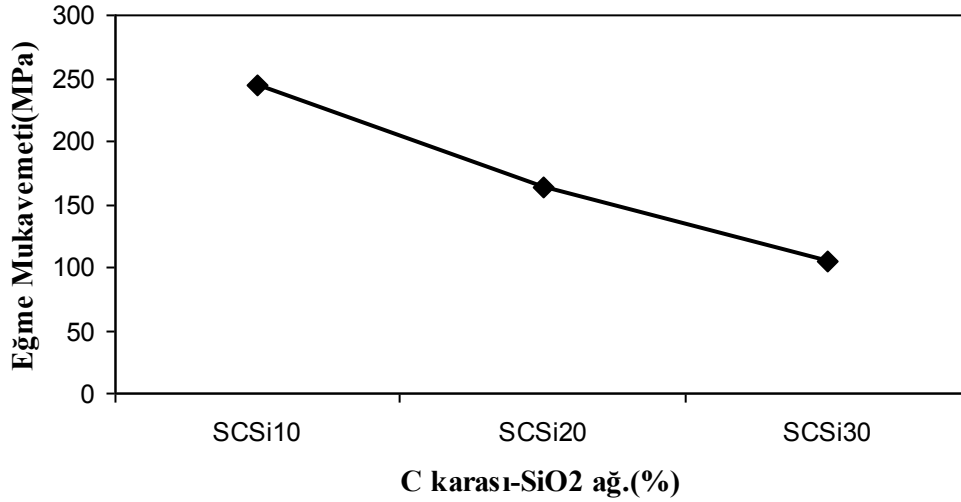
Şekil 6.46. 1650 °C'de 40 MPa basınçta 5 dakika süreyle SiO₂ ve C Karası Kullanılarak sinterlenen kompozitin yoğunluk değerleri

Şekil 6.47'de numunelerin sertlik değerleri verilmiştir. En yüksek sertlik değeri ağırlıkça 10% (SiO₂+C) oranı içeren numunede bulunmuş, 12,59 GPa olarak ölçülmüştür. Ağırlıkça 20 %-30 %(SiO₂+C) oranı içeren numunelerde sertlik değerleri sırasıyla 10,73 ve 9,5 GPa olarak bulunmuştur. Ağırlıkça (SiO₂+C) oranı arttıkça numunenin mekanik özelliklerinde düşme gözlenmektedir. Sinterleyici katkı malzemeleri ilave etmeden sinterlenen SCSi20* numunesinde sertlik değeri 8,4 GPa olarak bulunmuştur.



Şekil 6.47. 1650 °C'de 40 MPa basınçta 5 dakika süreyle SiO₂ ve C Karası Kullanılarak sinterlenen kompozitin sertlik değerleri

Şekil 6.48’de ağırlıkça farklı oranlarda SiO_2 ve C karası kullanılarak üretilen $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozitin eğme mukavemeti değerleri verilmiştir. Buna göre en yüksek eğme mukavemeti değeri %10 (SiO_2+C) içeren numunede 245 MPa olarak bulunurken, %20 (SiO_2+C) içeren numunenin eğme mukavemeti 163 MPa, %30 (SiO_2+C) içeren numunenin eğme mukavemeti 104 MPa olarak bulunmuştur.



Şekil 6.48. 1650 $^{\circ}\text{C}$ 'de 40 MPa basınçta 5 dakika süreyle SiO_2 ve C Karası Kullanılarak sinterlenen kompozitin eğme mukavemeti değerleri

Reaksiyon sinterlenmesi (in-situ) yöntemiyle $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozit üretimi amacıyla yapılan her iki yöntemde de (karbon ilavesi, SiO_2+C ilavesi) elde edilen numunelerde, sinterleme sonucu sırasıyla SiC, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ve Si_5AlON_7 oluştuğu ancak poroz bir mikroyapının oluşması nedeniyle yoğunluk ve mukavemet değerlerinde düşme olduğu saptanmıştır. Bu nedenle $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozit üretiminde 3. yöntem olarak toz SiC takviyesinin yapılması yolu seçilmiştir.

6.4.2. Takviye Fazı SiC Kullanılarak Üretilen Si₃N₄/SiC Kompozitinin Deney Sonuçları

Si₃N₄ matriks içine sinterleyeci katkı maddeleri (AlN ve Y₂O₃) ve doğrudan SiC tozu ilave edilmiştir. Şekil 6.49'da 1650 °C'de 40 MPa basınçta 5 dakika süreyle sinterlenen numune görüntüsü verilmiştir. Numunede sinterleme sonunda herhangi bir makroçatlak oluşumu görülmemektedir.



Şekil 6.49. 1650 °C'de 40 MPa basınçta 5 dakika süreyle Si₃N₄ matriks içine SiC doğrudan katılarak sinterlenen numune

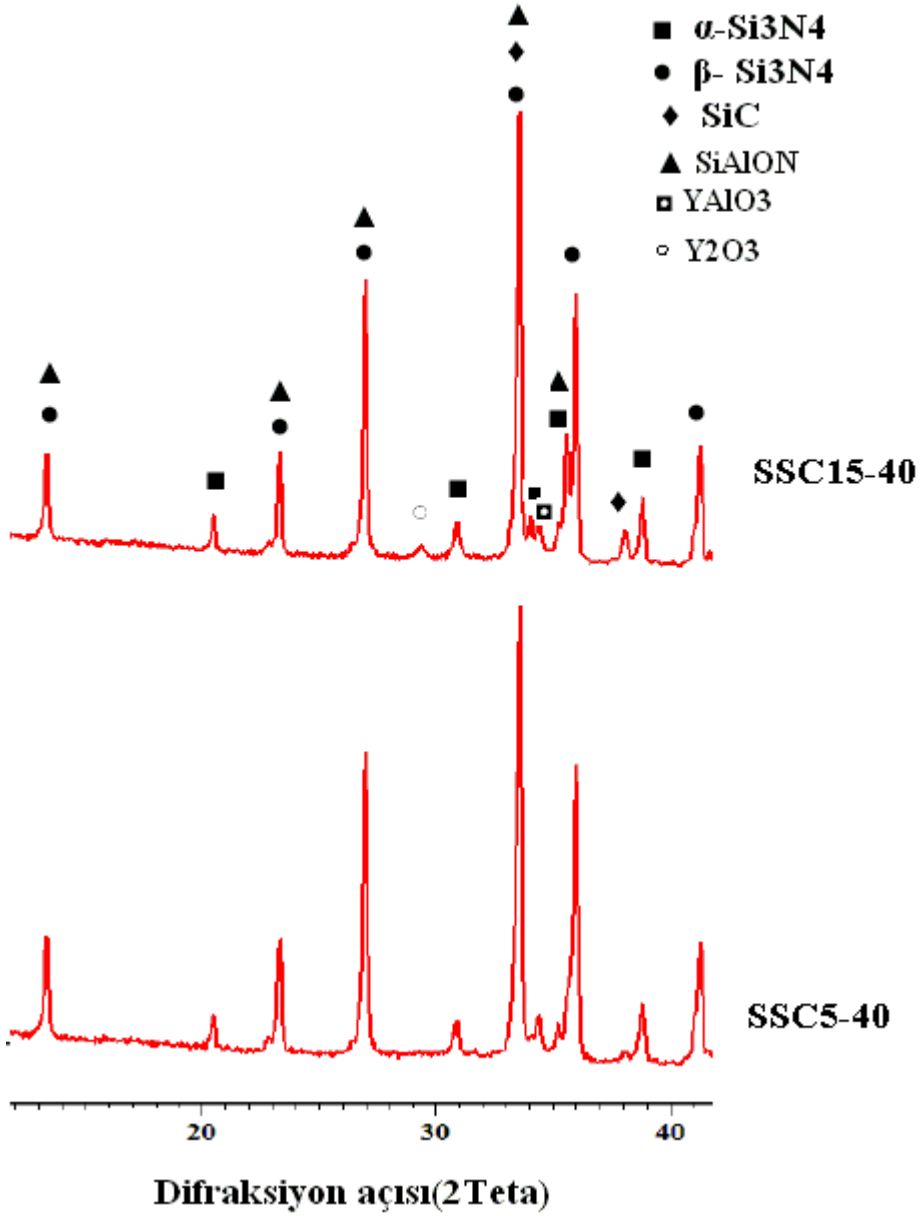
Çizelge 6.14'de 1650-1700 °C'de 20-30-40 MPa basınçta farklı ağırlık yüzdelerindeki SiC ilavesi ile 5 dak süreyle sinterlenen numunelerin XRD ile yapılmış yarı kantitatif analiz değerleri verilmiştir. SSC0-20 ve SSC0-40 numunelerinin faz analizleri incelendiğinde sırasıyla görülebileceği gibi α-Si₃N₄ yüzdesi % 74, % 78, β-Si₃N₄ yüzdesi % 26, % 22 olarak bulunmuştur. Buradan artan basıncın α- β dönüşümüne bir etkisi olmadığı anlaşılmaktadır. SSC10-40 ve SSC10-40* numuneleri sırasıyla 1650 ve 1700 °C sıcaklıkta aynı basınçta (40 MPa) sinterlenmiştir. 1650 °C'de sinterlenen numunede α-Si₃N₄ ve β-Si₃N₄ yüzdesi sırasıyla %55 ve % 29'dur. 1700 °C sinterlenen numunede α-Si₃N₄ ve β-Si₃N₄ yüzdesi sırasıyla %64 ve % 25'dir. Buradan α-β dönüşümünün artan sinterleme sıcaklığı (50 °C) ile tüm deneylerde sabit tutulan 5 dak olan sinterleme süresinin α- β dönüşümünün oluşumu için yeterli olmadığı ve sinterleme süresinin artırılması gerektiği sonucuna varılmış ancak sinterleme süresinin artmasının tane kabalaşmasına neden olabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 6.14. Farklı sıcaklık ve basınçta 5 dakika süreyle sinterlenen numunelerin XRD ile yapılmış yarı kantitatif analiz değerleri

Numune No	Sinterleme Basıncı(MPa)	Sinterleme Sıcaklığı(⁰ C)	α -Si ₃ N ₄ (%)	β - Si ₃ N ₄ (%)	SiC (%)
SSC0-20	20	1650	74	26	-
SSC10-20	20	1650	55	29	16
SSC20-20	20	1650	45	32	23
SSC30-20	30	1650	32	31	36
SSC0-30	30	1650	63	37	-
SSC10-30	30	1650	59	29	12
SSC20-30	30	1650	36	45	19
SSC30-30	40	1650	32	34	34
SSC0-40	40	1650	78	22	-
SSC10-40	40	1650	52	37	11
SSC30-40	40	1650	48	25	27
SSC10-40*	40	1700	64	25	11
SSC30-40*	40	1700	40	26	34

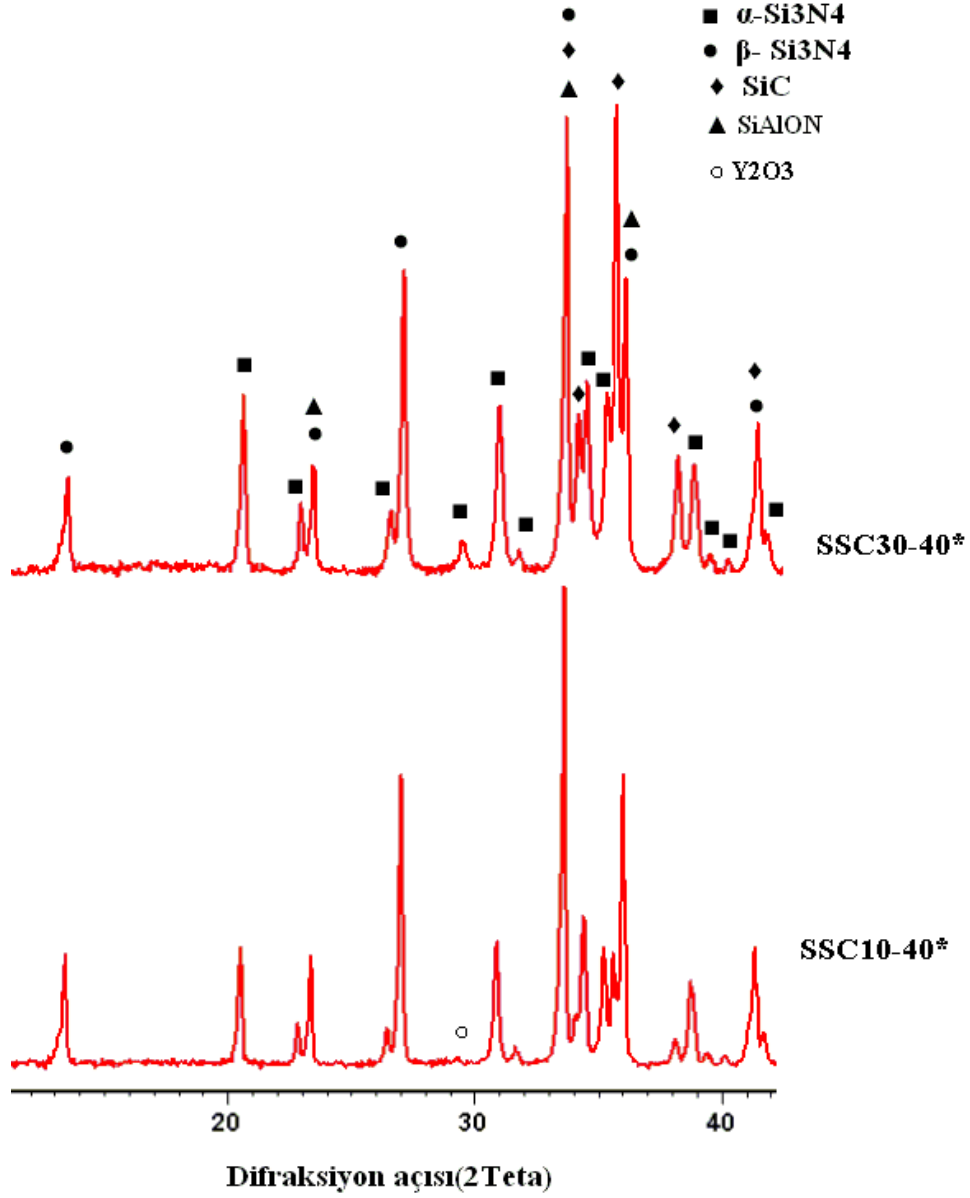
*Bu numunelerde sinterleme sıcaklığı 1700 ⁰C'dir.

Şekil 6.50'de 1650 ⁰C ve 40 MPa 5 dak süreyle sinterlenen SSC5-40, SSC15-40 numunelerine ait X-ışını analizi görülmektedir. Oluşan ana fazlar α -Si₃N₄, β -Si₃N₄, SiC ve SiAlON'dur. Bunların yanı sıra az miktarda da olsa YAlO₃ ve Y₂O₃ piklerine rastlanmıştır.



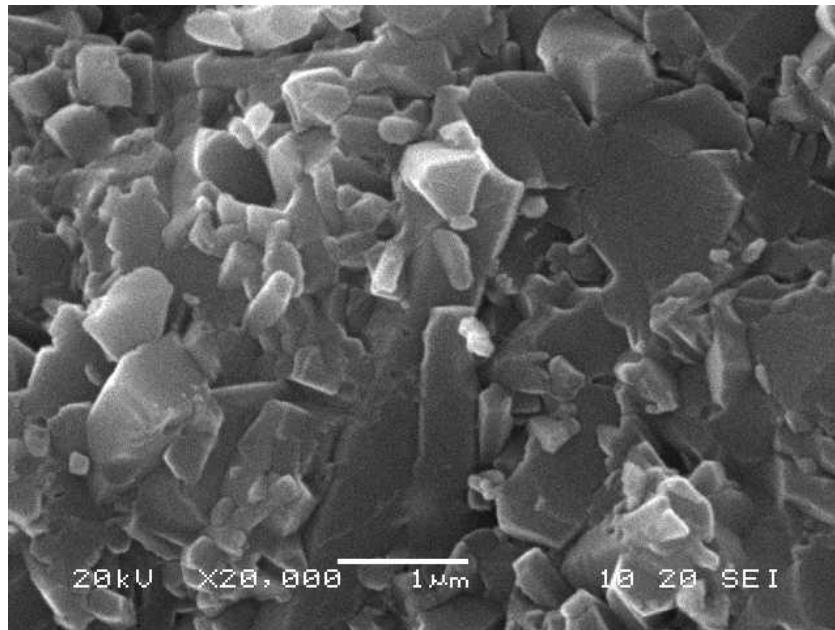
Şekil 6.50. 1650 °C’de 40 MPa basınçta 5 dakika süreyle sinterlenen ağırlıkça %5 SiC , % 15 SiC oranına sahip numunelerin X-ışını analizi

Şekil 6.51’de verilen 1700 °C’de 40 MPa basınçta 5 dakika süreyle sinterlenen SSC10-40* ve SSC30-40* numunelerinin X-ışını analiz sonuçlarına göre oluşan ana fazlar α -Si₃N₄, β -Si₃N₄, SiC ve SiAlON’dur. Bunun yanı sıra SSC10-40* numunesinde Y₂O₃ fazı tespit edilmiştir.

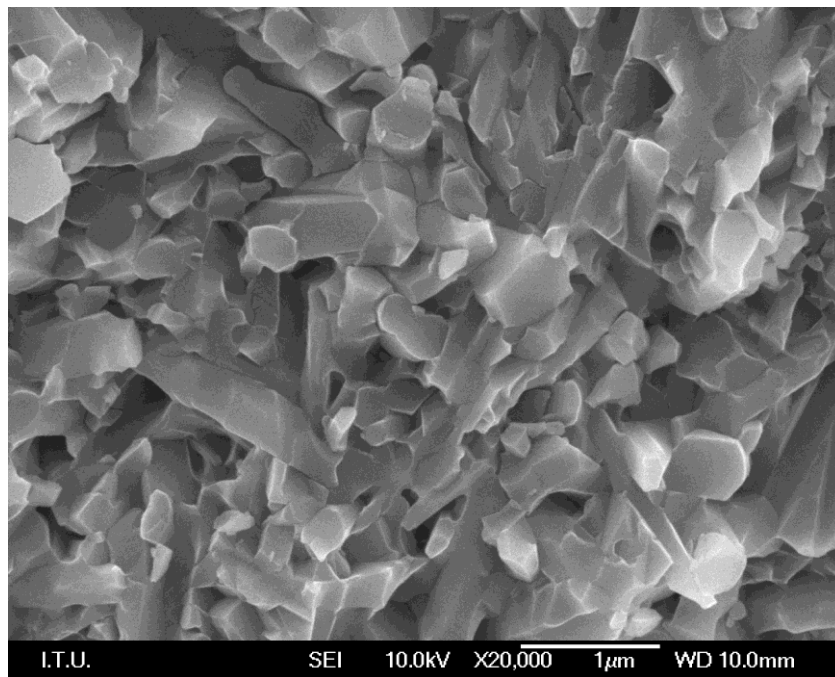


Şekil 6.51. 1700 °C'de 40 MPa basınçta 5 dakika süreyle sinterlenen ağırlıkça %10 SiC , % 30 SiC oranına sahip numunelerin X-ışını analizi

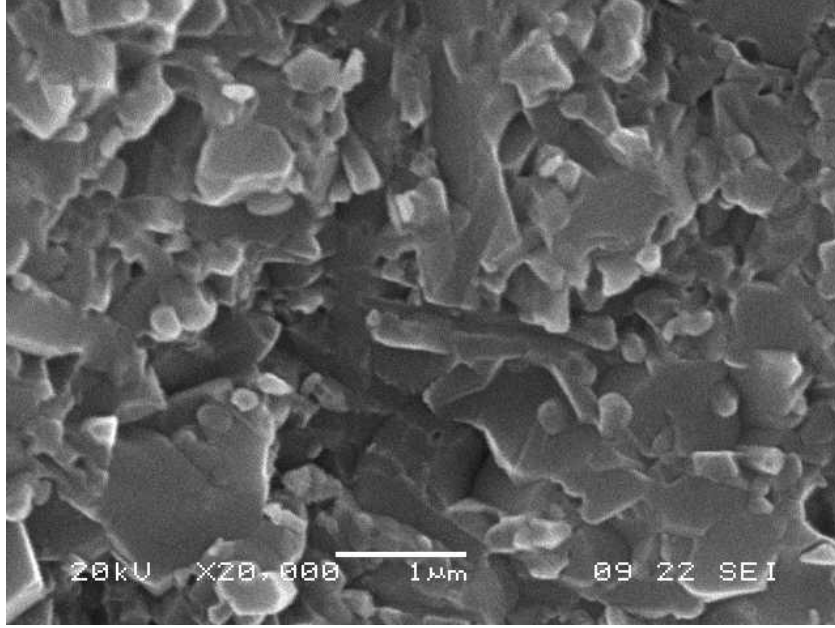
Şekil 6.52'de 40 MPa basınçta 5 dak süreyle sinterlenen SSC5-40, SSC10-40, SSC15-40, numunelerinin kırık yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. % SiC oranı arttıkça elde edilen numunelerin tane boyutunda küçülme olduğu tespit edilmiştir. Yang ve arkadaşlarının belirttiği gibi Si₃N₄ matrikse katılan SiC'ün β -Si₃N₄ tanelerinin uzamasını engellediği sonucuna varılmıştır. Görüldüğü gibi ağırlıkça % SiC oranı arttıkça aynı sinterleme koşullarında elde edilen numunelerin mikroyapısı uzamış tane yapısından eş eksenli ve daha ince bir yapıya dönüşmüştür.



a



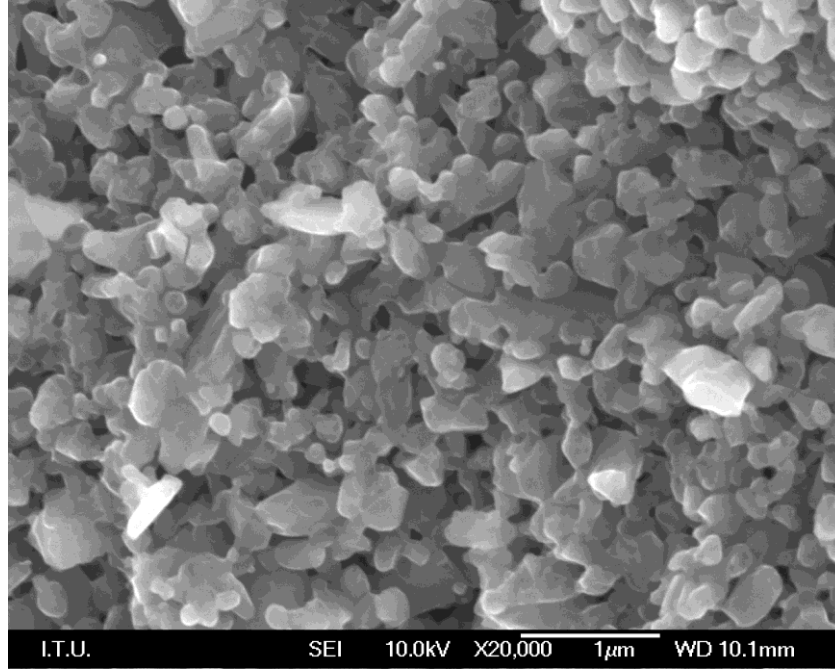
b



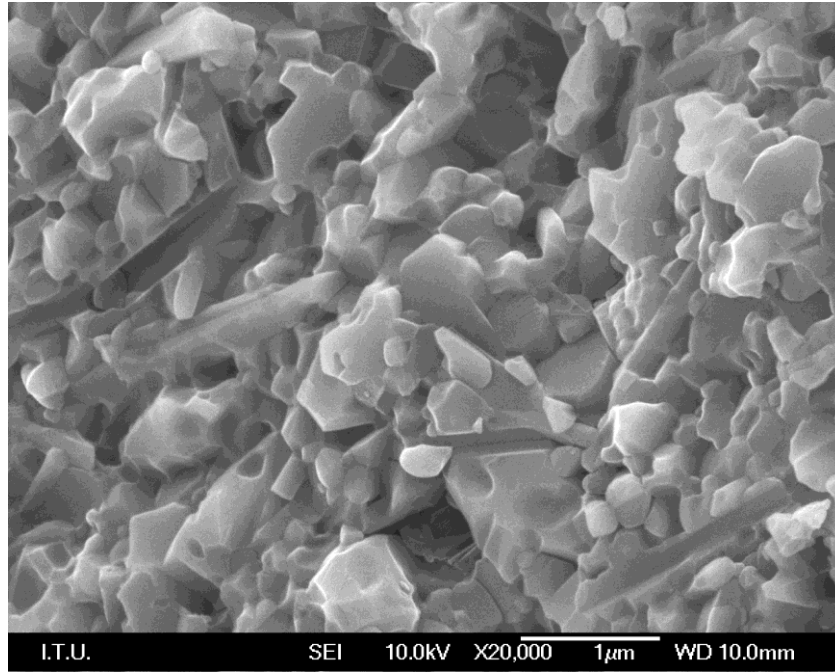
c

Şekil 6.52. 1650 °C’de 40 MPa basınçta 5 dakika süreyle sinterlenen a) SSC5-40 b) SSC10-40 c) SSC15-40 numunelerinin kırık yüzey SEM görüntüleri

1650 °C’de 20 ve 30 MPa basınçta 5 dak süreyle ağırlıkça % 30 SiC oranında sinterlenen SSC30-20 ve SSC30-30 numunelerinin kırık yüzey SEM görüntüleri Şekil 6.53’de verilmiştir. Sinterleme basıncının 20 MPa’dan 30 MPa’a artması ile yapıda eş eksenli tane yapısı yerine uzamış tane yapısının (β -Si₃N₄) arttığı görülmektedir.



a



b

Şekil 6.53. 1650 °C’de a) 20 MPa basınçta 5 dakika süreyle sinterlenen SSC30-20 b) 30 MPa basınçta sinterlenen SSC30-30 numunelerinin kırık yüzey SEM görüntüleri

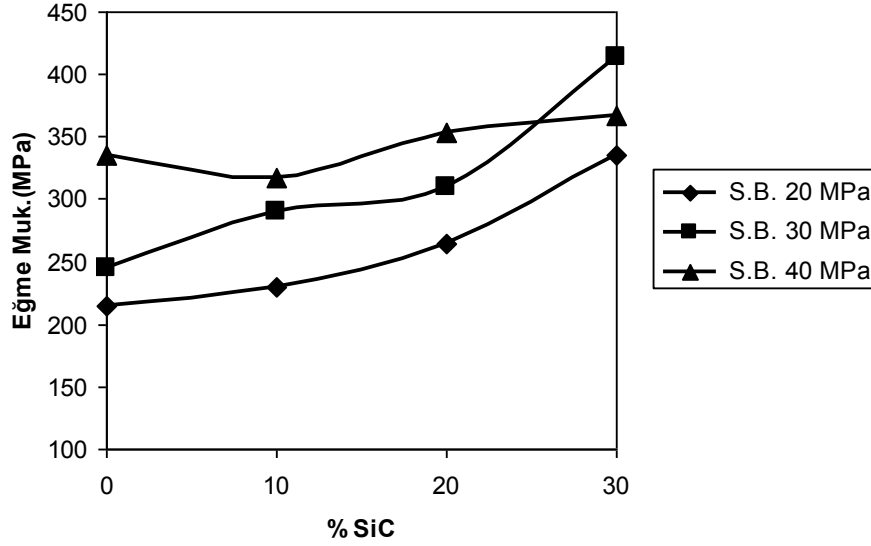
1650 °C’de 20,30,40 MPa basınçta 5 dakika süreyle sinterlenen ve 1700 °C’de 40 MPa basınçta 5 dakika süreyle sinterlenen numunelerin mekanik özellikleri belirlenmiştir. Çizelge 6.15’de numunelerin yoğunluk, elastisite modülü, sertlik, eğme mukavemeti, kırılma tokluğu değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.15. 1650-1700 °C de 20-30-40 MPa basınçta 5 dakika süreyle sinterlenen numunelerin mekanik özellikleri

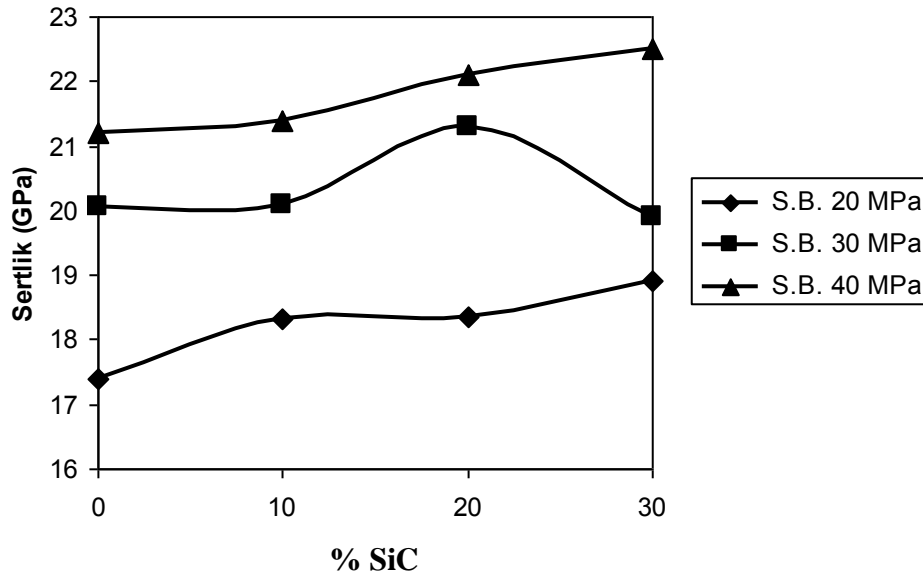
Numune No	Sertlik(GPa)	Elastisite Modül, E (GPa)	Teorik Yoğunluk (%)	Yoğunluk (g/cm ³)	Eğme Muk.(MPa)	Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2})
SSC0-20	17,4	319	97,8	3,22	214	4,9
SSC10-20	18,32	323	98,4	3,24	230	5,1
SSC20-20	18,36	341	99	3,26	265	5,1
SSC30-20	18,91	348	99	3,26	335	5,2
SSC0-30	20,07	332	99	3,26	245	5,5
SSC10-30	20,09	337	99	3,26	290	5,4
SSC20-30	21,3	352	97,5	3,21	310	5,6
SSC30-30	19,9	347	99	3,26	414	5,8
SSC0-40	21,2	330	99,3	3,27	335	5,7
SSC5-40	17,93	-	98,7	3,25	-	5,2
SSC10-40	21,4	335	99,6	3,28	317	5,8
SSC15-40	18,95	-	99,3	3,27	-	5,6
SSC20-40	22,1	344	98,7	3,25	353	6,2
SSC30-40	22,5	379	99,3	3,27	367	6,0
SSC10-40*	20,32	332	99,6	3,28	268	6,1
SSC30-40*	18,81	346	99	3,26	313	5,8

*Bu numunelerde sinterleme sıcaklığı 1700 °C'dir.

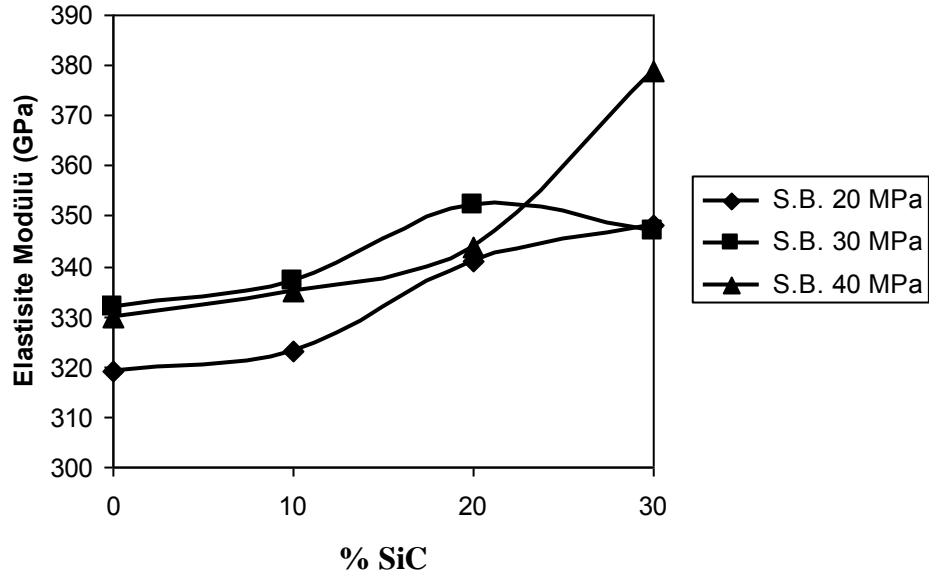
Si_3N_4 matriks içine değişik ağırlık yüzdelerinde SiC takviye edilen, $1650\text{ }^\circ\text{C}$ 'de farklı basınçlarda (20-30-40 MPa) ve 5 dakika sinterleme sonucu elde edilen numunelerin Şekil 6.54'de eğme mukavemeti değerleri, Şekil 6.55'de sertlik değerleri, Şekil 6.56'da elastisite modülleri, Şekil 6.57'de kırılma tokluğu değerleri verilmiştir.



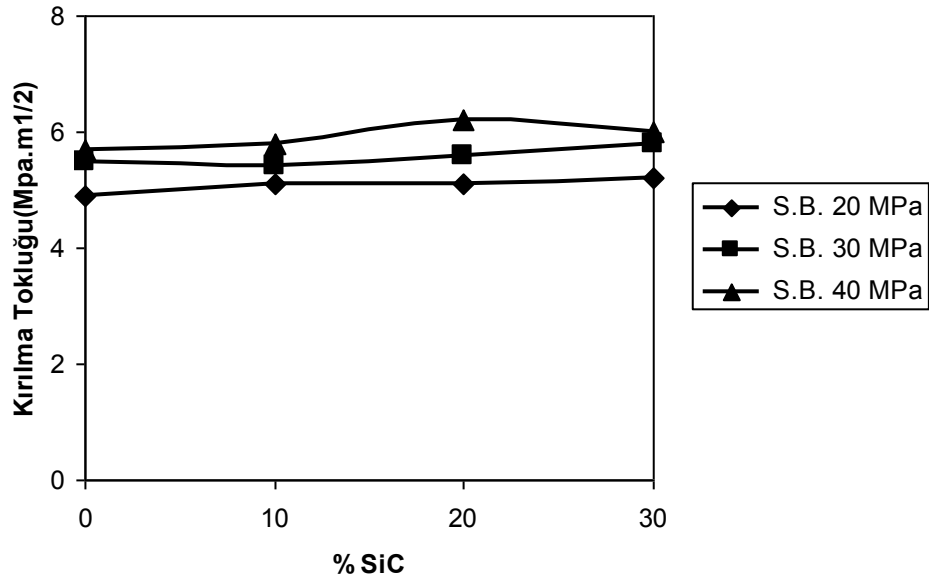
Şekil 6.54. $1650\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 20-30-40 MPa basınç altında sinterlenen ağırlıkça farklı SiC oranına sahip numunelerin eğme mukavemeti değerleri



Şekil 6.55. $1650\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 20-30-40 MPa basınç altında sinterlenen ağırlıkça farklı SiC oranına sahip numunelerin sertlik değerleri



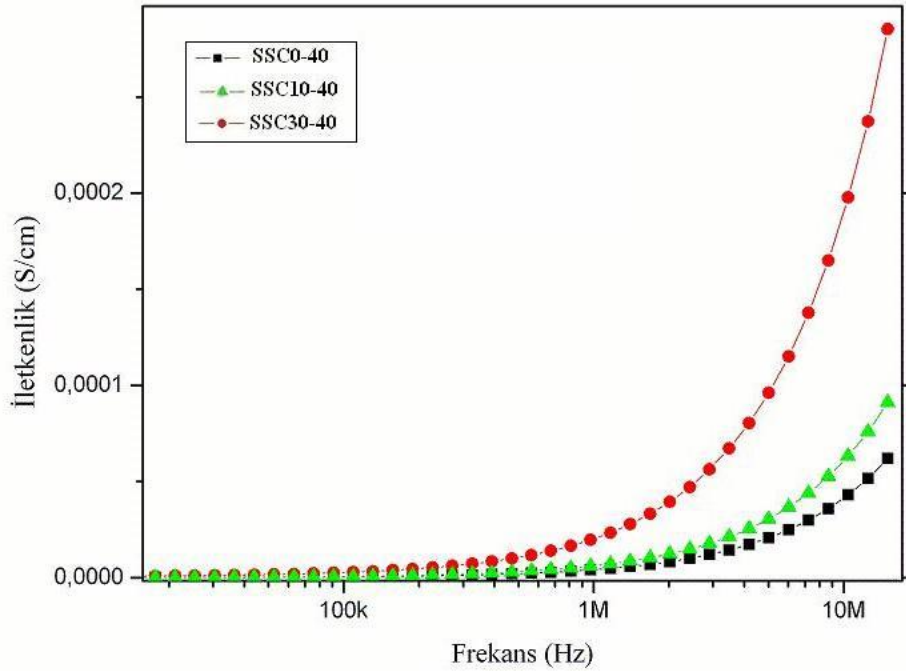
Şekil 6.56. 1650 °C'de 20-30-40 MPa basınç altında sinterlenen ağırlıkça farklı SiC oranına sahip numunelerin elastisite modülü değerleri



Şekil 6.57. 1650 °C'de 20-30-40 MPa basınç altında sinterlenen ağırlıkça farklı SiC oranına sahip numunelerin kırılma tokluğu değerleri

Şekil 6.54 ve Şekil 6.55 incelendiğinde görülebileceği gibi aynı sinterleme koşullarında (basınç, sıcaklık, süre) kompozit içinde ağırlıkça % SiC oranının artması ile eğme mukavemeti ve sertlik değerlerinde artış sağlanmıştır. Bunun yanı sıra ağırlıkça aynı oranda % SiC katkısı içeren ve farklı basınçlarda sinterlenen numunelerde sinterleme sırasında uygulanan basınç arttıkça elde edilen numunelerin eğme mukavemeti ve sertlik değerlerinde artış olduğu saptanmıştır. Bu da daha önce verilen SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere artan sinterleme basıncının α - Si_3N_4 'ün β - Si_3N_4 'e dönüşümünde etkili olduğu görülmektedir ve böylece mekanik özelliklerde iyileşme sağlanmaktadır.

Si_3N_4 matriks içine farklı ağırlık yüzdelerinde SiC ilavesi ile 1650°C sıcaklıkta 40 MPa basınçta 5 dak sinterleme sonucu elde edilen kompozitlerin dielektrik özellikleri üzerine etkisi incelenmiş, iletkenlik ölçüm grafiği Şekil 6.58'de verilmiştir. Farklı ağırlık yüzdelerinde SiC ilavesi ile iletkenlik değeri artmıştır. Bu ayırt edici bir özellik olup, ilavenin etkisi anlaşılmaktadır. Sinterlenen numunelerin dielektrik sabitleri yoğunlukları ile ilgilidir(Li vd.,2007).



Şekil 6.58. 1650°C 'de 40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenen ağırlıkça farklı SiC oranına sahip numunelerin dielektrik iletkenlikleri

7. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

1. Si₃N₄/SiC kompozit üretmek amaçlı yapılan deneylerden ilk yöntemde Si₃N₄ matriks içine farklı ağırlık oranlarında C karası ilave edilerek reaktif sinterleme (in-situ) yapılmıştır. Ağırlıkça % 20 C karası katkılı kompozit için sinterleyici katkıları olan AlN ve Y₂O₃ kullanılarak ve kullanılmadan sinterleme işlemi yapılmıştır. Sinterleme sıcaklığı (1650 °C), sinterleme basıncı (40 MPa) ve sinterleme süresi (5 dak) tüm deneyler için sabit tutulmuştur. Değişen parametre Si₃N₄ matriks içine ilave edilen ağırlıkça C karası miktarıdır. Ağırlıkça % 2 C karası miktarı % 2'den % 20'ye kadar artırılmış, bunun sonucunda

- i) Teorik yoğunluk % 98'den % 85'e düşmüştür.
- ii) Sertlik değeri 18,8 GPa'dan 6,2 GPa'a kadar inmiştir.
- ii) Eğme mukavemeti değeri 263 MPa'dan 167 MPa'a düşmüştür.

X-ışını analizinde yapıda hala C olduğu görülmektedir ve oluşan SiC pikinin α-Si₃N₄ piki ile çakışması nedeniyle yapıda SiC var olup olmadığını anlamak amacıyla TEM analizi yapılmıştır. Buna göre TEM ve EDS analizine göre SiC'ün oluşmadığı sonucu ortaya çıkmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde C karasının Si₃N₄'deki α-β dönüşümünü etkilediği ve β-Si₃N₄ tanelerinin uzamasını engellediği görülmüştür. Bu sonuç ayrıca dağlanmış mikroyapı görüntüsü ile de kanıtlanmıştır. FactSage 61 Thermfact-GTT Technologies 2009 termokimyasal veritabanı programı ile reaksiyon modülüne göre hesaplanan grafikler, ağırlıkça % 2 C ve % 10 C karası katkılı kompozitlerde 1650 °C'de termodinamik olarak SiC oluşabileceğini göstermektedir. Ancak yapılan deneyler sonucu SiC'ün bu koşullarda kinetik olarak oluşamadığı görülmüştür. Bu da C ile reaksiyona girecek Si₃N₄ yüzeyindeki SiO₂'nin yeterli olmadığını göstermektedir. Si₃N₄/C kompozitte ayrıca dielektrik özellikler ölçülmüş, ağırlıkça yüzde C karası miktarı arttıkça kompozitin reel ve imajiner iletkenlik değerlerinin arttığı bulunmuştur.

Sinterleyici katkıları ilave edilmeden sinterlenen kompozitte sıvı faz oluşumu gerçekleşmediğinden numune tam olarak sinterlenememiş ve % 76 teorik yoğunluk elde edilmiştir. Sinterlenen numunede kumlama sırasında makroçatlaklar oluşmuştur. Numunenin sertliği 5,6 GPa olarak belirlenmiştir.

Si_3N_4 matriks içine C karası ilavesiyle spark plazma sinterlenen numunede SiC oluşumu gerçekleştirilememiştir. Si_3N_4 yüzeyindeki SiO_2 , C ile reaksiyona girerek SiC oluşturmada yeterli gelmemiştir. Bu nedenle ikinci yöntem olan Si_3N_4 matriks içine SiO_2 ve C karası ilavesi yapılarak sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

2. Reaktif sinterleme yöntemiyle SiC oluşumu için Si_3N_4 matriks içine SiO_2 ve C karası ağırlıkça değişen oranlarda ilave edilmiştir. Ağırlıkça % 20 (SiO_2 + C karası) katkılı kompozit için sinterleyici katkıları olan AlN ve Y_2O_3 kullanılarak ve kullanılmadan sinterleme işlemi yapılmıştır. Sinterleme sıcaklığı (1650°C), sinterleme basıncı (40 MPa) ve sinterleme süresi (5 dak) tüm deneyler için sabit tutulmuştur. Değişen parametre Si_3N_4 matriks içine ilave edilen ağırlıkça (SiO_2 + C karası) miktarıdır. Ağırlıkça % C karası miktarı % 10'den % 30'a kadar arttırılmış, bunun sonucunda

- i) Teorik yoğunluk % 96'dan % 81'e düşmüştür.
- ii) Sertlik değeri 12,59 GPa'dan 9,5 GPa'a gerilemiştir.
- iii) Eğme mukavemeti değeri 245 MPa'dan 104 MPa'a inmiştir.

Ağırlıkça % (SiO_2 ve C karası) miktarı arttıkça yapıda porozite miktarı artmış, bu da SEM görüntüleriyle gösterilmiştir. FactSage 61 Thermfact-GTT Technologies 2009 termokimyasal veritabanı programı ile reaksiyon modülüne göre hesaplanan grafikler, ağırlıkça %10 ve % 20 (SiO_2 + C karası) katkılı kompozitte 1650°C 'de SiC oluşabileceğini göstermiştir. Bu sonuç X-ışını ve TEM analiziyle doğrulanmıştır. % 20 (SiO_2 + C karası) katkılı kompozitte TEM analizi sonuçlarına göre tane sınırlarında ve yüzeyde SiC oluşumu gerçekleşmiştir. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda spark plazma sinterlenen Si_3N_4 matriks içinde SiO_2 ve C karası kullanılarak in-situ yöntemle SiC oluşumu gerçekleştirilmemiştir. İn-situ yöntemle SiC oluşumu çoğunlukla sıcak presleme yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Bu tez çalışmasında spark plazma sinterleme metodu kullanılarak Si_3N_4 matriks içinde in-situ yöntemle SiC oluşumu ilk defa gerçekleştirilmiştir. X-ışını analizine göre yapıda SiC haricinde aynı zamanda SiAlON ve YAlO_3 fazlarına rastlanmıştır.

Sinterleyici katkıları ilave edilmeden sinterlenen kompozitte sıvı faz oluşumu gerçekleşmediğinden numune tam olarak sinterlenememiş ve % 75 teorik yoğunluk elde edilmiştir. Gözenekli yapı SEM görüntülerinden de anlaşılmaktadır. Sinterlenen numunede kumlama sırasında makroçatlaklar oluşmuştur. Numunede sertlik değeri 8,4 GPa olarak

bulunmuştur. X-ışını analizine göre yapıda α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 , SiC haricinde $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ve SiO_2 fazları oluşmuştur.

Si_3N_4 matriks içinde in-situ yöntemle oluşan SiC, kompozitin mekanik özelliklerini iyileştirmeye yetmemiştir. Bu nedenle matriks içine doğrudan SiC tozu ilavesi yoluna gidilmiştir.

3. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozit üretmek için yapılan son yöntemde SiC matriks içine doğrudan katılmıştır. 1650-1700 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarda, 20-30-40 MPa basınçlarda ve 5 dakika süre ile sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. SiC takviyesinin oluşan $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kompozitin mekanik özelliklerini olumlu yönde etkilediği sonucuna varılmıştır. 1650 $^{\circ}\text{C}$ 'de 40 MPa % 30 SiC takviyeli kompozitte 22,5 GPa sertlik değerine ulaşılmıştır. En yüksek kırılma tokluğu değeri (6,2 MPa.m^{1/2}), 1650 $^{\circ}\text{C}$ 'de 40 MPa basınçta sinterlenen ağırlıkça % 20 SiC takviyeli kompozitte elde edilmiştir.

X-ışını analizlerine göre kompozitte oluşan fazlar α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 , SiC ve SiAlON'dur. Bunların yanı sıra yapıda YAlO_3 ve Y_2O_3 fazları bulunmuştur.

Yang ve arkadaşlarının da belirttiği gibi SEM görüntülerinden matriks içindeki ağırlıkça yüzde SiC miktarı arttıkça yapıda uzamış β tanelerinin azaldığı ve eşksenli bir yapının oluştuğu tespit edilmiştir. Sinterleme basıncının 20 MPa'dan 30 MPa'a artması ile β - Si_3N_4 taneleri daha fazla uzamış, eşkesenli tane yapısı olan α - Si_3N_4 'ün yapıda azaldığı görülmektedir.

Kompozit içinde ağırlıkça % SiC oranının artması ile eğme mukavemeti ve sertlik değerlerinde artış sağlanmıştır. Bunun yanı sıra ağırlıkça aynı oranda % SiC katkısı içeren ve farklı basınçlarda sinterlenen numunelerde sinterleme sırasında uygulanan basınç arttıkça elde edilen numunelerin eğme mukavemeti ve sertlik değerlerinde artış olduğu saptanmıştır. Si_3N_4 matriks içine farklı ağırlık yüzdelerinde SiC ilavesi ile 1650 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 40 MPa basınçta 5 dak sinterleme sonucu elde edilen kompozitlerin dielektrik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Farklı ağırlık yüzdelerinde SiC ilavesi ile iletkenlik seviyeleri artmıştır.

KAYNAKLAR

Akbulut A., Tatlı Z., Çalışkan F., (2009), ‘Si₃N₄ Seramiklerinin Al₂O₃ ,MgO Katkıları Kullanılarak Basıncsız Sinterlenmesi’ Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu.

Andrievskii R.A.,(1995), ‘Silicon Nitride. Synthesis and Properties’,Russian Chemical Reviews, 64:291-308.

Arık, H.(1996), “Sepiyolitten Karbo-Termal İndirgeme ve Nitrürleme Yoluyla Silisyum Nitrür (Si₃N₄) Seramik Tozu Üretimi Parametrelerinin Araştırılması”, Gazi Üniversitesi, 3-36.

Ayas E., (2003), ‘ Al₂O₃-TiC/TiCN Kompozit Malzemelerin Üretim Yöntemleri’,Anadolu Üniversitesi,2-3.

Bağcı C., (2007), ‘Sepiyolitten Silisyum Nitrür Tipi Teknolojik Seramik Malzeme Üretimi ve Karakterizasyonu’, Gazi Üniversitesi.

Balazsi C., Cinar F.S., Addemir O., Kasztovszky Zs., Kover Zs., Weber F,(2005), ‘Size Effects in Micro- and Nanocarbon added C/Si₃N₄ Compozite Prepared by Hot Pressing’, Key Engineering Materials 290:238-241.

Balazsi C., Cinar F.S., Addemir O., Weber F., Arato P., (2004) ,’Manufacture and Examination of C/ Si₃N₄ Nanocomposites’, J. Am. Ceram. Soc.,24:3287-3294.

Balazsi C., Cinar F.S., Cura M.E., Yesilcubuk A., Addemir O., Weber F.,(2005),’ Fabrication of hotpressed C/ Si₃N₄ Nanocomposites’, Materials Science Forum 473-474:435-440.

Balog M., Keckes J., Schödel T., Galusek D., Hofer F., Sajgalik P.,(2007)’Nano/macrohardness and fracture resistance of Si₃N₄/SiC nanoparticles’, 27:2145-2152.

Belmonte M., Gonzalez-Julian J., Miranzo P, Osendi M.,(2009)’ Continuous in situ functionally graded silicon nitride materials’,Acta Materialia 57 : 2607–2612.

Bengisu M.,(2006),’Seramik Bilimi ve Mühendisliği’, ISBN:975-591-880-9.

Bernal M.H., Matovic B., (2009),’Dense and near net shape fabrication of Si₃N₄ ceramics’, Materials Science and Engineering A ,500:130-149.

Bernal M.H., Matovic B., (2010), ‘Mechanical properties of silicon nitride-based ceramics and its use in structural applications of high temperatures’, Materials Science and Engineering

A,59,27:1314-1338.

Biswas K.,(2002), 'Liquid phase Sintering of SiC Ceramics with Rare Earth Sesquioxides', Max Planck Institut für Metallforschung, Doktora Tezi.

Björklund H., Falk L.K.L., Rundgren K., Wasen O.,(1997), ' β -Si₃N₄ grain growth, Part I: Effect of Metal Oxide Sintering Additives', Journal of the European Ceramic Soc.17:1285-1299.

Bressiani J.C., Zhevskiy V., Bressiani A.H.A.,(1999), 'Development of the Microstructure of the Silicon Nitride Based Ceramics', Materials Research 2;3:165-172.

Büyükcü G.,(2000), 'Bor Karbür-Silisyum Karbür Kompozitlerin Üretimi', İTÜ, Yüksek Lisans Tezi, 14-16.

Carroll D., Weimer, A., Dunmead S., Eisman G., Hwang J., (1997), 'Carbothermally Prepared Nanophase SiC/ Si₃N₄ Composite Powders and Densified Parts', Ceramics Processing, Vol. 43, No. 11A:2624-2635.

Chaim R.,(2007), 'Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics', Materials Science and Engineering A,443:25-32.

Chang-Sam K., Yoon-Suk O., Woo-Seok C., Dae-Soon L., Deock-Soo C.,(1998), 'In Situ fabrication of Si₃N₄/SiC nanocomposite using a commercial polymer', Journal of Alloys and Compounds ,274:229-233.

Chen D., Zhang X.F., Ritchie R.O., (2000), 'Mechanism of High Temperature Fatigue and Fracture in Silicon Carbide Ceramics', Fatigue and Fracture Behavior of High Temperature Materials, TMS:1-8.

Chen W., Tamburini U.A., Garay J.E., Munir Z.A., (2005), 'Fundamental Investigations on the Spark Plasma Sintering Synthesis Process I.Effect of dc Pulsing Reactivity', Materials Science and Engineering A,394:132-138.

Choi B., Koh Y., Kim H., (1998), 'Mechanical Properties of Si₃N₄-SiC Three-Layer Composite Materials', J. Am. Ceram. Soc., 81 [10]: 2725-28.

Cincotti A., Locci A.M., Orru R., Cao G.,(2007), 'Modeling of SPS Apparatus: Temperature, Current and Strain Distribution with No Powders', AICHE Journal, 53,3:703-719.

Çalışkan F., Tatlı Z.,(2009), ' β -SiAlON seramiklerinin oksit katkıları kullanılarak basınçsız

sinterlenmesi', IATS,Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu, Karabük

Ersoy A.,(2007), 'Y-SiAlON Seramik Üretimi ve Karakterizasyonu', Sakarya Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü, 15-16.

Fa L., Dongmei Z., Xiaolei S., Wancheng Z.,(2006)'Properties of hot pressed SiC/ Si₃N₄ nanocomposites', Materials Science and Engineering A 458: 7-10.

Gao J., Xiao H., Du H.,(2003), 'Effect of Y₂O₃ addition on ammono sol-gel synthesis and sintering of Si₃N₄-SiC nanocomposite powder', Ceramics International 29:655-661.

Genç G.,(2007), "Kuartz Mineralinden Karbotermal İndirgeme Ve Nitrüleme Yöntemi İle Si₃N₄ Üretimi Ve Sinterlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Metal Eğitimi.

Guterl c.V., McEnaney B., Ehrburger P.,(1999), 'SiC Material Produced by Carbothermal Reduction of a Freeze Gel Silica-carbon Artefact', Journal of the European Society 19: 427-432.

Hampshire S.,(2007) 'Silicon Nitride Ceramics-Review of Structure, Processing and Properties'. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 24:43-49.

Hegedusova L., Kašiarov M., Dusza J., Hnatko M., Šajgalik P.,(2009) 'Mechanical properties of carbon-derived Si₃N₄+SiC micro/nano-composite', Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 27:438–442.

Herrmann M., Schuber C., (1998), 'Silicon Nitride/Silicon Carbide Nanocomposite Materials: I, Fabrication and Mechanical Properties at Room Temperature', J. Am. Ceram. Soc., 81 [5]:1095–108.

Hnatko, M., Galusek, D., Sajgalik, P., (2004), 'Low-Cost preparaiton of Si₃N₄-SiC micro/nano composites by in-situ carbothermal reduction of silica in silicon nitride matrix' , Journal of the European Ceramic Society, 24:189-195.

Hwang K.T., Kim C.S., Auh K.H., Cheong D.S., Nihara K., (1997), Influence of SiC particle size and drying method on mechanical properties Si₃N₄/SiC nanocomposite', Materials Letters,32:251-257.

İnal M., Aras F.,(2005), 'Yalıtkan Malzemelerin Dielektrik Özelliklerinin Yapay Sınır Ağlarıyla Belirlenmesi', J.Fac.Eng.Arch.Gazi Ün.,Vol20,4:455-462.

Jian-Feng Yang, Guo-Jun Zhang, Naoki Kondo, Tatsuki Ohji.,(2002), 'Synthesis and

properties of porous $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanocomposites by carbothermal reaction between Si_3N_4 and carbon', *Acta Materialia*, 4831- 4840.

Kaiser A., Vassen R., Stöver D., (1997), 'Hot Hardness and Creep of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ Micro/Nano and Nano/Nano Composites', Vol 8:489-497.

Kalantar M., Fantozzi G.,(2006), 'Elaboration Conditions, Microstructure and Properties Relationship in silicon nitride ceramics', *Iranian Journal of Science Technology Transaction*, Vol 30:387-400.

Kang S.,(2005), 'Sintering: densification, grain growth, and microstructure', ISBN:07506 63855.

Karakus N., Kurt A., Toplan H.,(2009)'Synthesizing high α - phase Si_3N_4 powders containing sintering additives' *Ceramics International*, 35:2381-2385.

Kaxiarova M. , Dusza J., Hnatko M., Sajgalik P.,(2006), ' Microstructure and fracture-mechanical properties of carbon derived $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{SiC}$ nanomaterials', *Materials Science and Engineering C* 26: 862 – 866.

Kayış A.,(2006), 'Farklı Oranlardan Al_2O_3 Katkılı % 8 mol Ytria ile Dengelenmiş Kübik Zirkonyada Mikroyapı-Elektriksel İletkenlik İlişkisi', Gazi Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi.

Kelina I., Drobinskaya V.A., Plyasunkova L.A.,(1998)' Microstructure and Properties of Silicon Nitride Matrix Ceramic Composites' ,Vol 39:22-25.

Kim H.D., Park Y.J., Han B.D., Park M.W., Bae W.T., Kim Y.W., Lin H.T., Becher P.F.,(2006), 'Fabrication of dense bulk nano- Si_3N_4 ceramics without secondary crystalline phase', *Scripta Materialia* 54:615-619.

Kinemuchi, Y., Yanai, T., Ishizaki, K.,(1997), 'In-Situ Formation of Si_3N_4 -Nano SiC Composite', *Nagaoka University of Technology*, 940: 23-32.

Koc R., Kaza S.,(1998), 'Synthesis of α - Si_3N_4 from Carbon Coated Silica by Carbothermal Reduction and Nitridation', *Journal of European Ceramic Society*, 18:1471-1477.

Kosolapova T.Y., Kalish H.S., Hausner H.H.,(1971), 'Carbides: Properties, Production and Applications'.

Kurnaz C.,(1993), ' δ -Alümina(Saffil) Takviyeli ZA12 Easaslı Kompozit Malzemelerin İnfiltasyon Yöntemi ile Üretim Özelliklerinin İncelenmesi', İTÜ, Yüksek Lisans Tezi.

Kurt A.O.,(2008), 'İleri teknoloji Seramik Tozlarının Üretiminde Bir Sentezleme Yöntemi', Bilim Teknoloji,25:136-143.

Kuskonmaz N.,(1993), 'Pirinç Kabuğundan Silisyum Nitrür Tozunun Sentezi', İTÜ,Fen Bilimleri Enstitüsü,Doktora Tezi, 14-18.

Lehner W., Kleebe H.J., Ziegler G.,(2006), 'Variation of Sintering Parametres at an Early Stage of Densification affecting β -Si₃N₄ microstructure', Journal of the European ceramic Society, 26:201-208.

Li J., Chen F., Shen Q., Jiang H., Zhang L., (2007), 'Fabrication and Dielectric Properties of Si₃N₄-MgO-Al₂O₃ by Spark Plasma Sintering Technique', Materials Science Poland, 25-3:699-704.

Li Y., Hu Z., Gao Y., Liang Y., (1995), 'Thermodynamic Calculation of Si₃N₄-SiC Phase Equilibrium', J.Mater.Sci.Technol., 11:466-468.

Lopez A.R., McMannn M., Singh J.P., Fernandes J.M.,(1998), 'Microstructure and Room Temperature Mechanical Properties of Si₃N₄ with various α/β Phase Ratios', Journal of Materials Science,33:5803-5810.

Lu Y, Yang J.F., Gao J.Q,(2008) 'Effects of α -Si₃N₄ seeds and sintering additives on properties of porous silicon nitride ceramics fabricated by carbothermal reduction'. Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 9, No. 6:657~660

Ma X., Li C., Wang F., Zhang W.,(2003), 'Thermodynamic assesment of the Si-N System',Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry,27:383-388.

Martinez J.J., Rodriguez A.D., (2004), 'Creep of silicon nitride', Progress in Materials Science,49 : 19-107.

Matovic B., (2003), 'Low Temperature Sintering Additives for Silicon Nitride', Max Planck Institute, 15-36.

Mizutani T., Matsuhino K., Yamauto N.,(2006), 'Advanced Structural Ceramics', Journal of the Ceramic Society of Japan, 114,11:905-910.

Munir Z.A., Tamburini U.A., Ohyanagi M.,(2006), ' The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method', J.Mater.Sci.,41:763-777.

- Nygren M., Shen Z.,(2003), ‘On the preparation of bio-,nano-,and the structural ceramics and composites by spark plasma sintering’, *Solid State Sciences*, 5: 125-131.
- Okada A.,(2009), ‘Ceramic Technologies for automotive industry:Current status and perspectives’, *Materials Science and Engineering B*,161:182-187.
- Omori M.,(2008), ‘Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS)’, *Materials Science and Engineering A*287:183-188.
- Öğünç, H.,(2006), ‘Sıcak Presleme ile Sinterlenmiş α -SiC Matriksli B4C Kompozitlerinin Özelliklerinin İncelenmesi’, *İTÜ*, 1-11, 23-32.
- Peng H.,(2004), ‘Spark Plasma Sintering of Si₃N₄ Based Ceramic’, *Stockholm University*
- Perera D.S., Tokita M., (1998), ‘Comparative Study of Fabrication of Si₃N₄-SiC Composites by spark plasma sintering and hot isostatic sintering’, *J. Am. Ceram. Soc.*, 18: 401-404.
- Pierson O.H.,(1996), ‘Handbook of Refractory Carbides and Nitrides’, ISBN 0-8155-1392-5.
- Rahaman M.N., (2003), ‘Ceramic Processing and Sintering’, ISBN:0-8247-0988-8.
- Richerson D., Freitag D., ‘Ceramics Industry’, Oak Ridge National Laboratory, Materials Science&Technology Division, <http://www.ms.ornl.gov>
- Rouxel T., Wakai F., (1992), ‘Tensile Ductility of Superelastic Al₂O₃-Y₂O₃-Si₃N₄/SiC Composites’ *75(9):2363-72*.
- Sajgalik P., Hnatko M., Lofaj F., Hvizdos P., Dusza J., Warbichler P., Hofer R., Riedel R., Lecomte E., Hoffman M.J., (2000), *Journal of the European Ceramic Society*, 20:453-462.
- Santos C., Kelly C.A.,Ribeiro S.,Strecker K., Souza J.V.C., Silva O.M.M,(2007), ‘ α -SiAlON-SiC composites obtained by gas-pressure sintering and hot-pressing’, *Journal of Materials Processing Technology* 189;138-142.
- Saygıner, A.S.,(1995), ‘Pirinç Kabuklarından Karbotermik Redüksiyon ve Nitrürleme Yöntemiyle SiC-Si₃N₄ Seramik Kompozit Tozu Sentezi’, *İTÜ*, 7-16,32-45.
- Sazanov A., Stryahilev D., Nathan A., Bogomolova L.,(2002), ‘Dielectric performance at low temperature silicon nitride films in a-Si:H-TFTs’,*Journal of Non-Crystalline Solids* 299-302:1360-1364.
- Shen Z., Nygren M.,(2000), ‘Kinetic aspects of superfast consolidation of silicon nitride

based ceramics by spark plasma sintering', *Journal of Materials Chemistry*,11:204-207.

Song S., Liu G.,(1994), 'Preperation and Properties of Self Reinforced Si₃N₄ Based Composites',Vol 1:46-50.

Song S.T., Liu G.Z.,(1994), 'Preparation and Properties of Self Reinforced Si₃N₄-based Composites', *J.Iron&Steel Res. Int.*,1:46-50.

Şen B., Yaldız E.,(1999), 'Zaman Domeninde Gecikme Ölçümü yoluyla Toprağın Dielektrik Sabitinin Belirlenmesi', *Elektrik-Elektronik Bilgisayar Mühendisliği*,8.Ulusal Kongresi:247-256.

Takama K., Saraki S., Shimizu T., Kamiya N.,(1993), 'Design and Evaluation of silicon Nitride Turbocharger Rotors', *Journal of Engineering of Gas Turbines and Power*, Vol 15:17-22.

Tamburini U.A., Garay J.E., Munir Z.A., (2005), 'Fundamental Investigations on the Spark Plasma Sintering/Synthesis Process', *Materials Science and Engineering A*,407:24-30.

Tamburini U.A., Gennari S.,Garay J.E., Munir Z.A., (2005), 'Fundamental Investigations on the Spark Plasma Sintering/Synthesis Process II.Modeling of Current and Temperature Distributions', *Materials Science and Engineering A*,394:139-148.

Tokita M.,(1999), 'Mechanism of Spark Plasma Sintering', *Proceeding of Nedo International*:1-13.

Tomaszkiewics I., (2001), 'Thermodynamics of Silicon Nitride: Standard Molar Enthalphy of Amorphous Si₃N₄ at 298 K', *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 65: 425-433.

Unal O., Petroviç J.J., Mitchell T.E.,(1993), 'Mechanical Properties of hot isostatically pressed Si₃N₄/SiC composites', *J.Mater.Res.*Vol 8;3:626-634.

Urtekin L.,(2008), 'Toz Enjeksiyon Kalıplanmıı Steatit Seramiklerin Özelliklerine Kalıplama ve Sinterleme Parametrelerinin Etkisinin İncelenmesi', *Gazi Üniversitesi Makine Müh.Doktora Tezi*.

Ünal, İ. (2007), "Seramik-Metal Soğuk Birleştirmeler ve Performanslarının incelenmesi",*Sakarya Üni*, 11-14.

Wan J., Duan R.G., Mukherjee A.K.,(2005), 'Spark Plasma Sintering of Silicon Nitride/Silicon Carbide Nanocomposites with Reduced Additive Amounts', *Scripta Materialia*

53:663-667.

Wan J., Duan R.G., Mukherjee A.K.,(2005), 'Spark Plasma sintering of silicon nitride/silicon carbide nanocomposites with reduced additive amounts', *Scripta Materialia* 53:663-667.

Wang H., Fishman G.S.(1994), 'Kinetic Studies of the Reactions Between Silicon Nitride and Carbon', *Journal of Thermal Analysis* 41:135-146.

Wang X.Y., Luo F., Li P., Su X.I., Zhu D., Zhou W., (2007), 'Preparation and Microwave Dielectric Properties of C_{sf}/ Si₃N₄ Composites', *Trans Nonferrous Met. Soc.,China* 17:653-655.

Wasanapiarnpong T., Wada T., Wade S., Imai M., Yano T., (2006), 'Effect of post sintering heat-treatment on thermal and mechanical properties of Si₃N₄ ceramics sintered with different additives', *Journal of the European Ceramic Soc.*26:3467-3475.

Wei P., Chen L., Okubo A., Hinai T.,(2001)'Tough multilayered α - β Si₃N₄ prepared by spark plasma sintering', *Materials Letters*, 239-243.

Xia Y., Jiang D.,(2009), 'Dielectric and mechanical properties of porous Si₃N₄ ceramics prepared via low temperature sintering', *Ceramics International*,35:1699-1703.

Yaman B.,(2009), 'Seramik Matrisli Kompozit Malzemelerin Elektrik Akım Destekli Sinterleme (SPS) Yöntemi ile Tribolojik Özelliklerinin İncelenmesi', Osman Gazi Ün.,Doktora Tezi.

Yang J.F., Sekino T., Choa Y.H., Niihara K.,(2001), 'Microstructure and Mechanical Properties of Sinter-Post-HIPed Si₃N₄-SiC Composites', *J.Am.Ceram.Soc.*,84,2:406-412.

Yang J., Shan S., Janssen R., Schneider G., Ohji T., Shuzo K., (2005), 'Synthesis of Fibrous β -Si₃N₄ Structured Porous Ceramics Using Carbothermal Nitridation of Silica', *Acta Materialia*,53:2981-2990.

Yang J.F., Ohji T., Zeng Y.P., Kanzaki S., Zhang G.J.(2003), 'Fabrication and mechanical properties of porous silicon nitride ceramics from low purity powder'. *Journal of Ceramic Society of Japan* 10: 758-761.

Yang J.F., Zhang G.J., Ohji T.,(2001), ' Fabrication of Low-Shrinkage, Porous Silicon Nitride Ceramics by Addition of a Small Amount of Carbon', *J .Am. Ceram.Soc.*84,7:1639-1641.

Yang W., Fan Z., Wang H., Xie Z., Miao H., An L.,(2006), 'Fabrication of Si₃N₄ /SiC

nanocomposites by spark plasma sintering of amorphous SiCN powders derived from a polymeric precursor', Journal of Ceramic Processing Research 7,4:307-310.

Yıldırım İ., Arpacı A.,(2004), 'Basıncısız Sinterlenmiş silisyum karbürde iç yapının kırılma tokluğuna etkisi',İTÜ Mühendislik Dergisi, Cilt:3,Sayı:1:98-104.

Zhang W., Wang H., Zhiha J., (2005), 'Preparation and Properties of Macroporous Silicon Nitride Ceramics by Gelcasting and Carbothermal Reaction', J.Mater.Sci.Technolo., 21:894-898.

İnternet Kaynakları

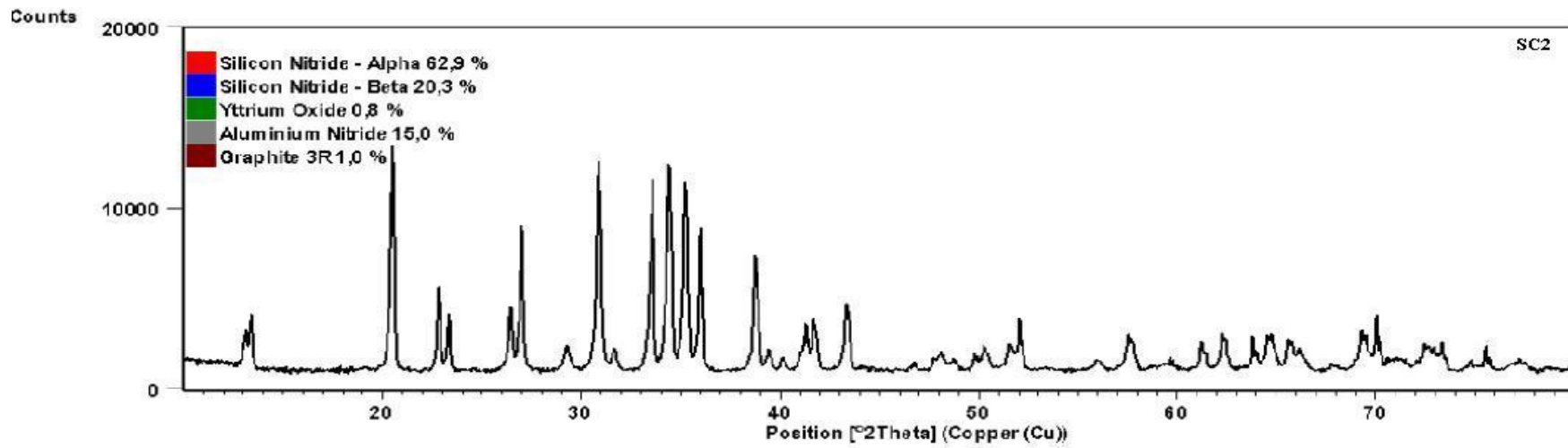
[1] <http://www2.mtec.or.th/th/seminar/Msativ/pdf/CP13.pdf>

[2]http://www.ceramicindustry.com/Articles/Feature_Article/12e38fabca9c7010VgnVCM100000f932a8c0

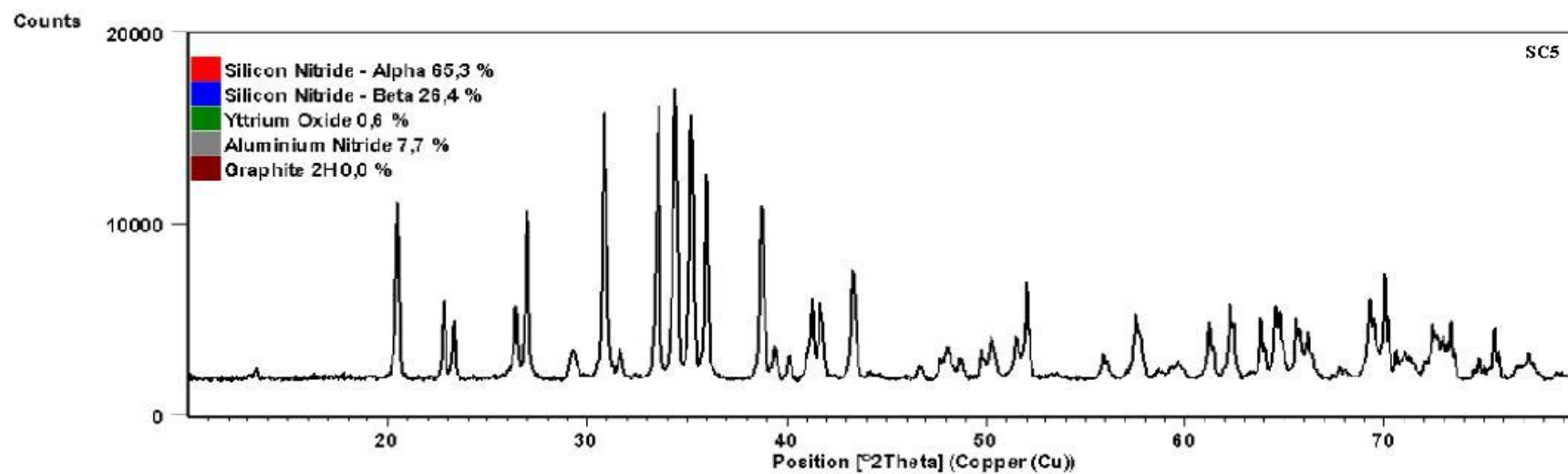
EKLER

Ek 1. Spark plazma sinterlenen numunelere ait X-ışını analizleri

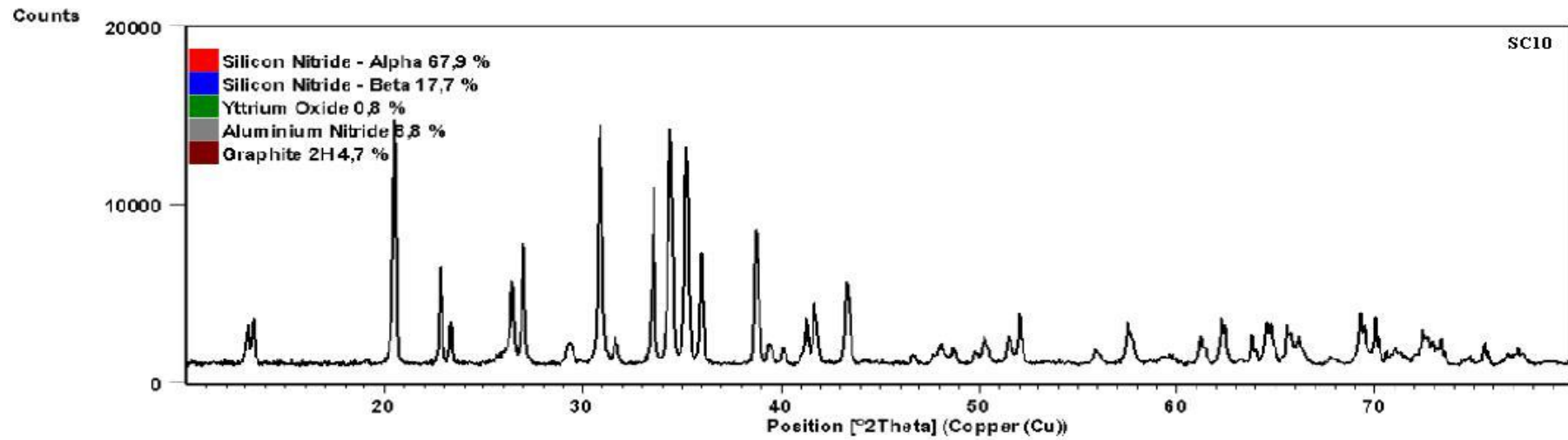
Ek 2. Spark plazma sinterleme sırasında elde edilen numunelere ait örnek datalar



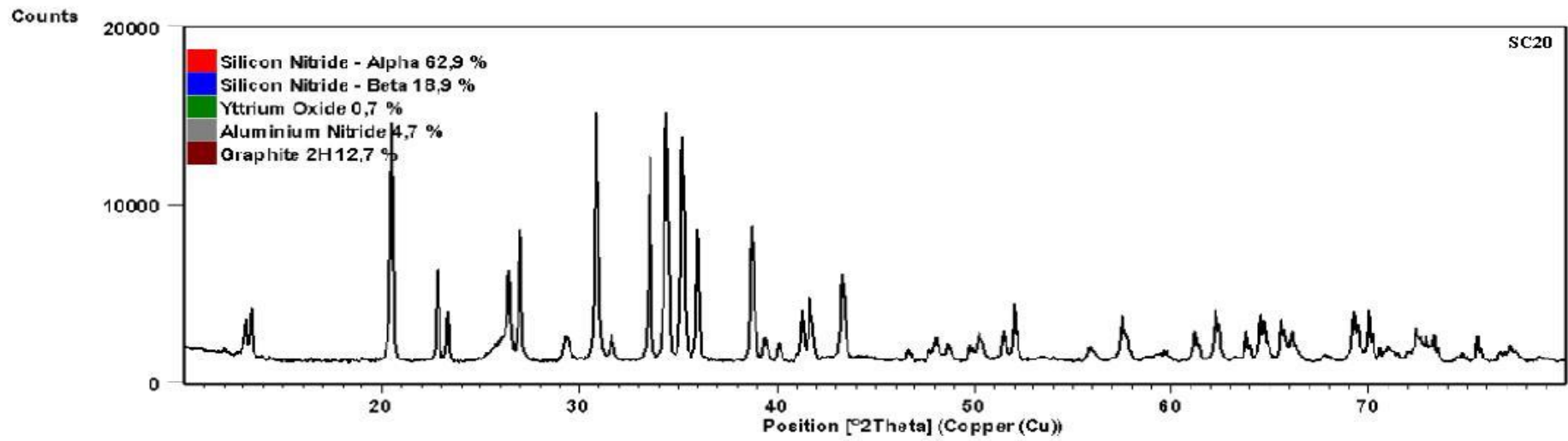
Peak List	
01-076-1411; Si3 N4; Silicon Nitride	
01-082-0705; Si3 N4; Silicon Nitride	
01-074-1828; Y2 O3; Yttrium Oxide	
01-079-2497; AlN; Aluminum Nitride	
01-075-2078; C; Graphite	



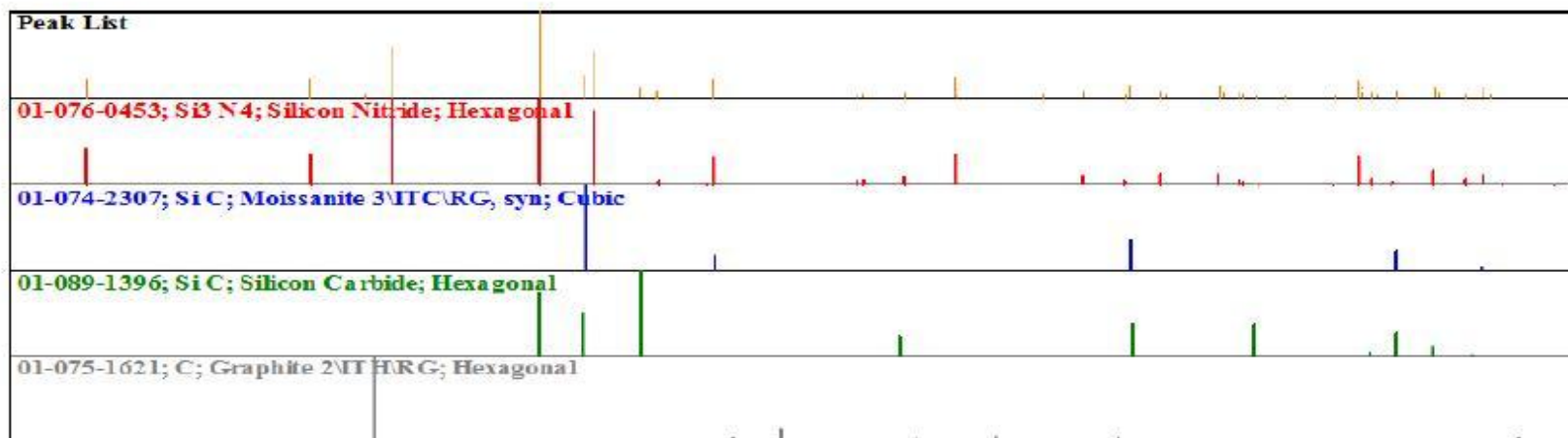
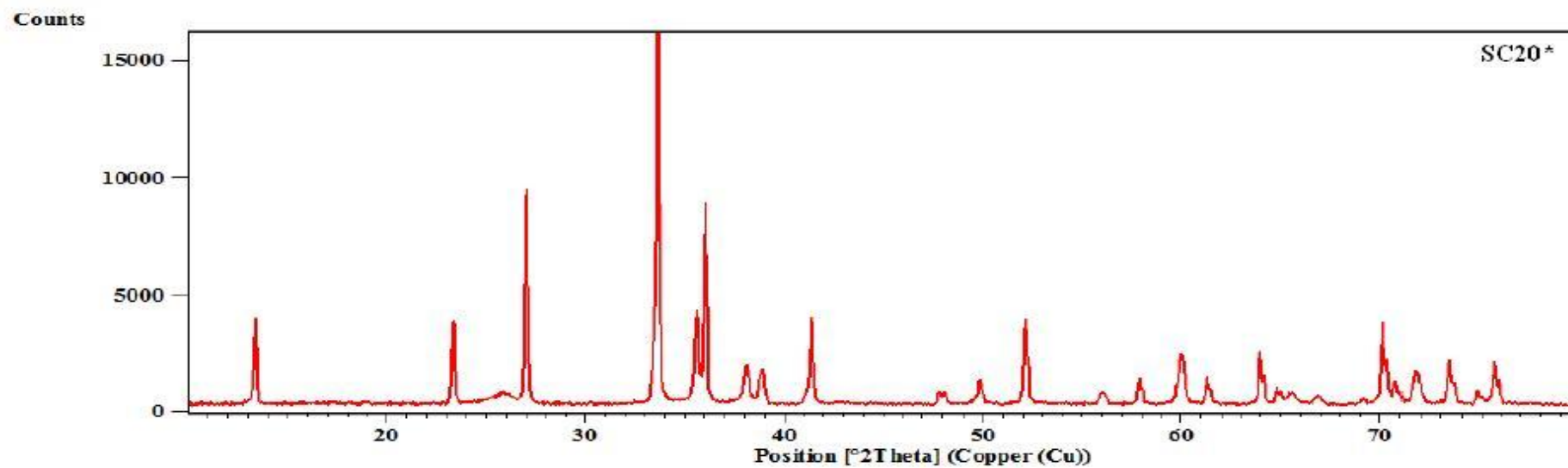
Peak List	
01-076-1411; Si3 N4; Silicon Nitride	
01-082-0705; Si3 N4; Silicon Nitride	
01-074-1828; Y2 O3; Yttrium Oxide	
01-079-2497; AlN; Aluminum Nitride	
01-075-1621; C; Graphite 210 HRG	



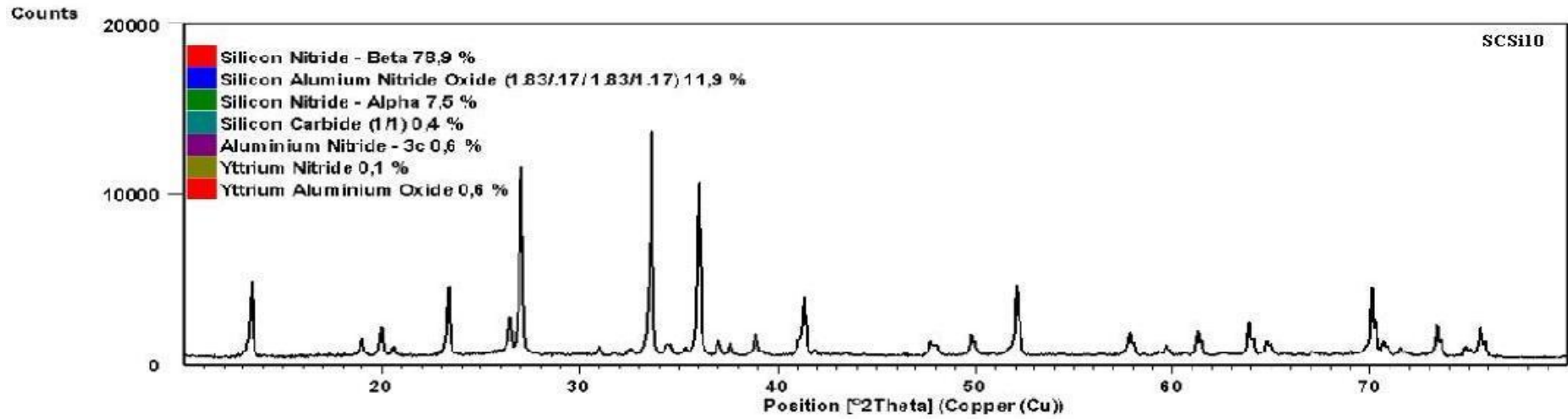
Peak List
01-076-1411; Si3 N4; Silicon Nitride
01-082-0707; Si3 N4; Silicon Nitride
01-074-1828; Y2 O3; Yttrium Oxide
01-079-2497; AlN; Aluminum Nitride
01-075-1621; C; Graphite 2H HRG



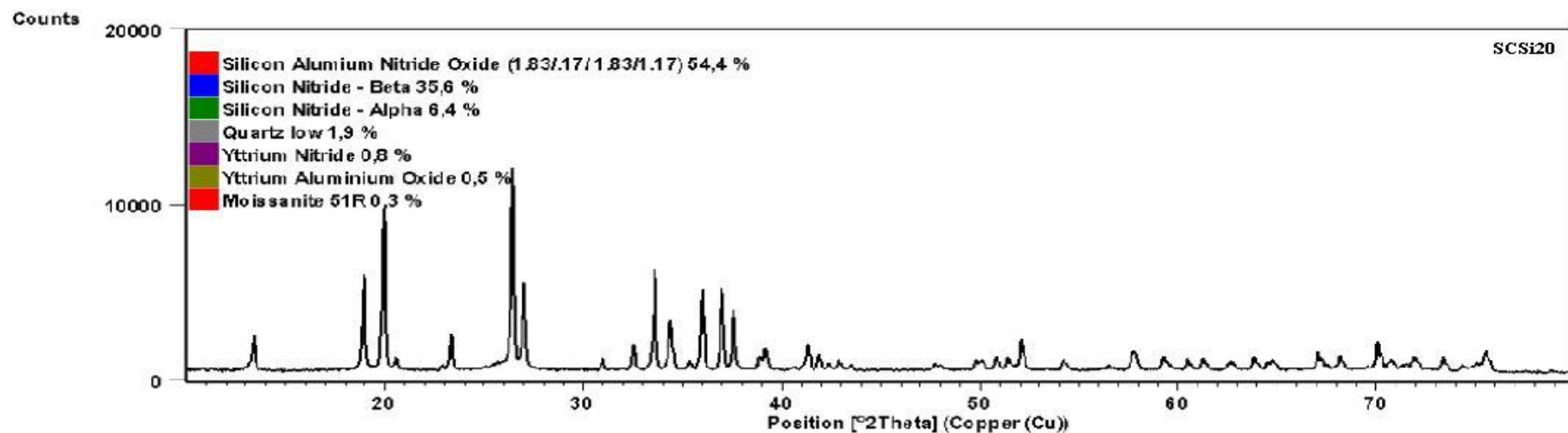
Peak List
01-076-1411; Si3 N4; Silicon Nitride
01-082-0707; Si3 N4; Silicon Nitride
01-074-1828; Y2 O3; Yttrium Oxide
01-079-2497; AlN; Aluminium Nitride
01-075-1621; C; Graphite 2H HRC



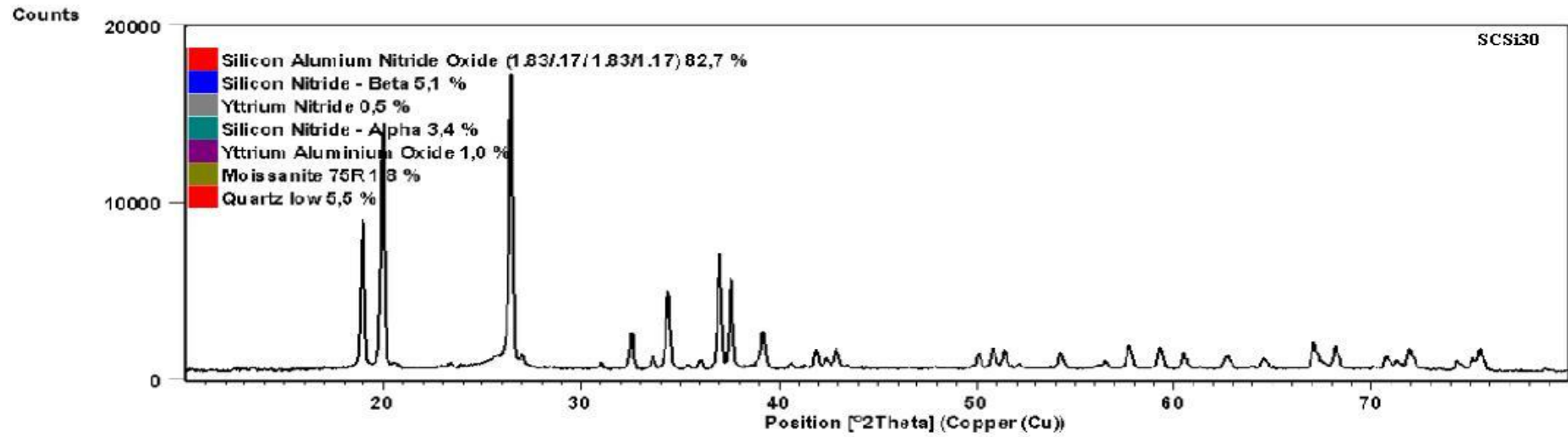
SC20* (1650 C- 40 MPa - 5 dak)



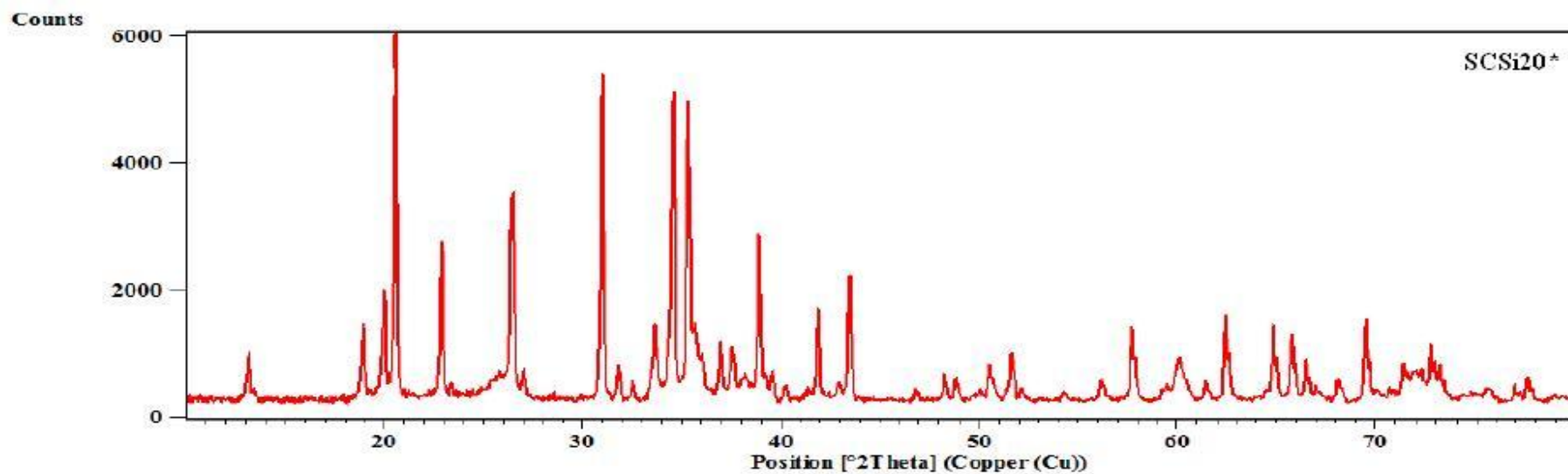
Peak List
01-082-0701; Si3 N4; Silicon Nitride
01-088-2058; Si1.83 Al1.17 N1.83 O1.17; Silicon Aluminium Nitride
01-078-1407; Si3 N4; Silicon Nitride
01-089-1977; Si C; Silicon Carbide
01-087-1053; AlN; Aluminium Nitride
01-089-5287; Y N; Yttrium Nitride
01-087-1288; Y Al O3; Yttrium Aluminium Oxide



Peak List
01-088-2058; Si _{1.83} Al _{1.17} N _{1.83} O _{1.17} ; Silicon Aluminium Nitride
01-082-0703; Si ₃ N ₄ ; Silicon Nitride
01-076-1407; Si ₃ N ₄ ; Silicon Nitride
01-074-1811; SiO ₂ ; Quartz
01-089-5287; YN; Yttrium Nitride
01-087-1288; YAlO ₃ ; Yttrium Aluminium Oxide
00-004-0756; SiC; Moissanite-51WTRIRG, syn

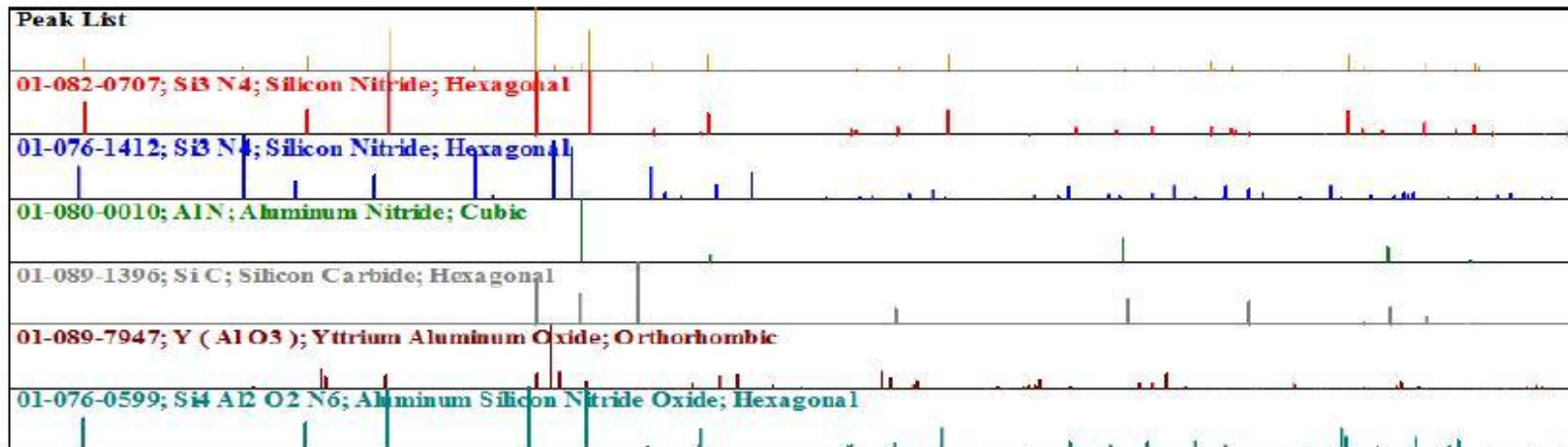
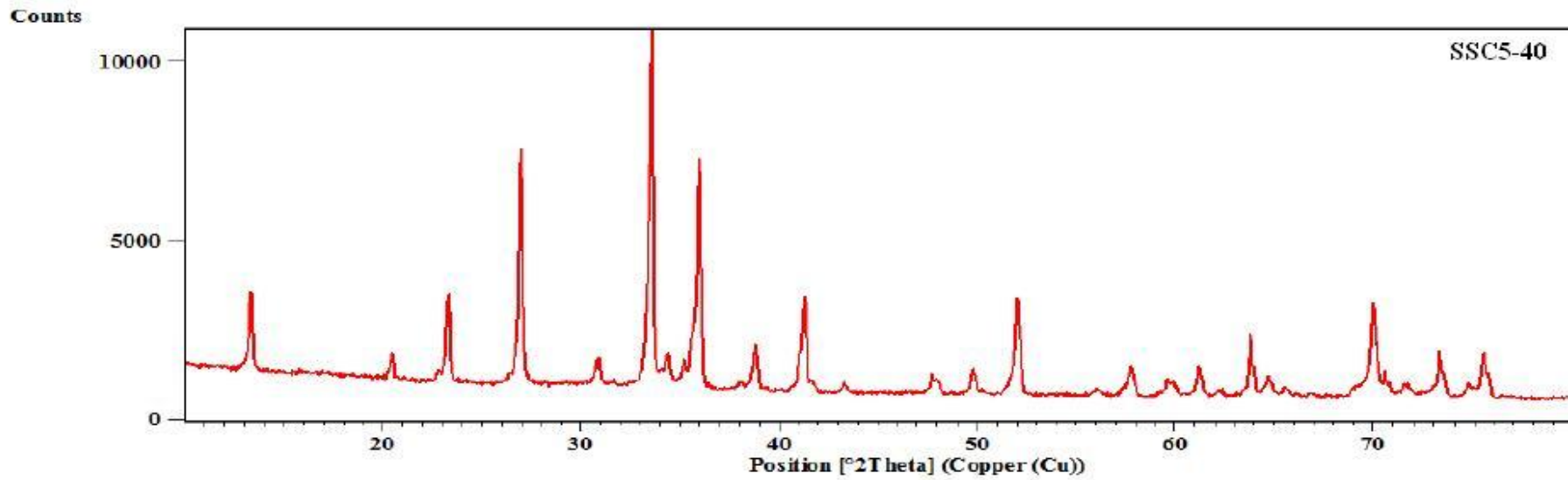


Peak List
01-088-2058; Si1.83 Al1.17 N1.83 O1.17; Silicon Aluminum Nitride
01-082-0702; Si3 N4; Silicon Nitride
01-089-6267; Y N; Yttrium Nitride
01-076-1407; Si3 N4; Silicon Nitride
01-087-1288; Y Al O3; Yttrium Aluminum Oxide
01-073-2085; Si C; Moissanite 75UT RRG
01-074-1811; Si O2; Quartz

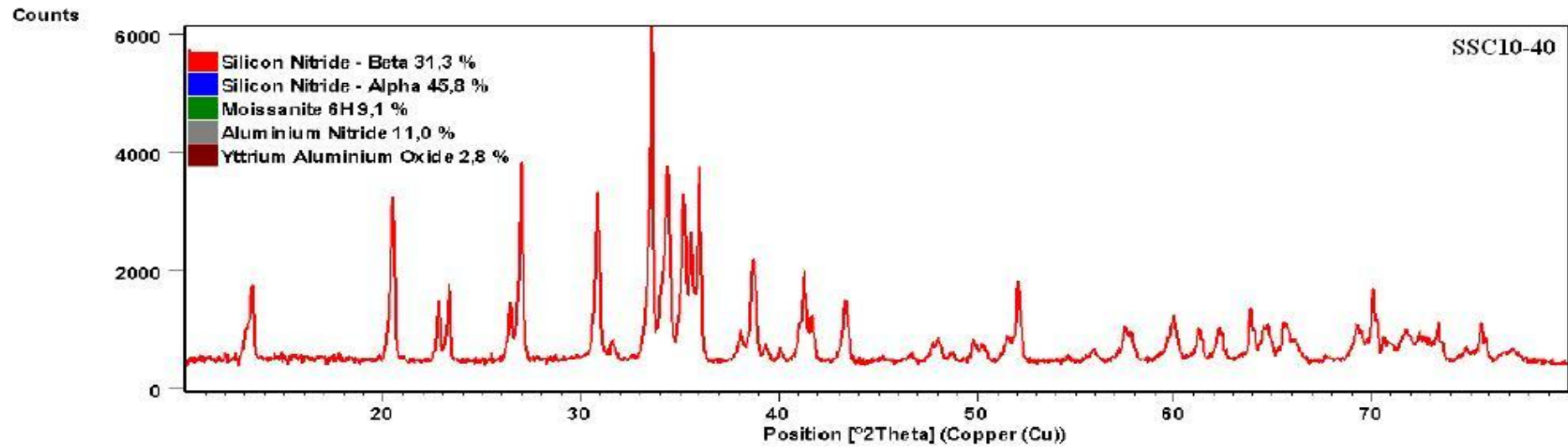


Peak List
01-076-1407; Si3 N4; Silicon Nitride; Hexagonal
01-083-1853; Si2 N2 O; Silicon Oxide Nitride; Orthorhombic
01-073-1749; Si C; Moissanite 2/ITHRG, syn; Hexagonal
01-082-0702; Si3 N4; Silicon Nitride; Hexagonal
00-029-1131; Si C; Moissanite-6/ITHRG, syn; Hexagonal
01-089-8941; Si O2; Quartz S-alpha; Hexagonal

SCSi20* (1650 C-40 MPa-5 dak)

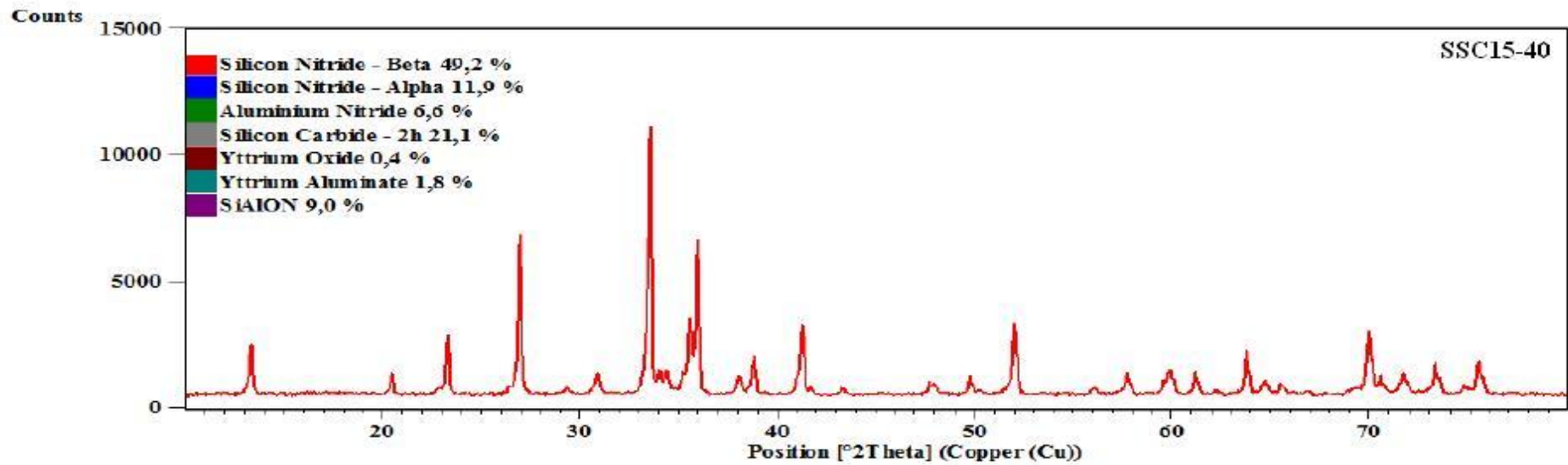


SSC5-40 (1650 C -40 MPa- 5 dak)



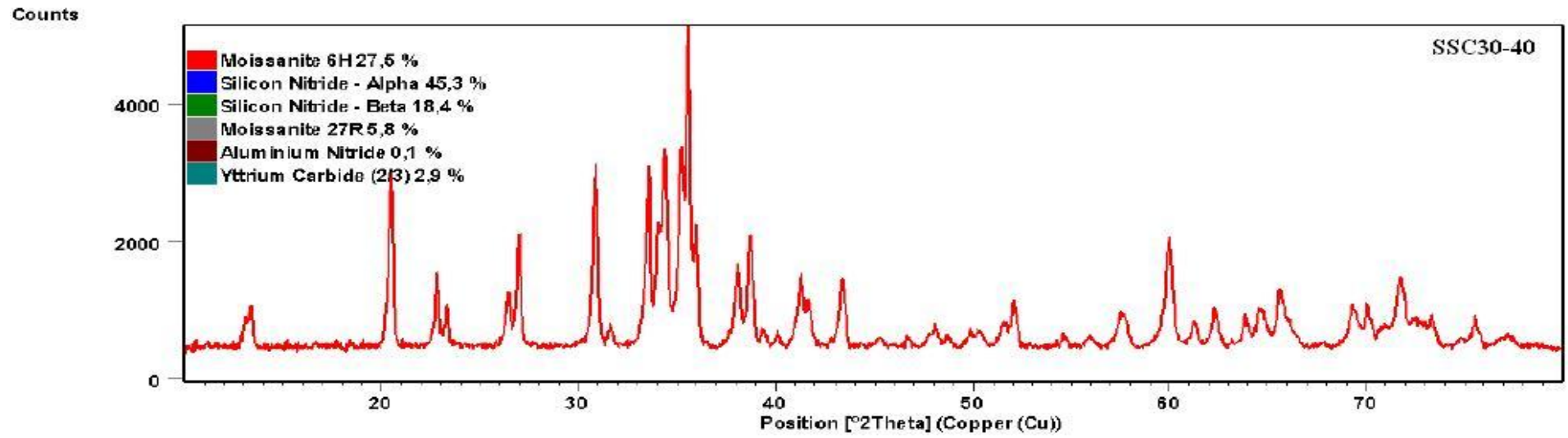
Peak List
01-082-0703; Si3 N4; Silicon Nitride
01-076-1410; Si3 N4; Silicon Nitride
01-074-1302; Si C; Moissanite 6H9,1 %; syn
01-079-2497; Al N; Aluminium Nitride
01-087-1298; Y Al O3; Yttrium Aluminium Oxide

SSC10-40 (1650 C-40 MPa- 5 dak)



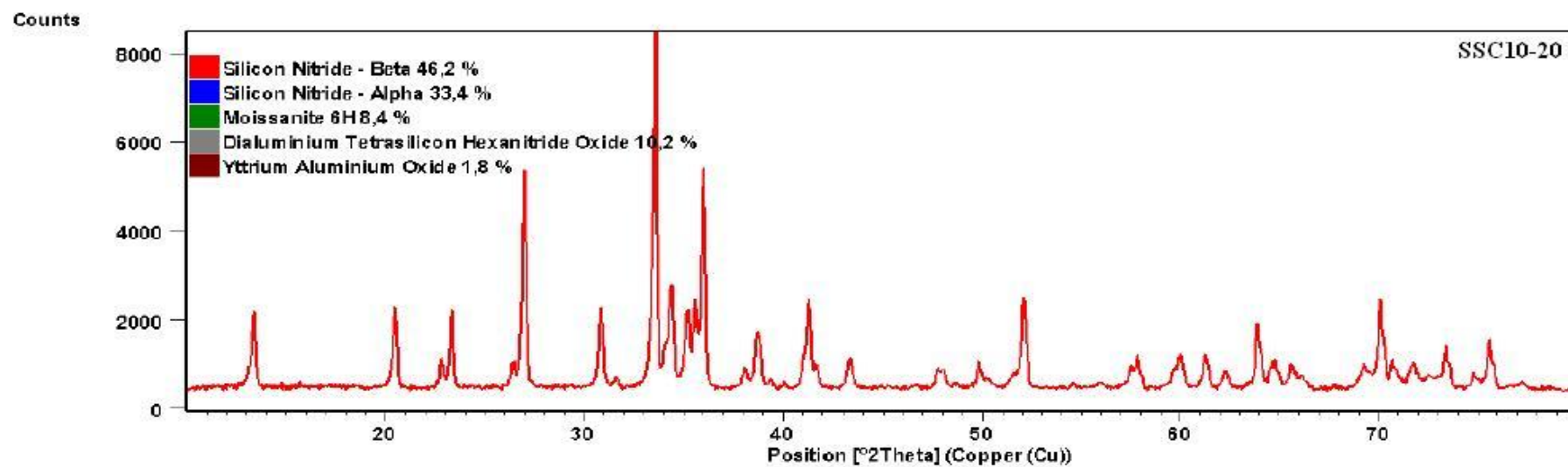
Peak List
01-082-0707; Si3 N4; Silicon Nitride; Hexagonal
01-076-1412; Si3 N4; Silicon Nitride; Hexagonal
01-080-0010; AlN; Aluminium Nitride; Cubic
01-089-1396; Si C; Silicon Carbide; Hexagonal
01-074-1828; Y2 O3; Yttrium Oxide; Cubic
01-089-7947; Y (Al O3); Yttrium Aluminium Oxide; Orthorhombic
01-076-0599; Si4 Al2 O2 N6; Aluminium Silicon Nitride Oxide; Hexagonal

SSC15-40 (1650 C - 40 MPa - 5 dak)



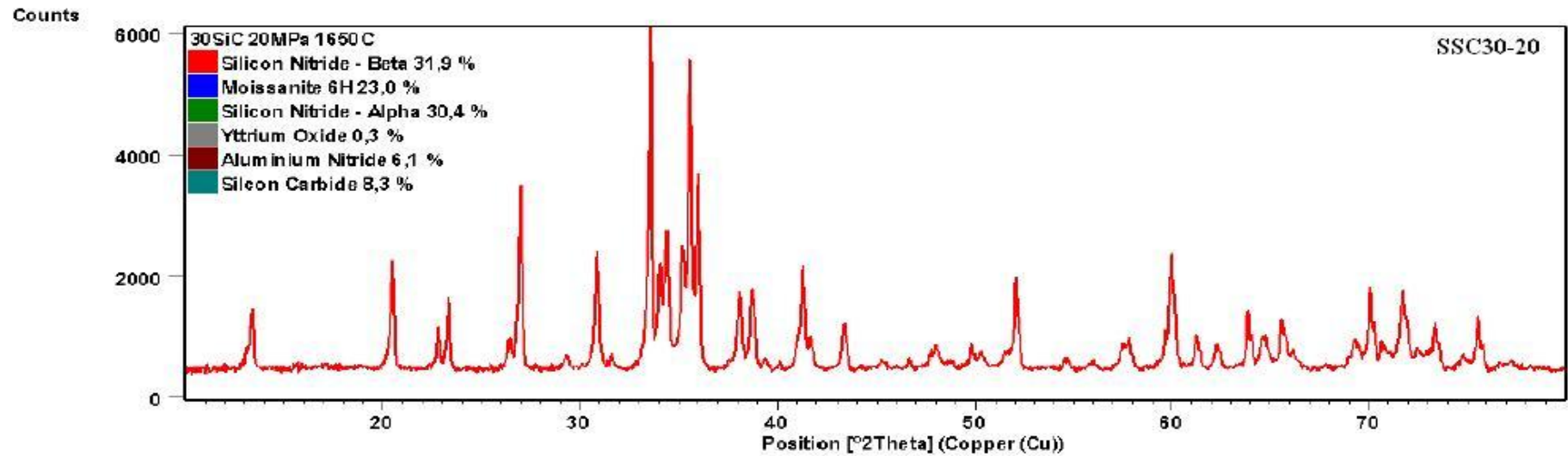
Peak List
01-074-1302; Si C; Moissanite 6H ITRG, syn
01-076-1410; Si3 N4; Silicon Nitride
01-076-1416; Si3 N4; Silicon Nitride
01-073-2083; Si C; Moissanite 27R ITRG, syn
01-076-0702; Al N; Aluminum Nitride
00-022-0988; Y2 C3; Yttrium Carbide

SSC30-40 (1650 C-40 MPa - 5 dak)



Peak List	
01-082-0703; Si3 N4; Silicon Nitride	
01-076-1410; Si3 N4; Silicon Nitride	
01-074-1302; Si C; Moissanite 6H HARG, syn	
01-076-0699; Si4 Al2 O2 N6; Aluminum Silicon Nitride Oxide	
01-087-1288; Y Al O3; Yttrium Aluminum Oxide	

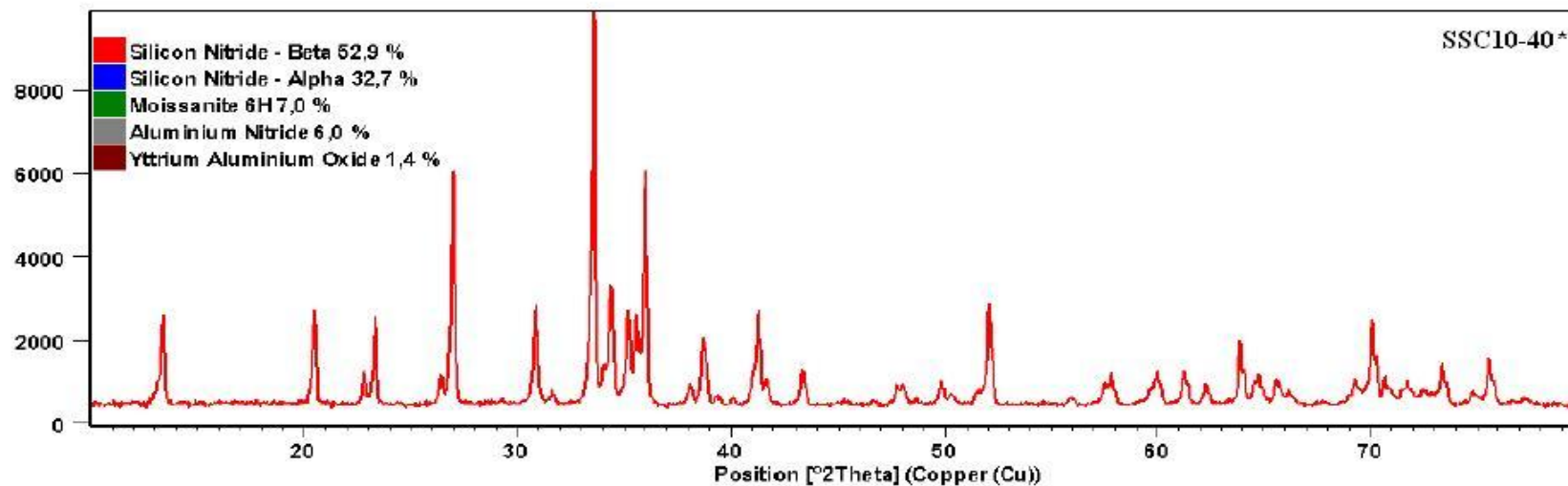
SSC10-20 (1650 C-20 MPa-5dak)



Peak List	
01-082-0703; Si3 N4; Silicon Nitride	
01-074-1302; Si C; Moissanite 6H ITRG. syn	
01-076-1410; Si3 N4; Silicon Nitride	
01-074-1828; Y2 O3; Yttrium Oxide	
01-075-1620; Al N; Aluminum Nitride	
01-089-2352; Si C; Silicon Carbide	

SSC30-20 (1650 C - 20 MPa - 5 dak)

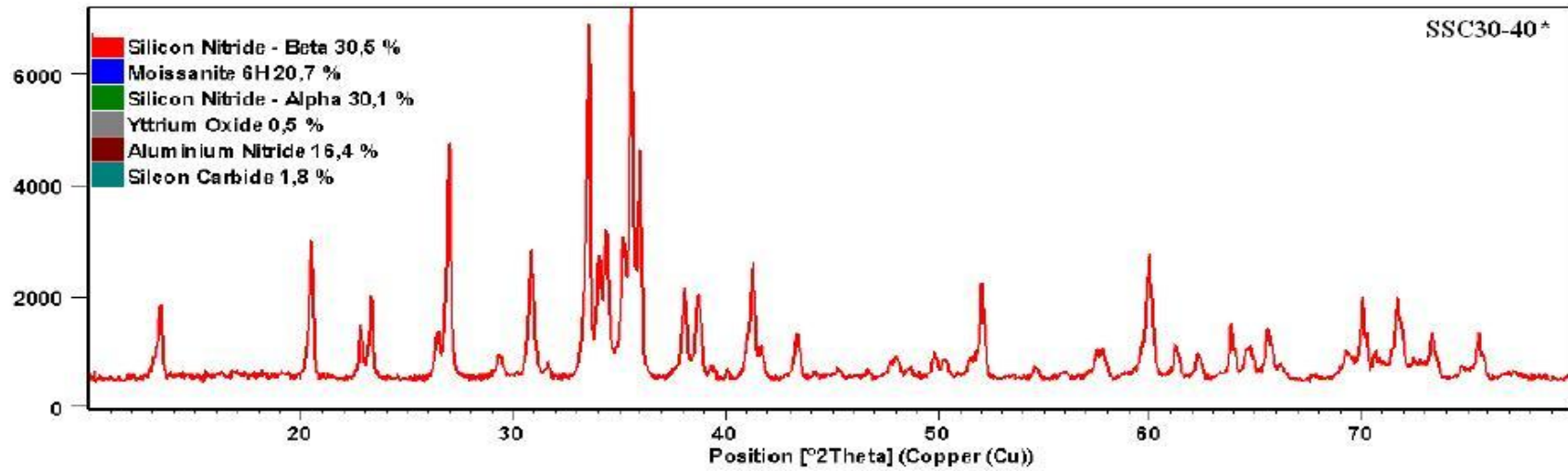
Counts



Peak List	
01-082-0703; Si3 N4; Silicon Nitride	
01-076-1410; Si3 N4; Silicon Nitride	
01-074-1302; Si C; Moissanite 6H HIRG, syn	
01-079-2497; Al N; Aluminum Nitride	
01-087-1288; Y Al O3; Yttrium Aluminum Oxide	

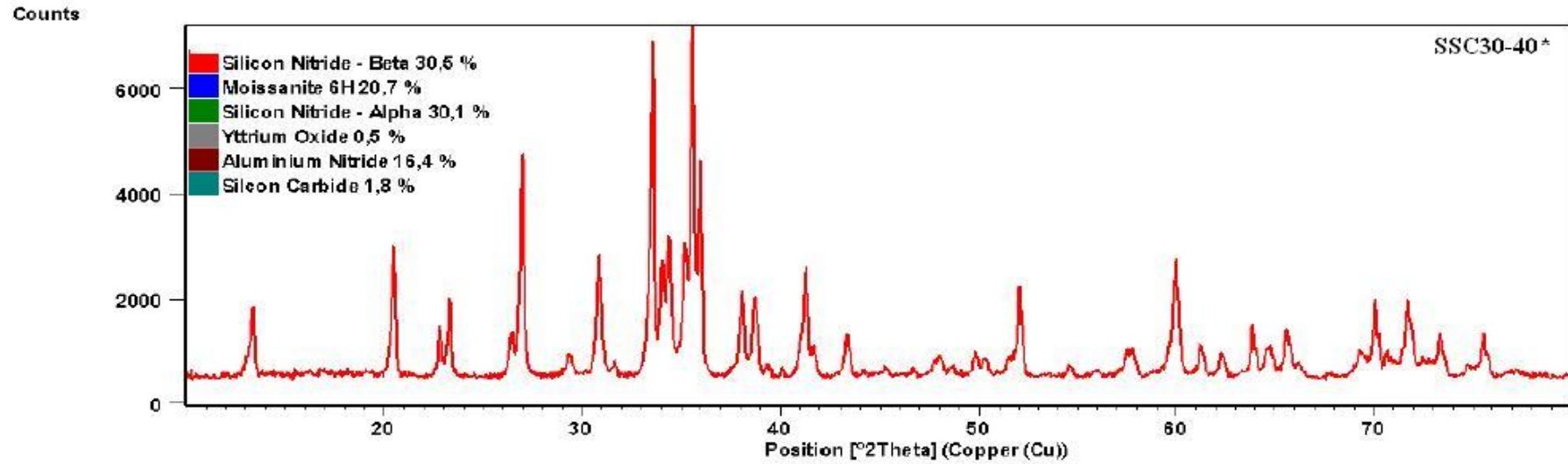
SSC10-40* (1700 C - 40 MPa - 5 dak)

Counts



Peak List
01-082-0704; Si3 N4; Silicon Nitride
01-074-1302; Si C; Moissanite 6H HRG. syn
01-076-1410; Si3 N4; Silicon Nitride
01-074-1828; Y2 O3; Yttrium Oxide
01-075-1620; Al N; Aluminum Nitride
01-089-2352; Si C; Silicon Carbide

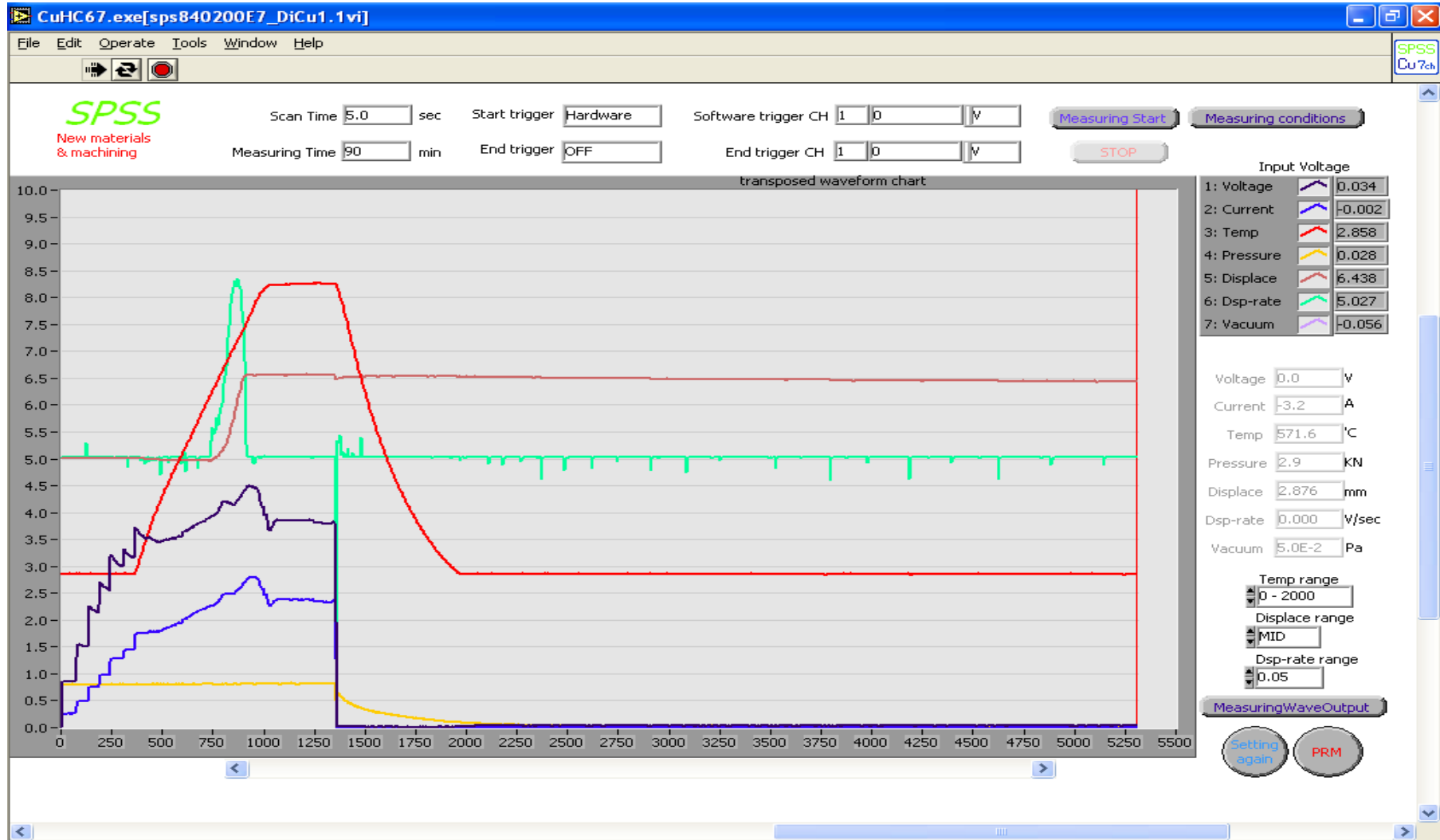
SSC30-40* (1700 C- 40 MPa - 5 dak)



Peak List	
01-082-0704; Si3 N4; Silicon Nitride	
01-074-1302; Si C; Moissanite 6H HRG, syn	
01-076-1410; Si3 N4; Silicon Nitride	
01-074-1828; Y2 O3; Yttrium Oxide	
01-075-1620; Al N; Aluminum Nitride	
01-089-2352; Si C; Silicon Carbide	

SSC30-40* (1700 C- 40 MPa - 5 dak)

Ek 2. Spark plazma sinterleme sırasında elde edilen numunelere ait örnek datalar



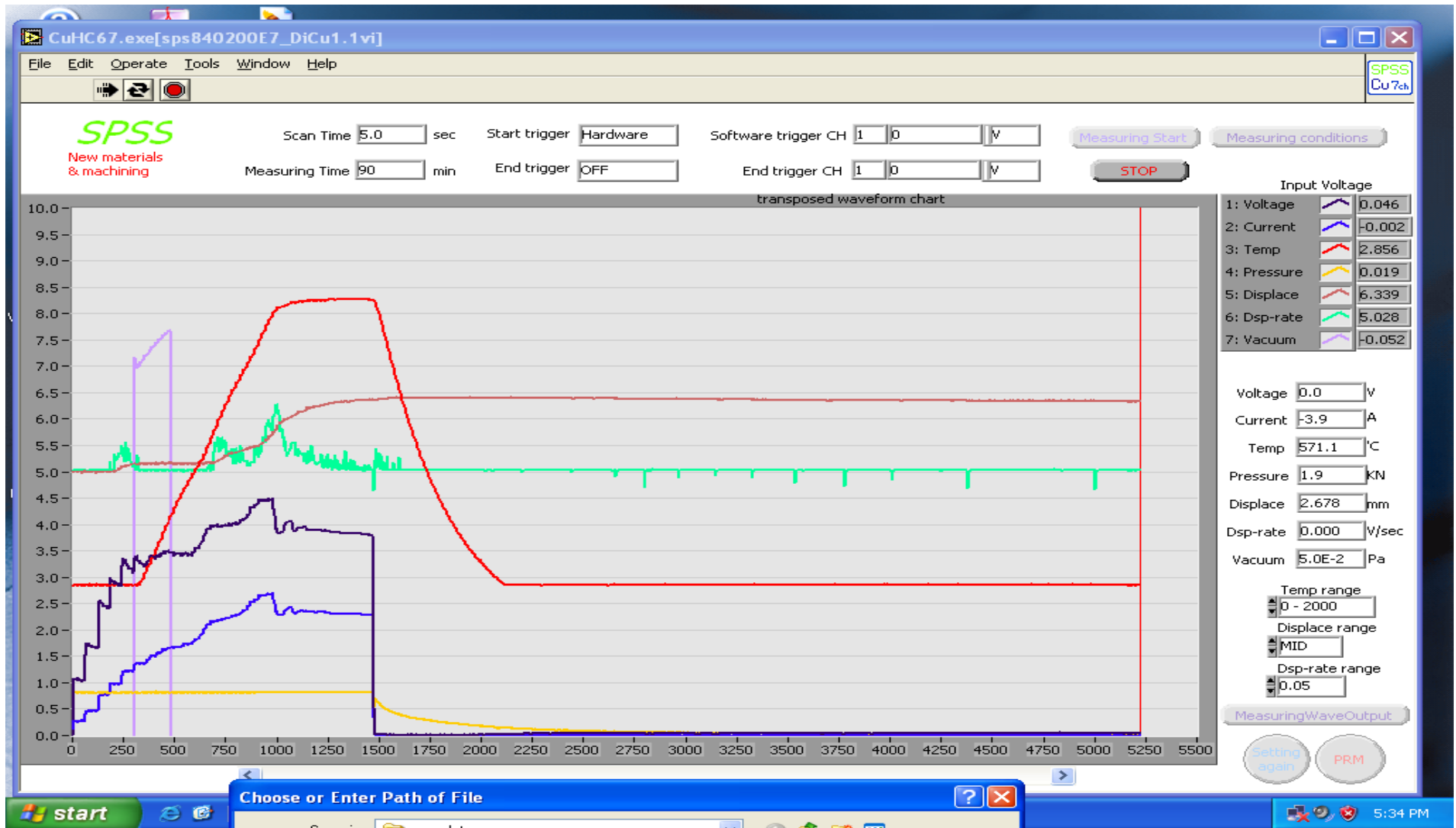
SSC5 (1650 C – 40 MPa – 5 dak)



SSC15 (1650 C – 40 MPa – 5 dak)



SC20* (1650 C – 40 MPa – 5 dak)



SCSi20*(1650 C – 40 MPa – 5 dak)

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 10.10.1981

Doğum yeri İstanbul

Lise 1994-1997 Özel Eyüboğlu Fen Lisesi

Lisans 1997-2001 Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fak.,
Metalurji Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2001-2004 Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fak.,
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,

Çalıştığı kurum(lar)

2002- Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fak.,
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,
Araştırma Görevlisi