

**SiAlON SERAMİKLERİNİN MİKROYAPI
VE ÖZELLİKLERİNE
GRAFEN İLAVESİNİN ETKİSİ**

Alper ÇINAR
Yüksek Lisans Tezi
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Eskişehir-2017

**SİALON SERAMİKLERİNİN MİKROYAPI VE ÖZELLİKLERİNE
GRAFEN İLAVESİNİN ETKİSİ**

Alper ÇINAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN**

**Eskişehir
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Şubat, 2017**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

..... 'nın “.....
.....” başlıklı tezi .../.../20.. tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
değerlendirilerek “ Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav
Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, Anabilim/Anasanat dalında Yüksek
Lisans/Doktora/Sanatta Yeterlik tezi olarak kabul edilmiştir.

	<u>Unvanı-Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. Servet Turan.....	
Üye :	Yard. Doç. Dr. Erhan Ayas.....	
Üye :	Yard. Doç. Dr. Şeniz Akın.....	

Prof. Dr. Nedim Değirmenci

Enstitü Müdürü

ÖZET

SiAlON SERAMİKLERİNİN MİKROYAPI VE ÖZELLİKLERİNE GRAFEN İLAVESİNİN ETKİSİ

Alper ÇINAR

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şubat, 2017

Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN

SiAlON seramikleri, ileri teknoloji alanlarında yoğun olarak kullanılmasına rağmen halen işlenebilirliğini artırma ve ağırlığını azaltma, ısı, elektrik ve mekanik özelliklerini iyileştirme ihtiyacı duyulmaktadır. Grafen, sahip olduğu mekanik, ısı ve elektriksel özelliklerinden dolayı, son yıllarda büyük ilgi görerek Al_2O_3 ve Si_3N_4 gibi seramiklerde takviye malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada, Grafen ve Grafen ayrıştırma tekniklerinin, SiAlON seramiklerinin mikroyapı ve özelliklerine olan etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, SiAlON seramiklerinin, mekanik özelliklerini kötüleştirmeden, ısı ve elektriksel özelliklerini arttırmak için SiAlON kompozisyonuna ağırlıkça % 2, % 4 ve % 8 oranlarında, sonikasyon ve sonikasyon+mikroakışkanlaştırma teknikleriyle inceltirilmiş grafen nano tabakalar (GNP) ilave edilmiştir. GNP katkılı ve saf SiAlON tozlar, aynı şartlar altında spark plazma sinterleme yöntemiyle sinterlenmiştir. X-ışınları difraksiyonu, sertlik ve kırılma tokluğu, ısı difüzyon hızı, elektriksel ve ısı iletkenlik ölçümleri farklı yönlerde gerçekleştirilmiştir. Numuneler farklı tekniklerle hazırlanarak, taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, GNP plakalarını birbirinden ayırmada mikroakışkanlaştırma tekniğinin sonikasyon tekniğine göre daha başarılı olduğunu ve bunun sonucu olarak da, iyi homojenleştirilmiş GNP'lerin SiAlON mikroyapısında homojen bir şekilde dağıldığını göstermiştir. GNP katkısıyla, SiAlON seramiklerinin elektrik ve ısı özellikleri ile kırılma tokluğu iyileşirken, sertliğin düştüğü gözlenmiştir. Ayrıca, GNP plakalarının, mikroyapıda sinterleme basıncına dik yönelmelerin, anizotropik iletkenlik ve mekanik özelliklere yol açtığı da belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Isı ve Elektriksel İletkenlik, SiAlON, GNP, Mikroakışkanlaştırıcı, Sonikasyon

ABSTRACT

THE EFFECT OF GRAPHENE ADDITION TO THE MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF SiAlON CERAMICS

Alper ÇINAR

**Department of Ceramics Engineering Program
Anadolu University, Graduate School of Sciences, February, 2017**

Supervisor: Prof. Dr. Servet TURAN

SiAlON ceramics are intensively used in advanced technology areas but still there is a need to improve the thermal, electrical and mechanical properties of these materials in addition to enhancing the machinability and reducing the weight. Graphene, attracted tremendous attention owing to its exceptional mechanical, thermal and electrical properties. In recent years, to improve properties of the ceramics like Al_2O_3 and Si_3N_4 , graphene was used as a reinforcing material. In this study, the effect of graphene addition and the graphene exfoliation techniques to the microstructure and properties of the SiAlON ceramics were investigated. For his purpose, in order to increase the thermal and electrical properties of SiAlON ceramics without degrading the mechanical properties, 2 wt. %, 4 wt. % and 8 wt. % graphene nano platelets (GNP) were dispersed by sonication and sonication+microfluidization techniques. Then, graphene containing and pure SiAlON samples were densified in spark plasma sintering furnace. Measurements of the hardness and fracture toughness, thermal diffusivity, electrical and thermal conductivity and the X-ray diffraction analysis were performed from different directions on the sintered samples. Then, the samples were prepared by using different techniques and were investigated in scanning electron microscope. According to the results, the microfluidization technique is more effective than sonication technique to exfoliate graphene platelets and also give a better dispersion and homogenisation of GNPs in SiAlON microstructure. With the addition of GNPs, electrical, thermal conductivity and fracture toughness were increased, whereas the hardness was decreased. It is also determined in the microstructure that, the graphene platelets were oriented perpendicular to the sintering pressure direction which caused anisotropy on the conductivity and the mechanical properties of the SiAlON-graphene composites.

Keywords: Thermal and Electrical conductivity SiAlON, Graphene nanoplatelets (GNP), microfluidization, sonication

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve desteğini hep yanımda bulduğum, kendisi ile çalışmaktan onur duyduğum, tez çalışmalarımın yönlendirilmesi ve değerlendirilmesinde değerli görüşleriyle bana yol gösteren değerli danışman hocam Prof. Dr. Servet Turan'a en derin şükranlarımı sunarım.

Elektron Mikroskobu görüntülerinin alınmasında, mikroyapı analizlerinde, Cross section polishing numunelerinin hazırlanmasında ve analizlerinde, diğer karakterizasyon çalışmalarında bana her türlü desteği veren Uzman Sinem Başkut'a teşekkür ederim.

Doç. Dr. A. Tuğrul Seyhan, yüksek lisans öğrencisi İlhan Kahraman, Şükran Gürcan ve Tayfun Koçak'a Sonikasyon ve Mikroakışkanlaştırma çalışmalarında gösterdikleri destek ve yardımları için teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım süresince bana her türlü desteği veren bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, Seyfi Yamak'a, Yard. Doç. Dr. Ali Çelik'e, Araştırma Görevlisi Umut Savacı'ya ve Doktora öğrencisi Ufuk Akkaşoğlu'na, Yard. Doç. Dr. Pınar Uyan'a, yüksek lisans öğrencisi Betül Kaytaz'a ve tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Isıl genleşme ve spesifik ısı ölçümlerinde yardımcı olan Mustafa Çobancı'ya teşekkür ederim.

Elektriksel iletkenlik ölçümlerinde yardımcı olan Mert Gül, Hakan Güleç ve Ayşegül Akyürekli'ye teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve desteğini hep yanımda bulduğum, Ayberk Özden'e ayrıca teşekkür ederim.

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

Alper Çınar
Şubat 2017

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

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

Alper ÇINAR

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. Si ₃ N ₄ ve SiAlON SERAMİKLERİ.....	3
2.1. Si ₃ N ₄ ve SiAlON Seramiklerinin Kristallografik Yapıları.....	8
2.2. Isıl İletkenlik	10
2.2.1. SiAlON seramiklerinin ısı iletkenlik özellikleri	11
2.3. Kompozit Malzemeler ve Kırılma Tokluğu	14
2.4. Elektriksel İletkenlik	17
2.5. Mikroakışkanlaştırma Yöntemi.....	21
2.6. Elektro Erozyon İşleme (EDM)	22
2.7. Grafenin Seramik Kompozitlerinde Kullanılması	25
2.7.1. Karbon atomu ve melezlenmesi.....	25
2.7.2. Grafenin özellikleri.....	26

2.7.3. Grafenin üretim yöntemleri.....	27
2.7.3.1. Kuru exfoliation.....	27
2.7.3.2. Sıvı exfoliation.....	27
2.7.3.3. SiC üzerinde büyütme.....	28
2.7.3.4. Metal altlıklarda çökeltme ile büyütme	28
2.7.3.5. Kimyasal buhar depolama (CVD).....	28
2.7.4. Grafenin kullanım alanları	299
2.7.5. SiAlON seramiklerinde grafen nano tabakalarının kullanımının avantajları	29
2.8.Sinterleme Yöntemleri	29
2.8.1 Spark plazma sinterleme yöntemi	30
2.8.2 Gaz basınçlı sinterleme (GPS) yöntemi.....	30
2.9. Amaç ve Önem.....	31
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	32
3.1. SiAlON-GNP Kompozit Malzemelerinin Kompozisyonlarının Hazırlanması	33
3.1.1. Ticari olarak alınan GNP tozlarının iyileştirilmesi	33
3.1.1.1. Sonikasyon işlemi	33
3.1.1.2. Mikroakışkanlaştırma tekniği	33
3.1.1.3. SDS ilavesinin etkisi	34
3.1.2. SiAlON kompozisyonlarının hazırlanması	34
3.1.3. GNP-SiAlON tozlarının karıştırılması, uygun GNP miktarı ve kompozisyonların belirlenmesi.....	34
3.2. Gaz Basınçlı Sinterleme (GPS).....	37
3.3. Spark Plasma Sinterleme (SPS).....	38
3.4. Arşimet Yöntemiyle Yoğunluk Ölçümü	38
3.5. Ölçümler ve Mikroyapı Analizleri İçin Sinterlenen Numunelerin hazırlanması.....	39
3.6. Sertlik ve Kırılma Tokluğu Ölçümü	40
3.7. Kesit Parlatma Cihazı	40
3.8. Mikroyapının İncelenmesi	41
3.9. Faz Analizi	41
3.10. Isıl İletkenlik Ölçümleri	41
3.11. Spesifik Isı Ölçümleri.....	42

3.12. Isıl Genleşme Ölçümleri	42
3.13. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri	42
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	43
4.1. Sonikasyon ve Mikroakışkanlaştırıcı İşleminin Grafen Nano Plakalara Etkisi.....	43
4.2. SDS ilavesinin etkisi	43
4.3. Sonikasyon İşleminin Etkisi	46
4.4. SPS ile Sinterlenen Numunelerin Mikroyapı İncelemeleri İçin Yöntem Geliştirilmesi	46
4.5. Mikroakışkanlaştırıcı İşleminin Etkisi	51
4.6. SDS İlavesi, Sonikasyon ve Mikroakışkanlaştırıcı İşlemlerinin Sonuçlarına Genel Bakış.....	53
4.7. Grafen Miktarının Mikroyapıya ve Kompozitin Özelliklere Etkisi	56
4.7.1 GPS çalışmaları	56
4.7.2 SPS çalışmaları	57
4.7.2.1. Farklı grafen miktarlarının yoğunluğa etkisi.....	62
4.7.2.2. XRD Analizleri.....	63
4.7.2.3. GNP Miktarının Mekanik Özelliklere Etkisi	66
4.7.2.4. Isıl difüzivite.....	72
4.7.2.5. Spesifik ısı kapasitesi.....	75
4.7.2.6. Isıl iletkenlik.....	76
4.7.2.7. GNP miktarının ısı genleşmeye etkisi	78
4.7.2.8. GNP miktarının elektriksel iletkenliğe etkisi.....	79
4.8. Farklı SPS Sinterleme Sıcaklıklarının Isıl Difüzivite ve Mekanik Özelliklere Etkisi.....	80
4.9. Farklı SPS Sinterleme Sürelerinin Isıl Difüzivite ve Mekanik Özelliklere Etkisi.....	83
5. GENEL SONUÇLAR.....	87
KAYNAKÇA	91
ÖZGEÇMİŞ.....	95

TABLÖLER DİZİNİ

Tablo 2.1. SiAlON seramiklerinin, bazı mühendislik seramikleriyle karşılaştırmalı özellikleri.....	9
Tablo 2.2. SiAlON seramiklerinin, bazı ileri teknoloji seramiklerle termal iletkenliğinin karşılaştırılması.....	11
Tablo 2.3. Duzsa ve arkadaşlarının Si_3N_4 + GPLs kompozitleri kırılma tokluğu çalışması	16
Tablo 2.4. Bazı malzemelerin (Metaller, Polimer ve seramiklerin) oda sıcaklığında Elektriksel dirençleri.....	21
Tablo 3.1. Numunelerin kodlanması	36
Tablo 3.2. Numunelerin parlatılmasında kullanılan keçeler, parlatma sıvıları ve parlatma değişkenleri.....	40
Tablo 4.1. SDS ilavesinin yoğunluk ve sertlik üzerine etkisi	44
Tablo 4.2. Sonikasyon işleminin sertlik ve yoğunluğa etkisi.....	46
Tablo 4.3. Mikroakışkanlaştırıcı işleminin sertlik ve yoğunluğa etkisi	51
Tablo 4.4. GNP + SiAlON kompozitleri sertlik (vickers) ve yoğunluk değerleri	54
Tablo 4.5. GPS İle sinterleme yoğunluk ve sertlik sonuçları.....	56
Tablo 4.6. SPS ile üretilen numunelerin yoğunlukları ve relatif yoğunluk değerleri	62
Tablo 4.7. GNP içermeyen SiAlON ve %2 - % 4 - % 8 GNP katkılı SiAlON matris kompozitlerinin dikey ve paralel yüzeylerine ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.	66
Tablo 4. 8. Saf SiAlON, ağırlıkça %2 - 4 - 8 sonikasyon, sonikasyon + mikroakışkanlaştırıcı işlemi görmüş GNP ilaveli SiAlON kompozisyonların spesifik ısı değerleri.....	75
Tablo 4.9. GNP içermeyen ve katkılı SiAlON sistemlerinin elektriksel iletkenlik değerleri	79
Tablo 4.10. Farklı sıcaklıkların yoğunluk, sertlik ve kırılma tokluğuna etkisi	80
Tablo 4.11. Farklı sinterleme sürelerinin yoğunluk, sertlik ve kırılma tokluğuna olan etkisi	83

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Si ₃ N ₄ bilyalar ve aşınmaya dirençli parçalar	4
Şekil 2.2. Tribün motorun kesit görüntüsü	4
Şekil 2.3. 140,000 devir/ dakika dönebilen Si ₃ N ₄ turboşarjlı rotor	5
Şekil 2.4. Si ₃ N ₄ kesme araçları.	5
Şekil 2.5. Si ₃ N ₄ kesme araçları ve metal tutucular	6
Şekil 2.6. Si ₃ N ₄ -AlN-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ sisteminin 1700°C’deki faz diagramı	7
Şekil 2.7. a-) β- Si ₃ N ₄ kristal yapısı , b-) α- Si ₃ N ₄ kristal yapısı. Si atomları kırmızı, N atomları ise yeşil renkte gösterilmiştir	9
Şekil 2.8. Kuşhan’ın [7] çalışmasında yapılmış olan numunelerin ısı difüzyon hızı değerlerinin karşılaştırılması	14
Şekil 2.9. Si ₃ N ₄ + GPLs kompozitlerinin toklaştırma mekanizması SEM görüntüleriyle a) Çatlak sapması, b) kırılma dallanması, c) kırılma kenetlenmesi, d) kırılma köprüsü. belirlenmeye çalışılmıştır	16
Şekil 2.10. Malzemelerin elektronik bant yapıları	19
Şekil 2.11. Mikroakışkanlaştırıcı cihazı (Microfluidics, M-110P).....	22
Şekil 2.12. Mikroakışkanlaştırıcı akım Şeması	22
Şekil 2.13. EDM yöntemiyle şekillendirilmiş parçalar	23
Şekil 2.14. SPS cihazının şematik gösterimi	30
Şekil 3.1. Üretim ve karakterizasyon akım şeması	32
Şekil 3.2. GPS sinterleme rejimi	37
Şekil 3.3. SPS sinterleme rejimi	38
Şekil 3.4. Numunelerin kesilme ve inceleme yönü	39
Şekil 3.5. Lazer flaş tekniği ile ölçüm prosedürü	42
Şekil 4.1 İki farklı büyütmede elde edilen (a-b) İşlenmemiş, (c-d) Sonikasyon ve (e-f) Sonikasyon+ mikroakışkanlaştırıcı işleminden geçen GNP tozlarının ikincil elektron görüntüleri.....	44
Şekil 4.2. Ağırlıkça % 5 GNP içeren, SiAlON’un kesit SEM görüntüleri (a) SDS’siz (b) SDS ilaveli.....	45
Şekil 4.3. Sonikasyon yapılmış G4 no’lu numunenin kırık yüzey görüntüleri (a) 2000 X ve (b) 7000 X.....	47
Şekil 4.4. % 8 GNP katkılı SiAlON matris kompozitin dikey yüzeyinden mekanik parlatma ile elde edilmiş (a) BSE ve (b) SE görüntüleri.....	49

Şekil 4.5. % 8 GNP katkılı SiAlON matris kompozitin dikey yüzeyinden CP ile elde edilmiş (c) SE ve (d) BSE görüntüleri	50
Şekil 4.6. G5 no'lu Sonikasyon+mikroakışkanlaştırıcıdan geçen GNP ile üretilen numunenin yüzeyinden 1000 X (a) ve 5000 X (b) büyütmelerde elde edilen BSE görüntüleri	52
Şekil 4.7. G5 no'lu Sonikasyon+mikroakışkanlaştırıcıdan geçen GNP ile üretilen numunenin kesitinden 1000 X (a) ve 5000 X (b) büyütmelerde elde edilen BSE görüntüleri	53
Şekil 4.8. Yapılan iyileştirme çalışmalarına göre yoğunluk ve sertlik değişimi	54
Şekil 4.9. (a) yüzey ve (b) kesitten, sonikasyon+mikroakışkanlaştırıcı işlemi görmüş, (c) yüzeyden ve (d) kesitten, sadece sonikasyon işlemi görmüş %5 GNP içeren SiAlON kompozitlerinin BSE görüntüleri.....	55
Şekil 4.10. GPS ile sinterlenen numunelerin ısı difüzyon hızlarının sıcaklığa ve GNP miktarına bağlı değişimi	57
Şekil 4.11. (a) sonikasyon, (b) sonikasyon+mikroakışkanlaştırıcı işlemi görmüş ağırlıkça % 8 GNP içeren SiAlON kompozitlerinin presleme yönüne paralel yüzeyinden alınan 2500X büyütmedeki BSE görüntüleri	58
Şekil 4.12. (c) sonikasyon, (d) sonikasyon+mikroakışkanlaştırıcı işlemi görmüş ağırlıkça % 8 GNP içeren SiAlON kompozitlerinin paralel yüzey 5000X büyütmedeki BSE görüntüleri	59
Şekil 4.13. (a) sonikasyon, (b) sonikasyon+mikroakışkanlaştırıcı işlemi görmüş ağırlıkça % 8 GNP içeren SiAlON kompozitlerinin dikey yüzey 2500X büyütmedeki BSE görüntüleri	60
Şekil 4.14. (a) sonikasyon, (b) sonikasyon+mikroakışkanlaştırıcı işlemi görmüş ağırlıkça % 8 GNP içeren SiAlON kompozitlerinin dikey yüzey 2500X büyütmedeki BSE görüntüleri	61
Şekil 4.15. Saf Sialon, sonikasyon ve sonikasyon + mikroakışkanlaştırıcı işlemi görmüş farklı miktarlarda GNP içeren SiAlON kompozitlerinin paralel ve dikey yönden ölçümleri alınmış XRD paternleri.....	64
Şekil 4.16. (a) Sonikasyon ve (b) sonikasyon + mikroakışkanlaştırıcı işlemi görmüş ve % 8 GNP içeren SiAlON kompozitlerinin toz haline getirildikten sonra elde edilen XRD paternleri	65

Şekil 4.17. Saf SiAlON ve %2 - 4 - 8 GNP ilaveli SiAlON seramiklerinin paralel ve dikey yönde sertlik (GPa) grafiği (SM: Sonikasyon + Mikroakışkanlaştırıcı, S :Sonikasyon).....	67
Şekil 4.18. Saf SiAlON ve % 2 ile 4 GNP ilaveli SiAlON seramiklerinin paralel ve dikey yönde kırılma tokluğu ($\text{MPa.m}^{-1/2}$) grafiği (SM: Sonikasyon + Mikroakışkanlaştırıcı, S :Sonikasyon).....	68
Şekil 4.19. (a-c) Sonikasyon (d) mikroakışkanlaştırıcı ile hazırlanmış % 4 GNP katkılı SiAlON matris kompozitlerinin toklaştırma mekanizmaları.....	70
Şekil 4.19. (devam)(a-c) Sonikasyon (d) mikroakışkanlaştırıcı ile hazırlanmış % 4 GNP katkılı SiAlON matris kompozitlerinin toklaştırma mekanizmaları..... Hata! Yer işareti tanımlanmamış.	
Şekil 4.20. (a)Farklı teknikler kullanarak taneleri inceltilmiş ve dağıtılmış GNP içeren SiAlON kompozitlerinin yöne bağlı ısı difüzivite değerleri (Mikro: mikrofludizer, Sonik: Sonikasyon) (b) yatay değerlerin üst üste binmesinden dolayı daha iyi görülebilmesi için tekrar çizdirilmiştir.. Hata! Yer işareti tanımlanmamış.	
Şekil 4.21. Farklı teknikler kullanarak taneleri inceltilmiş ve dağıtılmış GNP içeren SiAlON kompozitlerinin ve saf SiAlON'nun spesifik ısı değerleri (M: mikrofludizer, S: Sonikasyon).....	75
Şekil 4.22. Sonikasyon ve mikroakışkanlaştırıcı teknikleriyle hazırlanmış % 2, % 4 ve % 8 GNP katkılı kompozitlerin ve katkısız SiAlON'un sıcaklığa bağlı ısı iletkenlik dağılımları	76
Şekil 4.23. Bu tez çalışmasında yapılmış olan saf SiAlON ve GNP ilaveli numunelerin literatürdeki çalışmalarla [7] karşılaştırılması	77
Şekil 4.24. Ağırlıkça % 4 GNP ilavesinin dikey ve paralel yönde ısı genleşme eğrilerine etkisi	78
Şekil 4.25. % 4 GNP ilaveli SiAlON'un Sonikasyon işleminden geçirilmiş 1750°C-1800°C-1875°C'de sinterleme sonrası numunelerin paralel ve dikey yönlerdeki ısı difüzivite sonuçları	81
Şekil 4.26. % 4 GNP ilaveli SiAlON'un Sonikasyon işleminden geçirilmiş (a-1750°C), (b-1800°C), (c-1875°C)'de sinterlenme sonrası numunelerin dikey yönde mikroyapı görüntüleri	82

Şekil 4.27. % 4 GNP ilaveli Sonikasyon işleminden geçirilmiş numunelerin 1875°C’de 10-15-20 dk. süreyle sinterlenmesi sonrasında elde edilen yatay ve dikey ısı difüzivite sonuçları	84
Şekil 4.28. Sonikasyon işleminden geçirilmiş % 4 GNP ilaveli 1875°C’de (a-10 dk.), (b-15 dk.), (c-20 dk.) sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri.....	85
Şekil 4.28. (devam) Sonikasyon işleminden geçirilmiş % 4 GNP ilaveli 1875°C’de (a-10 dk.), (b-15 dk.), (c-20 dk.) sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri	86

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

α	:	Alfa
β	:	Beta
BSE	:	Geri Yansıyan Elektron
CP	:	Kesit Parlatma Cihazı (Cross Section Polisher)
CIP	:	Soğuk İzostatik Pres
CNT	:	Karbon Nano Tüp
EDM	:	Electro Discharge Machining
EDS	:	Enerji Saçılımlı X-Işını Spektrometresi
GPLs	:	Grafen Nanoplatelets
GNP	:	Grafen Nano Plaka
GPS	:	Gaz Basıncılı Sinterleme
HIP	:	Sıcak İzostatik Presleme
HP	:	Sıcak Presleme
ITO	:	İndiyum Kalay Oksit
RBSN	:	Reaksiyon Bağlamalı Silikon Nitrür
SE	:	İkincil Elektron
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
SDS	:	Sodyum Dodosil Sülfat
SPS	:	Spark (Kıvılcım) Plazma Sinterleme
SSA	:	Spesifik Yüzey Alanı
WDS	:	Dalga Boyu Saçınımlı Spektrometre
XRD	:	X-Işını Kırınımı

1. GİRİŞ

Modern endüstri, zorlu çevre şartları ve uygulamalarında kullanılmak üzere mevcut malzemelerden daha ucuza üretilmiş, daha güçlü, sert, aşınma ve ısı dirençli ve daha hafif malzemelerin üretilmesini gerektirir.

SiAlON seramikleri, son 20-30 yıldır göze çarpan, yüksek sıcaklıkta mekanik ve termal özellikleriyle ileri mühendislik uygulamalarında kullanılmakta olan bir malzemedir. Bu özelliklerinin yanı sıra SiAlON, düşük sinterleme sıcaklığından dolayı kolay üretilabilen, yüksek kimyasal ve oksidasyon direncine sahip bir malzemedir. Bu özelliklerinden dolayı SiAlON; kesici uç, deniz altında petrol çıkarmada kullanılan hidrosiklon ayırıcılar, dozaj valfleri, mekanik contalar, kimyasal dirençli çarklar, tribün kanatları, öğütme elemanları, yüksek basınçlı nozullar gibi alanlarda kullanılmaktadır [1].

Birçok üstün özellikleri bulunmasına rağmen SiAlON seramikleri, elektriksel iletkenlikleri düşük ve işlenmesi zor malzemelerdir. Bu sebeple SiAlON seramiklerinin karmaşık şekillerde üretilmeleri zor ve pahalı bir süreç olduğundan dolayı bazı uygulamalarda kullanılmaları kısıtlıdır. Seramik malzemelerin mekanik ve iletkenlik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla nano boyutta karbon esaslı katkı malzemeleri kullanılması günümüzde oldukça popüler bir hale gelmiştir. Karbon esaslı katkı malzemelerinden bir tanesi olan grafen olağanüstü elektriksel yük taşıma, termal, optik ve mekanik özelliklere sahip ve tabakalar arası Van Der Waals bağlarından dolayı kendiliğinden yağlayıcılık özelliği gibi eşsiz özelliklere sahip olan ve yüksek oranda tercih edilen bir malzemedir.

Bu çalışmada farklı miktarlarda grafen nanoplaka (GNP) katkısının SiAlON seramiklerinin elektriksel-ısı iletkenlik performanslarına ve sertlik, kırılma tokluğu gibi mekanik özelliklerine olan etkileri incelenmiştir. Uygulamalardaki performans ve kullanılabilirliği iyileştirmek amacıyla, grafen formlarının Si_3N_4 ve Al_2O_3 gibi ileri teknoloji seramiklerinin kompozisyonlarına eklenmesi ile ilgili çalışmalar literatürde bulunmasına rağmen, SiAlON-Grafen kompozit malzeme üretimiyle ilgili herhangi bir uygulamaya rastlanmamıştır.

Takviyeli kompozit malzemelerin performanslarını etkileyen bir diğer önemli parametre ise katkı malzemelerinin mikroyapı içerisindeki dağılımıdır. Bu nedenle, katkı malzemesinin kompozisyona eklenmeden önce matris içerisinde homojen bir şekilde dağılabilmesi için grafen plakalarının birbirinden ayrıştırılması gereklidir. Aksi

takdirde grafen plakaları sinterlenmiş kompozit mikroyapısında belirli bölgelerde kümelenerek homojen olmayan malzeme özelliklerine yol açacaktır. Yapılan çalışmalarda, grafen plakalarının homojenizasyonu için genellikle sonikasyon tekniğinin uygulandığı görülmüştür. Bu çalışmada literatürden farklı olarak grafenleri birbirinden ayırtırmak için sonikasyon tekniğine ek olarak ilk kez mikroakışkanlaştırıcı teknolojisi kullanılmıştır.

Birkaç tabakalı grafen nanoplaka üretmenin mümkün olacağı ve yüksek miktarda üretim verimliliğinin sağlanacağı mikroakışkanlaştırıcı yöntemle nanoplakalı grafen üretmek bu çalışmada üzerinde durulan bir başka yeniliktir. Mikroakışkanlaştırma tekniği h-BN gibi başka plakalı yapıların homojenizasyonu için kullanılmış olsa da [2], grafen plakalarını ayırmak ve tane boyutlarını küçültmek için daha önce kullanılmamıştır.

Grafen nanoplakaların (GNP) ilavesi, Si_3N_4 seramiklerine elektriksel iletkenlik kazandırmakta ve bu sayede elektro erozyon işleme (EDM) cihazıyla karmaşık şekilli ürünlerin üretilmesine olanak tanımaktadır.

Seramik kompozitlere yapılan yığın grafen nano plakala ilave kalınlığının birkaç nanometreden, onlarca nanometre arasında değiştiği değerlendirildiğinde, kırılma tokluğu, eğme mukavemeti ve tribolojik karakteri gibi potansiyel mekanik ve fonksiyonel özelliklerinin geniş bir araştırma alanına sahip olabileceği görülmektedir.

2. Si₃N₄ ve SiAlON SERAMİKLERİ

19. yüzyılın başlarında ilk kez üretilen Si₃N₄ seramikleri yapay bir bileşik olup doğada bulunmamaktadır. Si₃N₄ kovalent bağlı bir malzeme olduğu için yüksek sertlik, korozyon ve ısı direnci ile yüksek ısı iletkenlik değerlerine sahiptir. Si₃N₄ 'ün güçlü kovalent bağları, sinterleme sırasında yoğunlaşmasını zorlaştırarak uzun süre boyunca yoğun Si₃N₄ seramikleri elde edilememesine yol açmıştır. 1960'lı yıllarda ilk olarak MgO, sıcak presleme (HP) yöntemiyle, yoğun Si₃N₄ seramikleri eldesi için, iyi bir sinterleme yardımcısı olarak kullanılmıştır. Ardından Si₃N₄ seramikleri için halen bir standart halinde kullanılan Y₂O₃ ve Al₂O₃ sinterleme yardımcıları kombinasyonu keşfedilmiştir. Si₃N₄ seramikleri, sıcak presleme (HP), basınçsız sinterleme ve gaz basınçlı sinterleme (GPS), yöntemiyle, bozunmayı engellemek için 0,9 MPa basınçlı azot ortamında sinterlenmiştir [2].

Düşük yoğunluk ve sahip olduğu üstün mekanik özellikleri yüksek sıcaklıklarda da koruyabilmesi, Si₃N₄'ün çeşitli kullanım alanlarında yer almasını sağlamıştır. Özellikle, 40 yılı aşkın bir süredir yüksek sıcaklık yapısal parçalarında kullanım alanı bulmuştur.

Şekil 2.4'de gösterilen Si₃N₄ kesme ve işleme aletleri, dökme demir, süper alaşım gibi metalleri eski tip kesme ve işleme aletlerine göre 5-6 kat daha hızlı bir şekilde işleyebilmektedir.

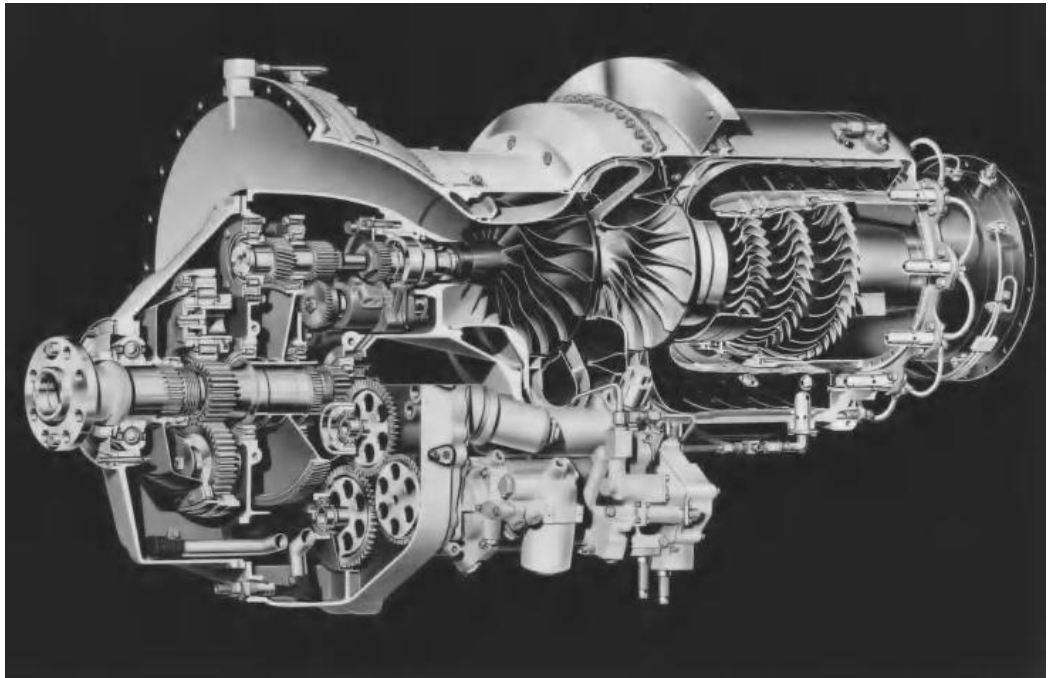
Si₃N₄ bilyalar, metal bilyalara göre 3-10 kez daha uzun ömürlüdür. Örneğin rüzgar enerji tribünlerinde kullanılan metal bilyalar elektrik akımının metal yüzeyini aşındırmasıyla beraber kolayca parçalanmaktadırlar. Buna alternatif olarak kullanılan Si₃N₄ bilyalar (Şekil 2.1), aşınmaya direncinin yanısıra elektriksel olarak yalıtkan olduklarından dolayı daha uzun ömre sahiptirler.

Gaz tribün motorlarında kullanılan (Şekil 2.2) Si₃N₄ seramikleri, daha yüksek sıcaklıklarda işlev görebildikleri için, motor gücünü % 30 oranında arttırmakta ve yakıt tüketimini de % 7 oranında düşürmektedirler. Bu sayede üretilen güç fazla olurken, çevre kirliliği oranıda düşmektedir. Si₃N₄ seramikleri motor tribünlerinin yanı sıra, trübin rotorlarında (Şekil 2.3) ve dizel motor valflerinde zaman ayarlı ateşleyici buji malzemesi olarak da kullanılmaktadır [3]. Ayrıca son zamanlarda elektronik alanında da kullanımı dikkat çekmektedir. Örneğin; AlN ve Al₂O₃ yerine elektronik altlık olarak kullanılmaktadır [4].



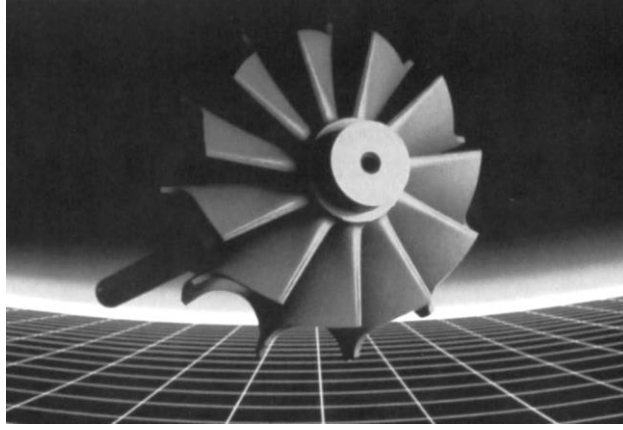
Şekil 2.1. Si_3N_4 bilyalar ve aşınmaya dirençli parçalar

Kaynak: Richerson, 2012,s.91



Şekil 2.2. Tribün motorun kesit görüntüsü

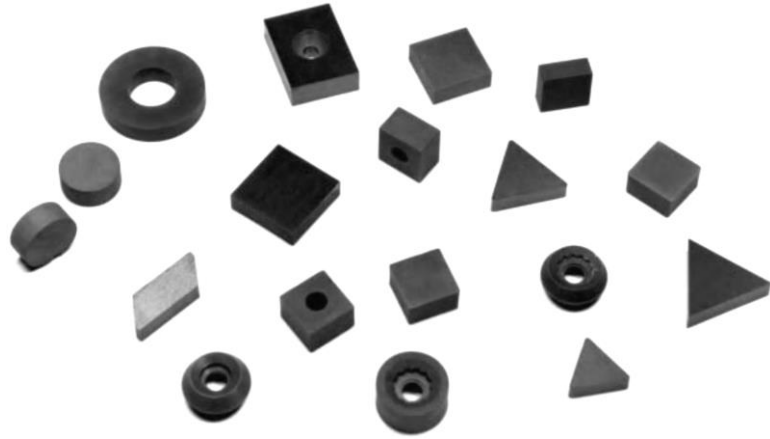
Kaynak: Richerson, 2012,s.85



Şekil 2.3. 140,000 devir/ dakika dönebilen Si_3N_4 turboşarjlı rotor

Kaynak: Richerson, 2012,s.176

Seramik malzemeler, yüksek sıcaklıklarda kimyasal olarak kararlı bulunmalarından dolayı kesici uçlarda (Şekil 2.4) tercih edilmektedirler. Özellikle, Si_3N_4 seramiklerinin mikro yapısında bulunan uzamış $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ taneleri kimyasal dayanıklılık yanında, yüksek mukavemet ve sertlik de sağlamaktadırlar. Bu nedenle, Si_3N_4 seramik kesme araçları dökme demir işlenmesinde yoğun olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.4. Si_3N_4 kesme araçları.

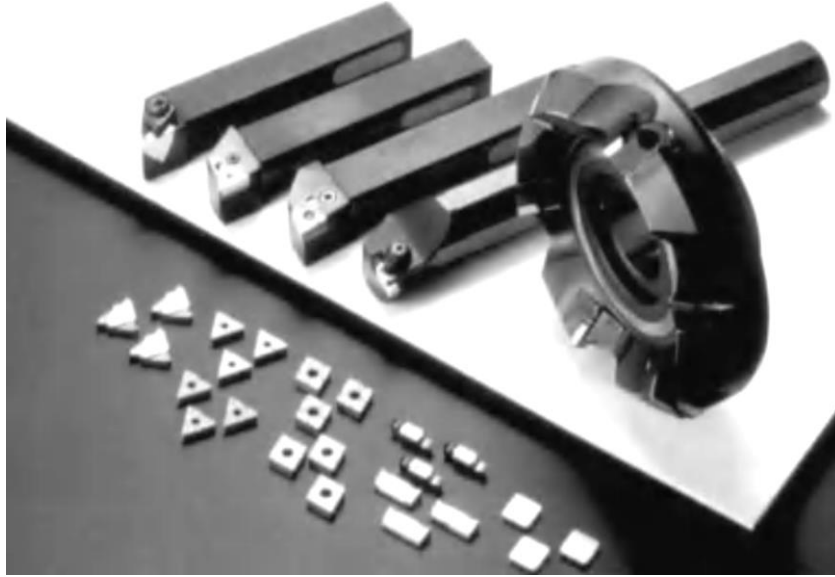
Kaynak: Richerson, 2012,s.91

Sıcak presleme yöntemiyle üretilmiş Si_3N_4 'ün çok iyi mekanik özellikler göstermesi nedeniyle elmas gibi aşındırıcılarla işlenmesi oldukça pahalıdır. Si_3N_4 'ün bu dezavantajından dolayı 1970'li yıllarda SiAlON seramikleri geliştirilmiştir. Bu

malzeme, geleneksel şekillendirme yöntemleri kullanılarak daha karmaşık parçaların üretimine olanak tanımaktadır [1].

SiAlON seramiklerinden β -SiAlON, Si_3N_4 'e benzer bir şekilde yüksek tokluk, mukavemet, 1300°C 'nin üstünde iyi oksidasyon direnci ve sürünme direnci göstermektedir. α -SiAlON ise çok iyi sertlik değerine sahip olmasına rağmen, β -SiAlON ile karşılaştırıldığında daha düşük mukavemet, tokluk ve oksidasyon direncine sahiptir.

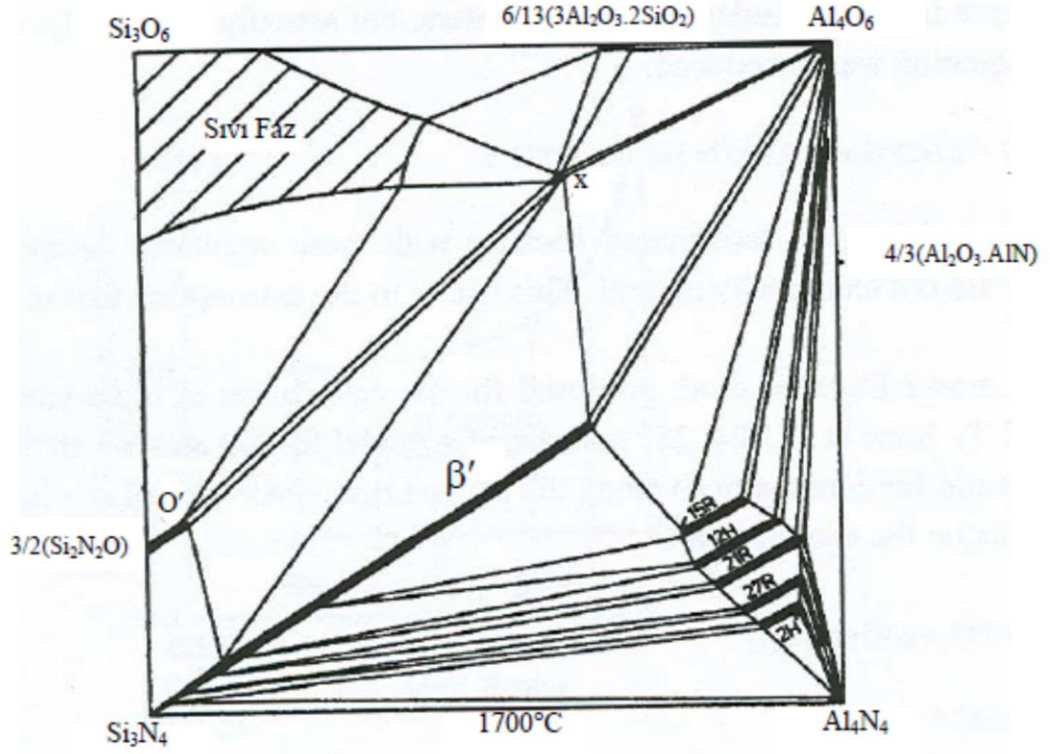
α - β SiAlON seramikleri yukarıda belirttiğimiz üstün özelliklerinden dolayı kesici uç uygulamaları için uygun bir malzemedir. Kesici uç uygulamaları yüksek sertlik, tokluk ve mukavemet gerektirmektedir. Si_3N_4 seramikleri (Şekil 2.5) bu yeterlilikleri yerine getirecek üstün kırılma tokluğu ve mukavemete sahiptir fakat sertlikleri α - β SiAlON seramiklerine göre daha düşüktür. Her ne kadar α - β SiAlON seramikleri, Si_3N_4 seramiklerine göre daha iyi mekanik özellikler sergilese de kesici uç olarak kullanımı ticarileşmemiştir [5].



Şekil 2.5. Si_3N_4 kesme araçları ve metal tutucular

Kaynak: Richerson, 2012,s.91

SiAlON oluşumunu sağlamada kullanılan tozlardan olan AlN tozu α -SiAlON oluşumunu sağlamak için kullanılmakta ve oksijensiz Al kaynağı olarak davranmaktadır. Öte yandan Al_2O_3 ise özellikle β -SiAlON oluşumunda kullanılan en genel ilavedir. Al_2O_3 , Si_3N_4 'ün yüzeyindeki silika tabakasıyla ve diğer ilavelerle reaksiyona girerek ötektik sıvısını oluşturmaktadır.



Şekil 2.6. Si_3N_4 - AlN - SiO_2 - Al_2O_3 sisteminin $1700^\circ C$ 'deki faz diagramı

Kaynak: Hwang, 1995,s.588

$SiAlON$ 'ların geçici sıvı faz sinterlemesinde sıvı kompozisyonu önemli bir yer almaktadır (Şekil 2.6). Kompozisyon, sıvı fazın miktarını, ötektik sıcaklığını, viskozitesini ve ıslatma/çözünme davranışlarını belirlemektedir. Bu özellikler $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümünün derecesini, yoğunlaşma hızını, $SiAlON$ çözünürlük seviyesini ve denge fazlarını da etkilemektedir.

Çalışmada sinterleme ilavesi olarak Y_2O_3 , Sm_2O_3 ve CaO kullanılmıştır. Y_2O_3 , oksit sıvısının oluşum sıcaklığını azaltmakta ve sinterleme esnasındaki sıvı miktarını arttırmaktadır. Aynı zamanda α - $SiAlON$ 'u kararlı kılmakta ve itriyum esaslı amorf ya da kristal ikincil fazlar diğer fazlara göre daha refrakter olabilmektedir. En düşük sıvı oluşum sıcaklığı Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 sisteminde (Şekil 2.6) $1300^\circ C$ 'dir. Eğer, çözünme-çökme işlemi başlarken bünyede yitriyum varsa $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü ve yoğunlaşma için kütle taşınımı daha hızlı bir hale gelmektedir.

Nadir toprak oksitleri, yoğunlaşmayı hızlandırmada yitriyum oksit kadar etkili değildirler. CaO düşük sıcaklıkta ötektik oluşturmakta ($\sim 1170^\circ C$) [112] ve reaksiyon hızını iki yolla arttırmaktadır:

1-) Düşük ergime sıcaklığı nedeniyle sıvı oluşumu düşük sıcaklıkta gerçekleşir.

2-) Düşük viskoziteli sıvı oluşumu difüzyonu hızlandırmaktadır. Örneğin, $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü diğer sistemlerde 1700°C'lere kadar tamamlanmaz iken, Ca sisteminde 1600°C'de tamamlanır ve α -SiAlON yapısını kararlı kılar. Fakat refrakterliği düşük tane sınırlar fazlarının oluşumunu sağlar.

Sm_2O_3 , Sm^{3+} (0.964Å) katyonları büyük iyon boyutları nedeniyle çubuksu β -SiAlON tanelerinin gelişimi sağlayarak kırılma tokluğunun artırılmasında önem kazanmaktadır. [6]

SiAlON seramikleri, metalik parçaların işlenmesinde yağlayıcısız kullanılması ve yüksek sıcaklıklardaki kararlılığından dolayı imalat endüstrisinin aşındırıcı ortamlarında vazgeçilmezi haline gelmiştir.

SiAlON seramiklerinin Si_3N_4 göre avantajları ise şöyledir [7];

- 1- Üretimdeki kolaylık (düşük sinterleme sıcaklığı)
- 2- Daha yüksek kimyasal direnç
- 3- Daha yüksek oksidasyon direnci

2.1. Si_3N_4 ve SiAlON Seramiklerinin Kristallografik Yapıları

Si_3N_4 , α ve β olmak üzere iki fazdan oluşur ve bu fazların X-ışınları difraksiyon verileri ile belirlenmiş yapı ve latis parametreleri şu şekildedir;

α - Si_3N_4 ; hekzagonal ; $a = 0,7748 \text{ nm}$; $c = 0,5617 \text{ nm}$ ve uzay grubu $P6_3/m$

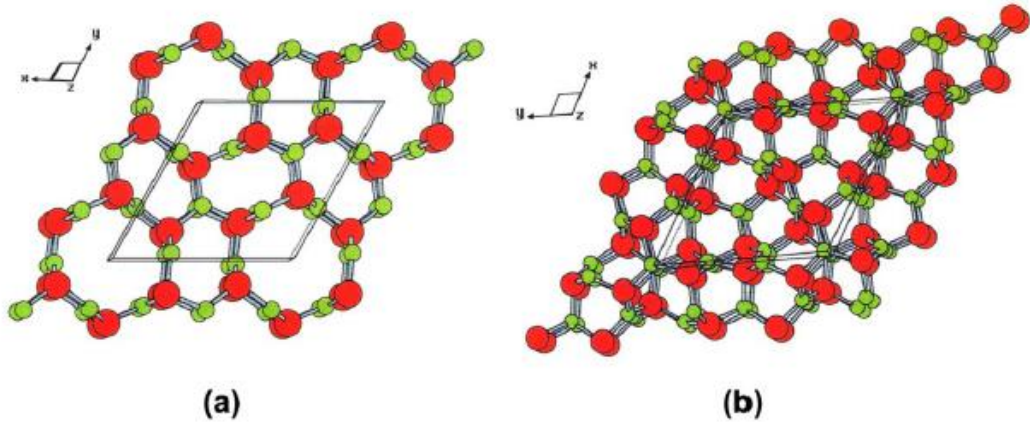
β - Si_3N_4 ; hekzagonal ; $a = 0,7608 \text{ nm}$; $c = 0,29107 \text{ nm}$ ve uzay grubu $P31c/m$

Merkezdeki her bir Si atomu, düzensiz dört yüzlü nitrojen atomlarına bağlanmıştır. SiN_4 birimleri köşelerden paylaşırlar ve her köşedeki nitrojen atomu diğer üç dört yüzlüye bağlanır. Dört yüzlü birimlerindeki yapı, düzenlenmede farklılık gösterir. β - fazındaki atomların düzlemleri [001] yönünde ABAB... şeklinde ardışık olarak uzanırken, α - fazındaki bu dizilim ABCDABCD... şeklindedir.

SiN_4 ve SiO_4 dört yüzlüleri benzerdir fakat SiO_4 'deki oksijen atomları ikili – dört yüzlü oluştururken, SiN_4 herbir N atomu üçlü – dört yüzlü oluşturur [8].

SiAlON seramikleri α ve β fazında olup, Si_3N_4 seramiklerinin α ve β yapısıyla eş yapıdadır. β -SiAlON yapısında Si ile Al atomları ve N ile O atomları yer değiştirmiş durumdadır ve yapı $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ formülüyle gösterilir. Formüldeki z değeri 0 – 4,2 arasında değişebilmektedir. α -SiAlON ise $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ birim hücresi ile eş yapıdadır ve $\text{M}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ formülü ile gösterilir [9].

Burada m ve n yer değiştirme katsayılarıdır. Dolayısıyla yük dengesini sağlamak için ilave katyonlar gerekir. Bu kompanse edici ; Ca, Mg, Li, Y gibi katyonlar α -SiAlON katı çözeltisini oluşturmak ve kararlı kılmak için yapının büyük aralıklarına girmektedir [10].



Şekil 2.7. a-) β - Si_3N_4 kristal yapısı, b-) α - Si_3N_4 kristal yapısı. Si atomları kırmızı, N atomları ise yeşil renkte gösterilmiştir.

Kaynak: Dressler, 1997

Tablo 2.1. SiAlON seramiklerinin, bazı mühendislik seramikleriyle karşılaştırmalı özellikleri

	Al_2O_3	ZrO_2	SiC	AlN	Si_3N_4	α -SiAlON	β -SiAlON
H_v (GPa)	19,5	12,5-14,5	25-33	12	16-22	16-21	14-20
K_{1c} (Mpa.m ^{1/2})	4-5	4-10	4-12	2,7	3,4-8,2	3,7-7	2,5-10
E (Gpa)	393-396	138-191	410-440	315	300-330	300	227-240
ν (-)	0,24			0,245	0,267		
α (K ⁻¹ * 10 ⁻⁶)	7,8	9-11	4-4,47	4,8	2,5	3,3	3-3,5
κ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	30	2,5	45-150	200	10-162	7-9	7-25
ΔT_c (K)	200	300	250	250	>900	480	900

Kaynak: Rutten, 2000

2.2. Isıl İletkenlik

Isıl iletkenlik, bir maddenin farklı sıcaklıktaki iki bölgesi arasında, yüksek sıcaklıktan, düşük sıcaklığa ısının iletilmesi olayıdır. Isıl iletkenlik denklem 1 ile ifade edilmektedir:

$$K = \alpha \cdot \rho \cdot C_p \quad (2.1)$$

Burada α [m^2/s] ısı yayılabilirliği, ρ [gr/cm^3] molar yoğunluğu, C_p [$\text{J}/\text{mol.K}$] ise sabit basınçtaki ısı kapasitesini göstermektedir.

Katı malzemelerde ısı iletimi, fonon (kafes titreşim dalgaları) ve serbest elektron mekanizmaları ile gerçekleşmektedir.

Yüksek saflıktaki metallerde, elektronların ısı iletimine olan katkısı, fononların katkısından çok daha fazladır, bunun nedeni serbest elektronların fononlara göre daha az saçılır olması ve daha yüksek hızlara sahip olmasıdır.

Seramik malzemeler ise metaller gibi serbest elektronlara sahip olmadıkları için elektronlarla sağlanan ısı iletkenlik değeri, fonon iletkenliğine oranla daha düşüktür. Bu nedenle, seramiklerde ısı iletkenlik öncelikle fononlar tarafından sağlanmaktadır. Seramik malzemelerde bulunan kafes kusurları, fononların önemli ölçüde saçılmalarına yol açtıkları için, ısı enerjisi iletiminde fononlar serbest elektronlar kadar etkili değildir.

Öte yandan cam ve diğer amorf yapıdaki seramik malzemeler, kristal yapıli seramiklere göre daha düzensiz atomik yapıya sahip oldukları için ısı iletkenlikleri daha düşüktür.

Sıcaklığın artmasıyla beraber kafes titreşimlerinde artmakta ve böylece fononların hareketi zorlaşmaktadır. Bu nedenle çoğu seramik malzemelerin ısı iletkenliği düşük sıcaklık değerlerinden yüksek sıcaklık değerlerine çıkıldıkça azalmaktadır. Fakat 1300°C üstü sıcaklıklara çıkıldıkça seramik malzemelerin ısı iletkenliği (ışınım (radyasyon) oluşan ısı iletimi nedeniyle) artmaya başlar, kızıl ötesi ışınlam ısısı, saydam bir seramik malzemedan önemli miktarda iletilebilir ve bunun etkinliği sıcaklıkla artar.

Seramik malzemelerdeki gözeneklilik (porozite) ısı iletkenlik bakımından negatif bir etkiye sahiptir, birçok durumda artan gözenek hacmiyle ısı iletkenlik azalır [19].

Malzeme yapısında artan karmaşıklık ile beraber ısı iletkenlik değeri de azalmaktadır. Bu nedenle, yüksek ısı iletkenlik sağlamak amacıyla tek element içeren, benzer atom ağırlığındaki elementlerden oluşan ve içerisinde yabancı atomlar bulundurmayan malzemeler tercih edilmektedir.

Elmas ve grafit yüksek termal iletkenliğe sahip tek elementli seramik yapılara iyi bir örnektir. Oda sıcaklığında 900 W/m.K değerine sahip olan elmasın ısı iletkenliği bakır elementinin iki katıdır.

Grafit, tabakalı yapısından dolayı anizotropik özellik göstermektedir. Pyrolitik grafitin tabakalarının bağlarının güçlü ve periyodik olması ve yine bu bağların termal olarak indüklenen kafes titreşimlerinin şiddetli saçılımlara sebep olmamasından dolayı, sonuç olarak bir yönde çok yüksek ısı iletkenlik gösterir (2000 W/m.K - yoğun ve güçlü bir şekilde yönelmiş pyrolitik grafit için). Bu tabakalar arasında ise zayıf Van Der Waals bağları oluşur ve kafes titreşimleri hızlı bir şekilde zayıfladığı için bu yönde çok daha düşük ısı iletkenlik değerini görülmektedir. (10 W/m.K – pyrolitik grafit için). Fakat farklı fabrikasyon üretim teknikleri, mikroyapıda grafit kristallerinin farklı derecelerde yönelmesine sebep olur. Sonuç olarak, bulk grafit numunesinin gerçek termal iletkenliği büyük ölçüde üretim şekline bağlıdır. Örneğin, preslenerek hazırlanmış ve kristal yapısı rastgele yönelmiş grafitin paralel yönde ısı iletkenlik değeri 100 W/m.K iken, dikey yönde 130 W/m.K'dir. Ekstüderden çıkan grafitin yönelmesi, preslenen grafitten daha fazladır fakat pyrolitik grafitten daha azdır. Bu yüzden ekstürüde edilmiş grafitin paralel yöndeki ısı iletkenlik değeri 230 W/m.K iken, dikey yönde 140 W/m.K'dir [20].

2.2.1. SiAlON seramiklerinin ısı iletkenlik özellikleri

SiAlON seramiklerinin ısı iletkenliği üzerine literatürde az sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Bu nedenle bu çalışmada GNP ilavesi ile SiAlON seramiklerinin termal iletkenliğinin artırılması amaçlanmıştır.

SiAlON seramiklerinin ısı iletkenlik değeri, bazı ileri teknoloji seramiklerle karşılaştırılması Tablo 2.2' de verilmiştir.

Tablo 2.2. SiAlON seramiklerinin, bazı ileri teknoloji seramiklerle termal iletkenliğinin karşılaştırılması

	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	SiC	AlN	Si ₃ N ₄	α -SiAlON	β -SiAlON
Isıl İletkenlik (W/mK)	30	2,5	45-150	200	10-162	7-9	7-25

Kaynak: Rutten, 2000

SiAlON seramikleri Si_3N_4 ' ün, AlN ile alaşımlandırılması ile üretilmektedir. AlN'ye göre iki kat fazla mukavemete sahip olan ticari Si_3N_4 'ün termal iletkenliği ise oldukça düşüktür. Bu nedenle Si_3N_4 'ün mekanik özelliklerini düşürmeden, termal iletkenliğinin artırılması gerekmektedir.

Sinterlenmiş Si_3N_4 , β - Si_3N_4 tanelerinden oluşur ve bu taneler arasında iki farklı tane sınırı vardır. Ayrıca ikincil bir faz (α - Si_3N_4) oluşur ve bu fazın termal iletkenliği düşüktür. Buna ilave olarak taneler içinde çizgi, nokta, düzlemsel hatalar gibi kristal hatalarında bulunmaktadır. Bu hatalar fononları saçarak β - Si_3N_4 kristalinin ısı iletkenlik değerini düşürür. β - Si_3N_4 latisinin içinde oksijen çözünmesi de ısı iletkenliği şiddetli bir biçimde düşürür. Isı iletkenlikteki bu olumsuz parametreleri azaltmak için bazı noktalara dikkat etmek gerekir.

1-) Safsızlığı azaltmak için, yüksek saflıkta Si_3N_4 kullanılmalıdır.

2-) Sinterlemeye yardımcı olmak, yoğunluğu arttırmak ve oksijen miktarını azaltmak için, nadir toprak elementleri ve alkali toprak oksitleri ilaveleri kullanılır.

3-) Tane büyümesini arttırmak, termal iletkenliği artırmanın en önemli yöntemidir; çünkü tanelerin büyümesiyle beraber birim hacimdeki tane sınırı azalacağından, fonon saçılımı azalarak, termal iletkenliği artırır [4].

Lui ve arkadaşlarının [21] yapmış olduğu bir çalışmada farklı kompozisyona sahip dört SiAlON sisteminin sıcaklığa bağlı olarak termal difüzivite değerlerindeki değişim incelenmiştir. Buna göre tek β – SiAlON fazının 12,44 W/m.K; α – SiAlON fazının ise 8,4 W/m.K ısı iletkenlik değerine sahip olduğu ve α fazının azalmasıyla beraber ısı iletkenlik değerinin arttığı gözlemlenmiştir.

Grafen, yüksek elektriksel özellikler gösteren yeni keşfedilmiş bir malzemedir. Aynı zamanda grafen etkileyici termal özelliklere sahip bir malzemedir. Oda sıcaklığında 3000-5000 W/m.K arasında değişen bir ısı iletkenlik değerine sahip olan grafen, çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptir [22].

Grafenin termal iletkenliğiyle ilgili ilk çalışmalar California Üniversitesinde yapılmıştır. Yüksek kaliteli çok iyi sıralanmış pyrolitik GNP'den (HOPG) üretilen exfoliated (pul pul dökülmüş) grafenin oda sıcaklığında ısı iletkenlik değerinin 3000 W/m.K aştığı görülmüştür. Bu değer, grafit limitlerinin üzerindedir. Ayrıca CVD ile üretilen yüksek kaliteli grafenin 350 K'deki ısı iletkenlik değerinin 2500 W/m.K'i aştığı görülmüştür [23].

Rutkowski ve arkadaşları [24], sıcak presleme yöntemiyle Si_3N_4 – GNP kompozitlerinin üretimi üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada kütlece %10 miktarında GNP fazı Si_3N_4 fazına ilave edilmiş ve sinterleme tek yönlü basınçla yapılmıştır. Bu kompozit matrisine sinterleme yardımcısı olarak AlN ve Y_2O_3 ilave edilmiştir. Ayrıca, çalışmada seramik matriks kompozitinde artan GNP miktarıyla beraber termal difüzivite ve termal iletkenliğin anizotropiyle nasıl değiştiği incelenmiştir. Termal difüzivitedeki yöne bağımlılık GNP'nin mikroyapı içindeki yönlenmesinin bir sonucudur. Bu bağlamda GNP'nin yönlenme doğrultusundaki ısı iletkenlik değerinin, GNP katılmamış numuneye göre, iki kat arttığı görülmüştür.

Miranzo ve arkadaşları [25], Si_3N_4 kompozitlerinde farklı miktarlarda karbon nano yapıların ilavesinin termal iletkenliğe etkisini çalışmışlardır. Karbon nanotüp ve grafen nano plakaların ilavesinin anizotropik termal etkiye sebep olması ve özellikle grafen nano plakaların termal iletkenliğinin yekpare Si_3N_4 'e göre iki kat arttırdığı gözlemlenmiştir.

Kuşhan'nın, SiAlON seramiklerinde iletkenliğin incelenmesi üzerine yaptığı doktora tezinde (2006);

1-) GPS tekniği ile sinterlenmiş 25A numune kodlu %25 α ve %75 β SiAlON oranlı, Y, Sm, Ca ilave katyonlarıyla hazırlanmış kompozisyonun termal difüzivite değerlerini,

2-) SPS tekniği ile 1800°C'de sinterlenmiş Yb, Y katkılı YBY3512-çubuksu kodlu numunenin termal difüzivite değerini ve

3-) SPS tekniği ile 1700°C'de 5 dakika Y_2O_3 , Dy_2O_3 , Sm_2O_3 ve CeO_2 katkılı B06 kodlu numunenin termal difüzivite değerlerini belirlemiştir [7] ;

Kuşhan'ın [7] çalışmasında yapılmış olan numunelerin ısı difüzivite değerlerinin karşılaştırılması Şekil 2.8' de verilmiştir.

Kuşhan'ın [7] çalışmasında ve bu tez çalışmasında yapılmış olan saf SiAlON ve GNP ilaveli numunelerin ısı difüzivite değerlerinin karşılaştırılması Şekil 4.23' de verilmiştir.

Isıl iletken olarak iyi ve kötü olan malzemelerin farklı kullanım alanları vardır. Örneğin; elektronik aygıtlardaki işlemcilerde oluşan ısıyı kolayca uzaklaştırabilmek için iyi ısı iletken malzemelere ihtiyaç vardır. Aksi halde çok ısınır ve kullanılamaz hale gelirler.

geometrisine bağılı olarak değişir. Saçınmış faz geometrisi, parçacıkların şekli, boyutu, dağılımı ve yönlenmesini ifade eder. Saçınımla dayanımı arttırılmış kompozitlerde parçacıklar normalden çok daha küçük olup çapları (10 – 100 nm) arasındadır.

SiAlON seramikleri, iyi mekanik özellikler (yüksek sertlik) ve düşük yoğunluk gibi özellikleri mevcuttur. Fakat diğer seramik malzemeler gibi kırılma tokluk değerleri düşüktür. SiAlON seramiklerinin kırılma tokluğu değeri 5,5 MPa / m^{0,5} dir [27].

Dusza ve arkadaşları, Si₃N₄ + 1 % ağırlıkça oranında çeşitli tiplerde GNP tabakaları (GPLs) katkıları yaparak, bu ilavelerin mikroyapı gelişimi ve kırılma tokluğuna etkisi üzerine araştırma yapmışlardır. Hazırlanan (GPLs) kompozitlerde göreceli olarak homojen bir dağılım görülmüş olup, tane boyları 5 - 50 nm boyutundadır. Fakat (GPLs) formasyonunun 2 - 4 tabakalı üst üste binme görülmüştür. Tek tabaka ve üst üste binmiş (GPLs) tane sınırlarında görülmüş olup, tane büyümelerini ve tane şekillerinin değişimini engellediği görülmüştür. Kırılma tokluğunu ise üretilen tüm kompozitlerde monolitik Si₃N₄ ile karşılaştırıldığında (Tablo 2.3) önemli ölçüde yükseldiği görülmüştür (9,9 MPa.m^{0,5}) (en küçük tane boyutlu GPLs kompozitinde elde edilen değer)

GPLs katkısı bu matriste, kırılma saptırmasını, kırılma dallanmasını ve çatlak kenetlenmesini arttırmıştır.

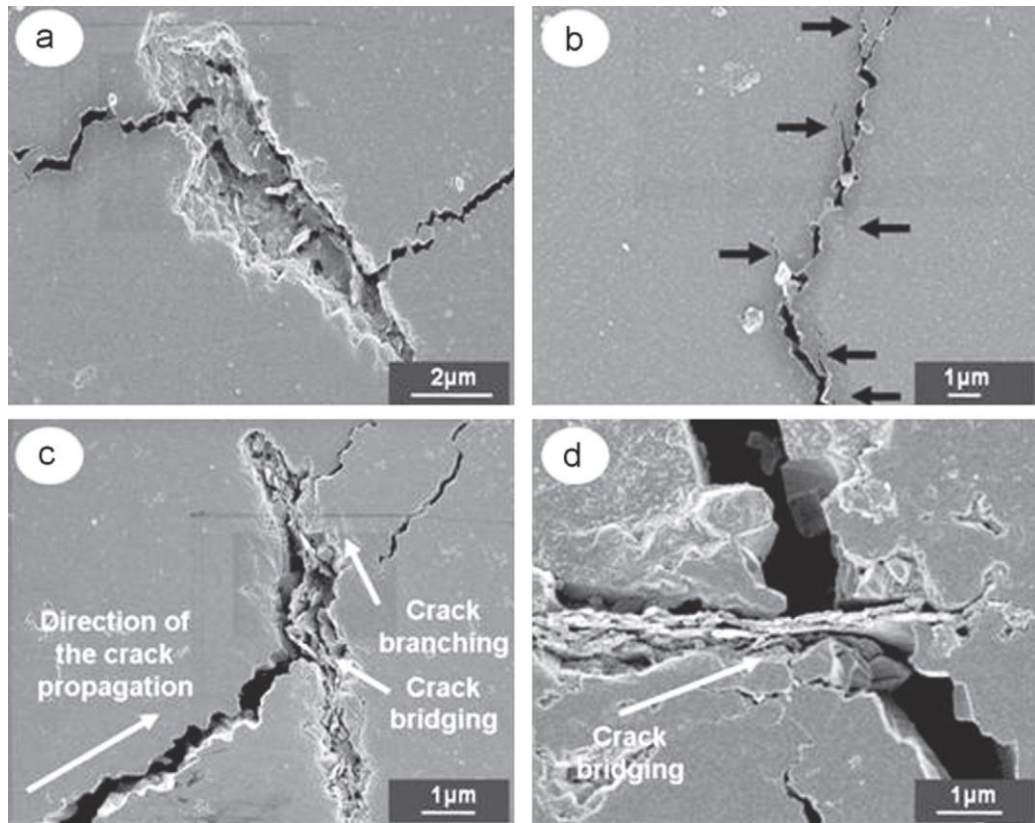
Ayrıca Şekil 2.9'da çatlak saptırma, çatlak dallandırma ve çatlak kenetlenmesi gibi toklaştırma mekanizmalarının tüm kompozitlerde benzer olduğu görülmüştür.

Son yıllarda yeni seramik+karbon nanotüp kompozitleri geliştirilmiş olup bu kompozitlerin, monolitik malzemelere göre mekanik ve fonksiyonel özelliklerinin geliştiği raporlanmıştır. Karbon nanotüp+seramik kompozitlerinin yüksek fiyatı, nanotüplerin matriks içinde homojen şekilde dağılımının zor olması sebebiyle kullanım alanı kısıtlıdır. Ayrıca, karbon nano tüplerin topaklanma eğilimi, mekanik ve fonksiyonel özelliklerini düşürür [27].

Tablo 2.3. *Dusza ve arkadaşlarının Si₃N₄ + GPLs kompozitleri kırılma tokluğu çalışması*

Başlangıç tozu	İlave (Ağırlıkça %)	Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{0,5})
Si ₃ N ₄	% 0 GPLs	6,9 ± 0,3
Si ₃ N ₄	% 1 çok katmanlı GNP	9,9 ± 0,3
Si ₃ N ₄	% 1 exfoliated GNP nano plakalar	7,8 ± 0,4
Si ₃ N ₄	Nano GNP tabakalar	8,9 ± 0,3

Kaynak: *Dusza, 2012, 3389-3397*



Şekil 2.9. *Si₃N₄ + GPLs kompozitlerinin toklaştırma mekanizması SEM görüntüleriyle, a) Çatlak sapması, b) kırılma dallanması, c) kırılma kenetlenmesi, d) kırılma köprüsü. belirlenmeye çalışılmıştır.*

Kaynak: *Dusza, 2012, 3389-3397*

Walker ve arkadaşları [28] homojen bir şekilde dağılmış olan GNP tabakalarını (GPL), Si_3N_4 taneleriyle karıştırarak, SPS sinterleme yöntemiyle 1650°C 'de yoğunlaştırmıştır. Yapılan çalışmada hacimce % 1,5 GPL ilavesinin ürünün kırılma tokluğunu % 235 oranında arttırdığı görülmüştür. Dahası, her bir seramik tanesinin etrafında GPL'nin sarıldığı ve birbirini kenetlediği (levha dökülmelerine direnmek için) yeni bir toklaştırma mekanizması gözlemlenmiştir.

Bu çalışmada çok iyi dağıtılmış GPL / Si_3N_4 nano kompozit çamurlarında, % hacimce 0,02 – 0,5 – 1,0 ve 1,5 oranında grafen katkıları yapılmıştır. Yine aynı sırayla bu kompozitlerin kırılma tokluk değerlerinin, $2,7 \pm 0,14$, $5,21 \pm 1,00$, $5,8 \pm 1,18$, $6,6 \pm 1,31 \text{ MPa.m}^{0,5}$ olduğu görülmüştür.

Grafen nano dolgu malzemeler, seramiklerle birlikte kullanıldığında tokluğu potansiyel olarak yükselttiği için yüksek performans gerektiren uygulamalarda kullanılmasına izin vermektedir [28].

Seramiklerde toklaştırma mekanizmaları şöyle sıralanmaktadır;

- Çatlak ve çatlak ilerlemesi engelleme
- Çatlak ilerleme yönünü değiştirme
- Çatlak yüzeyleri arasında kenetlenme veya köprü oluşturma.

2.4. Elektriksel İletkenlik

Bu tez çalışması kapsamında yalıtkan SiAlON seramiklere grafen ilavesi ile elektriksel iletkenliğini artırılarak SiAlON'un fonksiyonel kullanım alanlarının genişletilmesi amaçlanmıştır.

Seramik malzemelerin elektriksel özellikleri geniş bir aralıkta yer almaktadır. Bazı seramikler yüksek elektrik alanında bile elektriği iletmezken, yarı iletken gibi bazı seramikler ise belli şartlar altında veya belli enerji seviyelerinde elektriği iletmektedirler. Öte yandan bazı seramik malzemeler ise kolayca elektriği iletirler. Elektriksel özelliklerdeki bu farklılık atomik bağlanma ve kristal yapıların doğasıyla ilintilidir [19].

Katı bir malzemenin makroskopik özellikleri, yaptığı bağın türüne göre değişmektedir. Örneğin iyonik bağlı katılarda neredeyse tüm elektronlar iyonlarla sıkı biçimde bağlandığından ve iletim için çok az miktarda elektron mevcut olduğundan dolayı ısı ve elektriksel iletkenlikleri düşüktür. Aynı şekilde Van Der Waals bağlı

katıların da serbest elektronları az olduğundan ısı ve elektriksel iletkenlikleri oldukça düşüktür. Öte yandan, metalik bağlı katılar atomların etrafındaki valans elektronların hareketinden dolayı elektrik ve ısıyı çok iyi iletirler. Kovalent bağlı katılara bakıldığında ise, bazılarının yalıtkan, bazılarının ise yarı iletken olduğu görülmektedir.

Bu malzemelerde valans elektronları çok sıkı bağlanmış olduklarından dolayı yarı iletkenlik özelliği göstermektedirler. Örneğin, çok kuvvetli kovalent bağa sahip bir katı olan elmas yalıtkan bir özelliğe sahip iken; valans elektronları daha az sıkı bağlanmış silisyum gibi katılar ise yarı iletkenlik özelliğine sahiptirler [25].

Malzemeler, uygulanan elektrik alanının türüne göre elektriği farklı düzeyde iletmektedirler.

Elektriği iletme (σ), yüklenmiş taşıyıcıların sayısı (n), her bir taşıyıcı tarafından taşınan yük (q) ve bu taşıyıcıların hareketliliğine (u) bakılır. Eşitlik aşağıdaki denklem 2 ile gösterilmiştir.

$$\sigma = n \cdot q \cdot u \quad (2.2)$$

$$\frac{1}{ohm.cm} = \left(\frac{taşıyıcılar}{cm^3} \right) \left(\frac{coulombs}{taşıyıcılar} \right) \left(\frac{cm/sn}{volts/cm} \right)$$

Kompozisyon, mikroyapı, sıcaklık gibi parametrelerin iletkenliğe olan etkisinin incelenmesi için sistemdeki taşıyıcı sayısı ve yük taşıyıcılarının mobilitelerinin göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Birden fazla taşıyıcının elektriksel iletkenliğe katkı sağladığı durumlarda taşıyıcıların her biri için kısmi iletkenlik tanımlanmaktadır. Eğer iletkenlik

- elektronlar tarafından sağlanıyor ise ;

$$\sigma_e = \mu_e \cdot (n_e \cdot q)$$

- z yükü taşıyan katyonlar tarafından sağlanıyor ise

$$\sigma_+ = \mu_+ \cdot (n_+ \cdot Z_q)$$

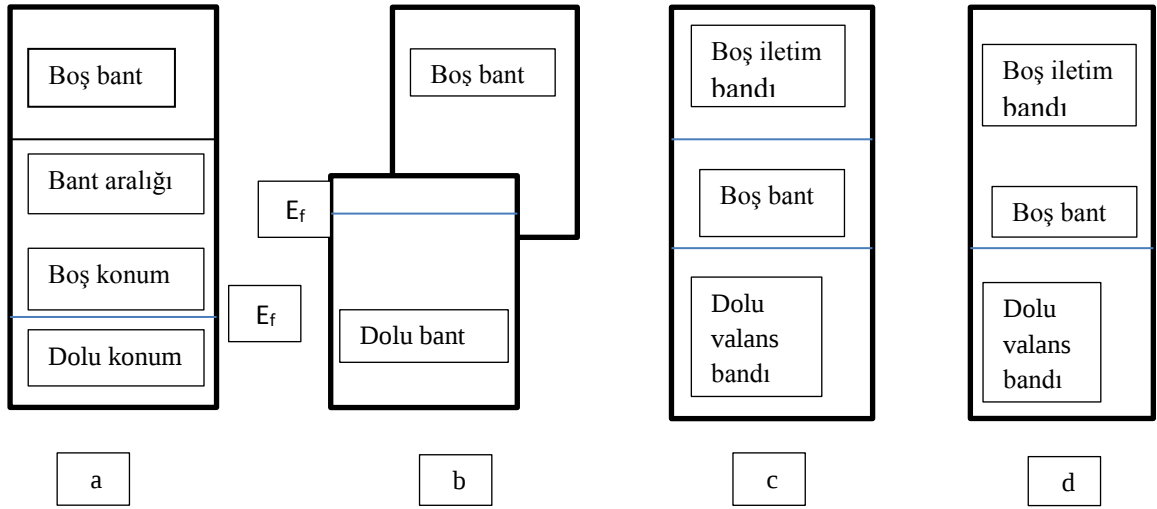
$$\text{Toplam} = \sigma_e + \sigma_+$$

- seramik elektronlar tarafından sağlanıyor ise;

$$\frac{\text{elektronların iletkenliği}}{\text{toplam iletkenlik}} = 1 \text{ olur.}$$

Böylece toplam yük taşıyıcısını bilmek için bant aralığı, E_g 'nin bilinmesi gerekir.

Seramiklerde iletim mekanizması oldukça karmaşıktır. Elektronların hareketleri, boşluklar ve iyonlar; bazı durumlarda ise akım akışını sağlayan yük taşıyıcılarının birden fazla tipinin karışımıyla gerçekleşir [8]. Şekil 2.10'da katılarda 0 K'de olası çeşitli elektronik bant yapıları gösterilmiştir. (a) Metallerde örneğin bakırda bulunan elektron bant yapıları, burada aynı bantta dolu konumların üstünde ve dolu olana yakın elektron konumları mevcuttur. (b) Elektron bant yapıları örneğin Mg'da dolu valans bandı ile boş iletim bandı üst üste düşmektedir. (c) Yalıtkanların elektron bant yapı özelliği, dolu valans bandı, boş iletim bandından nispeten geniş bir enerji aralığı ile (> 2 eV) ayrılmıştır. (d) Yarı iletkenlerde bulunan elektron bant yapıları, nispeten dar olan bant aralığı (< 2 eV) dışında yalıtkanlarınkıyla aynıdır [18].



Şekil 2.10. *Malzemelerin elektronik bant yapıları*

Kaynak: Callister, 2013, 724

$$V = I.R \text{ formülüne göre; } V = \text{volt, } I = \text{akım (amper), } R = \text{direnç (ohms)} \quad (2.3)$$

Akım ve direnç birbiriyle ters orantılıdır. Eğer direnç (R) düşük ise, malzemenin içinden elektron akışı kolay olur ve akım yüksek olur. Tersini durumda ise eğer direnç yüksekse malzemenin içinden elektron akışı zor olur ve akım düşük olur [19].

Si_3N_4 gibi yalıtkan fakat mekanik özellikleri çok iyi olan seramik malzemelere ucuz bir şekilde elektro erozyon (EDM) yöntemiyle karmaşık şekil vermek için hacimce % 30 veya daha çok oranda elektriksel iletken malzemelerin (TiN veya TiC) ilavesi gerekmektedir. Elektriksel iletkenliği olan Si_3N_4 seramikleri mikro-elektro mekanik sistem uygulamalarında kullanılabilir. Bu yüzden, bu malzemenin elektriksel iletkenliğini arttırmak için büyük bir çaba harcanmaktadır [29].

Ramirez ve arkadaşları, Si_3N_4 tozuna sırasıyla hacimce (% 4,7 – 11 – 14 – 17 – 21 ve 24) oranlarında GNP ilave etmiştir. Hazırlanan tozlar, SPS sinterleme yöntemiyle sinterlenmiş olup % 99 teorik yoğunluğa erişmişlerdir, SPS ile sinterleme sonucu beklenen yönelme gerçekleşmiş olup dikey yönde elektriksel iletkenlik değeri, yatay yöne doğru daha yüksek çıkmıştır [29].

Üretilen kompozitlerde GNP'lerin perkolasyon başlangıçları hacimce % 7-9 oranında yöne bağlı olarak başladığı gözlemlenmiştir. Yatay ve dikey yönde farklı iletim mekanizmaları görülmüştür. Üretilen kompozitlerin elektriksel iletkenlik değerleri hacimce % 11- 24 oranındaki GNP ilaveleri için $0,12 - 4,1 \text{ Scm}^{-1}$ arasındadır.

Ayrıca, düşük miktardaki GNP içerikli Si_3N_4 'ün elektriksel iletkenlik değeri, % 8 oranında karbon nanotüp / Si_3N_4 ile aynıdır. Buna karşılık Si_3N_4 / karbon nanotüp kompozitlerinde CNT miktarının artması, yoğunlaşmayı düşürmesinin yanısıra elektriksel iletkenliği arttırmadığı görülmüştür.

Bazı malzemelerin (Metaller, Polimer ve seramiklerin) oda sıcaklığında Elektriksel dirençleri Tablo 2.4'de verilmiştir ;

Tablo 2.4. Bazı malzemelerin (Metaller, Polimer ve seramiklerin) oda sıcaklığında Elektriksel dirençleri

Malzeme	İletim Mekanizması	Direnç (ohm-cm)
Bakır	Metalik iletim	$1,7 * 10^{-6}$
Demir		$10 * 10^{-6}$
Tungsten		$5,5 * 10^{-6}$
Grafit		10^{-3}
SiC	Yarı iletken	10
B ₄ C		0,5
Ge		40
SiO ₂	yalıtkan	10^{14}
Ateş tuğlası		10^8
Düşük voltajlı porselen		$10^{12} - 10^{14}$
Al ₂ O ₃		$>10^{14}$
Si ₃ N ₄		$>10^{14}$
Naylon		10^{14}
Teflon		10^{16}

Kaynak: Richerson, 2nd edition, 206

2.5. Mikroakışkanlaştırma Yöntemi

Yüksek basınçlı mikroakışkanlaştırma yöntemi, taneleri incelten, tanelerin dağılmasını sağlayan ve topaklanmış taneleri ayıran, sonikasyon ve sonikasyon-santrifüj yöntemlerine alternatif bir yöntemdir. Aynı zamanda bu method diğer üretim yöntemlerine göre hızlıdır ve yüksek çaplı üretim kapasitelerine izin verir. Bu yöntemde ortalama tabaka kalınlığı ve tane boyutunun ayarlanması ve kontrol edilmesi, mikroakışkanlaştırıcıdan geçirilen tur sayısına bağlıdır.

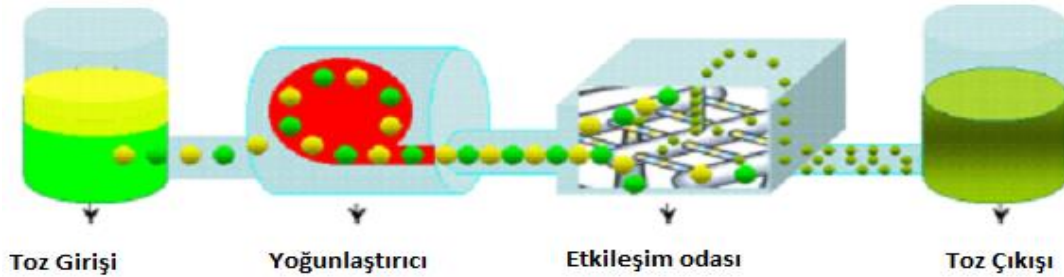
Son yıllarda bu tez çalışmasında kullanılan cihazdan (Şekil 2.11) daha gelişmiş mikroakışkanlaştırıcılar ilaç ve kozmetik sektöründe kullanılmaktadır [15].



Şekil 2.11. Mikroakışkanlaştırıcı cihazı (Microfluidics, M-110P)

Kaynak: labwrench.com

Mikroakışkalaştırma prosesi (Şekil 2.12) sıvı içindeki tanelerin, toz girişi rezervuarına yüklenmesiyle başlar. Buradan yoğunlaştırıcı pompa aracılığıyla yüksek basınçla (138 -2069 bar ayarlanabilir basınç aralığında), 400 m/sn hızla etkileşim odasına pompalanır. Etkileşim odasında taneler, saç teli kesiti kadar küçük çeşitli geometrilerdeki mikro kanallarda birbirinden ayrılırlar. Aynı zamanda oda içinde tanelerin birbiriyle çarpışmasıyla, inanılmaz büyük kayma ve darbe etkisi meydana gelir. Böylece tane boyu küçülmüş, dağıtılmış, tabakalarına ayrılmış ve pul pul dökülen 2 boyutlu tozlar çıkış rezervuarına aktarılır [15].



Şekil 2.12. Mikroakışkanlaştırıcı akım Şeması

Kaynak: Yurdakul, 2012, 218-2193

2.6. Elektro Erozyon İşleme (EDM)

Elektro-erozyon işleme (electrical discharge machining – EDM) geleneksel yöntemlerle işlenebilmesi mümkün olmayan sert malzemelerin işlenmesinde kullanılır. Burada unutulmaması gereken önemli nokta, elektro-erozyon işleme yönteminin sadece

elektriksel iletken malzemelerde kullanılmasıdır. Ayrıca, bu yöntemde elektriksel iletken; karbitler, silisitler, boritler ve nitrürler başarılı bir şekilde kullanılır.

Bu yüzden yalıtkan bir malzeme olan SiAlON seramiğine GNP ilavesi ile elektriksel iletkenliğini artırarak bu yöntemle işlenebilirliği artırılabilir.

Bu yöntemle, hızlı, ucuz ve doğru bir şekilde karmaşık şekilli parçaların (Şekil 2.13) üretilmesi sağlanır. Bu yöntemin diğer bir avantajı ise, kesme sırasında malzemeye yük uygulanmadığı için kırılgan parçalara rahat şekil verilebilmesidir.

Bu yöntemin dezavantajları ise, düşük kesme hızı ve iletken malzemelerin kesilebilmesidir. Ayrıca, nihai ürünün yüzeyinde çukurlaşmalar, mikro çatlaklara sebep olabileceğinden önemli ölçüde mukavemet kaybı gösterebilmektedir.



Şekil 2.13. EDM yöntemiyle şekillendirilmiş parçalar

Tatami ve arkadaşları [2], TiO_2 , AlN , Y_2O_3 ve Al_2O_3 sinterleme yardımcıları ilaveleriyle, düşük sıcaklıkta yoğunlaştırma tekniği baz alınarak, elektriksel olarak iletken, dağıtılmış karbon nanotüp (CNT) ilaveli Si_3N_4 seramikleri geliştirmişlerdir. Bu

az miktarda CNT ilaveli bu yeni seramik malzeme, yüksek mukavemet ve tokluğun yanı sıra çok yüksek elektriksel iletkenlik göstermiştir.

Si₃N₄ seramikleri, gerçekte aşınma ve yıpranmaya dayanıklı malzemeler olarak üretilirler. Fakat elektriksel iletken Si₃N₄ seramikleri uzay, havacılık sanayisinde yüksek performanslı static–electric–free rulman ve bilya uygulamalarında kullanılması umulmaktadır.

Karbon nanotüpler (CNT) yüksek elektriksel iletkenlik, mukavemet, elastik modülü ve aspekt oranına sahiptir. CNT'nin bu özelliklerinden faydalanabilmek için, çeşitli kompozitler geliştirilmiştir. Örneğin, metallere CNT ilavesi metallerin mekanik özelliklerini geliştirmektedir. Polimerlere az miktarda CNT ilavesi, polimerlerin mukavemetini, termal ve elektriksel iletkenliklerini arttırmaktadır. (% 0,1 CNT ilavesi elektriksel iletkenlik değerini 10⁻² S/m değerine yükseltir.) Si₃N₄ – CNT çalışmalarında mekanik özellikleri arttırmak ve iyi yoğunlaşmış Si₃N₄ seramikleri üretmek için yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulur fakat CNT yüksek sıcaklıklarda Si₃N₄ ile reaksiyona girerek silisyum karbürü oluşturur ve CNT yok olur. Ayrıca, CNT sinterleme sırasında Si₃N₄'ün yoğunlaşmasını zorlaştırır. Bu çalışmada, düşük sıcaklıklarda yoğunlaşmayı sağlayan yeni Y₂O₃, Al₂O₃, TiO₂, AlN sinterleme yardımcıları, yoğun, yüksek tokluk ve mukavemetli, elektriksel iletken Si₃N₄ seramiği geliştirilmiştir.

Bu çalışmadaki CNT oranı ağırlıkça % 0 - 12 arasında değişmektedir. Sinterleme yöntemleri gaz basınçlı sinterleme (GPS), sıcak izostatik presleme (HIP) ve sıcak presleme (HP)'dir. Ağırlıkça % 1,8 CNT, 2,8 S/m elektriksel iletkenlik değerine sahipken, ağırlıkça % 3,6 CNT, elektriksel iletkenliği düşürmüştür. Ve tekrar ağırlıkça % 4,2 CNT ilavesi elektriksel iletkenliği yükselttiği gözlemlenmiştir. GPS ile sinterlemede CNT miktarı arttıkça % teorik yoğunluğun düştüğü gözlemlenmiştir. HIP ile yapılan sinterleme yönteminde ağırlıkça % 1,8 CNT ilavesiyle, elektriksel iletkenlik değeri 30 S/m. HP yönteminde ise ağırlıkça % 1,8 CNT miktarında 79 S/m elektriksel iletkenlik değeri gözlemlenmiştir.

Si₃N₄ – CNT kompozitinin sinterleme yöntemine göre sırasıyla (GPS + HIP) ve HP tokluk değerleri; 6,6 ve 6,5 MPa.m^{1/2}. Sertlik değerleri ise 14,3 ve 14,8 GPa'dır. Bu değerler CNT'süz Si₃N₄ değerleriyle hemen hemen aynıdır.

Sonuç olarak, üstün mekanik özelliklere sahip, elektriksel iletken Si₃N₄ seramiklerinin eldesi mümkündür [2].

2.7. Grafinin Seramik Kompozitlerinde Kullanılması

2.7.1. Karbon atomu ve melezlenmesi

Karbon, periyodik tablonun 6. elementidir. Bu yüzden karbon atomları 6 proton, A sayıda nötron ve 6 elektrondan oluşur. Nötron sayısı $A=6$ ve $A=7$ olduğunda ^{12}C ve ^{13}C kararlı izotoplarını oluşturur. Ayrıca nötron sayısı $A=8$ olduğunda ^{14}C radyoaktif izotopunu oluşturur. İzotop ^{12}C tüm karbon atomlarının %99'unu oluşturarak doğada en çok bulunan halidir. ^{13}C %1 oranında bulunurken, ^{14}C doğada eser miktarda bulunur.

Karbon elektron konfigürasyonundaki 6 elektron, $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir. $1s$ 'deki çekirdeğe en yakın iç yörüngedeki 2 elektron kimyasal reaksiyonlara uzaktır. Dış yörüngede bulunan 2s ve 2p orbitallerinde 4 elektron bulundurulur. Bu elektronların 2 tanesi s orbitalinde diğer ikisi p orbitalinde ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) bulunur. Fakat $2p_z$ orbitali boş kalır. Karbon atomu H, O ve yine C atomu gibi diğer atomlarla kovalent bağ oluşturabilmesi için $2s^2$ orbitalindeki bir elektronu, $2p_z$ boş orbitaline uyarılır. Bu durumda 4 tane yarı dolu $2p^3$ melez orbitali oluşturur [11].

Grafinin allotropları: elmas, grafit, kömür, karbon nanotüpler ve fulleren'lerdir. Elmasta her karbon atomu, $2p^3$ melez orbitalleri ile tetrahedral olarak diğer dört karbon atomuyla bağlanmıştır. Bu kristal örgü, kuvvetli bağlarla bir arada tutulur. Ayrıca her karbon atomunun değerlik elektronları, bağ orbitallerinde kendisine bağlanmış dört karbon atomunun birer değerlik elektronuyla eşleşmiştir. Ve yine her karbon atomunun değerlik kabuğunda sekizden fazla elektron bulunamaz. Bu nedenle, elmas son derece sert olup erime noktası çok yüksektir ve elektriği iletmez.

Elmas, renksiz ve ışığı kırma oranı yüksek saydam bir madde olduğu halde grafit yumuşak, siyah ve hafif metalik parlaklıkta bir katıdır. Grafit kristali, hekzagonal karbon atomları halkalarının oluşturduğu tabakalardan meydana gelmiştir. Bu tabakalar oldukça zayıf olan Van Der Waals kuvvetleriyle bir arada tutulmaktadır. Aynı düzlemde yer alan bağlı karbon atomları arasındaki uzaklık 0,142 nm iken komşu düzlemdeki karbon atomları arasındaki uzaklık 0,335 nm'dir. Tabakaları birbiri üzerinden kaydırmak oldukça kolay olduğundan, grafit yumuşak ve kaygan hissini veren bir katı olup yoğunluğu elmasınkinden çok düşüktür. Grafit kristalinin tabakaları içerisindeki bağlanmanın doğası, bu maddelerin bazı özelliklerinin nedenini açıklar. Her karbon atomunun diğer üç karbon atomuyla oluşturduğu bağlar eşdeğerdir. Grafitteki C-C bağı uzunluğu (0,142 nm), elmastaki C-C bağı uzunluğu (0,154 nm) ile karşılaştırıldığında,

grafitte belli bir ölçüde çoklu bağların bulunduğu anlaşılır. Bu nedenle, grafit bir rezonans melezi olarak ifade edilebilir. Burada her bağ 1,333... bağı karşılıktır.

Grafitte her C atomu, sp^2 melez orbitallerini kullanarak diğer üç karbon atomu ile σ (sigma) bağları oluşturur. Bunun sonucu olarak düzlemsel bir yapı ortaya çıkar. Bu yapıda, her karbon atomunun üç σ (sigma) bağı eşkenar üçgenin köşelerine doğru yönelmiş olup bağlar arasındaki açılar 120° dir. Bu bağlar oluşurken, her karbon atomunun dört değerlik elektronundan üçü kullanılmakta, dördüncü elektron (bir p elektronu) σ – bağı oluşumuna katılmamaktadır.

Eğer bir molekülde sadece komşu iki atom bu elektron düzenine sahipse, σ – bağı oluşumuna katılmayan p-elektronlarının eşleşmesiyle lokalize (yerleşik) bir π (pi) bağı oluşur ve böylece iki C atomu bir ikili bağla birbirine bağlanırlar. Grafitte her C atomu ilave bir p elektronu içerdiğinden, rezonans şekillerine göre ikili bağların üç farklı şekilde oluşma olanağı vardır. Her p orbitali birden fazla p-orbitali ile üst üste gelebileceğinden (örtüşeceğinden), tüm yapıyı kuşatan kapsamlı bir π bağı oluşur. Bu π – bağı sisteminde elektronlar iki C atomu arasında lokalize (yerleşik) olmayıp tüm tabakada serbestçe hareket ederler. Bu yüzden, grafit metalik bir parlaklığa sahip olup elektrik akımı iletir. Tabakalara paralel doğrultuda iletkenlik çok fazla, dik doğrultuda ise çok azdır [12].

2.7.2. Grafenin özellikleri

2004 yılında Geim ve Novoselev [35], bulk grafitten tek atom kalınlığında grafeni bularak 2010 yılında Nobel fizik ödülünü almışlardır.

Grafen, tek katmanlı karbon atomlarının bal peteği yapısında düzenlendiği 2 boyutlu bir malzemedir. Bazal düzlem yönünde yüksek mukavemet, iyi ısı ve elektriksel iletkenliğe sahiptir. Grafen için karbon atomlarından oluşan tek atom kalınlığında düzlemsel levha denilebilir. Bu iki boyutlu malzeme birbirine Van Der Waals bağlarıyla bağlanarak 3 boyutlu grafit kristallerini oluşturmaktadır. Grafenin yığın haldeki formuna ise grafit denir.

Karbon atomlarının çeşitli boyutlarda sayısız bileşik oluşturabilmesi, farklı hibritleşmelerle, iç bağlarının büyük stabil yapılarda form alma yeteneğinden kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı, karbon nano tüp ilavesi (CNT) yalıtkan seramiklerin elektriksel özelliklerini yükselttiği belirlenerek karmaşık parçaların elektro erozyon (EDM) yöntemiyle üretilmesine olanak verdiği görülmüştür [36]. Günümüzde,

tek tabakalı, iki boyutlu, sp^2 karbon atomlarının bal peteği latisi-1 formunda düzenlenmiş ve olağanüstü elektriksel yük taşıma, termal, optik ve mekanik özelliklere sahip, grafen bir karbon allotropu olarak ilgi odağı olmuştur. Bu yüzden birkaç tabakalı grafeni herhangi bir malzemeyle harmanlarsak, o malzemenin son özelliklerini geliştireceği görülmüştür. Ayrıca grafen kompozit malzemelerde, polimer veya seramik bazlı malzemelerde nano dolgu malzemesi olarak kullanılabilir.

2.7.3. Grafenin üretim yöntemleri

Grafen, birçok değişik özelliklere ve uygulama alanlarına sahip olduğu için birçok üretim tekniği mevcuttur. Bunlar, yüksek kalite grafenlerin mekanik exfoliation, karbit veya metal altlık üzerine direkt büyütme veya işleme ve grafen oksitin kimyasal işlemlerle üretimini içermektedir [13].

2.7.3.1. Kuru exfoliation

Bu yöntem tabakalı malzemelerin, hava, vakum veya inert atmosferde mekanik, elektrostatik veya elektromanyetik güçle atomik seviyede ince tabakalara ayrılmasını içermektedir.

Mikromekanik dilinim (cleavage) – Scotch-Tape methodu kuru exfoliation için kullanılmaktadır. Pratik olarak kurşun kalemle grafen tabakaları üretilmesi mümkün değildir, fakat küçük bir grafit kristalini scotch-tape (scotch-band) ile çok ince katmanlara ayrılabilir. Bantla yapılan her bir ayırma işleminde grafit tabakası ikiye ayrılmış ve daha incelmış olacaktır. Bu işlemi birkaç kez tekrarladıktan sonra üzerine grafen tabakaları yapışmış scotch-band HCl ve H_2O_2 'den yüzeyi hazırlanmış SiO_2 altlık üzerine yapıştırılarak çekilmesi ile SiO_2 yüzeyinde GNP tabakaları kalacaktır [11].

2.7.3.2. Sıvı exfoliation

Sıvı exfoliation işleminde, grafitin sıvı ortam içinde ultrasonik yöntemlerden yararlanılarak tabakalı yapısından ayrılması sağlanır. Bu yöntemle düşük maliyetli, orta kalitede, yüksek miktarlarda GNP eldesi sağlanır.

Grafitin tabakalar arası bağları (Van Der Waals) zayıf olduğundan dolayı dışarıdan mekanik bir kuvvetle bu bağlar kırılması sağlanır, ayrıca grafit belli sıvıların içinde çözünerek ve pul pul dökülerek GNP tabakalarına dönüşür [14].

Sıvı exfoliation tekniğinin kullanımı grafitle sınırlı değildir. Bu yöntem ile tek tabakalı BN, NbSe₂, Bi₂Sr₂CaCu₂O_x ve MoS₂ kristalitlerinin eldesi de mümkündür.

Yüksek basınçlı mikroakışkanlaştırma prosesi, sıvı exfoliation tekniğiyle GNP elde etmek için kullanılan bir tekniktir. Yüksek miktarlarda üretim ve verimlilik sağlama yeteneğine sahip bu proses, yüksek sıvı kaydırma işlemcileriyle yürütülmektedir. Bu işlemciler, topaklanmayı engelleyen, dağıtıcı ve tane boyunu küçültebilen olağanüstü cihazlardır. Bu cihazların çok daha gelişmiş modelleri son birkaç yıldır ilaç ve kozmetik sanayinde kullanılmaktadır.

Mikroakışkanlaştırma yöntemi ultra-sonikasyon ve sonikasyon-santrifüj yöntemine alternatif ve hatta daha üstün bir yöntemdir. Ayrıca bu yöntemle, nanoplakaların işlem (tur) sayısına bağlı olarak ortalama tabaka kalınlığı ayarlanabilmektedir [15].

2.7.3.3. SiC üzerinde büyüme

Grafitin SiC'den üretimi, 1856'da yağlayıcı uygulamalar için geliştirilmiş bir yöntemdir. Büyütme mekanizması ise 1960'dan beri incelenmektedir.

Grafenin SiC'den büyütülmesi genelde 'epitaxial büyüme' olarak isimlendirilir. SiC (3,073°A) ve grafen arasında çok yüksek kafes uyumsuzluğu olmasına rağmen, karbon hekzagonal yapıda kendisini düzenler. Bu durum SiC altlıktan, silisyumun buharlaşması sırasında meydana gelir [16].

2.7.3.4. Metal altlıklarda çökeltme ile büyüme

Günümüzde Ni ve Co gibi uygun maliyetli metal kullanılarak grafen üretimi çalışmaları yapılmaktadır. grafenin metal altlığa çökeltme ile üretiminde metal kalınlığı, tavlama zamanı, soğutma hızı ve metal mikroyapısının kontrolü çok önemlidir [16].

2.7.3.5. Kimyasal buhar depolama (CVD)

CVD ince film biriktirme veya büyüme için kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde sıvı, gaz, katı halde, kristalin veya amorf malzeme üretimi yapılır.

CVD ile üretimde (Ni, Cu) gibi metaller katalizör olarak kullanılır. Bakır ve nikel folyosu belli boylarda kesilerek fırına (CVD) yerleştirilir. Fırın sıcaklığı 1000°C'ye çıkarılır, H₂ ve CH₄ gazları sisteme verilir. Metal yüzeyinde sıvılaşma başlar, bozunan CH₄'ten gelen karbon sıvı metal içine difüze olur. Sıvı metal yüzeyinde karbon atomları birbirleriyle bağ yaparak GNPi oluşturur [16].

2.7.4. Grafenin kullanım alanları

Grafenin en yakın zamandaki uygulama alanının kompozit malzemelerde olacağı tahmin edilmektedir. Topaklanmamış mikron boyutundaki kristalit grafen tozlarının seri üretim ölçeğinde üretilebileceği ispatlanmıştır. İletken plastiklere hacimce % 1'den fazla katkı yaparak, düşük üretim maliyetli grafen esaslı kompozit malzemelerinin üretilmesi, grafenin geniş bir uygulama alanı bulmasına yol açar.

Grafenin diğer bir kullanım alanı ise, günümüzde grafitin ana pazarlarından birisi olan elektrik bataryalarıdır. Grafen tozlarının çok yüksek yüzey/hacim oranı ve yüksek iletkenliği batarya verimliliğinde iyileşme sağlayarak, modern bataryalarda kullanılan karbon nano-fiberlerden daha üstün hale gelmektedir. Karbon nanotüpler de bu uygulama için düşünülmüştür fakat grafen tozlarının üretim maliyeti daha düşüktür [17].

Grafenin, biyo-mühendislik, enerji teknolojileri, opto-elektronik, kompozitler, fotovoltaiik hücreler ve nano teknolojide de kullanım alanı bulacağı düşünülmektedir.

2.7.5. SiAlON seramiklerinde grafen nano tabakalarının kullanımının avantajları

Kendiliğinden yağlama etkisi tabakalı yapı ve bu yapılar arasındaki Van der Waals bağlarından dolayı bu etkiyi gösterir. Bu özelliğinden dolayı aşınmaya karşı dirençlidir. grafen nano tabakalar geniş sıcaklık aralığında stabildir ve çok iyi korozyon direncine sahiptir. Yüksek ısı iletkenlik verileri, ürünün çalışması sırasında oluşan ısının kolayca uzaklaşmasını sağlar. Bununla birlikte düşük termal genleşme özelliği, çok iyi termal şok direnci göstermesini sağlar. Bu özellik malzemenin hızlı ısınma ve soğuma sırasında oluşacak çatlak başlamasına ve çatlak uzamasına engel olur. SiAlON seramiklerine grafen nano tabaka ilavesi ile elektriksel olarak yalıtkan olan SiAlON seramikleri, elektriksel olarak iletken SiAlON – GNP matrisine dönüşebilir. Bu sayede elektriksel discharge machining (EDM) yöntemiyle malzemeye çok daha karmaşık şekillerde ve hızlı olarak şekil verilebilme olanağı doğar.

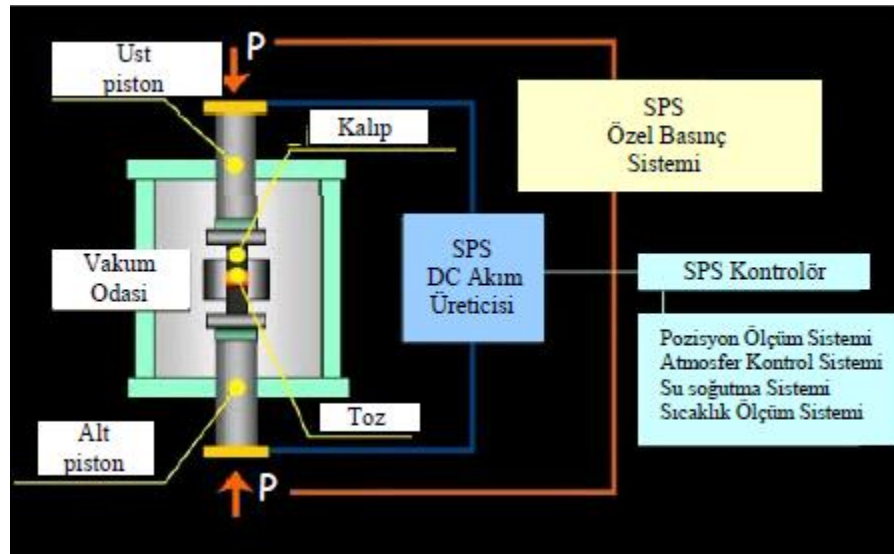
2.8. Sinterleme Yöntemleri

Si₃N₄ seramikleri, basınçsız sinterleme, RBSN, HIP, HP, GPS ve SPS gibi yöntemlerle sinterlenir. Si₃N₄, belli nadir toprak elementlerinin yardımıyla yoğunlaşması sağlanıp sinterlenir. Bu tez çalışmasında, SPS ve GPS ile sinterleme yöntemleri uygulanmıştır.

2.8.1 Spark plazma sinterleme yöntemi

Kıvılcım Plazma sinterleme (Spark Plasma Sintering) yeni ve hızlı bir sinterleme metodudur. SPS sıcak preslemeye benzerdir, fakat SPS'deki ısıtma joule etkisiyledir. Isı anlık doğru akım atımları ile gerçekleşir. Yani bir iletken üzerinden geçen elektrik akımı ve onun yarattığı ısı ile sağlanır. SPS fırınlarında iletkenliği sağlayabilmek için grafit kalıp kullanılır. Yüksek yoğunluktaki akım, kalıptan ve eğer iletkense tozun içinden akar. Bu yöntemle, taneler arasındaki porozitenin, yüksek basınçta (50 MPa) elektrik akımıyla dolmasıyla, yüksek ısıtma ve soğutma hızına imkan sağlar. Bu esnada sinterleme süresi ve maksimum sıcaklıkta bekleme zamanı düşer. Örneğin, geleneksel yöntemlerle saatler alan sinterleme süresi, 5 – 20 dakika gibi sürelerle iner.

Ayrıca eş zamanlı olarak sıcaklık ve basınç uygulaması daha iyi yoğunlaşmaya olanak sağlar. Basınç ve sıcaklık sinterleme süresi boyunca uygulanır. Şekil 2.14'de SPS cihazının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.14. SPS cihazının şematik gösterimi

Kaynak: Kuşhan, 2006, 79

2.8.2 Gaz basınçlı sinterleme (GPS) yöntemi

Gaz basınçlı sinterlemenin temelini yüksek azot gazı basıncında ısıtma ile Si_3N_4 'ün bozunumunu önleyerek sinterleme oluşturmaktadır. Gaz basınçlı sinterlemede artan azot gaz basıncı Si_3N_4 'ün elementlerine ayrışma sıcaklığının yükselmesine sebep olarak daha yüksek sıcaklıklarda sinterlemeye imkân tanır. Bunun da avantajı daha az sinterleme katkısı kullanımına izin vermesidir [6].

2.9. Amaç ve Önem

Bu tez çalışmasının amacı SiAlON seramiklerinin mühendislik amaçlı uygulamaları için önem teşkil eden elektriksel ve ısııl özelliklerinin yanısıra kırılma tokluğu gibi mekanik özelliklerinin GNP ilavesiyle iyileştirilmesidir.

Literatürde Si_3N_4 – GNP kompozitlerinin elektrik, ısııl ve mekaniksel özellikleri üzerine çeşitli çalışmalar vardır. Fakat SiAlON – GNP kompozitinin özelliklerine ilişkin literatürde bu şekilde ayrıntılı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ayrıca bu çalışmada klasik olarak kullanılan sonikasyon işleminin yanısıra mikrofludizer ile GNP tabakaları inceltirilerek ilk kez SiAlON'a ilave edilerek ve üretilen malzemenin özellikleri incelenecektir.

Bu çalışmanın önemi, SiAlON seramiklerine GNP ilave ederek üretilen kompozitin;

1-) Genelde GPS ile üretilen kompozitlerin yoğunluğunun düşük olması nedeniyle, düşük değerlerde kalan termal iletkenliğinin, arttırılması.

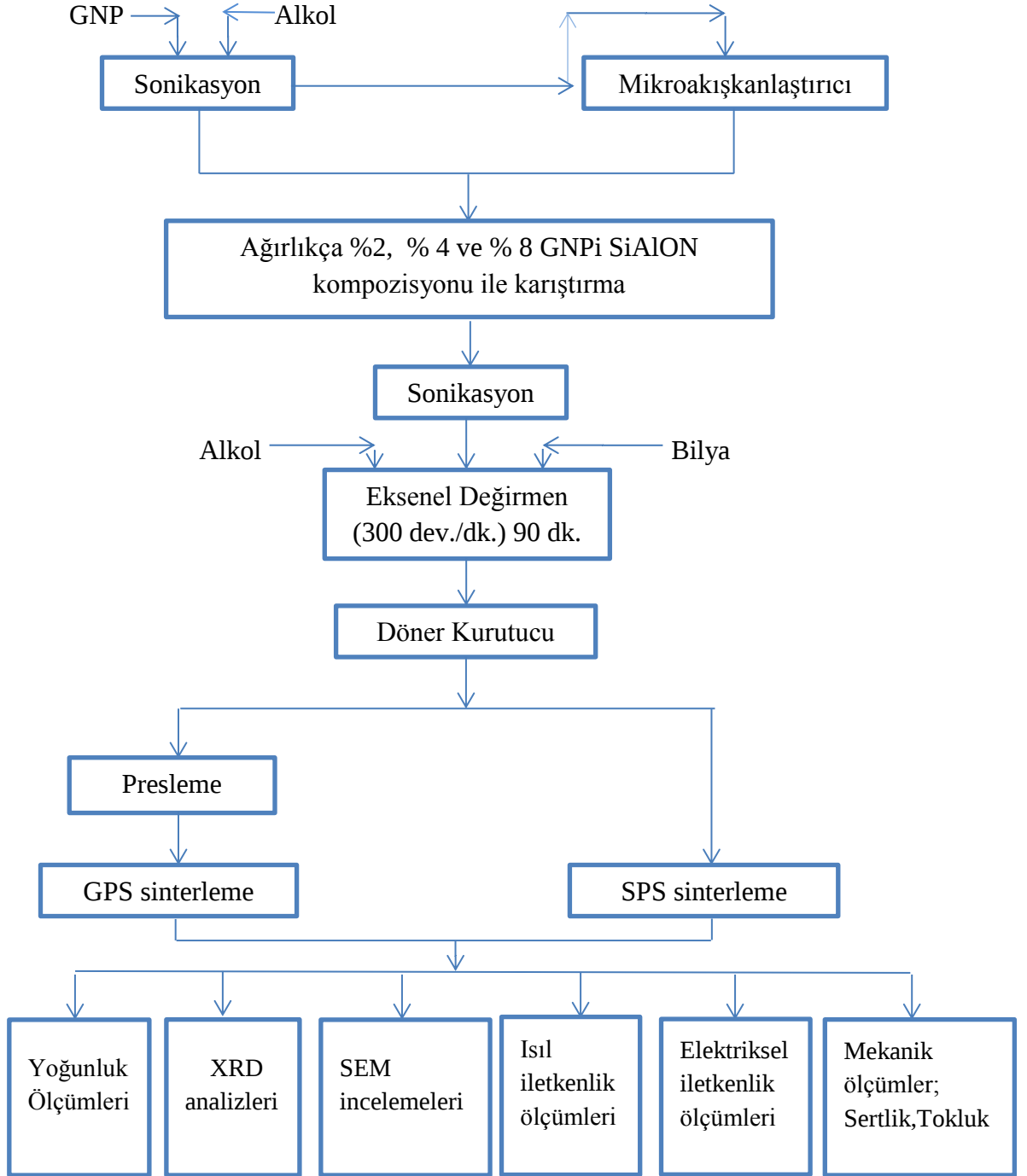
2-) Elektriksel olarak yalıtkan olan SiAlON seramiğini, elektriksel iletken hale getirip, elektro erezyon yönteminde (EDM) kullanılabilir hale getirilmesi.

3-) Kırılma dallanması, kırılma saptırması, kenetlenmesi sağlayıp, çatlak ilerlemesini engelleyerek ve ayrıca kırılma köprüsü oluşturarak kırılma tokluğunun arttırılması.

4-) Kesici uç uygulamalarında GNP'nin tabakalı yapısından dolayı kendiliğinden yağlayıcılık özelliğinin sağlanması.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Kompozisyona katılacak GNP tozlarının miktarlarının belirlenmesi, homojenizasyonu, SiAlON kompozisyonunun oluşturulması, GNP ve SiAlON tozlarının karıştırılması, sinterleme, mekanik – iletkenlik testleri ve mikroyapı incelemelerinde yapılan çalışmaların akım şeması Şekil 3.1’de yer almaktadır.



Şekil 3.1. Üretim ve karakterizasyon akım şeması

3.1. SiAlON-GNP Kompozit Malzemelerinin Kompozisyonlarının Hazırlanması

3.1.1. Ticari olarak alınan GNP tozlarının iyileştirilmesi

Bu çalışmada, genel amaçlı kullanım için endüstriyel nanoplaka GNP kullanılmıştır. (GNP chemical industries company, SSA : 120-150 m²/g, kalınlık: 5-8 nm, çap: 5 µm).

Temin edilen GNP tozlarında zaman içerisinde topaklanma, kendi içinde Van Der Waals bağı yaparak tabakalanma gibi sorunlar görülür. Literatürde GNP tozlarının bu sorunlarını çözmek ve taneleri inceltmek, GNPin pul pul dökülmesini sağlamak için sonikasyon, ultrasonikasyon ve sonikasyon+santrifüj gibi çeşitli yöntemler uygulanmıştır.

Bu tez çalışmasında uygulanan yöntemler;

- Sonikasyon yönteminin yanısıra
- Mikroakışkanlaştırıcı yöntemi (ilk kez)
- Sodyum Dodosil Sülfat (SDS) dağıtıcı ilavesi

Daha önceki çalışmalarda GNP tozlarına Sonikasyon yöntemi uygulanmasına rağmen, Mikroakışkanlaştırıcı yöntemi ve SDS dağıtıcı ilavesinin etkisine rastlanmamıştır.

3.1.1.1. Sonikasyon işlemi

1 gr GNP tozu 100 ml izopropil alkol içerisine katılıp, 5 dakika ultrasonik banyodan sonra, 3 saat sonikasyon (Sonics, 750 Vef) işlemine tabi tutulmuştur.

Sonikasyon : 20 kilohertz'de, %40 amplitude'de, 3 saat süreyle, 16 saniye pulse on (titretme), 25 saniye pulse off (bekletme) şeklinde uygulanmıştır.

3.1.1.2. Mikroakışkanlaştırma tekniği

Bu yöntemde GNP tozları, sonikasyon + mikroakışkanlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemde 1 gr GNP, 400 ml izopropil alkol içerisine katılmıştır. Alkol - GNP karışımı, 5 dakika ultrasonik banyo ardından 1 saat sonikasyon işlemine tabi tutulup, 16 tur mikro akışkanlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. 16 tur mikroakışkanlaştırma işlemi (1 litre/6 dakika) 120 dakika sürmüştür. Alkol içindeki dağıtılmış toz etüvde kurutulup, tabakalı GNP nano plakalar elde edilmiştir.

Tozlar (2069 + bar) 207 MPa (30,000 Psi) basınçlarda, 400 m/s hızla mikroakışkanlaştırıcı (Microfluidix MD-110 P) işleminden geçirilmiştir.

3.1.1.3. SDS ilavesinin etkisi

Literatürden bilindiği üzere GNP tozlarını propanolde dağıtmak oldukça zordur. Bu nedenle farklı dispersantlar kullanılmaktadır. Yaping Yang ve arkadaşları [30], GNP tanelerini dağıtmak için N-methyl pyrrolidone (NMP) kullanmışlardır. Walker ve arkadaşları [28] GNP dağıtımı için Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) kullanmışlardır. Bu çalışmada dispersant olarak SDS kullanılmıştır.

3.1.2. SiAlON kompozisyonlarının hazırlanması

SiAlON oluşturuca olarak Si_3N_4 (UBE industries Ltd., Japonya, tane boyu; 0,55 μm , α/β oranı 2/98), AlN (%1,6 O , H-type, Tokuyama Corp., tane boyu: 2-3 μm), Al_2O_3 (Alcoa, A16SG), CaCO_3 (Riedel-de, Haen, Germany), Y_2O_3 (%99,9 saflıkta, H.C. Starck Berlin, Germany), Sm_2O_3 (%99,9 saflıkta, Stanford Materials Corp., USA) kullanılmıştır. Ayrıca daha iyi bir GNP nano plaka toz dağılımı sağlamak için sodyum dodecylsülfat (SDS – Acros Organics, % 85 saflıkta) dağıtıcı ilavesi yapılmıştır.

3.1.3. GNP-SiAlON tozlarının karıştırılması, uygun GNP miktarı ve kompozisyonların belirlenmesi

Son ürün olarak kullanılacak kompozisyonları hazırlayabilmek için (Çizelge 3.1), SiAlON kompozisyonuna katılacak GNP miktarının, uygulanacak yöntemin ve dağıtıcı olarak kompozisyona katılacak kimyasalın deneysel olarak ön çalışması yapılmıştır.

Kompozisyon-1 (SS); Bu kompozisyonda GNP ilave edilmeden, saf SiAlON tozu hazırlanmıştır.

Kompozisyon-2 ve Kompozisyon-3, 20 gram üzerinden hazırlanan kompozisyonlara ağırlıkça % 5 ve ağırlıkça % 10 GNP ilavesi yapılmıştır. Kompozisyon ağırlığının 1,5 katı Si_3N_4 bilya (30 gram) ve 2,5 katı izopropil alkol ilave edilerek eksenel değirmende (Fritsch, Pulverisette) 300 devir/dakika hızla, 90 dakika süreyle karıştırılmıştır.

Hazırlanan çamur, alkolden arındırmak amacıyla, dönme hızı 30 dev/dk ve su sıcaklığı 55 °C'de 50 dakika süreyle (Heidolph) döner kurutucuda kurutulmuşlardır. Kurutularak alkolü uzaklaştırılan toz karışımlar, küçük topaklanmaların giderilmesi amacıyla, 300 μ 'luk titreşimli elekten geçirilerek sinterlemeye hazır hale getirilmişlerdir.

Kompozisyon-4 (G4): Dağılma sorunu olan GNPe ağırlıkça % 1 oranında SDS ilavesi yapılarak dağılması sağlanmıştır. 50 gram izopropil alkole kompozisyonun ağırlıkça % 5'ini oluşturacak şekilde 1 gram GNP ilave edilmiştir. Ultrasonik banyoda beher içinde izopropil alkolle karışmış toz 2 dakika bekletilmiş ve daha sonra ağırlıkça % 1 oranında SDS ilave edilmiştir. 3 dakika ultrasonik banyoda tutularak önceden tartımı yapılmış 20 gramlık SiAlON toz yığınınına eklenmiş ve değirmende karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi 300 devir/dakika hızda, 90 dakika yapılmıştır.

Kompozisyon-5 (G5): Endüstriyel GNP tozu kompozisyonun ağırlıkça % 5'ini oluşturacak şekilde 120 ml. izopropil alkol içinde 16 tur mikrokışkanlaştırma işleminden geçirilerek, SiAlON kompozisyonuna ilave edilmiştir.

Bu hazırlanan dört kompozisyonda amaç, GNP miktarının etkisi, dağıtıcının etkisi, mikrokışkanlaştırıcının ve sinterleme yönteminin yoğunlaşmaya etkisinin bir ön çalışma olarak incelenmesidir.

Çalışmayı daha kapsamlı hale getirmek için 1,5 saat sonikasyon işlemine tabi tutulmuş ve saf SiAlON olmak üzere iki kompozisyon daha hazırlanmıştır.

Kompozisyon-6 (G6); Endüstriyel GNP tozu kompozisyonun ağırlıkça 5 %'ini oluşturacak şekilde 120 ml. İzopropil alkol içinde 1,5 saat sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra ana SiAlON kompozisyonu buna ilave edilerek ve 30 dakika daha sonikasyon yapılmıştır. Hazırlanmış kompozisyon eksenel değirmende 300 devir/dakika hızda 90 dakika karıştırılmıştır.

Kompozisyon-7 (G7); SiAlON tozuna SDS miktarı ağırlıkça % 1'den, % 2,5'e çıkarılarak ilave edildi. Bu kompozisyonda ağırlıkça % 2,5 oranında GNP ilave edilerek, GNP miktarı yarıya indirildi. 100 ml izopropil alkol içinde 1,5 saat sonikasyon yapıldıktan sonra eksenel değirmen 300 devir/dakikada 90 dakika karıştırıldı.

İlk kompozisyon ve çalışmadan elde edilen bilgiler çerçevesinde sonikasyon, mikrokışkanlaştırıcı, GNP miktarı, SPS sıcaklığı, basıncın ve sürenin etkisini incelemek üzere % 2,5 SDS ilavesi sabit olmak üzere, ağırlıkça % 2 – 4 - 8 daha üretilmiştir.

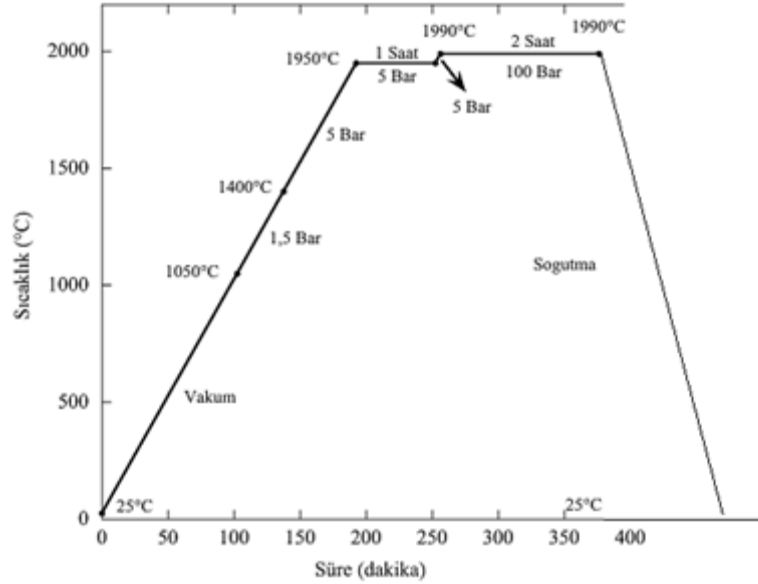
Tablo 3.1. *Numunelerin kodlanması*

Numune kodu	Dağıtıcı-SDS-Miktarı (% ağırlıkça)	İşlem	Sonikasyon Süresi (saat)	GNP Miktarı (% ağırlıkça)
SS	---	---		0
G1	---	---		10
G2	---	---		5
G3	1	---		5
G4	1	sonikasyon	1,5	5
G5	1	sonikasyon + mikroakışkanlaştırıcı	1,5	5
G7	2,5	sonikasyon	1,5	2,5
G8	2,5	sonikasyon + mikroakışkanlaştırıcı	1,5	2,5
S2G	2,5	sonikasyon	3	2
SM2G	2,5	sonikasyon + mikroakışkanlaştırıcı	3	2
S4G	2,5	sonikasyon	3	4
SM4G	2,5	sonikasyon + mikroakışkanlaştırıcı	3	4
S8G	2,5	sonikasyon	3	8
SM8G	2,5	sonikasyon + mikroakışkanlaştırıcı	3	8

3.2. Gaz Basıncılı Sinterleme (GPS)

Hazırlanan kompozisyonların bir bölümü gaz basınçlı sinterleme (GPS) (FCT marka FPW 180/250-2-220-100SP tipi, 100 bara çıkabilen, grafit ısıtıcı elemanlı) tekniği ile sinterlenmiştir.

El presi ile şekillendirilmiş ve 300 MPa basınçta soğuk izostatik preslemeye tabi tutulan farklı kompozisyondaki numuneler BN yağlayıcı spreyle kaplanarak BN pota içine yerleştirilmiştir. Sinterleme 1990°C’de 100 bar azot gazı altında, 2 saat süreyle yapılmıştır. Sinterleme sırasında, 1950°C’ye çıkılmış ve porların kapanması için numuneler 5 bar’da 1 saat bekletilmiştir. Sinterleme rejimi ayrıntılı olarak Şekil 3.2’de gösterilmiştir.

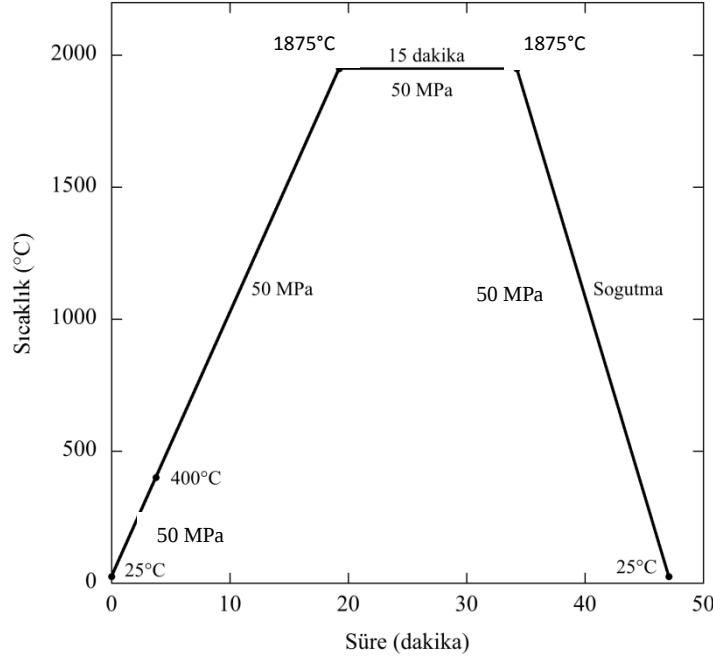


Şekil 3.2. GPS sinterleme rejimi

1 numara ile belirtilen kısımda oda sıcaklığından 1050°C’ye vakum ortamında, 2 numaralı aşamada 1400°C’ye 1,5 bar basınçla ve 3 numaralı aşamada 1950°C’ye sıcaklık yükselirken 5 bar basınç uygulanmıştır. Bu aşamada 1 saat bekledikten sonra sıcaklık 1990°C’ye ve basınç 100 bar’a yükseltilmiştir. 2 saatlik sinterleme süresinden (6. aşama) sonra kontrolsüz olarak maksimum hızda soğutma yapılmıştır.

3.3. Spark Plasma Sinterleme (SPS)

Hazırlanan kompozisyonların büyük bir bölümü ise SPS (FCT GMBH marka, HP40D model) tekniği ile sinterlenmiştir. Tozlar grafit pota içine doldurularak Şekil 3.3’de verilen rejime göre sinterlenmiştir. Grafit potayla tozların reaksiyona girmemeleri için grafit kağıt kullanılmıştır.



Şekil 3.3. SPS sinterleme rejimi

3.4. Arşimet Yöntemiyle Yoğunluk Ölçümü

Sinterlenen numunelerin yığinsal yoğunluk ölçümü, Arşimet su ile yer değiştirme prensibine göre yapılmıştır. Bir maddenin sıvı içindeki ağırlığının, o maddenin kuru ağırlığı ile batmaya karşı gösterdiği direnç kuvvetinin farkına (ya da yer değiştiren sıvı miktarına) eşit olduğu prensibine dayanan bu yöntem, ASTM standartlarında C373 olarak geçmektedir. Bunun için üç ayrı ağırlık tartılmaktadır; kuru ağırlık, yaş ağırlık ve askıda ağırlık. Hesaplama Eşitlik 3.1 kullanılarak yapılmaktadır:

$$\text{Yığinsal yoğunluk} = \frac{\text{numunenin kütlesi}}{\text{yığinsal hacim}} = \frac{W1}{W3-W2} \quad (\text{Arşimet method}) \quad (3.1)$$

Burada,

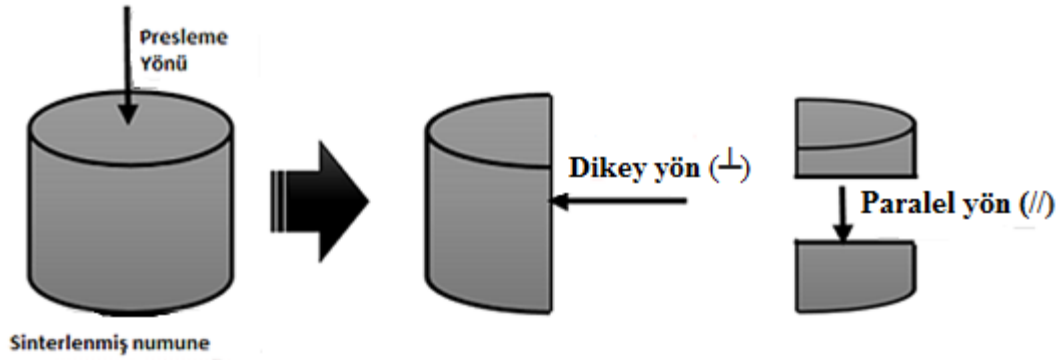
W_1 = Kuru numune ağırlığı

W_2 = Sıvı içinde asılı haldeki ağırlık

W_3 = sıvı sızdırılmış haldeki ağırlıktır.

3.5. Ölçümler ve Mikroyapı Analizleri İçin Sinterlenen Numunelerin hazırlanması

SPS tekniğinde uygulanan tek yönlü basınç, polikristalin malzemelerde tanelerin belirli bir yönde yönlenmelerine yol açmaktadır. SiAlON–GNP nano plaka kompozitinin, SPS sinterlemesinde uygulanan basıncın sonucunda meydana gelecek yönlenmenin gösterimi Şekil 3.4’de verilmiştir.



Şekil 3.4 Numunelerin kesilme ve inceleme yönü

Bu nedenle numuneler presleme yönüne dik ve paralel olacak şekilde kesilmişlerdir. Presleme yönüne dik olan yüzey paralel yön ($//$), paralel olan yüzey dik yön ($\perp$) olarak adlandırılmıştır. Şekil 3.4, Kesme işlemi (Marka-Model: Struers – Secotom 10), 2500 devir/dakika’da, 0,010 mm/sn kesme hızıyla, elmas kesme diski ile yapılmıştır.

Toz bakalit kullanılarak, 180°C sıcaklıkta 20 kN yük altında, 5 dakika ısıtma ve 5 dakika soğutma yapılarak numuneler kalıba alınmıştır.

Parlatma işlemleri (Marka-Model: Struers TegraPol-25) otomatik parlatma cihazında Tablo 3.2’de verilen işlem sırasıyla gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.2. Numunelerin parlatılmasında kullanılan keçeler, parlatma sıvıları ve parlatma değişkenleri

Keçe	Parlatma Sıvısı	Süre (dakika)	Disk Hızı (rpm)	Kuvvet (N)
MD-Piano-220	Su	6	200	20
MD-Largo	Dia Pro Largo 9 �m elmas	8	150	20
MD-Dac	Dia Pro Dac 3 �m elmas	8	150	15
MD- Nap	Dia Pro Nap 1 �m elmas	5	130	15
Kolloidal Silika	50 nm silika	5	150	10

Yukarıdaki  izelgede gösterilen s reler numuneye bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir. Piano elmas aşındırıcı diski ile tamamen düz bir yüzey elde ettikten sonra diğer aşamalarda, bir önceki parlatma ve aşındırma diskinin oluşturduğu çizikler düzenli olarak kontrol edilmiştir. Bir sonraki adıma geçmeden önce, bir önceki adımda oluşmuş çiziklerin tamamı giderilinceye kadar parlatma işlemine devam edilmiştir.

3.6. Sertlik ve Kırılma Tokluğu  l  m 

Numunelerin sertlik değerleri parlatılmış yüzeylere vickers mikro sertlik  l me yöntemi (EmcoTest-M1C 010) uygulanarak belirlenmiştir. Bu yöntemde, numune yüzeyine elmas uçlu indentle 5 kg yük 10 sn süreyle uygulanmıştır. Güvenilir sonuçlar elde edilmesi için, her numuneden en az 5 ölçüm alınmıştır.

3.7. Kesit Parlatma Cihazı

Mekanik parlatmanın yetersiz kaldığı durumlarda ve yüzeyden çok daha iyi görüntü almak için kesit parlatma (cross section polisher – CP) cihazı kullanılır. Bu cihazı kullanmamızdaki amaç, daha sonra sonuçlar bölümünde gösterileceği üzere otomatik parlatma sırasında numunedeki GNP tanelerinin dökülmesidir (pull-out). Kesit parlatma cihazıyla (Jeol SM-09010) yapılan parlatma işlemi için, 10 X 10 X 2 mm. boyutlarında hazırlanan numune cihaza yerleştirilir. Argon iyon demeti ile 4 kv 16 saat

boyunca borbardımana tabi tutularak yüzeydeki atomlar süpürülür ve V şeklinde bir alan parlatılır.

3.8. Mikroyapının İncelenmesi

İşlem görmemiş endüstriyel tozun, sonikasyon işleminden geçmiş ve 1 tur, 4 tur, 7 ve 16 tur sırasıyla mikroakışkanlaştırıcı işleminden geçmiş GNP tozlarının ve sinterlenmiş numunelerin mikroyapı incelemeleri SEM’de (Zeiss, SUPRA 50 VP) gerçekleştirilmiştir.

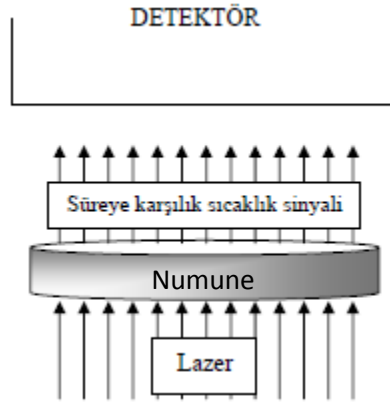
Sinterlenmiş numunelerin ve GNP nano plakaların ikincil elektron görüntüleri (SE), 10 mm çalışma aralığında, 10 kV hızlandırma voltajı ve yüksek vakum modunda alınmıştır. Parlatılmış GNP ilaveli SiAlON kompozitlerinin, kaplanmamış geri saçınımlı elektron (BSE) mikroskobu görüntüleri, ayarlanabilir basınç (VP) modunda, 20 kV hızlandırma voltajı altında, 5 mm çalışma mesafesinde ve yüksek akım koşullarında yapılmıştır.

3.9. Faz Analizi

Numuneler paralel ve dikey yönde ayrıca toz haline getirilerek XRD (Rigaku RINT – 2000) analizleri yapılmıştır. Tüm analizler 20 – 60 (2 θ) açıları arasında, 40 kV hızlandırma voltajı, 30 mA akım, 1°C/dakika tarama hızıyla ve 0,02 step size, kullanılarak yapılmıştır.

3.10. Isıl İletkenlik Ölçümleri

Ürettiğimiz SiAlON seramik numune ve GNP katkılı numunelerin termal difüzyivite ölçümleri micro-flaş cihazı (Netzsch marka LFA-457) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler oda sıcaklığından - 1000°C’ye kadar her 100°C’de bir veri almak kaydıyla yapılmıştır. Sonuçların güvenilirliği, açısından her bir sıcaklıkta en az üç ölçüm alınarak ortalama değer alınmıştır. Ölçüm için hazırlanan numuneler dikdörtgen şeklinde (8 mm – 10 mm ebatlarında) ve 2 mm kalınlıkta ve düşük pürüzlülüğe sahip olacak şekilde hazırlanmıştır. Numunelerin her iki yüzeyi de ölçüm öncesinde grafit ile kaplanmıştır. Grafit ön yüzeyde absorpsiyonu, arka yüzeyde ise emisiviteyi artırmak için kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ölçüm esnasında malzemelerin oksitlenmesini önlemek amacıyla ölçümler 100 mbar/sn akış hızında azot gazı geçirilerek yapılmıştır. Lazer flaş tekniği ile ölçüm prosedürü Şekil 3.6’da gösterilmiştir.



Şekil 3.5. *Lazer flaş tekniği ile ölçüm prosedürü*

Kaynak: Kuşhan, 2006, 56

3.11. Spesifik Isı Ölçümleri

Üretilen SiAlON ve GNP katkılı numunelerin spesifik ısı değerleri, simultane termal analiz cihazı (Netzsch marka, STA 449 F3, Jupiter) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler oda sıcaklığından, 700°C'ye kadar yapılmıştır.

3.12. Isıl Genleşme Ölçümleri

Üretilen SiAlON ve GNP katkılı numunelerin ısıl genleşmeleri ise dilatometre cihazı (Netzsch marka, DIL 402 PC) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, yönlendirilmeden dolayı küp şeklinde hazırlanıp paralel ve dikey yönde, oda sıcaklığından, 500°C'ye kadar yapılmıştır.

3.13. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

Yönlendirilmeden dolayı yatay ve dikey olarak elektriksel iletkenlik ölçümleri, hassas impedans analizörü ile (Agilent marka, 4294A), 40 Hz – 110 MHz, test 1 kilo hertz'de yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

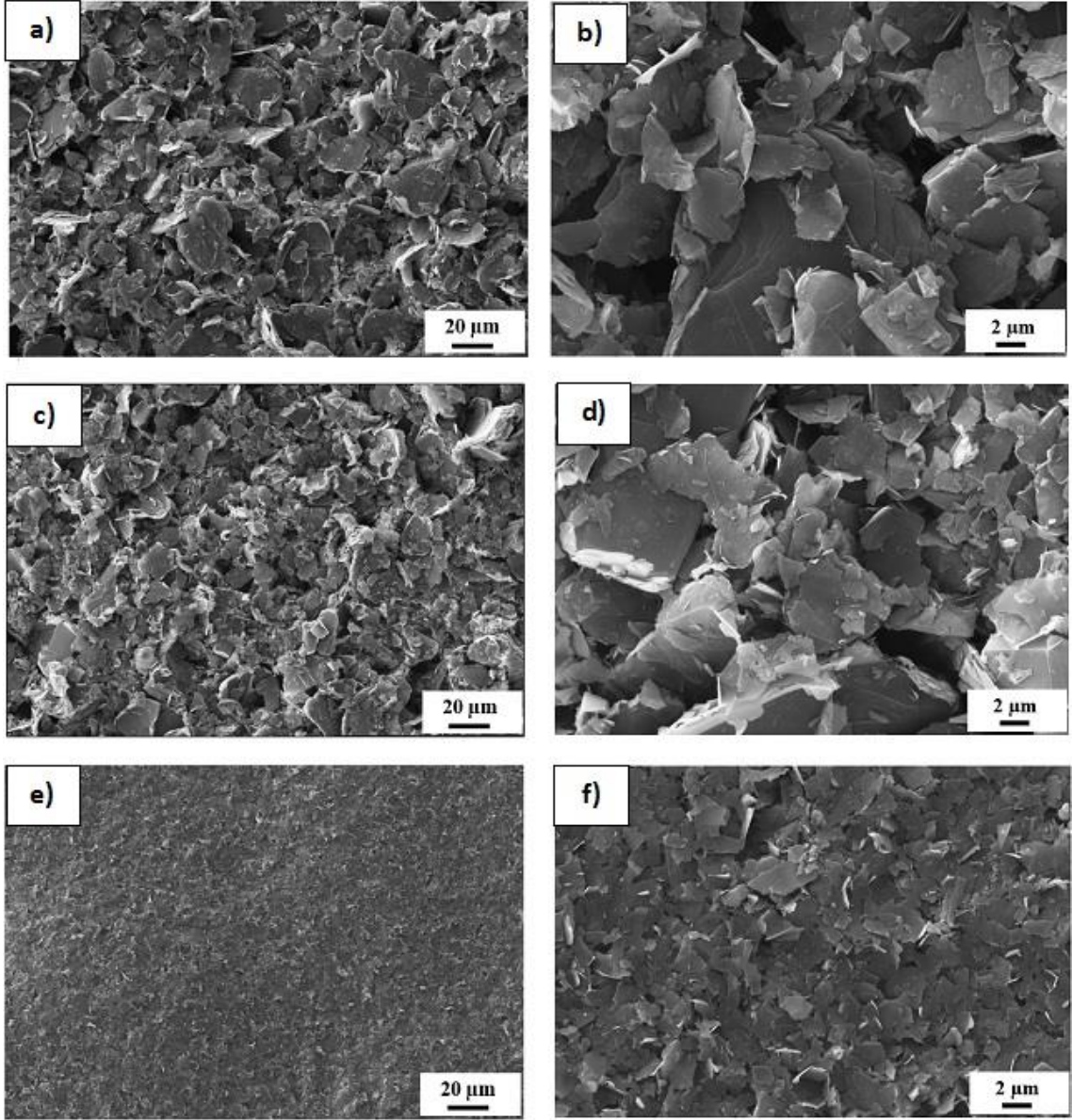
İlk olarak, GNP tozuna, sonikasyon ve mikroakışkanlaştırıcı işleminin etkisi ve ayrıca SDS ilavesinin SiAlON – GNP nano plaka kompozitinde dağıtıcı olarak etkisi sabit GNP miktarları için incelenmiştir. Sonraki bölümlerde, GNP nanoplakaların miktarına bağlı olarak, tozun işlenme şekli ve dağıtıcı parametreleri sabitlenerek, numunelerin ısı, elektriksel ve mekanik özellikleri ölçülmüş ve karakterizasyonu yapılmıştır.

4.1. Sonikasyon ve Mikroakışkanlaştırıcı İşleminin Grafen Nano Plakalara Etkisi

Grafen nano plakaların tane boyu ve dağılımına sonikasyon ve mikroakışkanlaştırıcı işleminin etkisini gözlemlemek için, hiç işlem görmemiş, sonikasyon ve sonikasyon + mikroakışkanlaştırıcı işleminden geçirilmiş grafen nano plakaların taramalı elektron mikroskopunda ikinci elektron görüntüleri aynı büyütmede alınmış ve Şekil 4.1’de verilmiştir. İkincil elektron görüntülerinden, sonikasyon işleminin GNP tane boylarını inceltmede etkin olduğu belirlenmiştir. Mikroakışkanlaştırıcı işleminin ise sonikasyon işlemine kıyasla tane boyutunu inceltmede çok daha etkili olduğu ancak tane boyutunu da daha fazla küçülttüğü belirlenmiştir.

4.2. SDS ilavesinin etkisi

Grafit ve GNP benzeri malzemelerin, Si_3N_4 matris içinde homojen dağıtılması ile ilgili problemlerle karşılaşmaktadır. Bunun giderilmesi için sodium dodesil sülfat (SDS) kullanılmıştır. Ağırlıkça % 5 GNP tozu ilaveli kompozisyona (G2) ağırlıkça %1 SDS ilavesi ile elde edilen yeni kompozisyon (G3) birlikte sinterlenmiş ve SDS ilavesinin yoğunluk ve sertlik üzerine etkisi incelenmiştir (Tablo 4.1). Ayrıca, Şekil 4.2’deki ağırlıkça % 5 GNP içeren, SiAlON + işlem görmemiş GNP (a) ve SiAlON + işlem görmemiş GNP + SDS ilaveli (b) numunelerin mikroyapıları incelendiğinde, SDS ilavesinin kompozit içinde GNP dağılımına yardımcı olduğu ve kümelenmiş GNP yığınlarının incelendiği görülmektedir. Genelde, GNP ilavesi özellikle SPS ve sıcak pres kullanımı neticesinde özelliklerde yöne bağlı değişimlere sebep olmaktadır. Bu nedenle bundan sonra yapılacak tüm ölçümlerde aynı numuneden iki farklı yönde ölçüm alınacaktır.

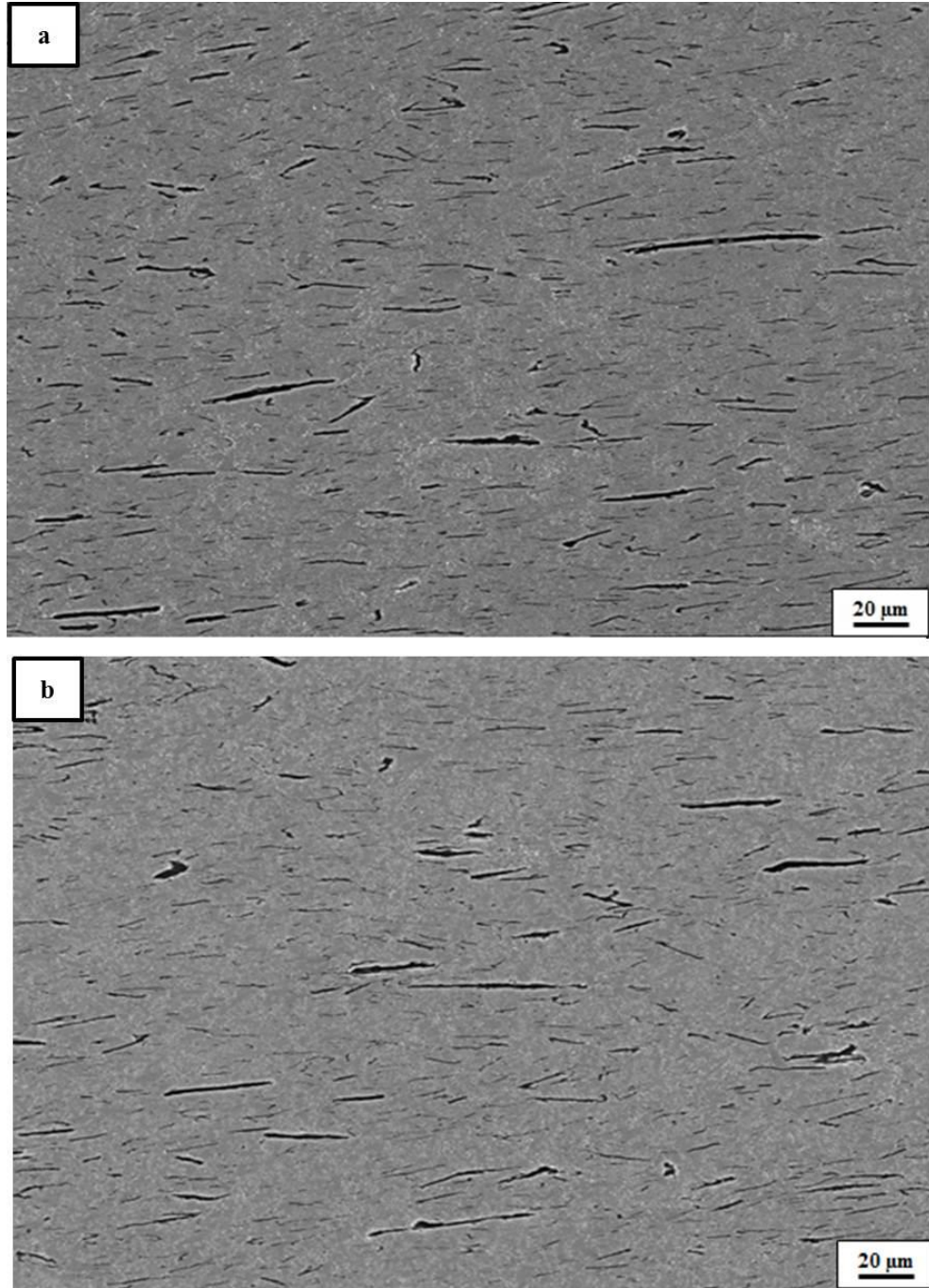


Şekil 4.1. İki farklı büyütmeye elde edilen (a-b) İşlenmemiş, (c-d) Sonikasyon ve (e-f) Sonikasyon+ mikroakışkanlaştırıcı işleminden geçen GNP tozlarının SE görüntüleri

Tablo 4.1. SDS ilavesinin yoğunluk ve sertlik üzerine etkisi

Numune No	İlave	Sertlik (GPa)		Yoğunluk (gr/cm ³)
		Parlatma Öncesi Yüzeyden	Parlatma Sonrası Kesitten	
SS	---		16.2 ± 0.26	3,24
G2	---	11,7 ± 0,3	8,3 ± 1,5	3,15
G3	SDS	13,5 ± 1,0	10,7 ± 0,5	3,15

Her ne kadar yoğunluklar benzer olsa da, SDS ilavesi ile GNP'lerin daha homojen dağılımıyla sertliklerin arttığı özellikle kesitten ölçümlerde sertlik değişiminin azaldığı gözlenmiştir. Dolayısıyla bundan sonraki tüm kompozisyonlara SDS ilavesi yapılmıştır.



Şekil 4.2. Ağırlıkça % 5 GNP içeren, SiAlON'un kesit SEM görüntüleri (a) SDS'siz (b) SDS ilaveli

4.3. Sonikasyon İşleminin Etkisi

Sonikasyon işleminden geçirilmiş G4 no'lu numunenin, SDS ilave edilmiş ancak sonikasyondan geçmemiş G3 no'lu numuneye göre yoğunluğunun arttığı ve daha yüksek sertliğe sahip olduğu belirlenmiştir (Tablo 4.2).

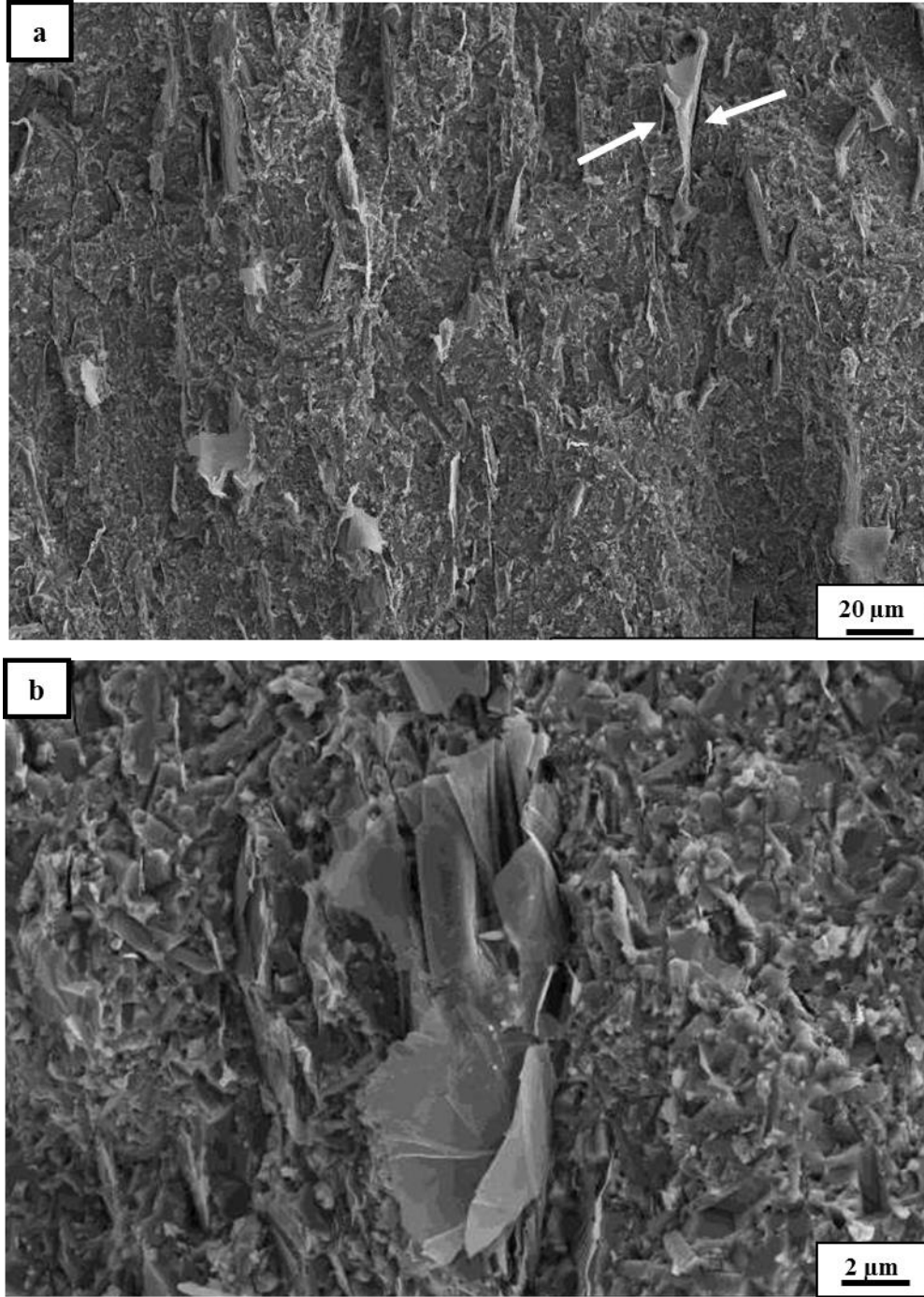
Tablo 4.2. Sonikasyon işleminin sertlik ve yoğunluğa etkisi

Numune No	Sertlik (GPa)		Yoğunluk (gr/cm ³)
	Parlatma Öncesi Yüzeyden	Parlatma Sonrası Kesitten	
G3 (sonikasyonsuz)	13,50 ± 1	10,7 ± 0,5	3,15
G4 (sonikasyonlu)	14,4 ± 2	11,9 ± 0,7	3,17

Bu nedenle bundan sonra yapılan tüm işlemlerde sonikasyon kullanılmıştır.

4.4. SPS ile Sinterlenen Numunelerin Mikroyapı İncelemeleri İçin Yöntem Geliştirilmesi

Yapılan literatür araştırmalarında grafen nano plaka ilaveli, seramik kompozit sistemlerinin mikroyapı incelemelerinin genellikle kırık yüzeyden yapıldığı belirlenmiştir [27]. Bu nedenle, bu çalışmada sonikasyon ve sonikasyon + mikroakışkanlaştırıcı yöntemleriyle hazırlanmış SiAlON – grafen nano plaka kompozitlerinden ilk olarak kırık yüzey görüntüleri alınmıştır. Sonikasyon yöntemiyle üretilmiş G4 no'lu numunenin Şekil 4.3'de verilen ve kırık yüzeyinden iki farklı büyütmadaki ikincil elektron görüntüleri bazı grafen nano plakaların çok incelmediğini (tabakaların tam açılmadığı) açık bir şekilde göstermiştir.

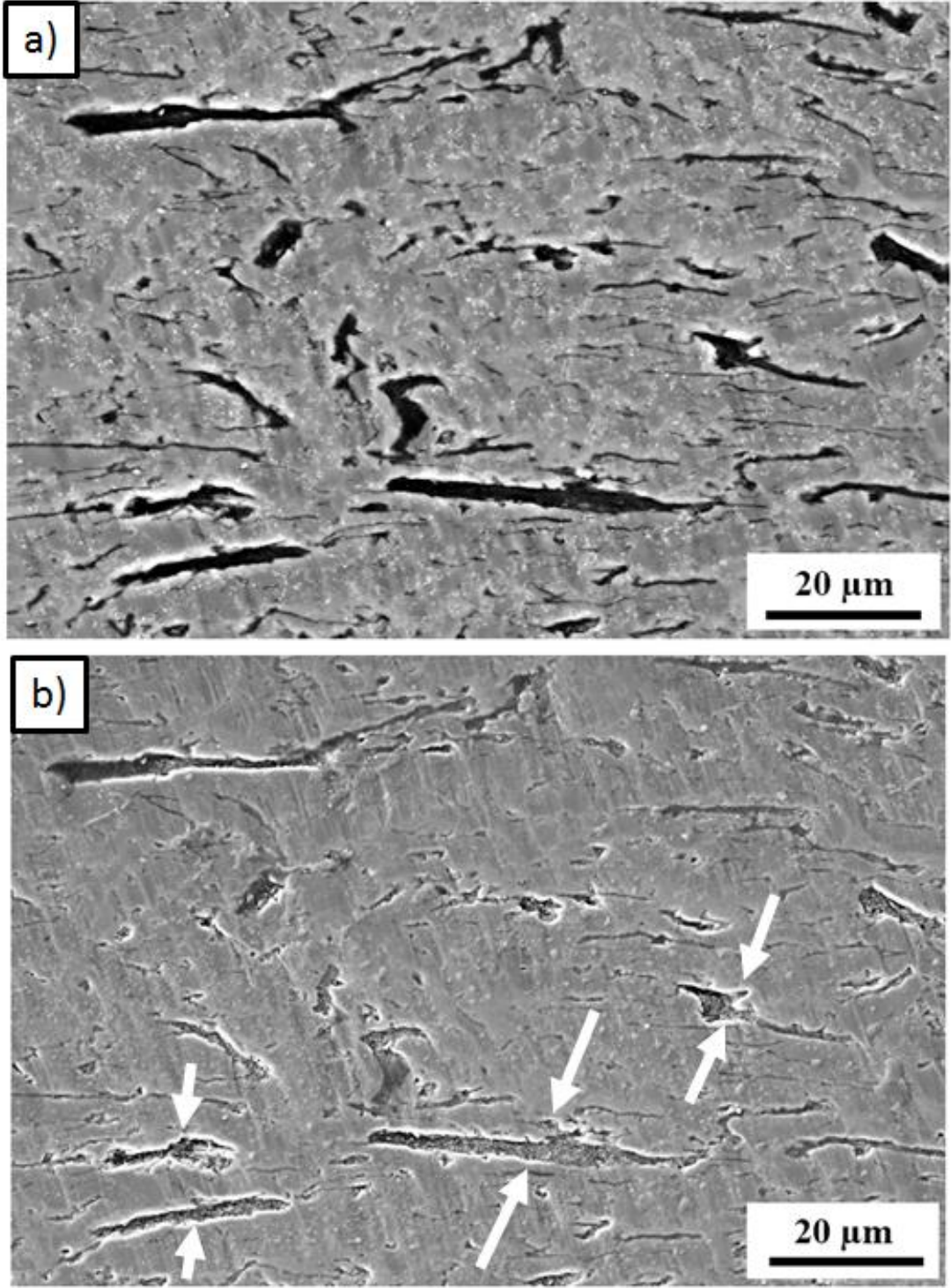


Şekil 4.3. Sonikasyon yapılmış G4 no'lu numunenin kırık yüzey görüntüleri (a) 2000 X ve (b) 7000 X

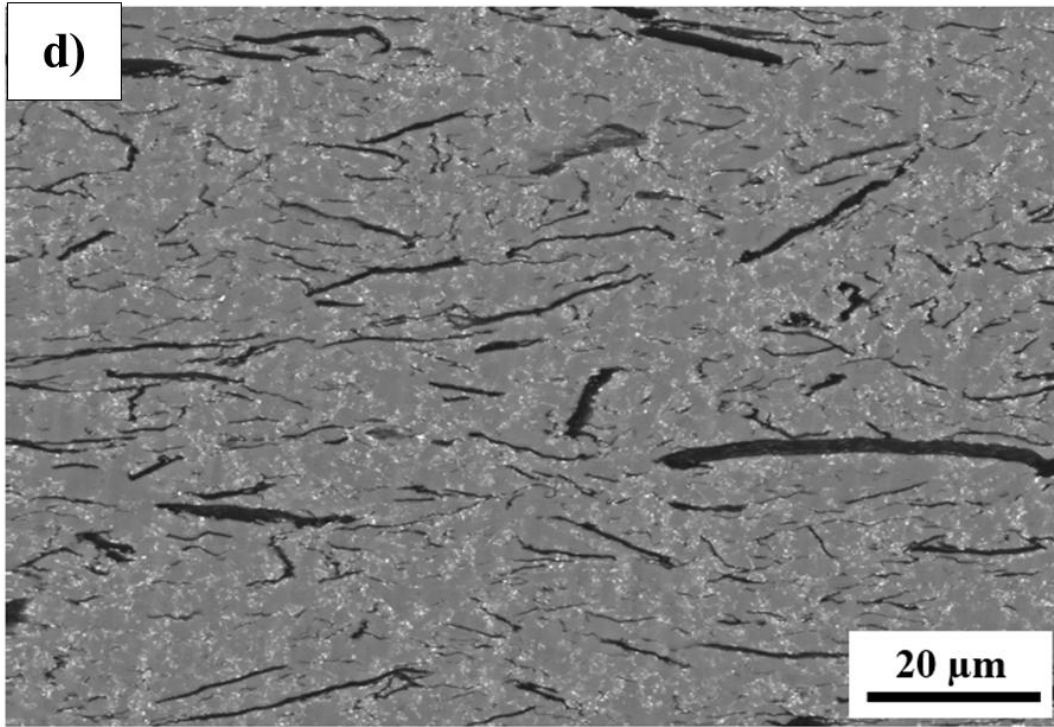
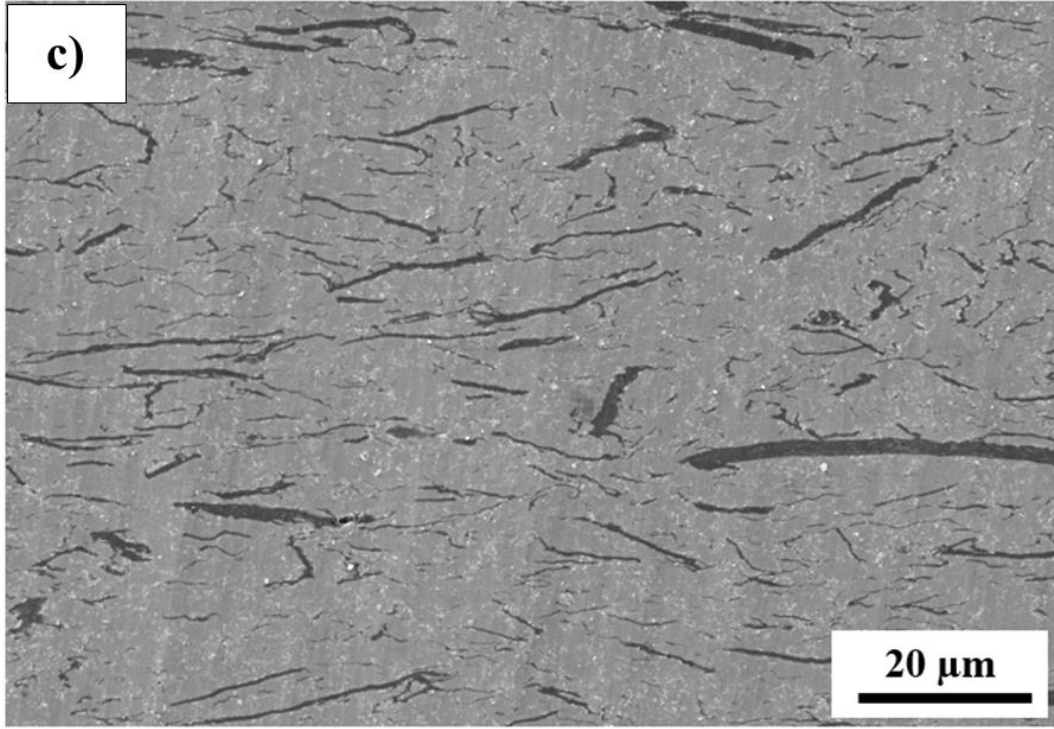
Grafen plakaların dağılımını daha iyi belirlemek için numuneler kesitten mekanik parlatma ile hazırlanmıştır. Şekil 4.4'de % 8 GNP katkılı SiAlON matris kompozitin dikey yüzeyinden mekanik parlatma ile elde edilmiş BSE (a), SE (b) görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler mekanik parlatma yapıldıktan sonra alınmış olup kırık yüzeyden alınmış görüntülerden (Şekil 4.3) farkı açıktır.

Şekil 4.4 (a)'da numunenin yüzeyine bakıldığında siyah olan bölgelerin porozite mi yoksa GNP mi olduğunu anlamak güçtür. Bu yüzden, Şekil 4.4 (b)'de numunenin ikincil elektron görüntüleri incelendiğinde oklarla gösterildiği gibi numunenin yüzeyinden grafen nano tabakaların parlatma sonrası ve esnasında döküldüğü (pull out) görülmektedir. Bu sorunu aşmak için numunelerin parlatılması, Cross Section Polishing yöntemiyle yapılmıştır (Şekil 4.5).

Şekil 4.4 (a) ve (b)'de görülen mekanik parlatmanın sebep olduğu GNP tanelerinin yüzeyden dökülmesi olayı, CP tekniği ile parlatma işleminde (Şekil 4.5) gerçekleşmemiştir. CP ile parlatma tekniğinde, numune tutucuya takılı ve sürekli dönen numune, argon iyon kaynağı kullanılarak aşındırma ve parlatma yapar. Bu mekanik parlatma teknikleriyle karşılaştırıldığında yeni ve gelişmiş bir parlatma yöntemi olup el değmeden ve özellikle kesme işlemine gereksinim duyulmadığı için GNP gibi yumuşak malzemelere daha az zarar verirken tane çıkması olayını da engellemektedir. Dolayısıyla, bundan sonraki numune incelemeleri CP ile yapılmaya çalışılmıştır.



Şekil 4.4. % 8 GNP katkılı SiAlON matris kompozitin dikey yüzeyinden mekanik parlatma ile elde edilmiş (a) BSE ve (b) SE görüntüleri



Şekil 4.5. % 8 GNP katkılı SiAlON matris kompozitin dikey yüzeyinden CP ile elde edilmiş (c) SE ve (d) BSE görüntüleri.

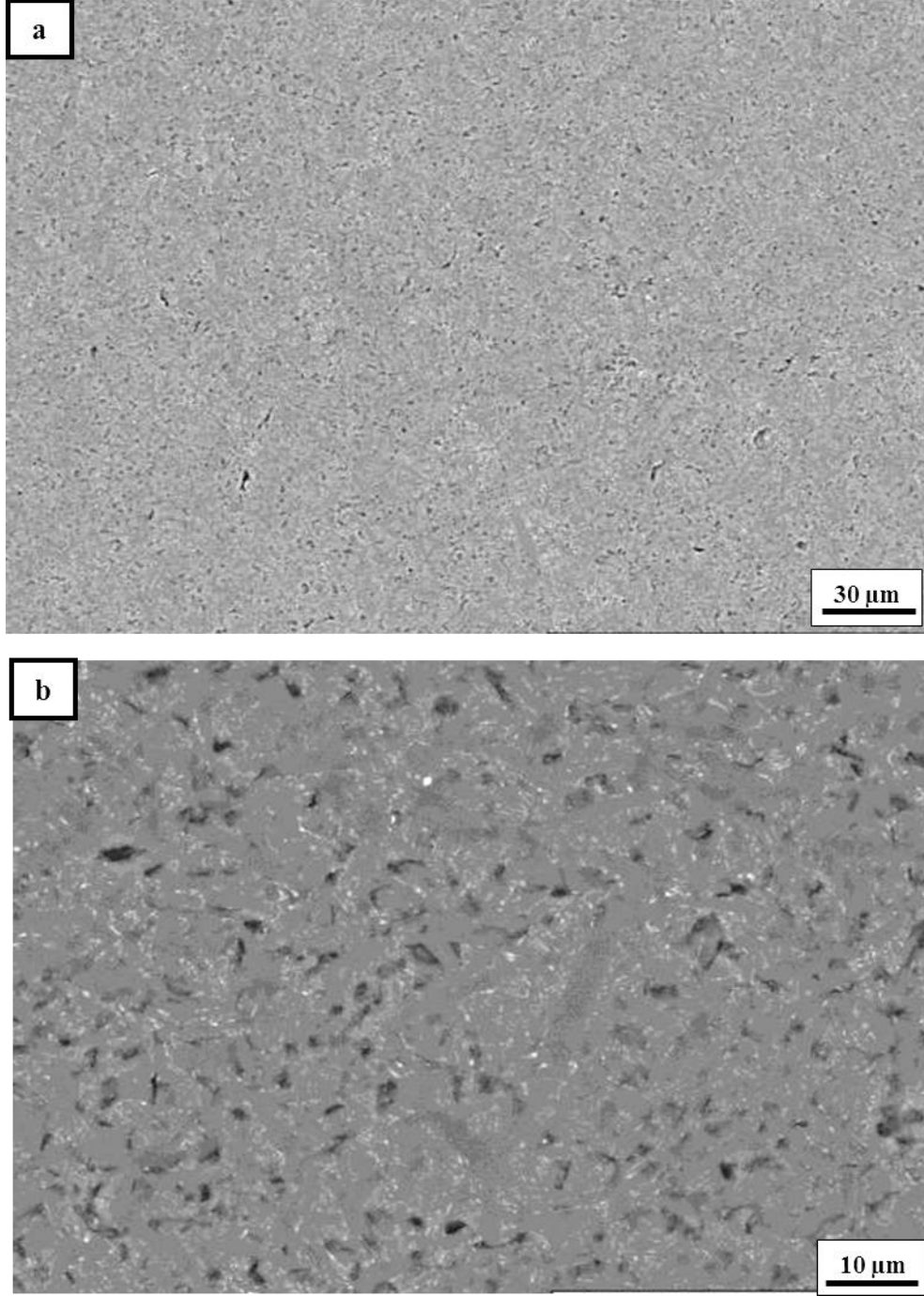
4.5. Mikroakışkanlaştırıcı İşleminin Etkisi

Sonikasyon + 16 tur mikroakışkanlaştırıcı işlemine tabi tutulmuş G5 no'lu numunede sadece sonikasyon işleminden geçmiş numuneye (G4 no'lu) göre daha iyi bir yoğunlaşma sağlandığı ve sertlik açısından daha iyi bir performans elde edildiği görülmüştür (Tablo 4.3). Ayrıca sertliklerdeki saçılımda homojenleşmiştir. G5 no'lu numunelerin yüzeyinden elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri Şekil 4.6 ve 4.7'de gösterilmiştir.

Tablo 4.3. Mikroakışkanlaştırıcı işleminin sertlik ve yoğunluğa etkisi

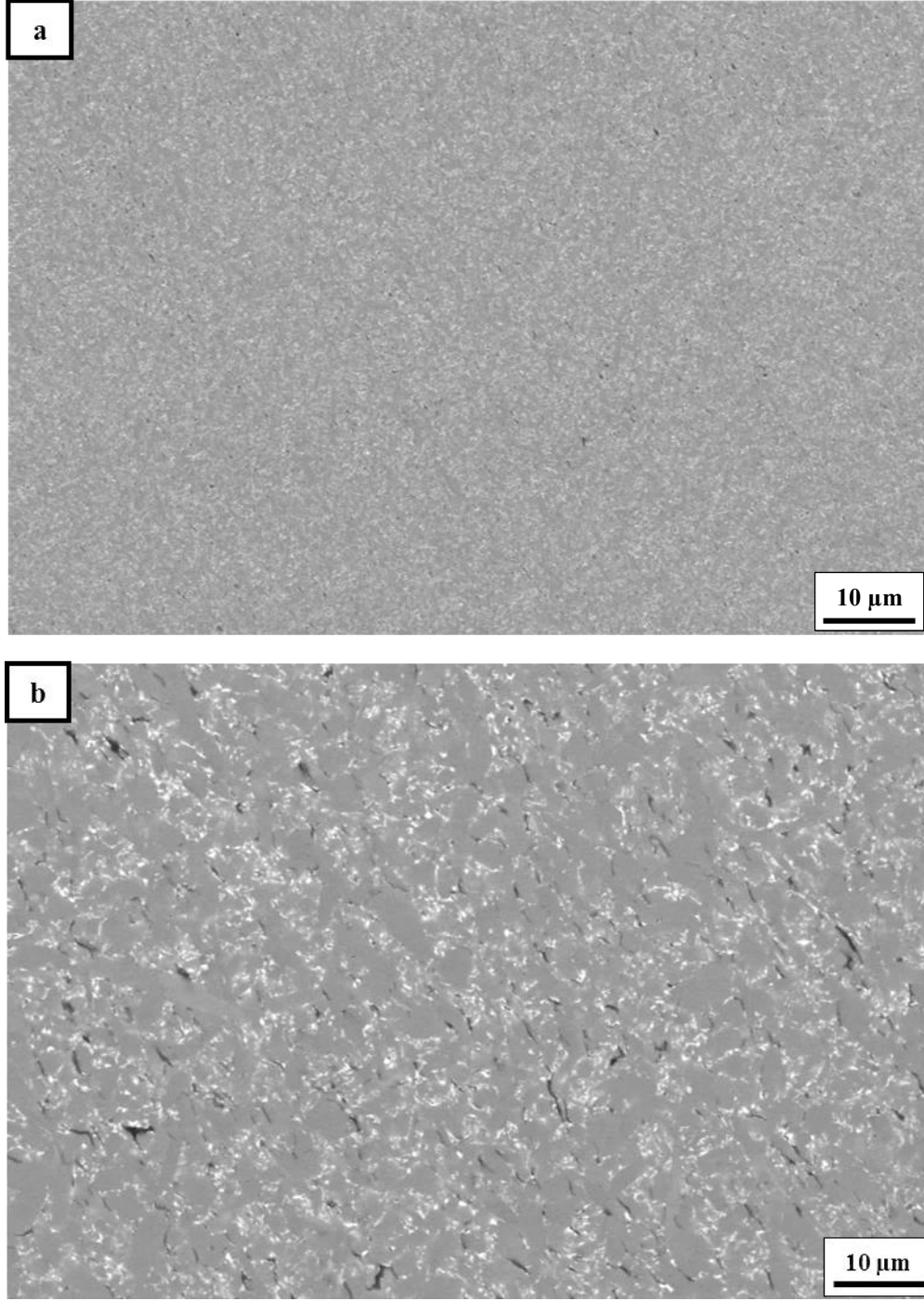
Numune No	Sertlik (GPa)		Yoğunluk (gr/cm ³)
	Parlatma Öncesi Yüzeyden	Parlatma Sonrası Kesitten	
G4 (sonikasyonlu)	14,4 ± 2	11,9 ± 0,7	3,17
G5 (sonikasyonlu + mikroakışkanlaştırıcı)	16 ± 1,5	12,3 ± 0,35	3,17

G4 ve G5 no'lu numunelerin yüzeyinden elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Bu görüntülerde G5 no'lu numunede grafen nano plakaların matris içinde iyi bir dağılım sağladığı görülmektedir (Bu numune için hazırlama aşamasındaki parlatma işlemi mekanik olarak yapılmıştır). Sadece sonikasyon işlemi görmüş numune ile karşılaştırıldığında mikroakışkanlaştırıcıdan geçen GNP'lerin daha fazla küçüldüğü ve incelendiği ve daha homojen dağıldığı görülmektedir (Şekil 4.7).



Şekil 4.6. G5 no'lu Sonikasyon+mikroakışkanlaştırıcıdan geçen GNP ile üretilen numunenin yüzeyinden 1000 X (a) ve 5000 X (b) büyütmelerde elde edilen BSE görüntüleri

Mekanik olarak parlatılan G5 no'lu numunenin kesitinden alınan geri yansıyan elektron görüntüleri Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Bu görüntülerde grafen nano plakaların matriks içinde çok daha iyi bir dağılım sağladığı görülmektedir.



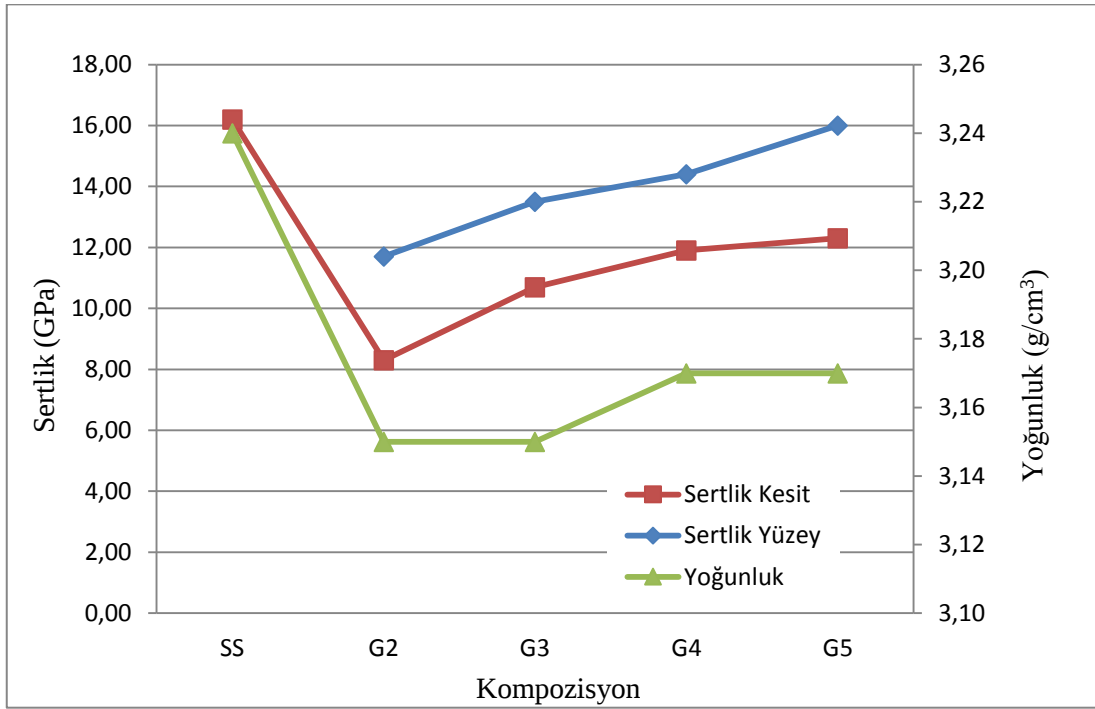
Şekil 4.7. G5 no 'lu Sonikasyon+mikroakışkanlaştırıcıdan geçen GNP ile üretilen numunenin kesitinden 1000 X (a) ve 5000 X (b) büyütmelerde elde edilen BSE görüntüleri

4.6. SDS İlavesi, Sonikasyon ve Mikroakışkanlaştırıcı İşlemlerinin Sonuçlarına Genel Bakış

Şu ana kadar yapılan iyileştirme çalışmalarından elde edilen sonuçlar Tablo 4.4'de grafiği ise Şekil 4.9'da gösterilmiştir.

Tablo 4.4. GNP + SiAlON kompozitleri sertlik ve yoğunluk değerleri

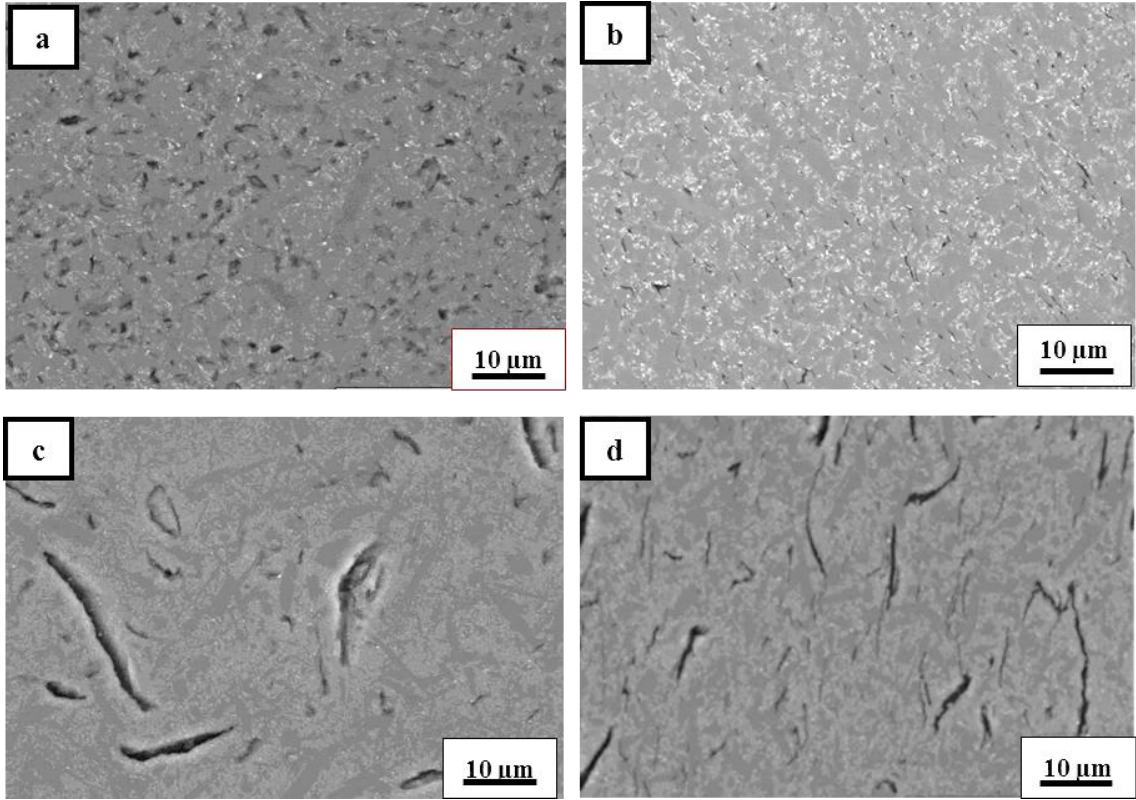
Numune No	İşlem	Sertlik (GPa)		Yoğunluk (gr/cm ³)
		Parlatma öncesi yüzeyden	Parlatma öncesi kesitten	
SS		---	16.20 ± 0.25	3,24
G2	SDS'siz	11,7 ± 0,3	8,30 ± 1,5	3,15
G3	SDS'li	13,5 ± 1,0	10,7 ± 0,50	3,15
G4	Sonikasyon	14,4 ± 2,0	11,9 ± 0,70	3,17
G5	Sonik.+Mikro.	16,0 ± 1,5	12,3 ± 0,35	3,17



Şekil 4.8. Yapılan iyileştirme çalışmalarına göre yoğunluk ve sertlik değişimi

Tablo 4.4'deki sertlik, yoğunluk tablosu ve Şekil 4.8'deki grafiği incelediğimizde SDS + Sonikasyon + mikroakışkanlaştırıcı işlemi görmüş G5 no'lu numunenin çok iyi performans gösterdiği ve yapılan her işlemin pozitif etkisinin olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, yatay ve dikey olarak yapılan analizlerin sonuçlarının farklılığına yönelmenin sebep olduğu açıktır.

Sonikasyon+mikroakışkanlaştırıcı işlemi görmüş grafenin yüzeyden mikro yapısına bakıldığında Şekil 4.9 (a) ve sadece sonikasyon işlemi görmüş GNP'lerin yüzeyden mikro yapısına bakıldığında Şekil 4.9 (c) de daha büyük GNP kümelenmelerinin olduğu görülmektedir ki bu da malzemenin mekanik özelliklerini düşürmektedir. Tablo 4.4'de görüldüğü gibi sonikasyonlu numunelerin, mikroakışkanlaştırıcı işleminden geçirilmiş numunelere göre sertliği daha azdır.



Şekil 4.9. (a) yüzey ve (b) kesitten, sonikasyon+mikroakışkanlaştırıcı işlemi görmüş, (c) yüzeyden ve (d) kesitten, sadece sonikasyon işlemi görmüş %5 GNP içeren SiAlON kompozitlerinin BSE görüntüleri

Buraya kadar yapılan deneysel çalışmalar sonrasında, kompozit üretim süreci belirlenmiş olup çalışmanın devamında ağırlıkça % 2, % 4 ve % 8 oranlarında 3 saat sonikasyon ve 3 saat sonikasyon + mikroakışkanlaştırıcı işleminden geçirilmiş grafen nano plakalı, SiAlON kompozitlerinin üretilip ısıl difüzivite, ısıl iletkenlik, elektriksel iletkenlik, sertlik ve kırılma tokluğu, yoğunluk, mikroyapı analizleri ve XRD analizleriyle numunelerin karakterizasyonunun gerçekleştirilmesi işlemlerine başlanmıştır. Ayrıca, malzemenin özelliklerine GNP ilavesinin etkisi görebilmek için aynı ölçümler saf SiAlON'a da uygulanmıştır.

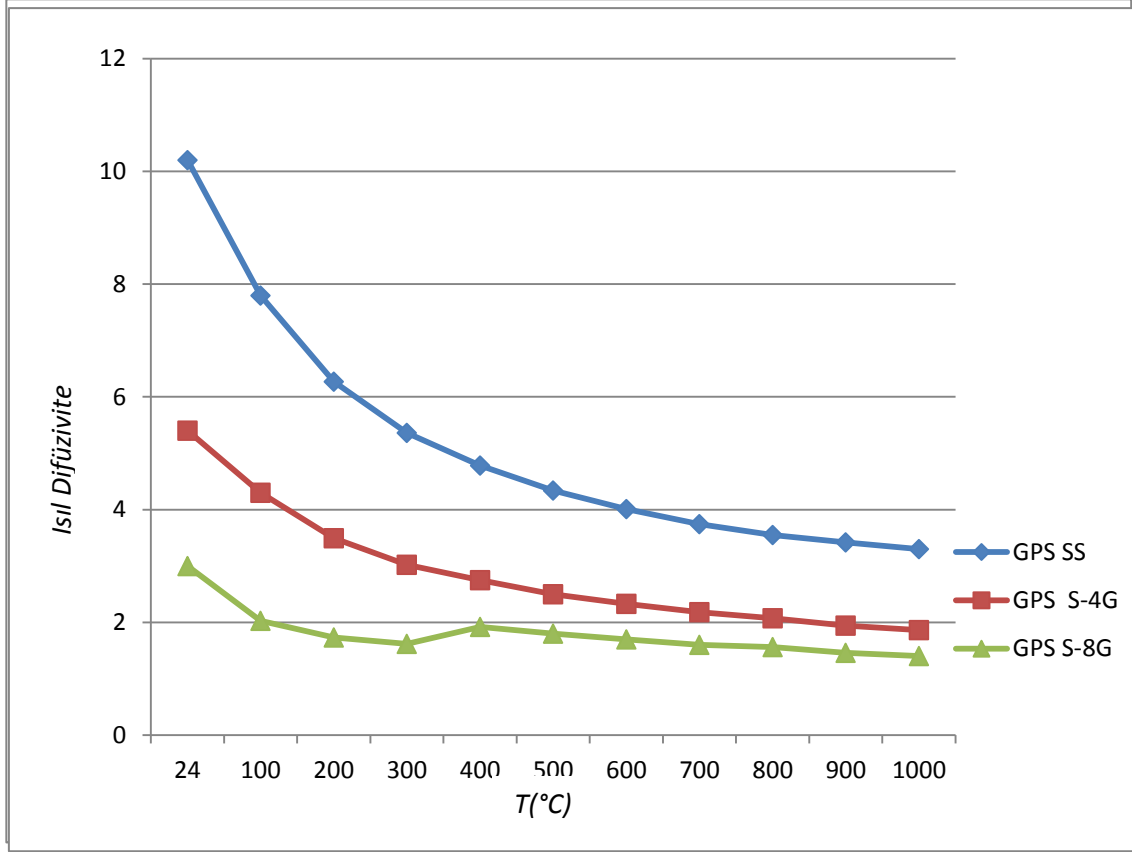
4.7. Grafen Miktarının Mikroyapıya ve Kompozitin Özelliklere Etkisi

4.7.1 GPS çalışmaları

Seri üretim için pratik bir yöntem olan GPS yöntemiyle hazırlanan tüm numunelerin sinterlemeleri yapıldı (Tablo 4.5). Yapılan yoğunluk ölçümlerine göre GNP miktarının artışıyla GPS ile üretilen numunelerde yoğunluğun düştüğü, sadece saf SiAlON numunesinde yoğunluğun yüksek olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak GNP içeren SiAlON'lar GPS ile yoğunlaştırılamamıştır. Tablo 4.5'de verilen sertlik değerleri incelendiğinde benzer şekilde sertliğin GNP miktarının artışına göre azaldığı belirlenmiştir. Bu nedenle sadece sınırlı sayıda numunenin ısı iletkenliği ölçülmüştür (Şekil 4.10). GNP katkılı numunelerin termal difüzivite değerlerinin GNP miktarı arttıkça azaldığı belirlenirken bu numunelerdeki difüzivite değerlerinin azalışı GNP miktarının artışından ziyade yoğunluk düşüşünden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sonuçlar GNP-SiAlON sisteminin GPS ile yoğunlaştırılamayacağını ve SPS veya sıcak pres gibi farklı tekniklerle sinterlenmesi gerektiğini göstermektedir.

Tablo 4.5. GPS ile sinterlenen numunelerin yoğunluk ve sertlik değerleri

Kompozisyon	SS	S4G	SM4G	S8G	G9
Yoğunluk (gr/cm ³)	3,24	2,62	2,61	2,28	1,85
Sertlik (GPa)	17,9	10	-	0,9	-

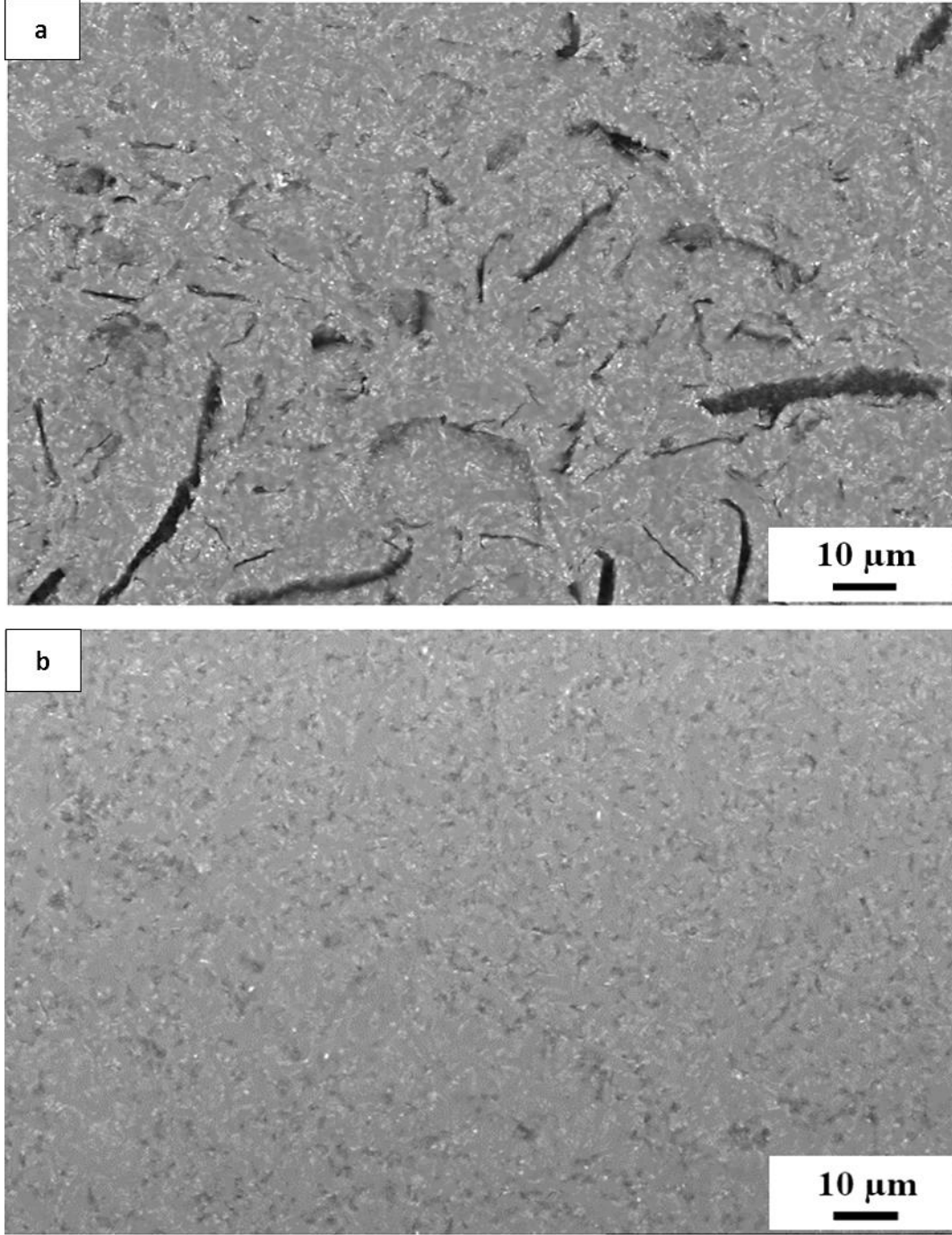


Şekil 4.10. GPS ile sinterlenen numunelerin ısı difüzivite değerlerinin sıcaklığa ve GNP miktarına bağlı değişimi

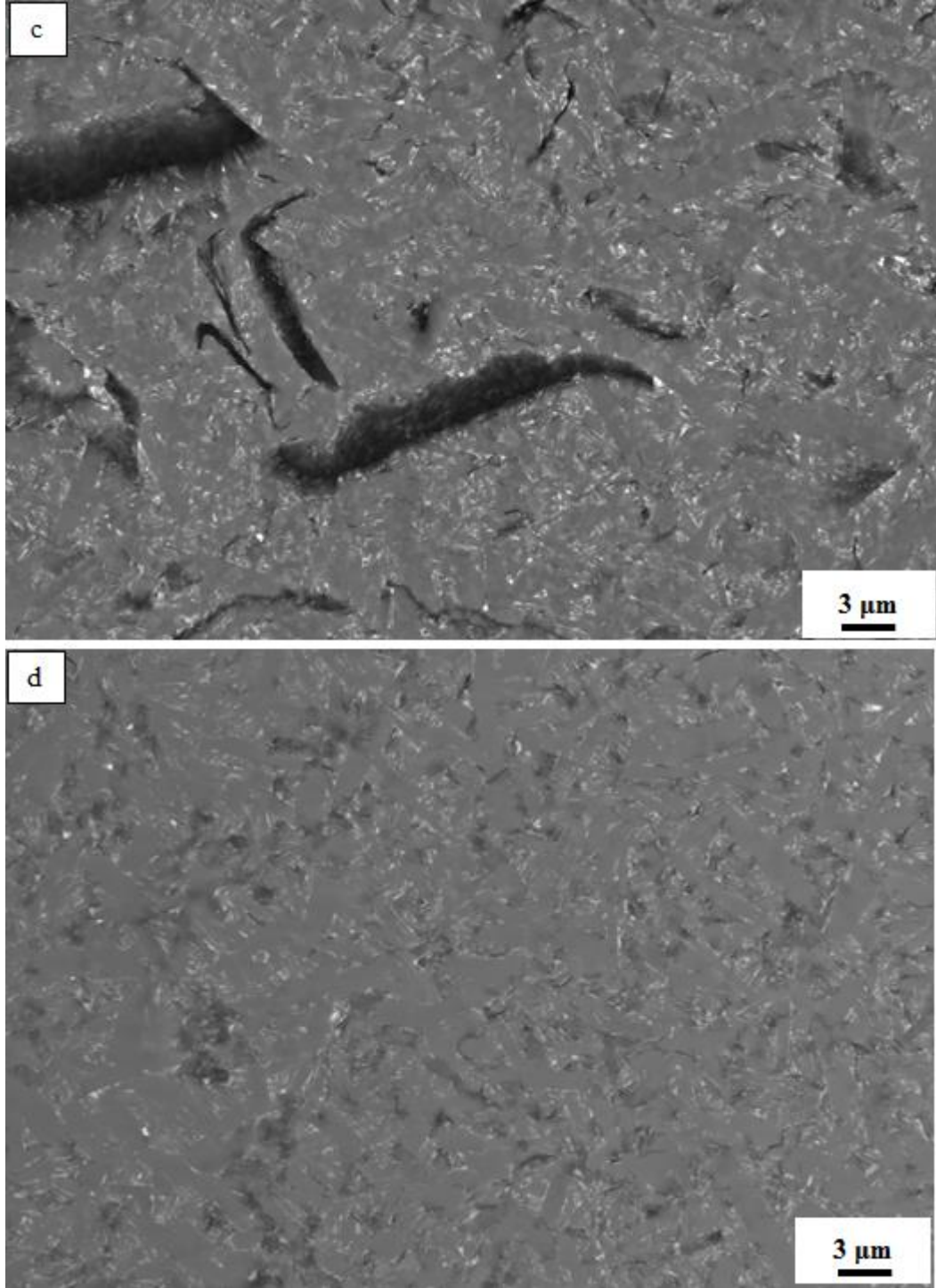
4.7.2 SPS çalışmaları

SPS ile yapılacak denemelerde numunelerin daha iyi yoğunlaşacağı ve hem GNP tabakalarının, hemde SiAlON tanelerinin yönlenmesi beklenerek anizotropik özellikler elde edilebileceği düşünülerek, hazırlanan kompozisyonlar 1875°C, 50 MPa sabit basınç, altında 15 dakika süreyle sinterlenmiştir.

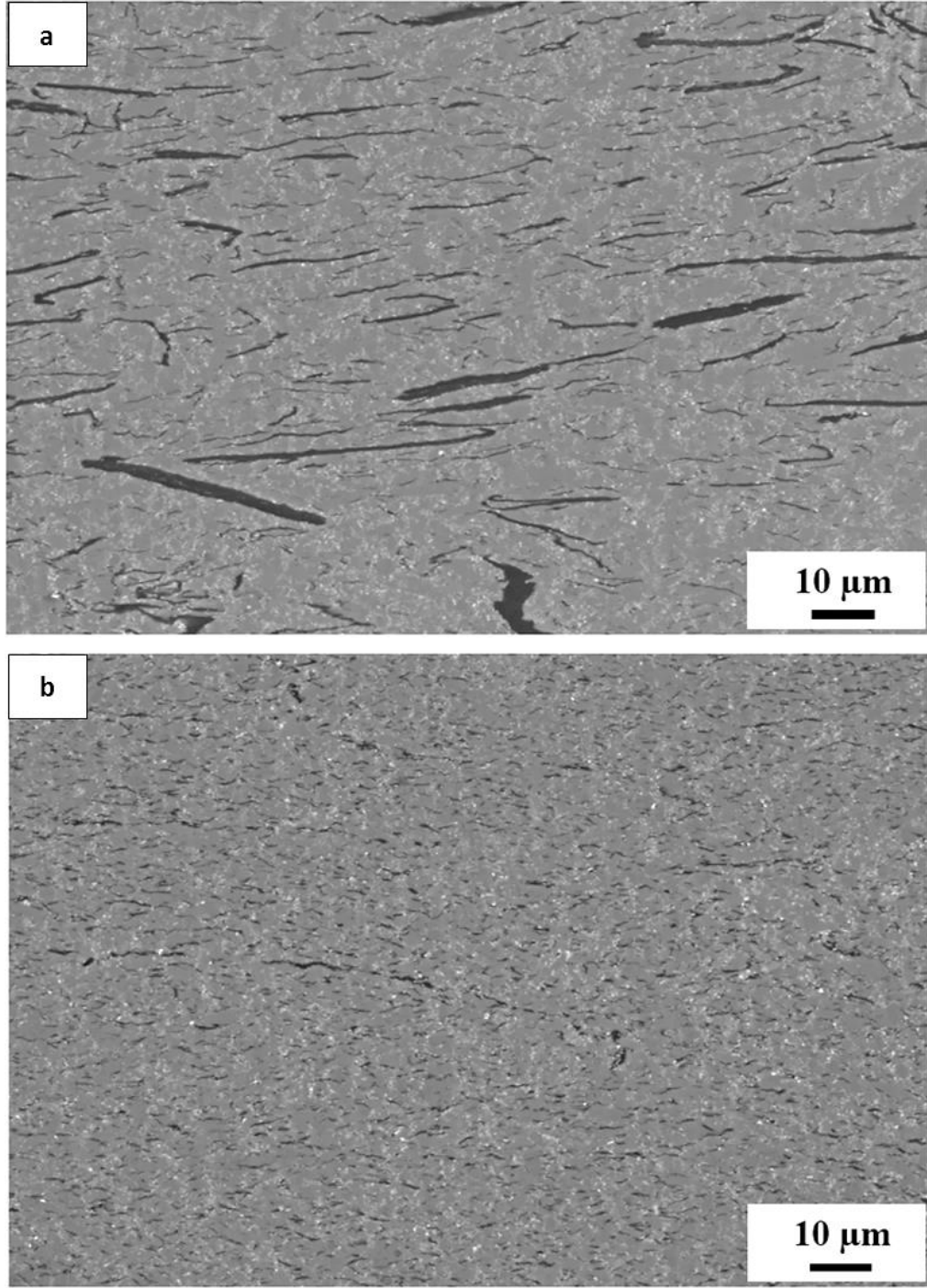
Şekil 4.11 - 4.12 - 4.13 ve 4.14'de sonikasyonlu ve sonikasyon + mikroakışkanlaştırıcı işleminden geçirilmiş grafen plaka ilaveli SiAlON kompozitlerinin aynı büyütmeye, paralel ve dikey yüzeylerden alınmış geri saçınimli elektron mikroskobu görüntüleri görülmektedir. Geri saçınimli elektron görüntülerine göre, sonikasyon + mikroakışkanlaştırıcı işleminden geçirilmiş GNP'lerin kompozitin mikro yapısına sadece sonikasyonluya göre çok daha iyi bir şekilde dağılım sağladığı görülmektedir.



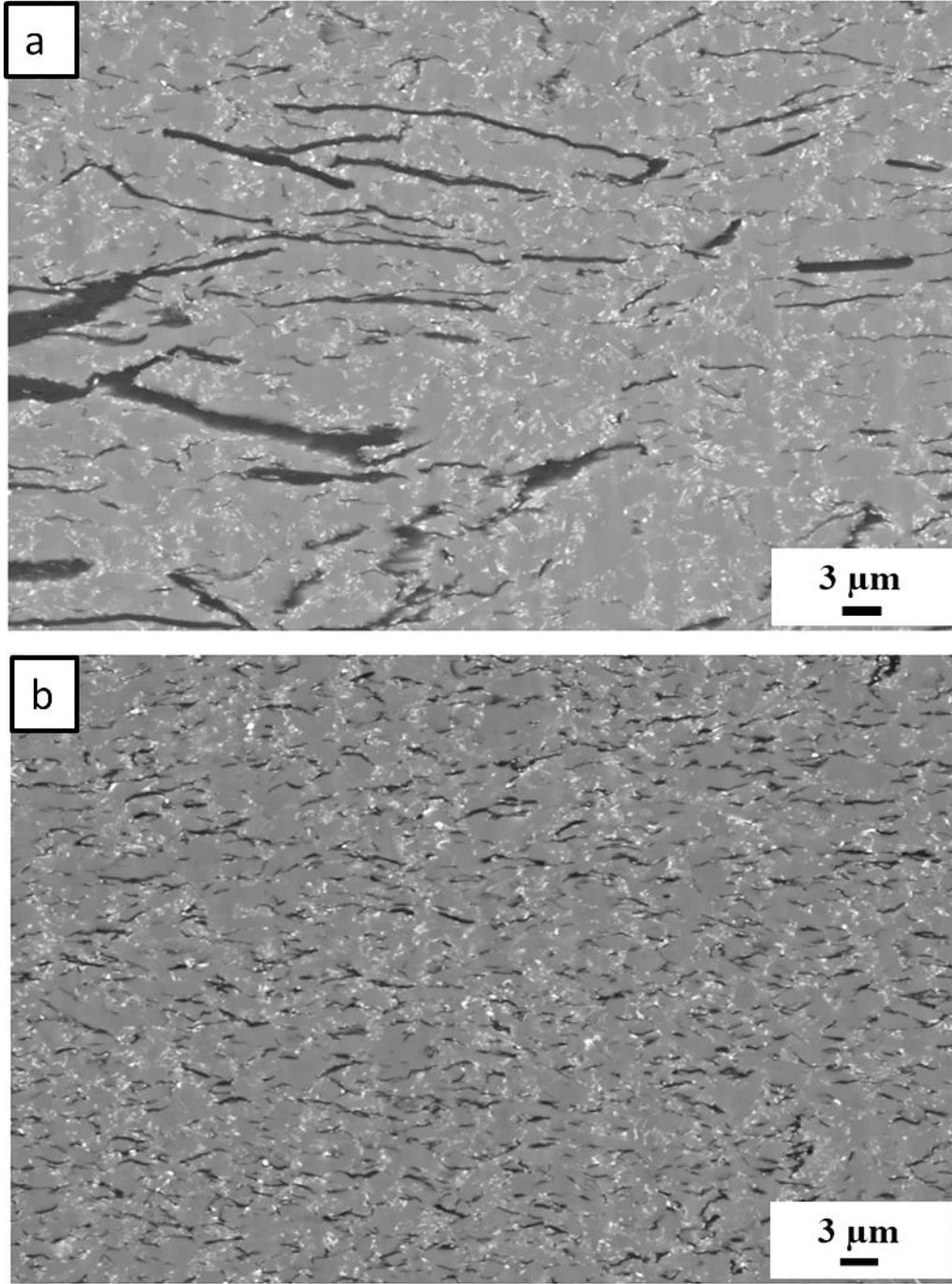
Şekil 4.11. (a) sonikasyon, (b) sonikasyon+mikroakışkanlaştırıcı işlemi görmüş ağırlıkça % 8 GNP içeren SiAlON kompozitlerinin presleme yönüne paralel yüzeyinden alınan 2500X büyütmedeki BSE görüntüleri



Şekil 4.12. (c) sonikasyon, (d) sonikasyon+mikroakışkanlaştırıcı işlemi görmüş ağırlıkça % 8 GNP içeren SiAlON kompozitlerinin paralel yüzey 5000X büyütmedeki BSE görüntüleri



Şekil 4.13. (a) sonikasyon, (b) sonikasyon+mikroakışkanlaştırıcı işlemi görmüş ağırlıkça % 8 GNP içeren SiAlON kompozitlerinin dikey yüzey 2500X büyütmedeki BSE görüntüleri



Şekil 4.14. (a) sonikasyon, (b) sonikasyon+mikroakışkanlaştırıcı işlemi görmüş ağırlıkça % 8 GNP içeren SiAlON kompozitlerinin dikey yüzey 2500X büyütmedeki BSE görüntüleri

Sadece sonikasyon yöntemi kullanıldığında, grafen nano plakalar yeterince incelmediği için yapıda homojen bir dağılım görülmezken GNP kümelenmeleri oluşmuştur. Fakat mikroakışkanlaştırıcı yöntemi, sonikasyona göre, tane kalınlığını inceltmede çok daha iyi etki göstermiştir.

Ayrıca, sonikasyon + mikroakışkanlaştırıcı işleminden geçirilmiş GNP, SiAlON'un mikroyapısında, α and β SiAlON tanelerinin, sadece sonikasyon işlemi uygulanmış GNP ilaveli SiAlON'a göre daha küçük olduğu görülmektedir. Bu, küçük plakalı tanelerin ve homojen dağılmış GNP'lerin, sinterleme sırasında α and β tanelerinin büyümesini engellediği belirlenmiş olup bunun özellikler üzerinde etkisi daha sonra irdelenecektir.

4.7.2.1. Farklı grafen miktarlarının yoğunluğa etkisi

Sinterlenen tüm numunelerde yüksek sıcaklık ve basıncın etkisiyle % 100 relatif yoğunluğa erişilmiştir ve artan ağırlıkça % GNP miktarıyla bulk yoğunluk değerleri düşüş eğilimindedir (Tablo 4.6). Relatif yoğunluklar teorik olarak hesaplanmıştır ve mikroyapılar incelendiğinde (Şekil 4.10-11-12-13) tam bir yoğunlaşma sağlandığı görülmektedir. Bu nedenle relative yoğunluklar % 100 olarak kabul edilmiştir (Tablo 4.6).

Tablo 4.6 SPS ile üretilen numunelerin yoğunlukları ve relatif yoğunluk değerleri

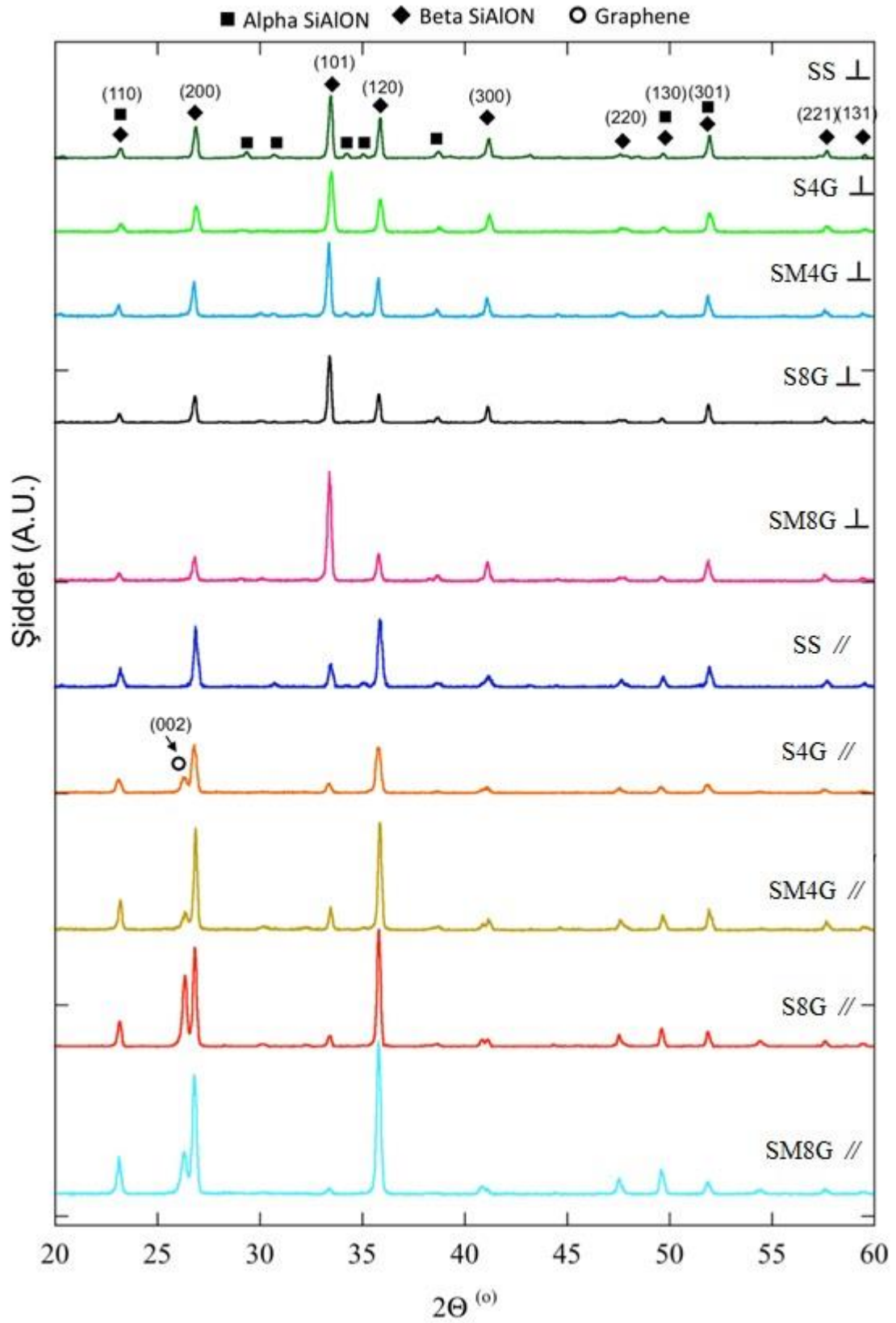
<i>Malzeme</i>	<i>Yoğunluk (gr/cm³)</i>	<i>Relatif yoğunluk (%)</i>
SS	3,24	100
SM2G	3,22	100
S2G	3,21	100
SM4G	3,16	100
S4G	3,17	100
SM8G	3,11	100
S8G	3,11	100

4.7.2.2. XRD Analizleri

GNP içermeyen SiAlON ve ayrıca sonikasyon ve mikroakışkanlaştırıcı teknikleriyle hazırlanmış % 4 ve % 8 GNP katkılı kompozitlerin paralel ve dikey yüzeylerinden alınmış XRD paternleri Şekil 4.15’de verilmektedir. Paternlerde gözlemlenen α -SiAlON ve β -SiAlON pikleri sinterleme sırasında başlangıç α -Si₃N₄ fazının α ve β -SiAlON formlarına dönüştüğünü göstermektedir.

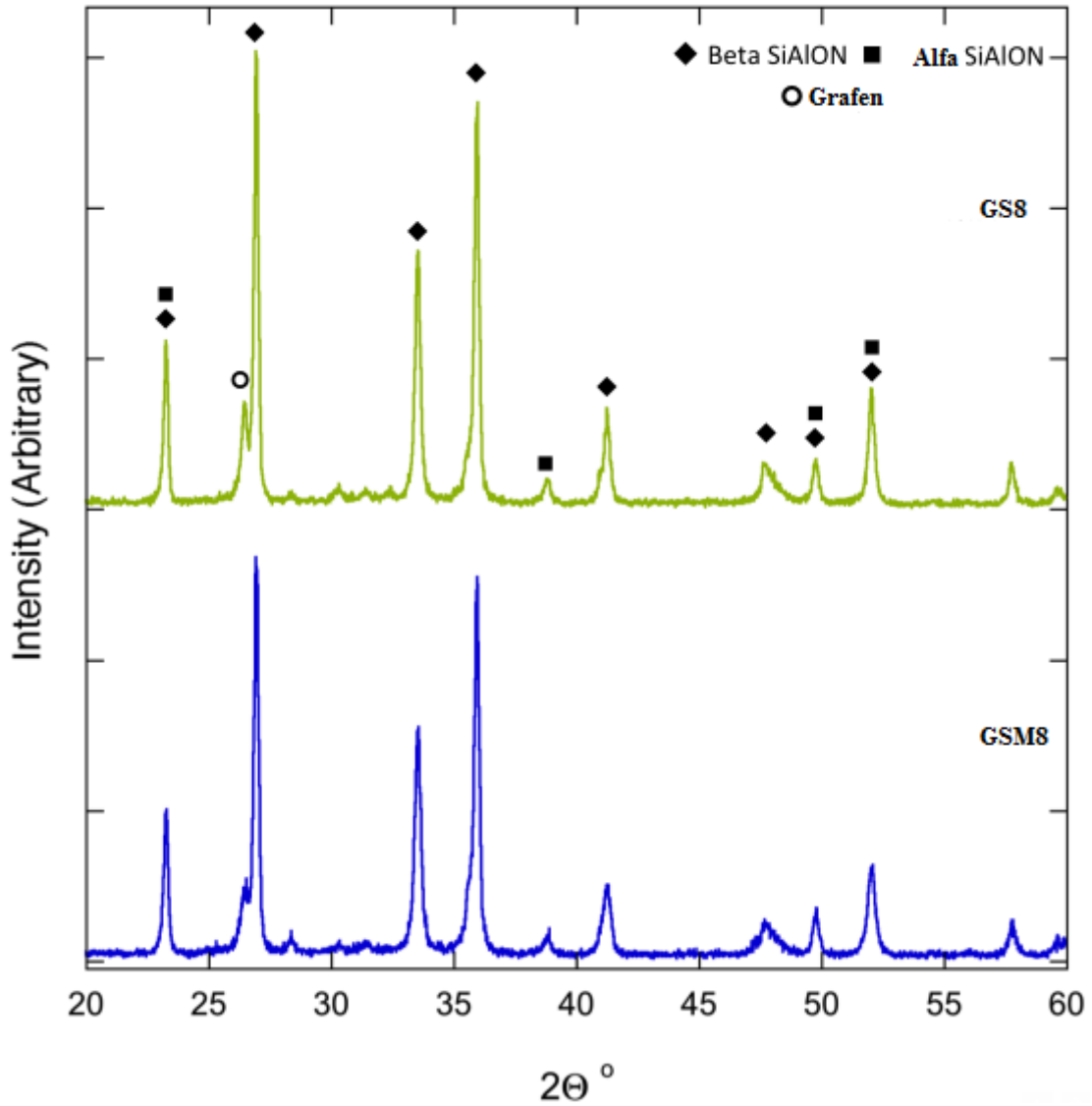
GNP-SiAlON kompozitlerinin dikey yüzeylerinde (presleme yönüne paralel) GNP fazına ait pik görülmezken paralel yüzeylerde (presleme yönüne dik) grafen plakalarının (0002) bazal düzlemlerinden elde edilen pik $2\theta = 26.381$ derecede yer almıştır. Kompozitlerin dikey yüzeylerinde gözlemlenen grafen plakalarının kenarları (prizmatik düzlemler) ve ayrıca rastgele yönelmiş düzlemler dikey yüzeylerden elde edilmiş XRD paternlerinde pik oluşturacak kadar sinyal oluşturmamıştır. Bu durum GNP’lerin sinterleme sırasında presleme yönüne dik olarak yönelmelerinin bir göstergesidir. Ayrıca, kompozitlere eklenen GNP miktarının artırılmasıyla, GNP fazına ait pik şiddetinin beklendiği üzere yükseldiği gözlemlenmiştir.

XRD paternlerinde mikroakışkanlaştırıcı ile hazırlanmış GNP’lerin (0002) bazal düzlemlerinden elde edilmiş piklerin şiddetlerinin sonikasyon ile hazırlanmış GNP’lere göre daha düşük olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Bu, mikroakışkanlaştırıcı tekniğine tabi tutulan GNP’lerin sonikasyon ile dağıtılmış GNP’lere kıyasla daha küçük tane boyutuna ve daha az plaka sayısına sahip olması nedeniyle sinterleme sırasında belirli bir yönde yönelmelerini zorlaştırdığını göstermiştir. Sinterleme sırasında mikroakışkanlaştırıcı ile dağıtılmış GNP’ler sonikasyon ile hazırlanmış GNP’lere göre mikroyapı içerisinde nispeten daha rastgele yönelenerek (0002) bazal düzlemlerinden daha az sinyal gelmesine yol açmıştır. Bu düşüncenin doğruluğunu kontrol etmek amacıyla % 8 GNP katkılı SiAlON matris kompozitler öğütülmüş ve tozlara XRD analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.16). Her iki sisteme ait tozlardan elde edilen XRD spektrumlarında GNP pik şiddetlerinin, $2\theta = 26.84$ derecede yer alan β -SiAlON’a ait pik şiddetlerine oranları sinterlenmiş numunelerden farklı olarak neredeyse aynı çıkmıştır. Bu sonuç, GNP’lerin sinterlenmiş kompozitlerin mikroyapılarında yönelmelerinin XRD sonuçları üzerinde önemli ölçüde etkisi olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.15. Saf Sialon, sonikasyon ve sonikasyon + mikroakışkanlaştırıcı işlemi görmüş farklı miktarlarda GNP içeren SiAlON kompozitlerinin paralel ve dikey yönden ölçümleri alınmış XRD paternleri

Şekil 4.15’de de görüldüğü gibi düzlemlere göre yatay ve dikey SiAlON pik şiddet sonuçları Şekil 4.16’dan ve beklenen XRD paterlerinden farklıdır. Bu bize GNP’nin yanısıra oluşan SiAlON tanelerinde yönlendiğini göstermektedir. Benzer sonuçlar Zhu ve arkadaşlarının (2008) yaptıkları çalışmada da elde edilmiştir [34].



Şekil 4.16. (a) Sonikasyon ve (b) sonikasyon + mikroakışkanlaştırıcı işlemi görmüş ve % 8 GNP içeren SiAlON kompozitlerinin toz haline getirildikten sonra elde edilen XRD paternleri

4.7.2.3. GNP Miktarının Mekanik Özelliklere Etkisi

GNP katkılı ve katkısız SiAlON sistemlerine ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri Tablo 4.7’de ve mikroyapı görüntüleri Şekil 4.19’da yer almaktadır.

Tablo 4.7. GNP içermeyen SiAlON ve %2 - % 4 - % 8 GNP katkılı SiAlON matris kompozitlerinin dikey ve paralel yüzeylerine ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.

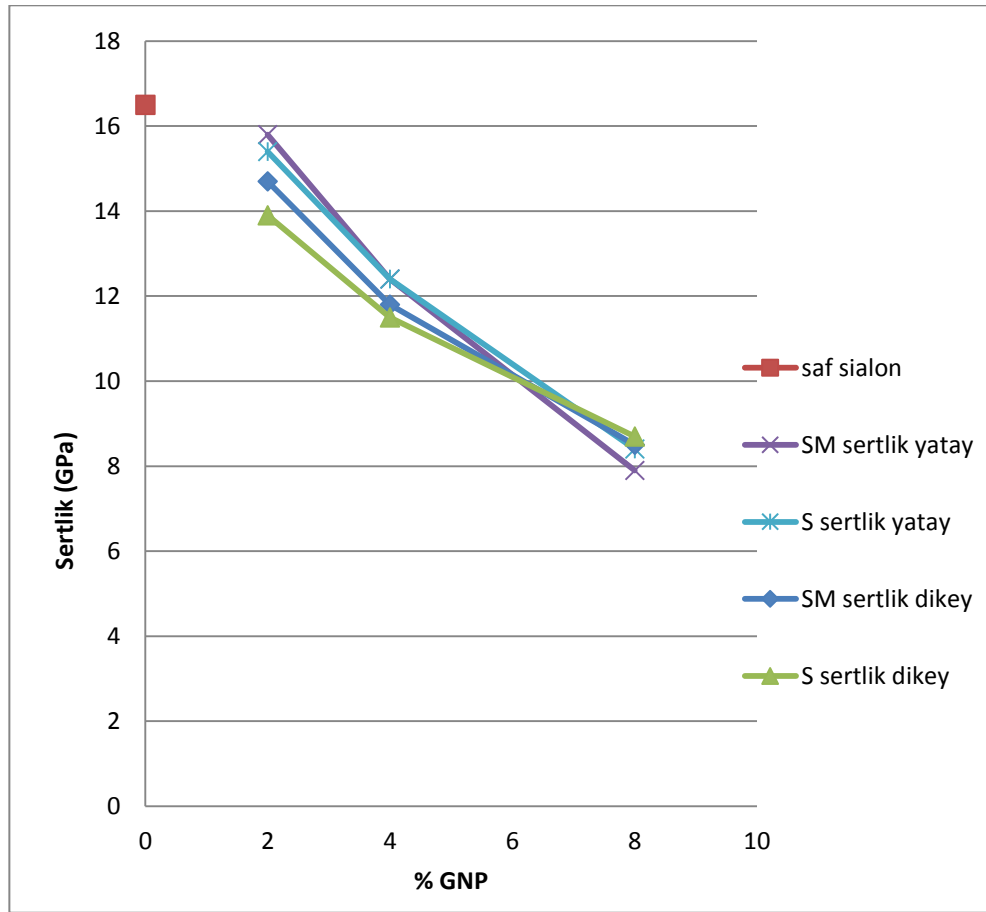
Malzeme	Yoğunluk (gr/cm ³)	Relatif yoğunluk (%)	Sertlik (GPa)		Kırılma tokluğu (MPa.m ^{1/2})	
			⊥	//	⊥	//
SS	3,24	100	16,5 ± 0,2		5,8 ± 0,2	
SM2G	3,218	100	14,7 ± 0,1	15,8 ± 0,2	5,7 ± 0,3	6,5 ± 0,3
S2G	3,212	100	13,9 ± 0,3	15,4 ± 0,5	6,8 ± 0,6	5,8 ± 0,3
SM4G	3,16	100	11,8 ± 0,1	12,4 ± 0,5	4,9 ± 0,3	4,9 ± 0,2
S4G	3,17	100	11,5 ± 0,4	12,4 ± 0,5	6,8 ± 0,9	4,7 ± 0,3
SM8G	3,11	100	8,5 ± 0,5	7,9 ± 0,3	ÖLÇÜLEMEDİ	
S8G	3,11	100	8,7 ± 1,2	8,4 ± 0,9		

GNP miktarının artırılması ve yoğunluğunda düşmesine bağlı olarak, GNP-SiAlON kompozitlerinin sertlikleri neredeyse doğrusal olarak düşmüştür. Ağırlıkça % 2 - 4 - 8 GNP katkılı kompozitlerde, GNP’lerin ayrıştırılmasında farklı tekniklerin kullanılmasının sertlik değerleri üzerinde belirgin bir etkiye neden olmadığı gözlemlenmiştir. GNP’siz SiAlON’un sertliği 16,50 ± 0,15 GPa olarak belirlenmişken % 8 GNP katkısıyla bu değer sonikasyon ve mikroakışkanlaştırıcı teknikleriyle hazırlanmış GNP katkılı kompozitlerin dikey ve paralel yüzeylerinde sırasıyla % 53, 51, 53 ve 52 azalarak neredeyse yarı değerine düşmüştür. Eklenen GNP miktarının artmasının matris malzeme ile GNP arasındaki yüzeyler arası bağın zayıflamasına yol açtığı bilinmektedir [31].

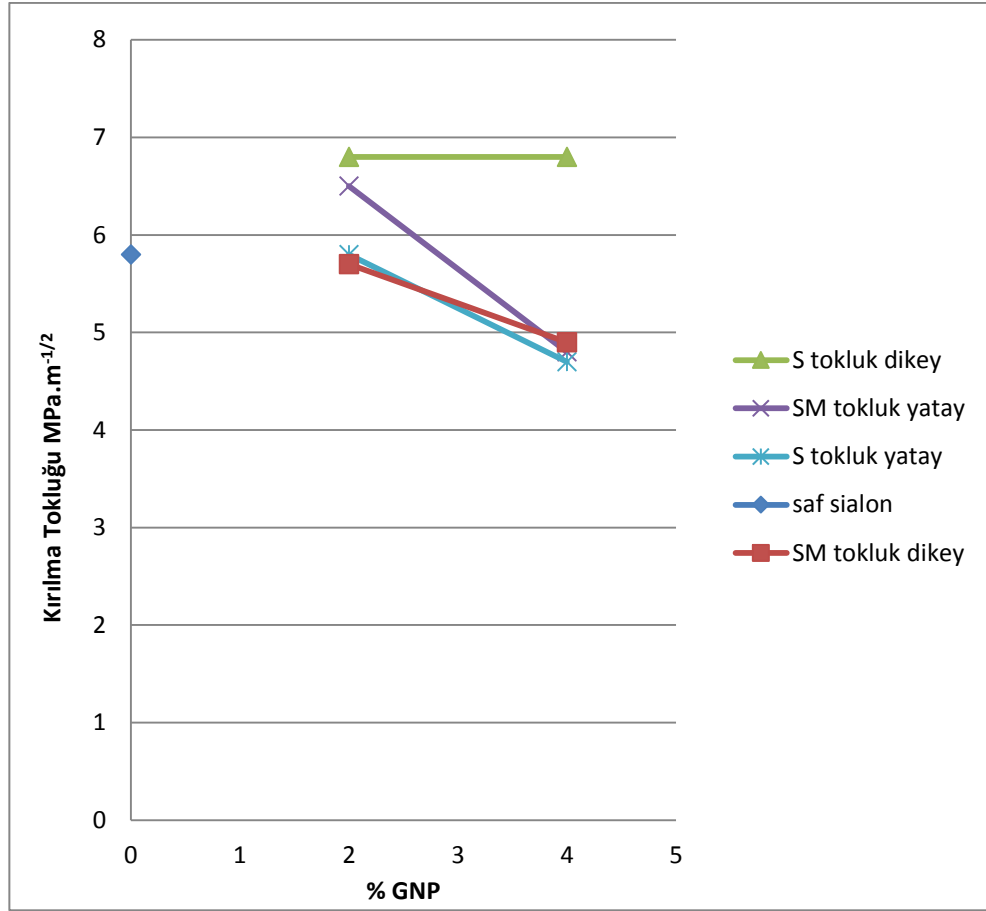
Anizotropik mikroyapı paralel ve dikey yüzeylerde sertlik değerleri arasında çok belirgin farklılıklar oluşmasına neden olmamıştır.

Sonikasyon ve sonikasyon+mikroakışkanlaştırıcı ile hazırlanmış % 2 GNP katkılı SiAlON’un kırılma tokluğu ise hem paralel, hem de dikey yüzeyde saf SiAlON’a ve % 4 GNP ilaveli kompozitlere göre daha yüksek çıkmıştır. GNP miktarının artması, grafen

plakalarının daha fazla üst üste binmesine sebep olur. Bu yüzden tabakalar arasındaki zayıf Van Der Waals bağlarının miktarı arttığından, köprüleme, çatlak saptırma, çatlak yavaşlatma ve engelleme gibi toklaştırma mekanizmaları zayıflar. Bu toklaştırma mekanizmaları % 2 GNP ilaveli SiAlON kompozitinde olumlu sonuç vererek, malzemenin kırılmaya karşı direncini saf SiAlON'a göre arttırmıştır. Şekil 4.17'de saf SiAlON, % 2 – 4 – 8 GNP ilaveli SiAlON seramiklerinin sertlik (GPa) grafiğini, Şekil 4.18'de saf SiAlON ve % 4 ve % 8 GNP ilaveli SiAlON seramiklerinin kırılma tokluğu ($\text{MPa.m}^{-1/2}$) grafiği verilmiştir.



Şekil 4.17. Saf SiAlON ve %2 - 4 - 8 GNP ilaveli SiAlON seramiklerinin paralel ve dikey yönde sertlik (GPa) grafiği (SM: Sonikasyon + Mikroakışkanlaştırıcı, S :Sonikasyon)



Şekil 4.18. Saf SiAlON ve % 2 ile 4 GNP ilaveli SiAlON seramiklerinin paralel ve dikey yönde kırılma tokluğu ($\text{MPa.m}^{-1/2}$) grafiği (SM: Sonikasyon + Mikroakışkanlaştırıcı, S :Sonikasyon)

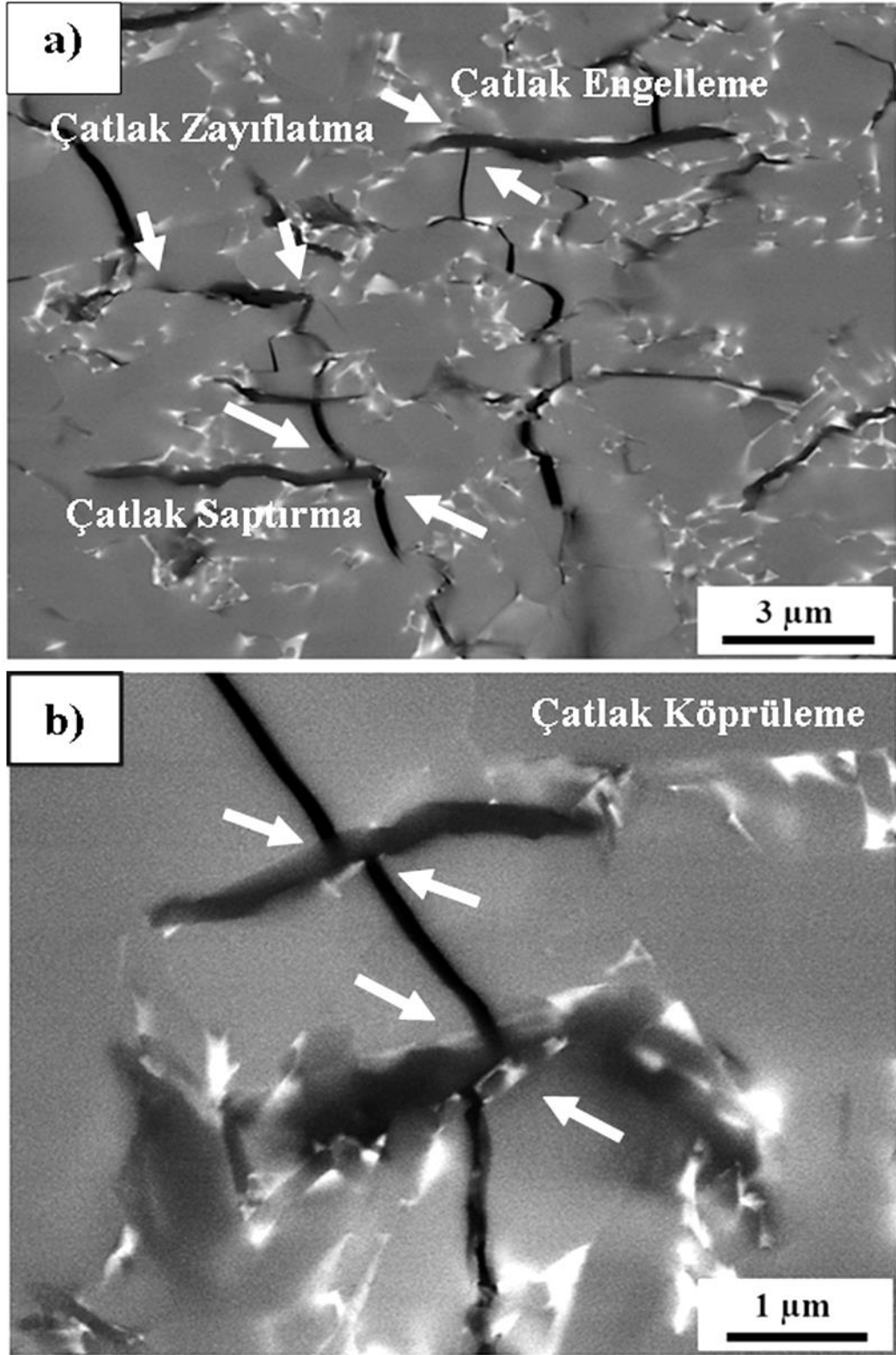
GNP içermeyen SiAlON'un $5,82 \pm 0,20 \text{ MPa m}^{1/2}$ olarak hesaplanan kırılma tokluğu sonikasyon tekniği ile dağıtılmış olan % 4 GNP ilaveli kompozit sisteminin dikey yüzeyinde yaklaşık % 17 artarak $6,83 \pm 0,90 \text{ MPa m}^{1/2}$ değerine yükselmiştir. Ancak aynı 4 % GNP-SiAlON'un paralel yüzeyinde bu değer dikey yüzeyin tersi % 20 azalarak $4,65 \pm 0,27$ değerine düşmüştür. Bu durum sonikasyon ile hazırlanmış GNP katkılı SiAlON'un anizotropik kırılma tokluğuna sahip olduğunu göstermektedir. % 8 GNP katkılı kompozitlerde sertlik ölçümleri alınabilmiş olmasına rağmen GNP'lerin mikroyapıda yoğun olarak dağılmaları çatlak ölçümlerinin güvenli bir şekilde yapılabilmesine engel olduğundan dolayı kırılma tokluk değerlerine tabloda yer verilmemiştir.

Mikroakışkanlaştırıcı ile hazırlanmış % 4 GNP katkılı SiAlON'un kırılma tokluğu ise hem paralel, hem de dikey yüzeyde GNP katkısız SiAlON 'a göre yaklaşık % 16 azalmıştır. Bu sistemde % 4 GNP katkısının sonikasyon ile hazırlanmış % 4 GNP

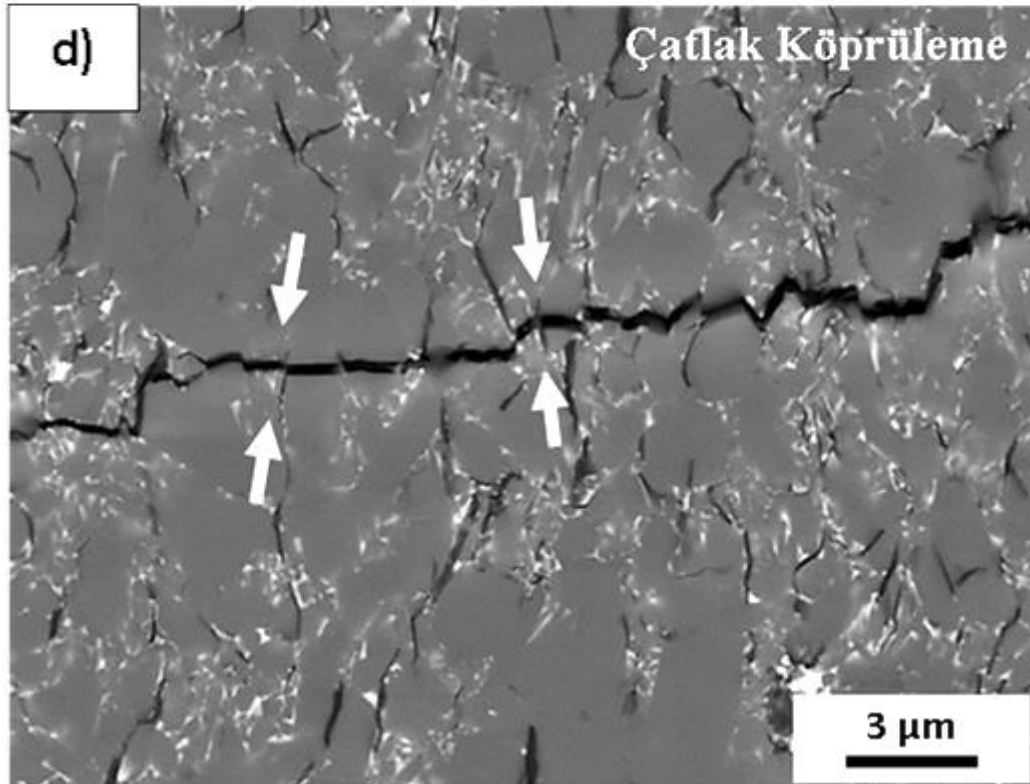
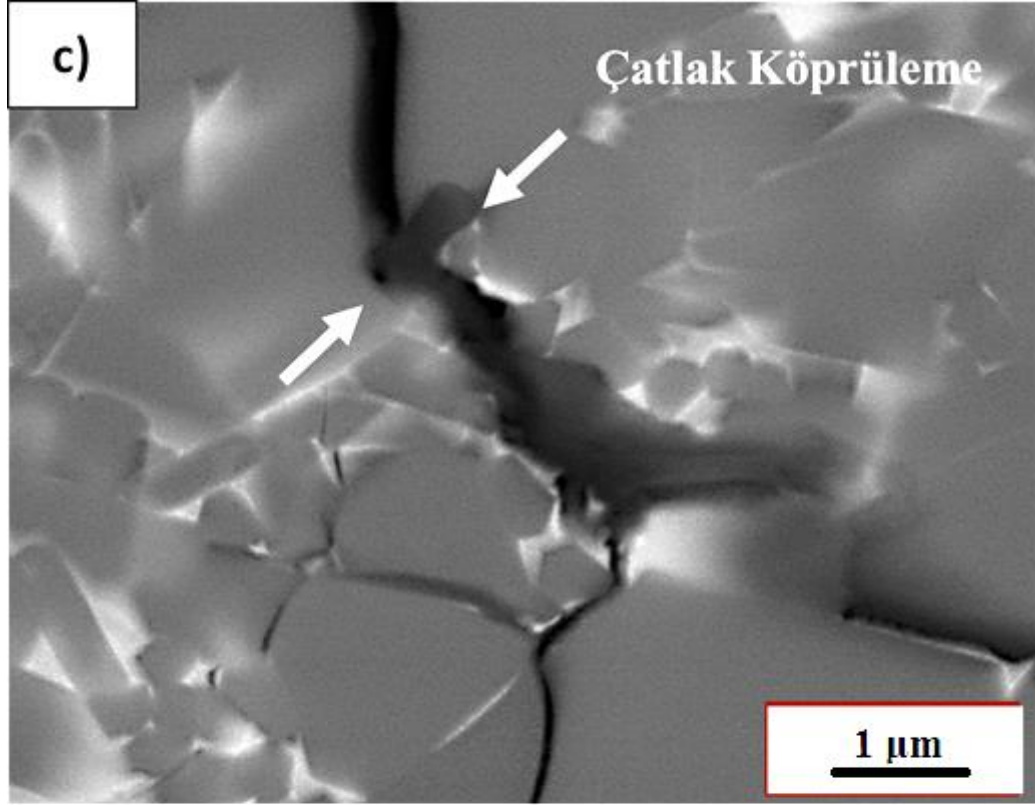
katkılı kompozitte olduğu gibi kırılma tokluğunu iyileştirici etkisi olmamıştır. Bunun nedenini araştırmak için her iki sistemle de hazırlanmış % 4 GNP içeren kompozitlerin dikey yüzeylerinde etkin olan toklaştırma mekanizmaları araştırılmıştır.

Şekil 4.19'da yer alan görüntülere göre sonikasyon ile dağıtılmış GNP katkı sistemde kırılma tokluğu, köprüleme, saptırma, yavaşlatma ve engelleme (Şekil 4.19 a, b, c ve d) toklaştırma mekanizmaları ile iyileştirilmiştir. Şekil 4.19 a'da tane sınırları boyunca ilerlemekte olan çatlak GNP ile karşılaştığında sapmış ve bu sayede ilerlemesini sağlayan stres azalmıştır. Aynı görüntüde çatlak yolu GNP ile karşılaştığında saparak GNP sınırlarını takip etmiş ve önceki haline göre daha ince bir çatlak halini almıştır. Burada çatlağın mikroyapı içerisinde ilerleyeceği yol GNP sayesinde uzatılarak enerjisi azaltılmış ve ilerlemesine engel olunmuştur. Son olarak Şekil 4.19 a'da çatlak ilerlemesi GNP kümelenmesi sayesinde durdurulmuştur. Burada aynı zamanda küçük çatlak dallanmaları oluşarak çatlak ucunda birikmiş olan enerji dağıtılmış ve kırılmaya karşı direnç artırılmıştır. Şekil 4.19 b'de ise grafen plakaları çatlak yolu üzerinde köprü oluşturmuş fakat çatlağın kapanması yönünde değilde sapması yönünde etkide bulunmuştur. Şekil 4.19 c'de GNP çatlak yolu üzerinde köprü oluşturarak çatlağın kapanması yönünde güç uygulamış, enerjiyi düşürerek zayıflatmıştır.

Şekil 4.19 d'de mikroakışkanlaştırıcı yöntemiyle hazırlanmış % 4 GNP içeren SiAlON'un toklaştırma mekanizmaları yer almaktadır. Çatlak yolu üzerinde GNP'ler köprüleme yapmış olsa da çatlağın ilerlemesi ya da kapanması yönünde pozitif bir etkiye sahip olmamıştır. Bunun sebebi olarak mikroakışkanlaştırıcı ile hazırlanmış GNP'lerin sonikasyon ile hazırlanmış GNP'lere göre daha küçük tane boyutuna ve yetersiz plaka sayısına sahip olmasından dolayı dikey yüzeyde daha ince veya kısa tabaka oluşturması ve bundan dolayı da çatlağın ilerlemesine herhangi bir engel oluşturamaması gösterilebilir. Bunlara ek olarak, her iki sisteminde kırık yüzeylerinden alınmış SEM BSE görüntüleri GNP'lerin çıkma (pull out) yaparak kırılma tokluğunu iyileştirdikleri belirlenmiştir.



Şekil 4.19. (a-c) Sonikasyon (d) mikroakışkanlaştırıcı ile hazırlanmış % 4 GNP katkılı SiAlON matris kompozitlerinin toklaştırma mekanizmaları



Şekil 4.19. (devam)(a-c) Sonikasyon, (b-d) Mikroakışkanlaştırıcı ile hazırlanmış %4 GNP katkılı SiAlON matris kompozitlerinin toklaştırma mekanizmaları

4.7.2.4. Isıl difüzivite

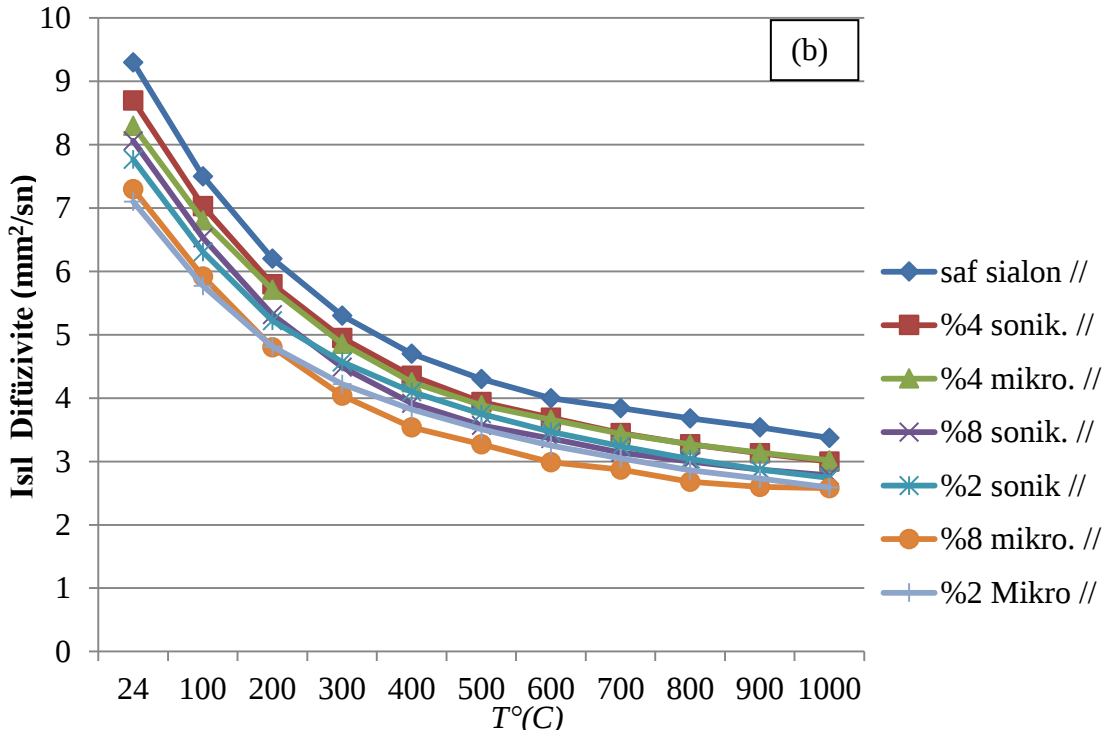
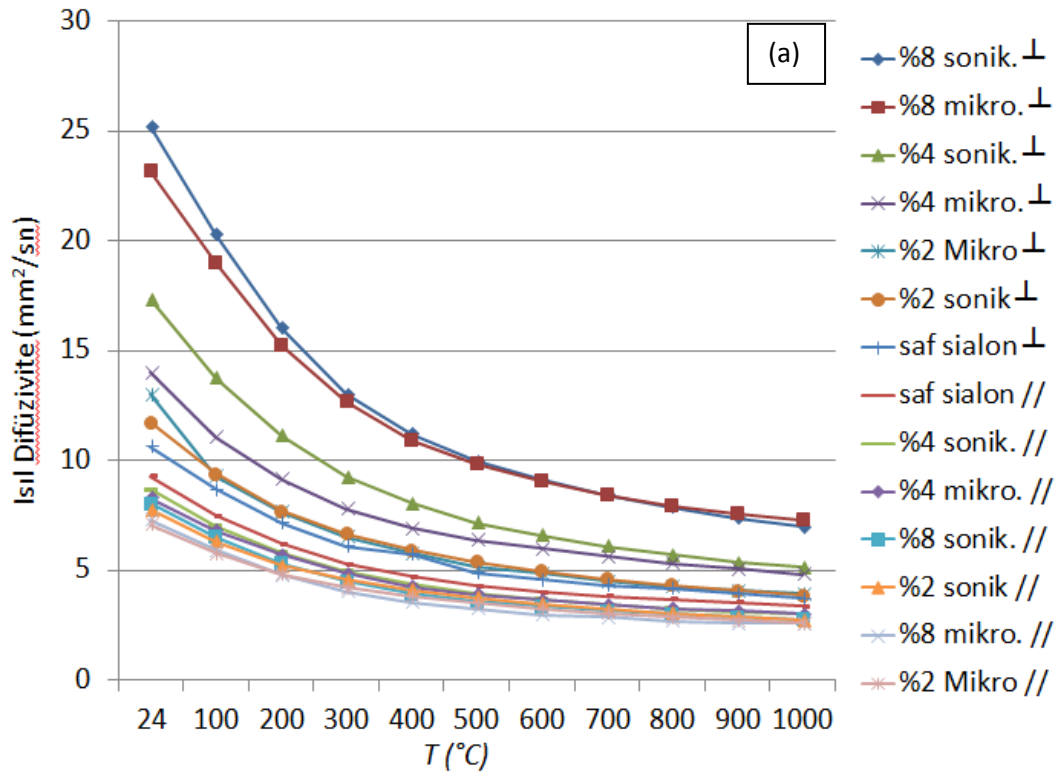
Isıl difüzivite değerleri, Lazer flash metodu kullanılarak 25-1000°C arasında, 100°C aralıklarla ölçülmüştür. Ölçülen tüm numunelerin ısı difüzivite değerleri, artan sıcaklıkla azalmıştır. Kristalin seramiklerin genel davranışı olan bu olay, yüksek sıcaklıklarda fonon-fonon Umklapp saçılımından dolayı azalan ortalama serbest yola bağlanmıştır. [22,33]

Şekil 4.20'deki ısı difüzivite sonuçları, yatay ve dikey yönde yönlenmeye bağlı olarak, GNP ilavesinin difüzivite sonuçlarını yüksek oranda etkilediğini göstermektedir. Saf SiAlON'un paralel ve dikey yönlerde ısı difüzivite sonuçlarını incelediğimizde aralarındaki fark çok azdır. Bu küçük farkın sebebi de, SPS sinterlemesi sırasında uygulanan tek yönlü mekanik presleme nedeniyle sinterleme esnasında tane uzaması gösteren β -SiAlON tanelerinin yönlenmesinden kaynaklanmaktadır. Bunun sonucunda GNP ilavesiz SiAlON numunelerinde de dikey yönde, paralel yöne göre ısı difüzivitesi daha yüksek çıkmıştır. Fakat kompozisyona GNP ilavesiyle ve GNP miktarı arttıkça, her iki GNP üretim metodunda da (sonikasyon, sonikasyon+mikroakışkanlaştırıcı), dikey yönde ısı difüzivite değerleri artmıştır. Paralel yönde ise GNP miktarı arttıkça ısı difüzivite değerleri, saf SiAlON'a göre düşmüştür. Bunun sebebi, grafenin iki boyutlu bir malzeme olmasıdır. Tek tabaka grafenin oda sıcaklığında bir yönde (hekzagonal kristal yapısında, kovalent bağlı) ısı iletkenlik değeri $2000 - 4000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ iken, diğer yönde grafen nanoplakaların grafitik yapısındaki tabakalar arasındaki Van Der Waals bağlarından dolayı iletkenlik değeri $6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ 'e kadar düşer, [32] ki bu değer SiAlON'un difüzivite değerinin ($10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) bile altındadır. Kompozitlerin paralel yönde saf SiAlON'a göre düşük ısı iletkenlik değerine sahip olması, GNP'lerin SiAlON taneleri arasında bariyer görevi görüp ısı iletimini azaltmasıdır.

Yoğunluk ve ısı iletkenlik tablosu incelendiğinde (Tablo 5.1), relatif yoğunluklar eşit olduğu için, bulk yoğunluk değişimi göz önüne alınırsa, yoğunluk düşüşüyle yani GNP miktarının artışıyla birlikte ısı difüzivite ve ısı iletkenlik değerlerinin arttığı görülmektedir. Normalde, yoğunluk azalması ile ısı difüzivitenin azalması beklenirdi. Yoğunluk azalmasına rağmen yapıda ısı difüziviteyi azaltacak porozitenin olmaması bu sonucu doğurmuştur. GNP'nin yüksek iletkenliğe sahip bir malzeme olmasından dolayı sistemin ısı difüzivite artışında baskın bir parametre olduğu düşünülmektedir.

GNP miktarları göz önüne alındığında mikroyapı görüntülerinden görüleceği üzere (Şekil 4.10-11-12,13 ve 14), GNP'lerin dağıtılması ve tanelerinin inceltilmesi bakımından iki üretim prosesi bir anda olan sonikasyon+mikroakışkanlaştırıcı işleminin, sonikasyon işlemine göre daha iyi bir proses olduğu belirlenmiş, fakat % 4 ve % 8 GNP ilaveli sonikasyon işleminden geçirilmiş numunelerin ısıl difüzivite değeri sonikasyon+mikroakışkanlaştırıcı işlemi görmüş numunelere nispeten daha yüksektir. % 2 GNP ilaveli numunelerde durum tersine dönerek mikroakışkanlaştırıcı işleminden geçirilen numunelerin daha yüksek ısıl difüziviteye sahip olmuştur. Aynı şekilde mekanik özelliklerde de benzer sonuçlar görülmüştür. Yoğunlukların çok yakın olması nedeniyle ısıl difüzivite farklılığının mikroyapıyla açıklanması daha doğru olur. Literatür bilgilerine göre β -SiAlON tanelerinin boyutu arttıkça ısıl difüzivite artmaktadır [24]. Dolayısıyla, daha az GNP içeren numunede ve kümeleşmenin daha fazla olduğu sadece sonikasyondan geçmiş GNP kullanılan numunelerde β -SiAlON taneleri büyümeye imkan bulduğu için ısıl difüzivite değerleri artmıştır. Buna karşılık sonikasyon+mikroakışkanlaştırıcı işleminden geçen GNP'lerle daha fazla dağılım olduğu için tane büyümesi sınırlı kalmış bu da ısıl difüziviteyi düşürmüştür.

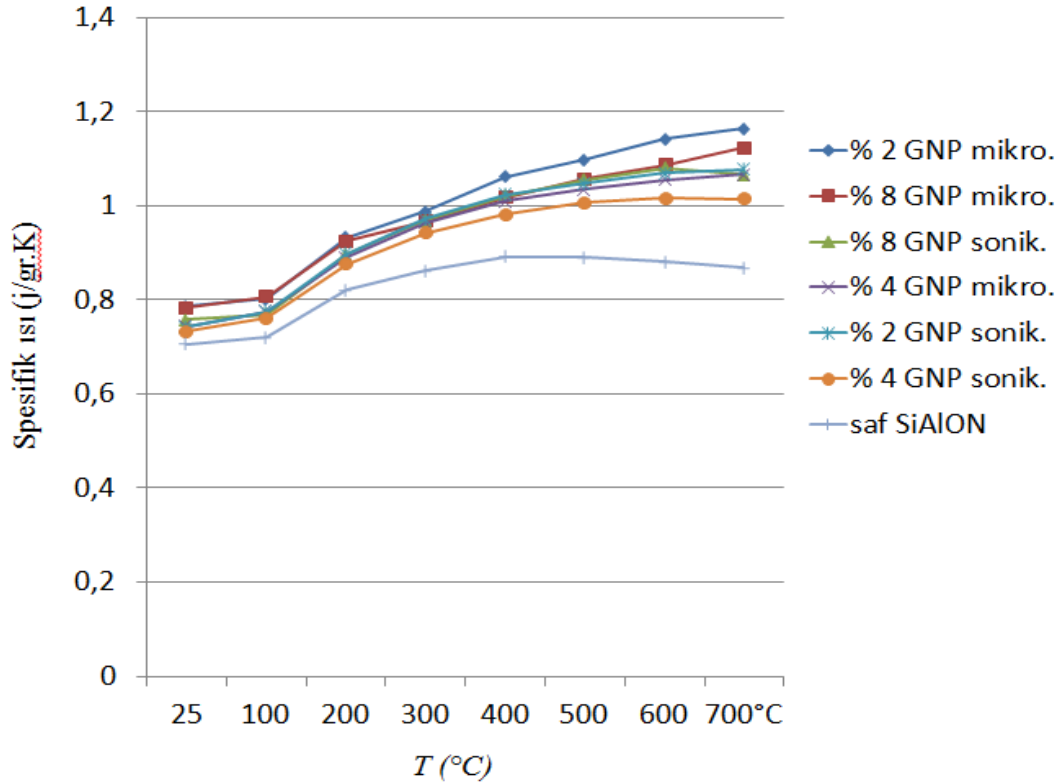
Tüm sonuçlar göz önüne alınarak incelendiğinde, SiAlON-GNP kompozitinde ısıl difüzivite değerlerinin dikey yönde artış, paralel yönde ise azalma gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.20. (a) Farklı teknikler kullanarak taneleri inceltilmiş ve dağıtılmış GNP içeren SiAlON kompozitlerinin yöne bağlı ısı difüzivite değerleri (Mikro: mikrofludizer, Sonik: Sonikasyon) (b) yatay değerlerin üst üste binmesinden dolayı daha iyi görülebilmesi

4.7.2.5. Spesifik ısı kapasitesi

Farklı teknikler kullanarak taneleri inceltirilmiş ve dağıtılmış GNP içeren SiAlON kompozitlerinin ve saf SiAlON'nun spesifik ısı değerleri Şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.21. Farklı teknikler kullanarak taneleri inceltirilmiş ve dağıtılmış GNP içeren SiAlON kompozitlerinin ve saf SiAlON'nun spesifik ısı değerleri (M: mikrofludizer, S: Sonikasyon)

Tablo 4. 8. Saf SiAlON, ağırlıkça % 2 - 4 - 8 sonikasyon, sonikasyon + mikroakışkanlaştırıcı işlemi görmüş GNP ilaveli SiAlON kompozisyonların spesifik ısı değerleri

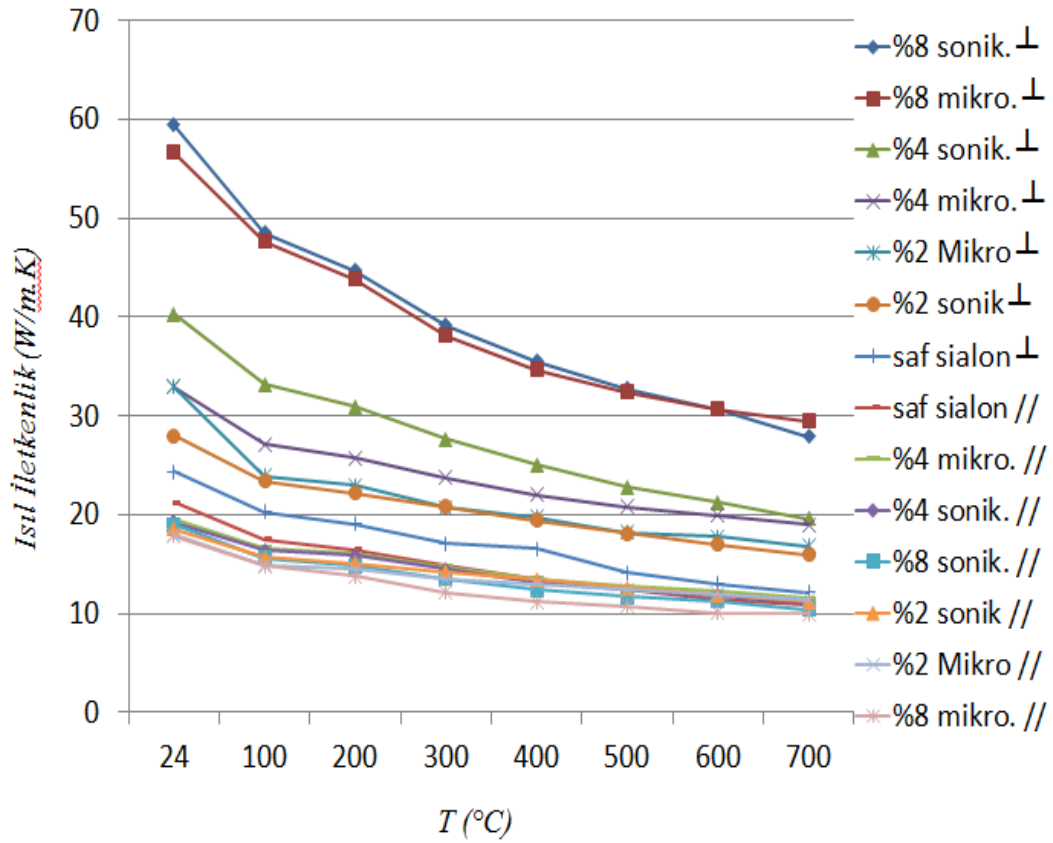
	% 2 GNP mikro. (j/gr.K)	% 8 GNP mikro. (j/gr.K)	% 8 GNP sonik. (j/gr.K)	% 4 GNP mikro. (j/gr.K)	% 2 GNP sonik. (j/gr.K)	% 4 GNP sonik. (j/gr.K)	saf SiAlON (j/gr.K)
25°C	0,787	0,785	0,758	0,744	0,743	0,733	0,705
100°C	0,802	0,807	0,769	0,775	0,775	0,761	0,721
200°C	0,933	0,925	0,896	0,890	0,898	0,876	0,820
300°C	0,988	0,966	0,968	0,963	0,972	0,942	0,862
400°C	1,061	1,018	1,019	1,009	1,022	0,982	0,891
500°C	1,097	1,056	1,055	1,035	1,048	1,006	0,890
600°C	1,141	1,086	1,079	1,055	1,069	1,015	0,880
700°C	1,163	1,122	1,066	1,066	1,077	1,013	0,869

4.7.2.6. Isıl iletkenlik

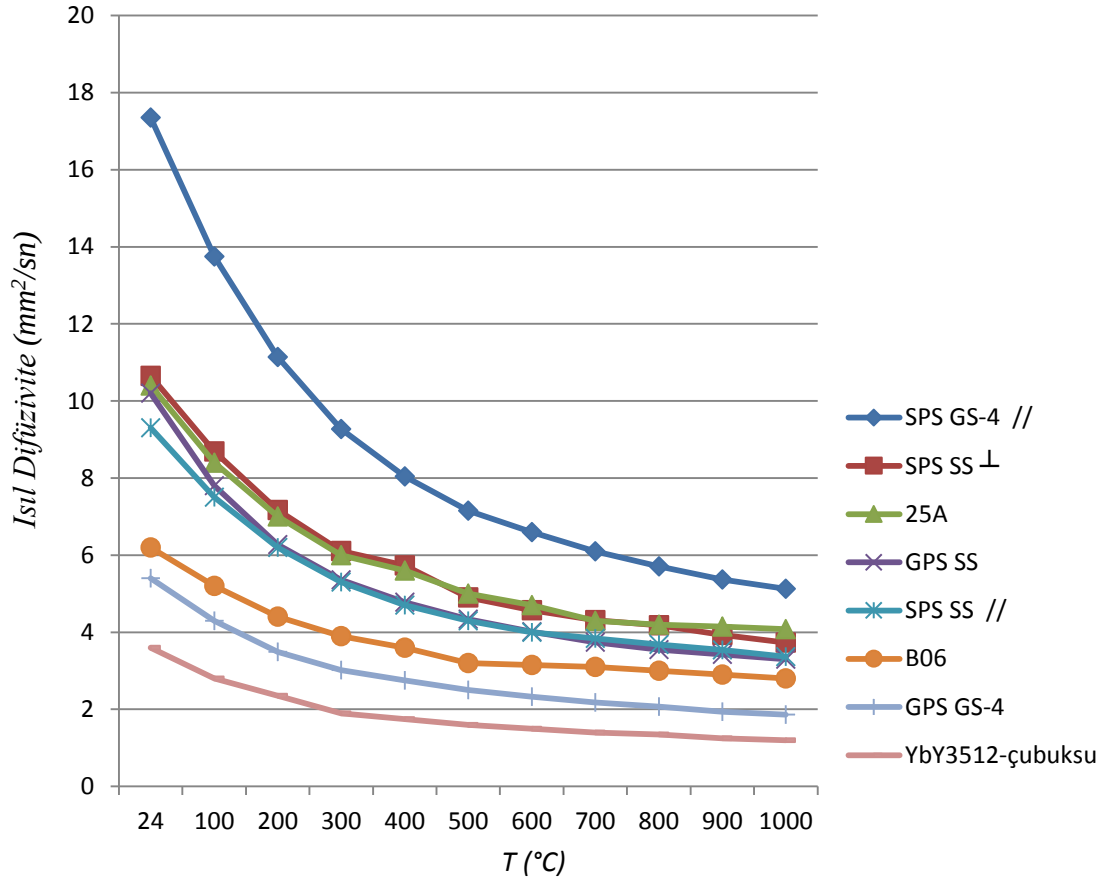
Şekil 4.20’de gösterilen grafiklerdeki ısı difüzivite değerleri, Tablo 4.8’de gösterilen spesifik ısı kapasitesi değerleri ve Tablo 4.6’da verilen yoğunluk değerleri, aşağıdaki Eşitlik 4.1’e göre hesaplanarak Şekil 4.22’deki termal iletkenlik sonuçları elde edilmiştir.

$$K = \alpha * \rho * C_p \quad (4.1)$$

Burada α [mm^2/s] ısı yayılabilirliği, ρ [gr/cm^3] yoğunluğu, C_p [$\text{J}/\text{gr.K}$] ise sabit basınçtaki ısı kapasitesini göstermektedir. Bu eşitlikten elde edilen termal iletkenlik (K) ise $\text{W}/\text{m.K}$ ’dir.

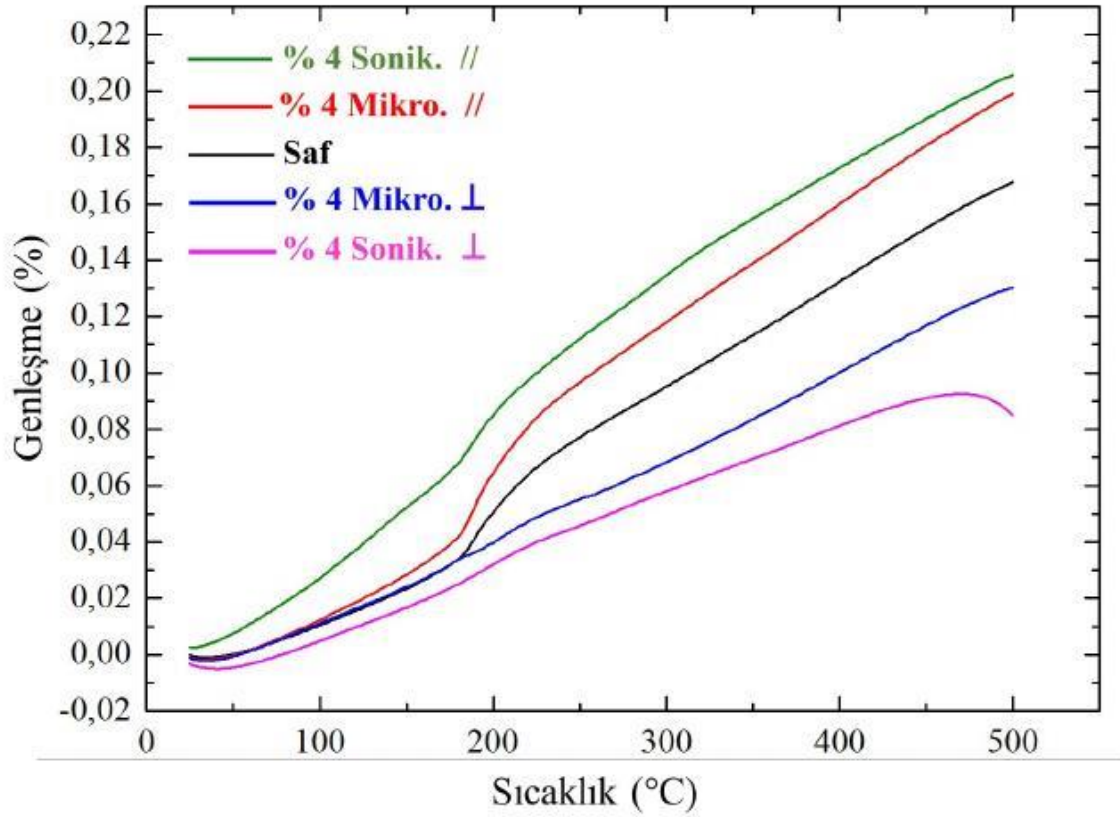


Şekil 4.22. Sonikasyon ve mikroakışkanlaştırıcı teknikleriyle hazırlanmış % 2, % 4 ve % 8 GNP katkılı kompozitlerin ve katkısız SiAlON'un sıcaklığa bağlı ısı iletkenlik dağılımları



Şekil 4.23. Bu tez çalışmasında yapılmış olan saf SiAlON ve GNP ilaveli numunelerin literatürdeki çalışmalarla [7] karşılaştırılması

4.7.2.7. GNP miktarının ısı genleşmeye etkisi



Şekil 4.24. Ağırlıkça % 4 GNP ilavesinin dikey ve paralel yönde ısı genleşme eğrilerine etkisi

Seramik malzemelerde ısı genleşme bağ yapısıyla ilişkilidir. Bağ yapısı ne kadar güçlü ise, örneğin kovalentliği artarsa malzemenin ısı genleşmesi azalır. Grafit anizotropik kristallografik karakteride olduğundan tabakalardaki çok güçlü C-C kovalent bağ yapısından dolayı ısı genleşme katsayısı ($1 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) çok düşük olduğu bu yönde kompozitin ısı genleşmesi düşük iken, diğer yönde tabakalar arasındaki zayıf Van Der Waals bağlarına sahip olması nedeniyle yüksek ısı genleşme katsayısına sahip olması ($27 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) kompozitin ısı genleşmesini artırır [19].

Şekil 4.24'deki ısı genleşme eğrileri incelendiğinde, ağırlıkça % 4 GNP ilaveli kompozitlerde, saf SiAlON'a göre ısı genleşmesi paralel yönde artarken, dikey yönde azalmıştır.

4.7.2.8. GNP miktarının elektriksel iletkenliğe etkisi

GNP içermeyen ve sonikasyon, sonikasyon+mikroakışkanlaştırıcı yöntemleriyle hazırlanmış, ağırlıkça % 2, 4 ve 8 katkılı SiAlON matris kompozitlerinin dikey ve paralel yüzeylerinden ölçülmüş elektriksel iletkenlik değerleri Tablo 4.9’da verilmiştir.

Tablo 4.9. GNP içermeyen ve katkılı SiAlON sistemlerinin elektriksel iletkenlik değerleri

Malzeme	Elektriksel İletkenlik (mili Siemens)	
	⊥	//
SS	$13 \cdot 10^{-6}$	$12,96 \cdot 10^{-6}$
SM2G	0,84	0,61
S2G	0,53	0,36
SM4G	5,31	4,18
S4G	1,2	1,05
SM8G	13,8	8,55
S8G	4,46	5,04

GNP katkısız SiAlON yaklaşık $13 \cdot 10^{-6}$ iletkenlik değeriyle yalıtkan davranış sergilemektedir. İletkenlik değeri sonikasyon ve mikroakışkanlaştırıcı teknikleriyle hazırlanmış % 2 GNP katkısıyla paralel yüzeylerde sırasıyla 0,36 ve 0,61 mili Siemens değerlerine ulaşmıştır. Dikey yüzeylerde ise bu değerler 0,53 (sonikasyon) ve 0,84 (mikroakışkanlaştırıcı) mili Siemens olarak daha yüksek elde edilmiştir. % 4 GNP katkısıyla paralel yüzeylerde sırasıyla 1,05 ve 4,18 mili Siemens değerlerine ulaşmıştır. Dikey yüzeylerde ise bu değerler 1,2 (sonikasyon) ve 5,31 (mikroakışkanlaştırıcı) mili Siemens olarak daha yüksek elde edilmiştir. Eklenen GNP miktarı % 8’e çıkarıldığında iletkenlik değerleri, % 4 GNP miktarına göre en az iki kat artış göstermiştir. % 2, 4, 8 GNP katkılı sistemlerin hem paralel hem de dikey yüzeylerinde elektriksel iletkenlik değerleri mikroakışkanlaştırıcı ile hazırlanmış GNP katkılı kompozitlerde sonikasyon ile hazırlanan GNP içeren kompozitlere göre daha yüksek çıkmıştır.

Elektriksel iletkenlik, atomik bağlanma ve kristal yapıların doğasıyla ilintilidir [19]. Van Der Waals bağlı katıların da serbest elektronları az olduğundan ısı ve elektriksel iletkenlikleri oldukça düşüktür. Bu yüzden hazırlanan kompozitlerin

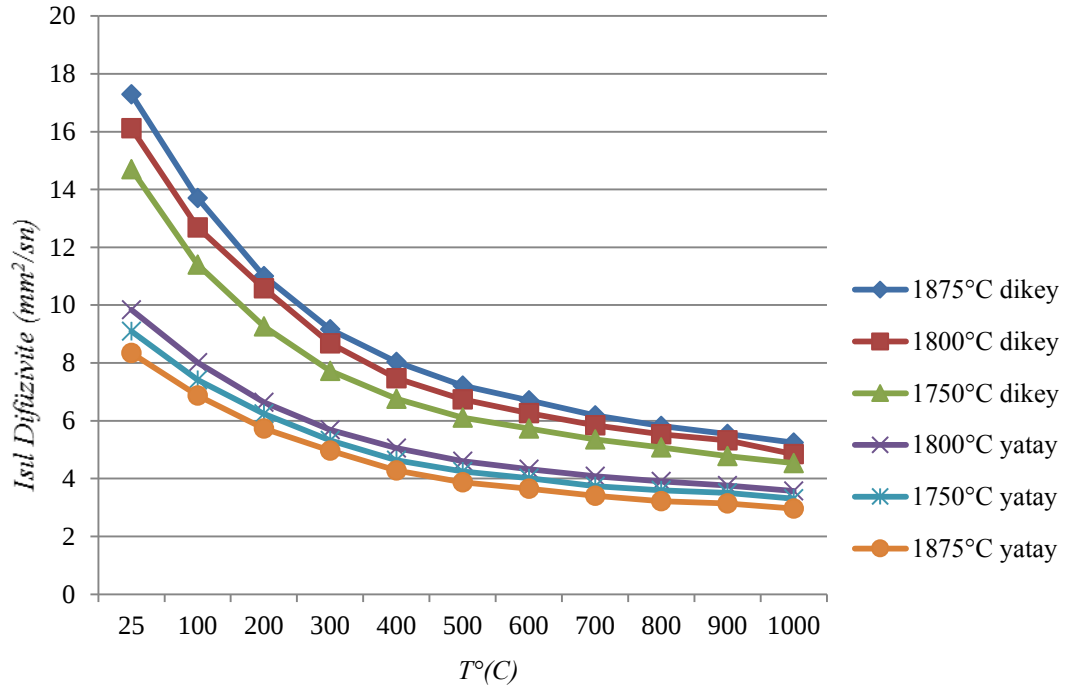
elektriksel iletkenlik değerleri dikey yönde, paralel yöne göre GNP'nin anizotropik yapısından ve tabakalar arasındaki zayıf Van Der Waals bağlarından dolayı daha yüksektir.

4.8. Farklı SPS Sinterleme Sıcaklıklarının Isıl Difüzivite ve Mekanik zelliklere Etkisi

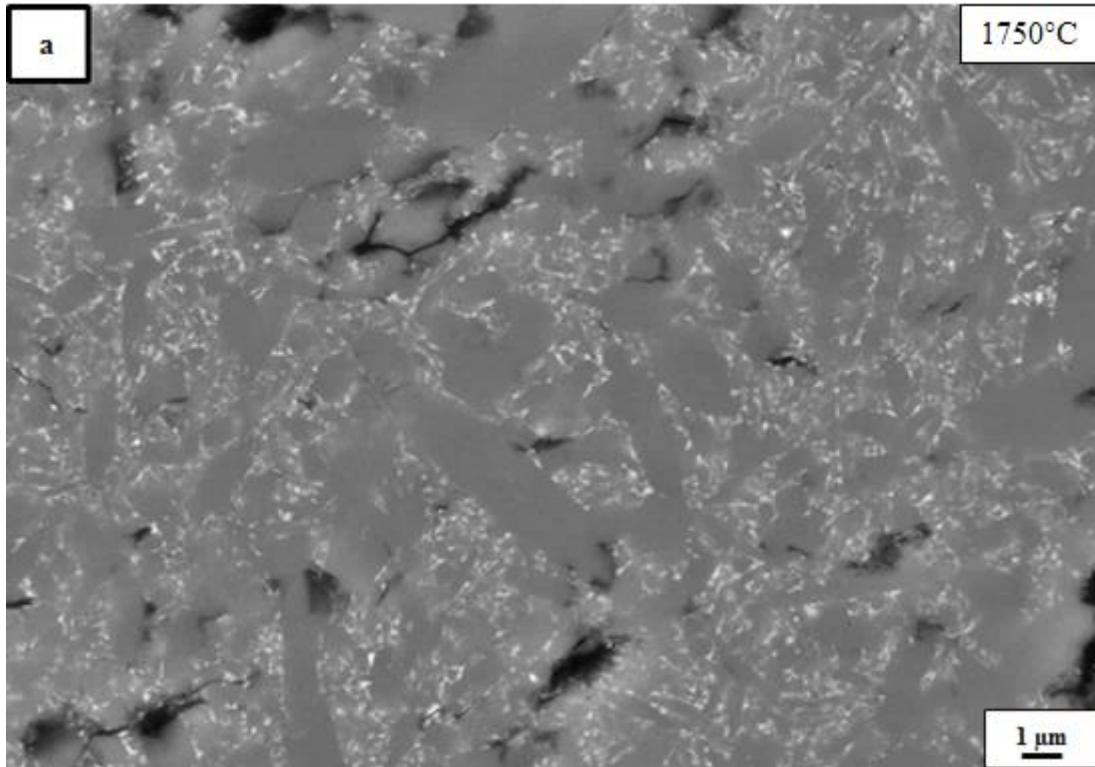
GPS ile karşılaştırmak amacıyla 1875°C'de sinterlenen kompozitlerden ağırlıkça % 4 GNP içeren kompozisyon seçilerek SPS sıcaklığının özellikler üzerine etkisi incelenmiştir. 3 saat sonikasyon işlemi uygulanarak hazırlanan ağırlıkça % 4 GNP içeren SiAlON kompozisyonları 1750°C, 1800°C ve 1875°C'de sinterlenmiştir. Hazırlanan kompozitlerde % 100 relatif yoğunluklar elde edilmiştir. Numunelerin yoğunluk, sertlik ve kırılma tokluğu değerleri Tablo 4.10'da verilmiştir. Bu tabloya göre sıcaklık artışı ile sertlik azalırken, tokluk dikey yönde artmakta, buna karşılık yatay yönde ise 1800°C'de artarken, 1875°C'de azalmıştır. Numunelerin mikroyapı incelemeleri yapılp, ısıl difüzivite değerleri ölçülmüştür. Isıl difüzivite değerlerinin (şekil 4.25) oda sıcaklığında sinterleme sıcaklığı arttıkça yükseldiği görülmüştür. 1875°C sinterlenmiş numunenin dikey yönde ısıl difüzivite değerinin en yüksek olduğu görülmektedir. En düşük ısıl difüzivite değeri ise 1750°C'de elde edilmiştir. Bunun sebebi, şekil 4.26'daki mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, görüleceği üzere 1875°C'de sinterleme sonucunda β -SiAlON tane boyutunun daha büyük olmasıdır. Paralel yönde ise anizotropik tane büyümesinden dolayı bu eğilimin tam tersi olduğu görülmektedir. 1875°C'de en düşük, 1750°C'de ise en yüksek ısıl difüzivite değeri ölçülmüştür. (şekil 4.25)

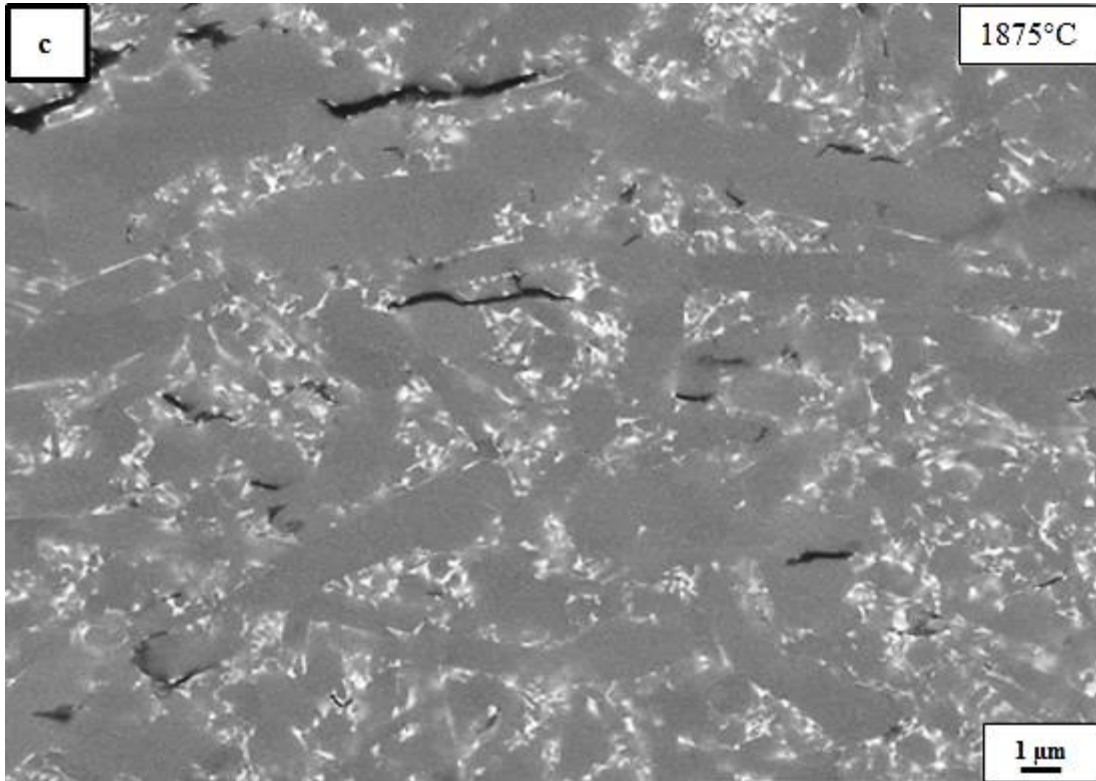
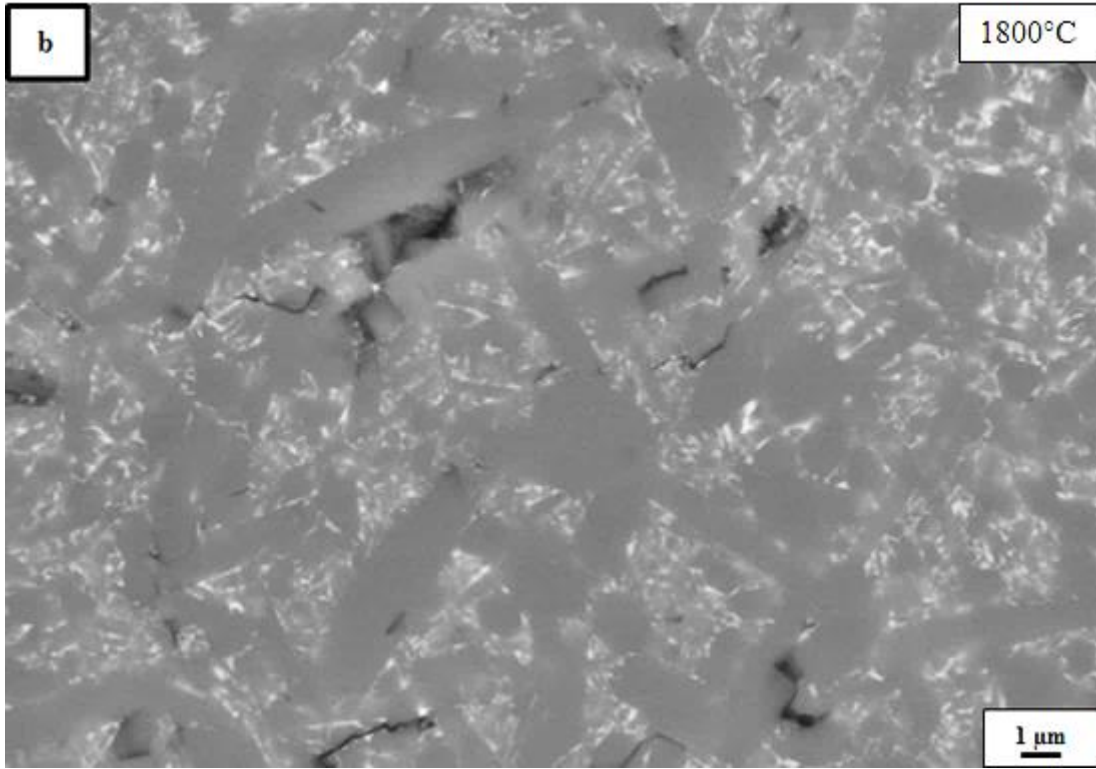
Tablo 4.10. Farklı sıcaklıkların yoğunluk, sertlik ve kırılma tokluğuna etkisi

<i>Malzeme</i>	<i>Yoğunluk (gr/cm³)</i>	<i>Sertlik (GPa)</i>		<i>Kırılma tokluğu (MPa.m^{1/2})</i>	
		$\perp$	//	$\perp$	//
1750°C 15 dk.	3,20	14 $\pm$ 0,1	14,9 $\pm$ 0,6	8,1 $\pm$ 1,1	6,1 $\pm$ 0,2
1800°C 15 dk.	3,19	13,8 $\pm$ 0,3	14,5 $\pm$ 0,8	8,3 $\pm$ 0,9	5,6 $\pm$ 0,4
1875°C 15 dk.	3,19	11,5 $\pm$ 0,4	12,4 $\pm$ 0,5	6,8 $\pm$ 0,9	4,7 $\pm$ 0,3



Şekil 4.25. % 4 GNP ilaveli SiAlON'un Sonikasyon işleminden geçirilmiş 1750 °C-1800°C-1875°C'de sinterleme sonrası numunelerin paralel ve dikey yönlerdeki ısıl difüzivite sonuçları





Şekil 4.26. % 4 GNP ilaveli SiAlON'un Sonikasyon işleminden geçirilmiş (a-1750°C), (b-1800°C), (c-1875°C)'de sinterlenme sonrası numunelerin dikey yönde mikroyapı görüntüleri

4.9. Farklı SPS Sinterleme Sürelerinin Isıl Difüzivite ve Mekanik Özelliklere Etkisi

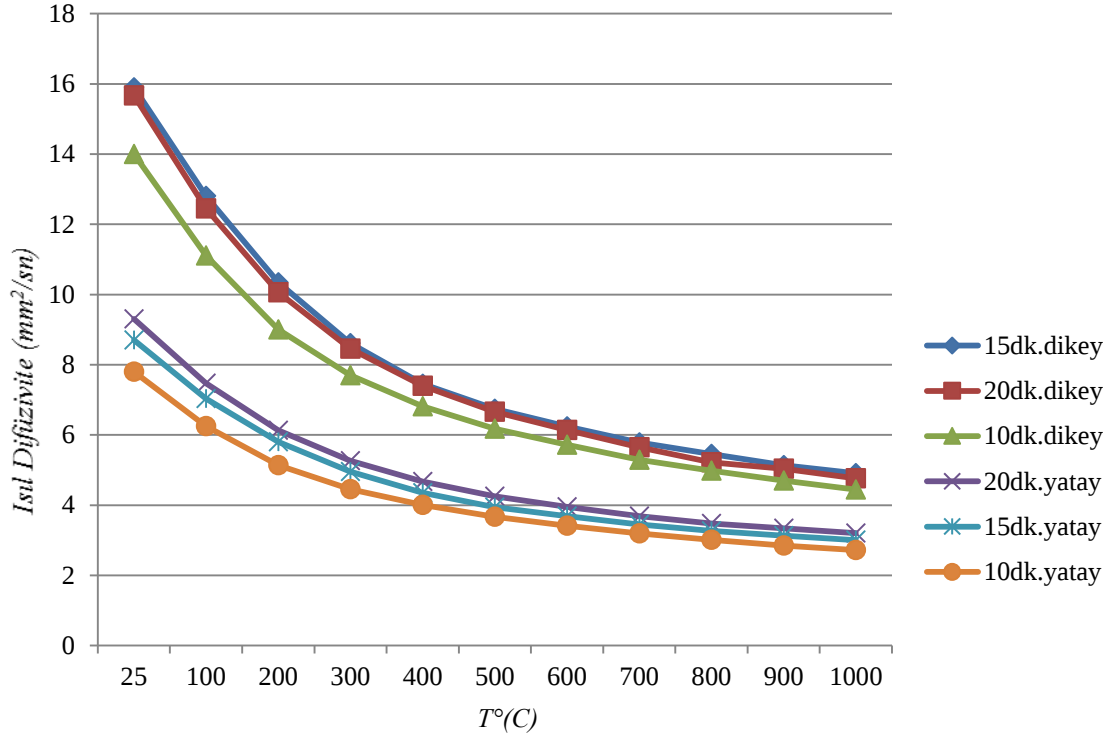
3 saat sonikasyon işlemi uygulanarak hazırlanan GNP'lerin ağırlıkça % 4 oranında SiAlON kompozisyonuna ilave edilerek hazırlanan kompozitler farklı sürelerde (10-15-20 dakika) 1875°C'de sinterlenmiştir. Hazırlanan kompozitlerde benzer sertlik ve kırılma tokluğu sonuçları elde edilmişken, 15 ve 20 dakika sinterleme süresine sahip numunelerde %100 relatif yoğunluklar elde edilmiştir. Numunelerin yoğunluk, sertlik ve kırılma tokluğu değerleri Tablo 4.11'de verilmiştir. Sabit 1875°C sıcaklıkta sinterleme süresi arttıkça sertlik ve tokluk değerleri azda olsa artış göstermektedir. Numunelerin mikroyapı incelemeleri yapıp, ısı difüzivite değerleri ölçülmüştür. Isıl difüzivite değerleri, Şekil 4.27'de oda sıcaklığında 15 ve 20 dakika sinterleme sürelerinde birbirlerine çok yakın çıkarken, 10 dakikada daha düşük çıkmıştır. Sinterleme süresi arttıkça ısı difüzivitenin arttığı görülmüştür. Şekil 4.28'de mikroyapı görüntüleri inceleyerek β -SiAlON tanelerinin sinterleme süresinin uzamasıyla orantılı olarak, tane boyutunun büyümesiyle ısı difüzivite değerlerinin arttığı düşünülmektedir. Paralel yönde ise en yüksek değer sırasıyla 20, 15 ve 10 dakikalarda ölçülmüş olup yine sürenin artması ile ısı difüzivite artmıştır. (Şekil 4.27).

Tablo 4.11. Farklı sinterleme sürelerinin yoğunluk, sertlik ve kırılma tokluğuna olan etkisi

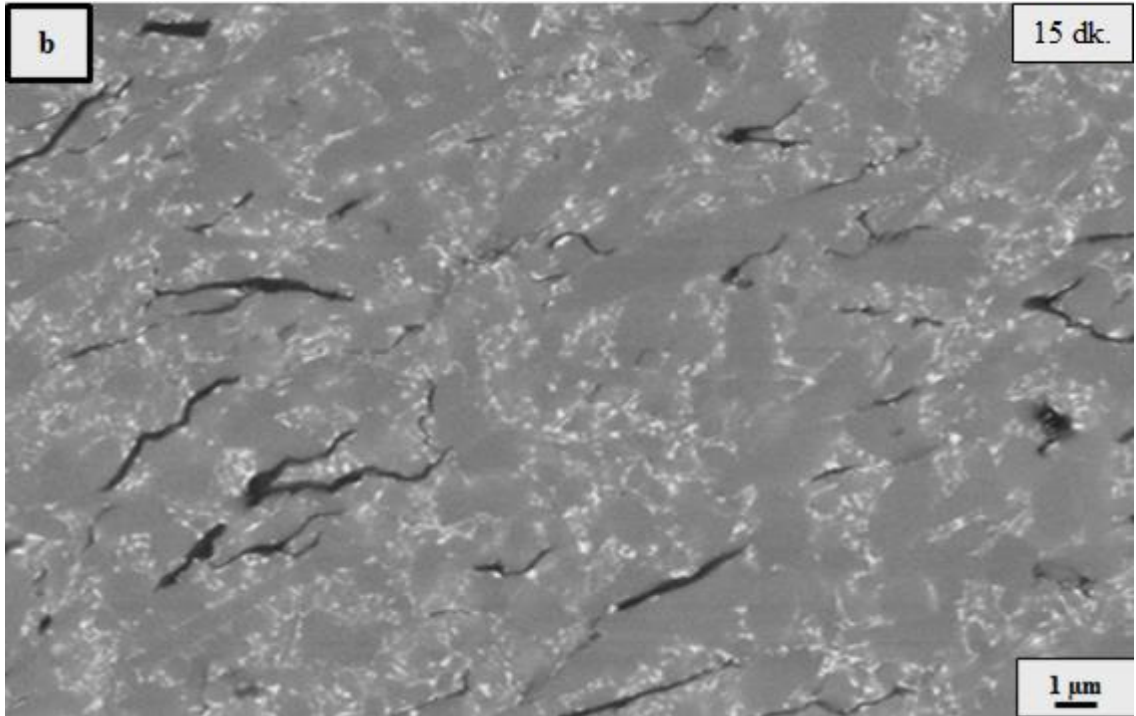
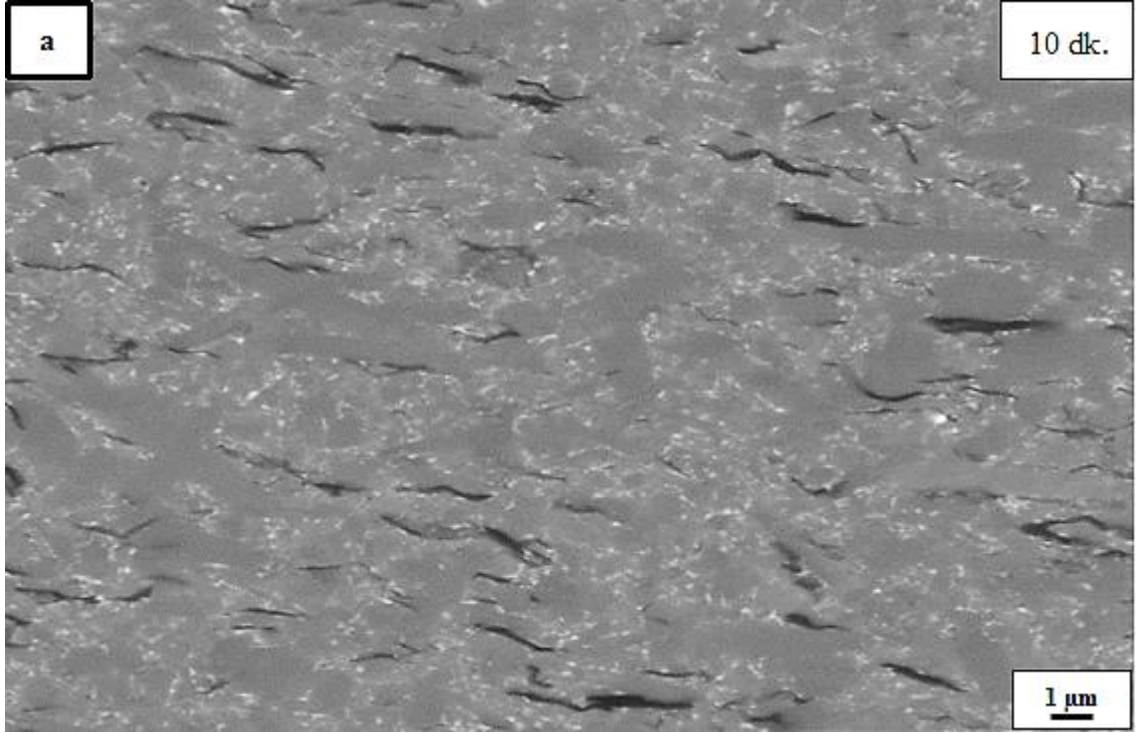
<i>Malzeme</i>	<i>Yoğunluk (gr/cm³)</i>	<i>Sertlik (GPa)</i>		<i>Kırılma tokluğu (MPa.m^{1/2})</i>	
		$\perp$	//	$\perp$	//
1875°C 10 dk.	3,14	12 $\pm$ 0,3	13,1 $\pm$ 0,9	8,5 $\pm$ 0,4	6,7 $\pm$ 0,6
1875°C 15 dk.	3,19	12,3 $\pm$ 0,2	13,5 $\pm$ 0,3	8,9 $\pm$ 1,2	6,4 $\pm$ 0,6
1875°C 20 dk	3,18	12,7 $\pm$ 0,3	13,2 $\pm$ 0,2	8,9 $\pm$ 0,5	6,7 $\pm$ 0,5

Şekil 4.28'de ise farklı sürelerde sinterlenen numunelerin mikroyapıları karşılaştırılmıştır. Bu şekillerden görüleceği üzere en büyük SiAlON taneleri beklendiği üzere 20 dk. sinterleme süresinde elde edilmiş olup en iyi ısı iletkenliğinin bu sürede elde edilmesi beklenir. Şekil 4.27'deki ısı difüzivite eğrileri incelendiğinde 15 ile 20 dk. arasında bir fark olmadığı belirlenmiştir. Buna karşın taneleri daha küçük olan 10 dk.

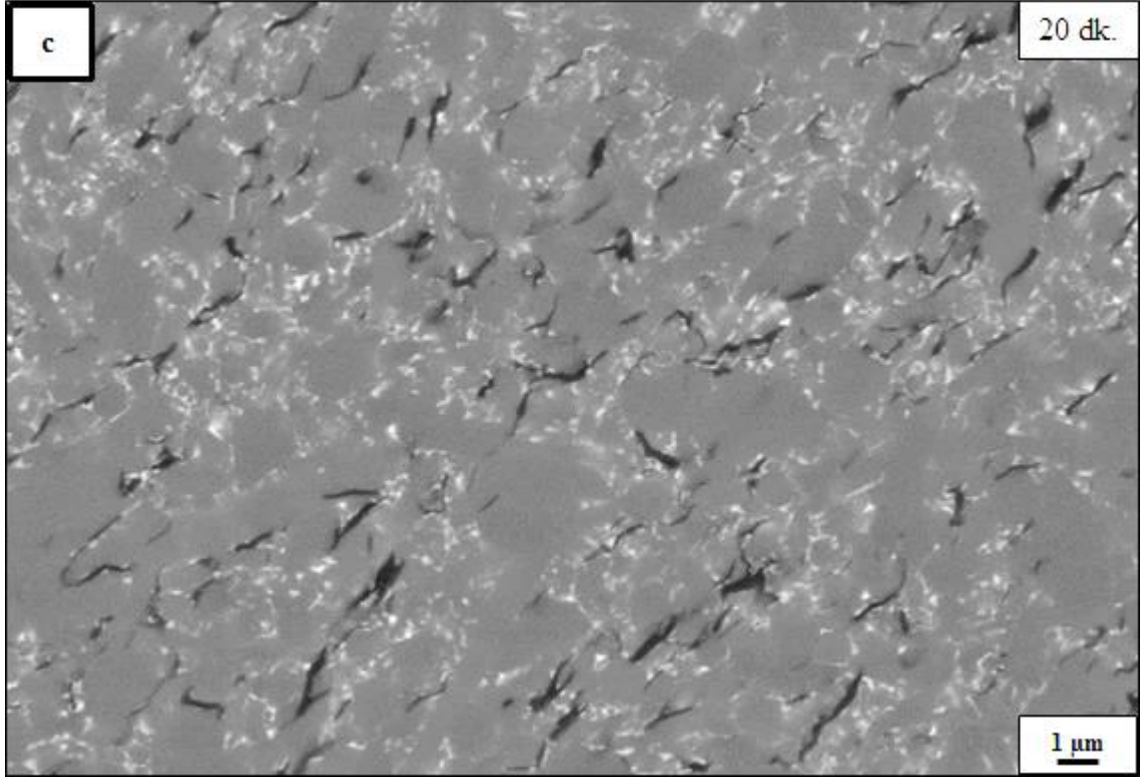
ise daha düşük ısı difüzivite değeri vermiştir. Yatay yönde ise ısı difüzivite tane boyutunun artışı ile artarak beklenti ile birebir örtüşmektedir. Yatayda en iyi ısı difüzivite sırasıyla 20 dk., 15 dk. ve 10 dk. sürelerde elde edilmiştir.



Şekil 4.27. % 4 GNP ilaveli Sonikasyon işleminden geçirilmiş numunelerin 1875°C 'de 10-15-20 dk. süreyle sinterlenmesi sonrasında elde edilen yatay ve dikey ısı difüzivite sonuçları



Şekil 4.28. Sonikasyon işleminden geçirilmiş % 4 GNP ilaveli 1875°C'de (a-10 dk.), (b-15dk.) (c-20 dk.) sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri



Şekil 4.28. (devam) Sonikasyon işleminden geçirilmiş % 4 GNP ilaveli 1875°C’de (a-10 dk.), (b-15 dk.), (c-20 dk.) sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri

5. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışma da, SiAlON seramiklerine elektriksel ve ısı iletkenlik özelliklerini iyileştirmek için GNP ilavesi yapılmıştır. Bu amaçla farklı işlemlerden geçirilmiş GNP tozları kullanılmıştır. Çok katmanlı plaka halinde birbirine zayıf bağlanmış tozların (örneğin; h-BN, MoS₂) inceltilmesinde kullanılan sonikasyon, mikroakışkanlaştırıcı gibi pul pul dökme yöntemleri GNP üzerinde denenmiştir. SiAlON seramiklerine farklı miktarlardaki GNP ilavesiyle oluşturulan kompozitler, farklı yöntemlerle farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenip mekanik, ısı ve elektriksel özellikleri ölçülmüştür. Bu kapsamda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- 1- GPS ile yapılan sinterleme işlemi sonucunda özellikle yüksek GNP içeren numunelerin yoğunlaştırılmayacağı belirlenmiştir.
- 2- SPS ile yapılan denemelerde numunelerin yoğunlaştığı ancak hem GNP tabakalarının, hemde SiAlON tanelerinin yönlenmesi neticesinde anizotropik özellikler elde edilebileceği anlaşılmıştır.
- 3- GNP tabakalarını inceltmede mikroakışkanlaştırma işleminin sonikasyona göre daha etkin olduğu belirlenmiştir. Mikroakışkanlaştırıcı işlemi laboratuvar ölçeğindeki yığınlardan tabakalarına ayrılmış GNP üretimi için uygundur fakat endüstriyel açıdan çok daha yüksek miktarlarda tabakalarına ayrılmış GNP üretmek için mikroakışkanlaştırma işleminin geliştirilmesi gerekmektedir.
- 4- GNP'nin kompozit içine dağıtılmasında yaşanan sorunları gidermek amacıyla eklenen SDS'nin iyi sonuç verdiği belirlenmiştir.
- 5- GPS ile benzer sıcaklıklar SPS sinterleme işlemleri içinde gerçekleştirilmiştir ancak SPS ile 1700°C'ler gibi düşük sıcaklıklara kadar GNP ilavesiyle SiAlON'un sinterlenebileceği gözlenmiştir.
- 6- Sinterlenen numunelerde elde edilen ikincil elektronlarla SEM (SE) görüntüleri mekanik parlatmanın yapıdaki GNP'lerin dökülmesine sebep olduğunu göstermiştir. Bu nedenle 'cross polisher' cihazı kullanılarak mekanik etkiler ortadan kaldırılmış ve BSE görüntülerinde elde edilen siyah kontrastlı bölgelerde GNP tanelerin yer aldığı garanti altına alınmıştır. Bu tez kapsamında olmayan bir çalışmada mekanik parlatma neticesinde elde edilen yüzeyden EBSD paternleri elde edilememişken bu tekniğin kullanımı ile elde edilebileceği düşünülmektedir.

Tablo 5.1 Farklı toz dağıtma teknikleriyle üretilmiş ve iki farklı yönde ölçümleri yapılan SiAlON numunelerinin yoğunluk, sertlik, ısıl iletkenlik ve elektriksel iletkenlik değerleri

Malzeme	Yoğunluk (gr/cm ³)	Relatif Yoğunluk (%)	Sertlik (GPa)		Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2})		Elektriksel İletkenlik (Sm ⁻¹)		Isıl Difüzivite (mm ² /sn)		Isıl İletkenlik (W/m.K)	
			⊥	//	⊥	//	⊥	//	⊥	//	⊥	//
SS	3,24	100	16,50±0,15		5,82±0,20		6,5*10 ⁻⁴	5,2*10 ⁻⁴	10,65	9,3	24,32	21,2
SM2G	3,22	100	14,67 ± 0,10	15,82 ± 0,25	5,72 ± 0,25	6,5 ± 0,25	0,04	0,02	13	7,1	32,9	18
S2G	3,21	100	13,88 ± 0,26	15,36 ± 0,49	6,83 ± 0,58	5,77 ± 0,27	0,04	0,01	11,73	7,8	28,0	18,5
SM4G	3,16	100	11,81 ± 0,12	12,36 ± 0,50	4,92 ± 0,33	4,87 ± 0,15	0,23	0,15	14,00	8,3	32,9	19,5
S4G	3,17	100	11,54 ± 0,37	12,39 ± 0,54	6,83 ± 0,90	4,65 ± 0,27	0,06	0,04	17,35	8,7	40,3	19,3
SM8G	3,11	100	8,52 ± 0,51	7,86 ± 0,31	ÖLÇÜLEMEDİ		0,81	0,46	23,20	7,3	56,6	17,8
S8G	3,11	100	8,74 ± 1,20	8,42 ± 0,88			0,25	0,17	25,20	8,0	59,4	19,0
1750°C	3,20	100	14,0 ± 0,1	14,9 ± 0,6	8,1 ± 1,1	6,1 ± 0,2	-	-	14,7	9,1	-	-
1800°C	3,19	100	13,8 ± 0,3	14,5 ± 0,8	8,3 ± 0,9	5,6 ± 0,4	-	-	16,1	9,8	-	-
1875°C	3,19	100	11,5 ± 0,4	12,4 ± 0,5	6,8 ± 0,9	4,7 ± 0,3	-	-	17,3	8,3	-	-
10 dk.	3,14	98,4	12,0 ± 0,3	13,1 ± 0,9	8,5 ± 0,4	6,7 ± 0,6	-	-	14,0	7,8	-	-
15 dk.	3,19	100	12,3 ± 0,2	13,5 ± 0,3	8,9 ± 1,2	6,4 ± 0,6	-	-	15,9	8,7	-	-
20 dk.	3,18	100	12,7 ± 0,3	13,2 ± 0,2	8,9 ± 0,5	6,7 ± 0,5	-	-	15,7	9,3	-	-

- 7- BSE - SEM görüntüleri, GNP'lerin mikroakışkanlaştırıcı işlemiyle, sonikasyon işlemine göre kompozit içinde çok daha iyi bir dağılım sağladığını göstermiştir. Sadece sonikasyon işlemi görmüş GNP ilaveli numunelerde daha büyük GNP kümelenmeleri görülmüştür. Bu da mekanik özelliklerin kötüleşmesine sebep olmaktadır.
- 8- Yüksek sertliğe sahip SiAlON seramiklerinin dezavantajı kırılgan olmalarıdır. SiAlON - grafen nano plaka kompozitlerinde nano plakalar, çatlak saptırması ve kenetlenmesi sağlayarak ve çatlak ilerlemesini engelleyerek, kırılmaya karşı direncini (kırılma tokluğunu) arttırmıştır. Bu sayede yüksek performans gerektiren uygulamalar için uygun hale gelmiştir. En iyi sertlik değeri % 4 mikroakışkanlaştırıcı işleminden geçmiş GNP kullanıldığında en iyi tokluk değeri %4 sonikasyon işleminden geçmiş GNP kullanıldığında elde edilmiştir.
- 9- Saf SiAlON'un farklı yönlerde ısı iletkenlik açısından küçük de olsa farklılıklar gösterdiği tespit edilmiştir.
- 10- SiAlON kompozisyonuna sonikasyon ve sonikasyon+mikroakışkanlaştırıcı işleminden geçirilmiş GNP ilavesi, ısı difüziviteyi sinterleme sırasındaki presleme yönüne dikey yönde arttırırken, paralel yönde azaltmıştır. En iyi ısı difüzivite değeri % 4 sonikasyon işleminden geçmiş GNP kullanıldığında presleme yönüne dik yönde elde edilmiştir. SiAlON – grafen nano plaka kompozitinin yükselen ısı iletkenlik değerleri AlN ve Al₂O₃ gibi elektronik altlık olarak kullanılan malzemelere alternatif hale gelmiştir. Ayrıca, metal kesme ve işlemede ısı daha çabuk kesme noktasından uzaklaşacağından sıcaklık kaynaklı istenmeyen reaksiyonlardan kaçınılabilir. Ayrıca GNPin kendiliğinden yağlayıcılık özelliğinden dolayı kesici ucun ömrünün artacağı beklenebilir.
- 11- SiAlON kompozisyonuna sonikasyon ve sonikasyon+mikroakışkanlaştırıcı işleminden geçirilmiş GNP ilavesi, elektriksel iletkenliği sinterleme sırasındaki presleme yönüne hem dikey hemde paralel yönde arttırmıştır. En iyi elektriksel iletkenlik değeri ağırlıkça % 8 sonikasyon + mikroakışkanlaştırıcı işleminden geçmiş GNP kullanıldığında, presleme yönüne dik yönde elde edilmiştir. Yalıtkan olan SiAlON seramiklerine grafen nano plaka ilavesi ürüne elektriksel iletkenlik kazandırmıştır ve SiAlON seramiklerinin EDM ile işlenmesini sağlayan TiCN, TiN içeren kompozitlerine alternatif bir malzeme olabileceğini göstermiştir.

12- Sadece sonikasyon işleminden geçirilerek üretilen GNP'leri, ağırlıkça % 8 sonikasyon+mikroakışkanlaştırıcı işleminden geçirilmiş grafen nanoplakalarla üretilen kompozitleri karşılaştırdığımızda, ısı difüzivite değerleri sadece sonikasyon işlemi görmüş kompozitlerde biraz daha iyi değerler verirken, elektriksel iletkenlik açısından, sonikasyon+mikroakışkanlaştırma işlemi ile çok daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Sonuç olarak; GNP ilavesi ile ısı ve elektriksel iletkenlik ile kırılma tokluğu artarken sertlik azalmıştır. Farklı ilave miktarları, farklı prosesler ve sinterleme yöntemleri ile sinterleme sıcaklık ve sürelerinin de değiştirilmesi ile istenilen yönde ısı, elektriksel ve mekanik özelliklere göre malzeme üretimi gerçekleştirilebilir.

KAYNAKÇA

- [1] Advanced Si₃N₄ and SiAlON ceramics – International Syalons (Newcastle) Limited
- [2] Tatami, J., Katashima W. T., Komeya, K, Meguro, T., Wakihara,T., Electrically conductive CNT- dispersed Silicon-nitride ceramics, Journal of the American Ceramic Society · August 2005, 88 [10] 2889–2893 (2005)
- [3] Richerson D. W., (2nd edition), The Magic of Ceramics, A John Wiley & Sons, Inc., Publication, American Ceramic Society
- [4] Kita, H., Hirao, K., Hyuga, H., Hotta, M., Kondo N., Review and overview of Si₃N₄ and SiAlON, including their applications, Handbook of advanced ceramics
- [5] Mandal, H., Kara, F., Turan, S., Kara, A., Novel SiAlON ceramics for cutting tool applications, Roy Engineering Materials, Vol.237 (2003) (pp.193-202) Trans Tech Publications, Switzerland
- [6] Çalış Açıkbaz, N., (2009) Tribolojik uygulamalara yönelik SiAlON seramiklerinin geliştirilmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir
- [7] Akın, Ş., (2006) SiAlON seramiklerinde ısı iletkenliğinin incelenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir
- [8] Carter, C. B., Norton, M.G., Ceramic Materials, Science and engineering (Springer)
- [9] Çelik, A., (2013) SiAlON seramiklerinin karbon takviyeli polimer kompozit malzemelerin delme operasyonlarındaki performansları, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir
- [10] Çınar, A., Çoban, C., (2003) SiAlON malzemelerinin refrakter sanayinde kullanım imkanının araştırılması, Lisans tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya
- [11] Fuchs, J.,N, Goerbig, M.,O., Introduction to the Physical Properties of Graphene, 2008, Lecture notes, www.physics.ucsb.edu

- [12] Mortimer, C.,E., (1989) Modern Üniversite Kimyası, 2.cilt, Altınata, T., Anıl, H., Avcıbaşı,H., Balköse, D., Henden, E., Nişli, G., Tosçalı, D., Yenigün, B., Akçay, H., Çelebi, S., Toprak, M., Çağlayan Kitabevi, İstanbul, Beyoğlu
- [13] Soldano, C., Mahmood, A., Dujardin, E., Production, properties and potential of graphene, Carbon, Vol.48, Issue 8, July 2010, (pp. 2127-2150) CNRS UPR 8011
- [14] Du, W., Jiang, X., Zhu, L., From graphite to graphene: direct liquid exfoliation of graphite to produce single and few-layered pristine graphene, Journal of Material Chemistry A, 2013,1, 10592-10606
- [15] Yurdakul, H., Göncü, Y., Durukan, O., Akay, A., Seyhan, A.,T., Ay, N., Turan, S., Nanoscopic characterization of two-dimensional (2D) boron nitride nanosheets (BNNSs) produced by microfluidization, Ceramics International 38 (2012) 2187-2193.
- [16] Bonocorso, F., Lombardo, A., Hasan, T., Sun, Z., Colombo, L., Ferrari, A.,C.,Production and processing of graphene and 2 d crystals, Materials Today, 2012, 15, 12, 564-589
- [17] Novoselov, K.,S. and Geim, A.,K., The rise of graphene. Manchester Centre for Mesoscience and Nanotechnology, Nature Materials 6(3):183-91 (2007), www.researchgate.net
- [18] Callister, W., D., Rethwisch, D., D., Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, 8. Baskı, Bindal, C., Genel, K., Demirkol, M., Artır, R., Bakkal, M., Parasız, A., Nobel Yayıncılık, 2013
- [19] Richerson D. W., (2nd edition), Modern Ceramic Engineering, Properties, processing and use in design, Taylor and Francis
- [20] Liu, D.M., Chen, D.J. ve Lee, R.R.-R.,Thermal Diffusivity/Conductivity in SiAlON Ceramics, J. Appl. Phys., 77, 494-496, 1995.
- [21] Jauregui, L., A., Yue Y.,Sidorov, A., N., Yu, Q., Termal transport in graphene nanostructures: experiments and simulations. ECS transactions, Researchgate, 2010.
- [22] Balandin, A.,A., Thermal Properties of graphene and nanostructured carbon materials, Naturel Materials, Review article, Published online: 22 July 2011, 569-581, vol 10, DOI: 10.1038/NMAT3064

- [23] Gorny, G., Stobierski, L., Rutkowski, P., Thermal stability and conductivity of hot-pressed Si_3N_4 – graphene composites, *J Therm Anal Calorim* (2014) 116:321-328
- [24] Miranzo, P., Garcia, E., Ramirez, C., Julian, J., G., Belmonte, M., Osendi, M., I., Anisotropic thermal conductivity of silicon nitride ceramics containing carbon nano structures, *Journal of the European Ceramic Society* 32 (2012) 1847-1854.
- [25] Holgate, S., A., *Understanding Solid State Physics*, Springer (2010)
- [26] CeramTec GmbH. www.ceramtec.com
- [27] Dusza, J., Morgiel, J., Duszova, A., Kvetkova, L., Nosko, M., Kun, P., Balazsi, C., Microstructure and fracture toughness of Si_3N_4 + graphene platelet composites, *Journal of the European Ceramic Society* 32 (2012) 3389-3397
- [28] Walker, L., S., Marotto, V., R., Rafiee, M., A., Koratkar, N., Corral, E., L., Toughening in Graphene Ceramic Composites. *American ceramic Society* (2011), 5(4) pp. 3182-3190
- [29] Ramirez, C., Figueiredo, F., M., Miranzo, P., Poza, P., Osendi, M., I., Graphene Nanoplatelet / Si_3N_4 composites with high electrical conductivity. *Carbon* 50 (2012) 3607-3615.
- [30] Yaping Yang, Bin Li, Changrui Zhang, Siqing Wang, Kun Liu, Bei Yang
Fabrication and properties of graphene reinforced silicon nitride composite materials, *Materials and Engineerin : A*, vol.644 (2015), (pp.90-95)
- [31] Shi, Z., Chen S., Wang J., Qiao G., Jin Z., Mechanical and electrical properties of carbon nanofibers reinforced aluminum nitride composites prepared by plasma activated sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2011, 31, 2137 – 2143.
- [32] Eric Pop, Vikas Varshney, Ajit K. Roy. Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications, Pop/Varshney/Roy, *MRS Bull.* 37, 1273 (2012), <http://arxiv.org/pdf/1301.6181>
- [33] Kumari L., Zhang T., Du G. H., Li W. Z., Wang Q. W., DAtye A., Wu K. H., Thermal properties of CNT-alumina nanocomposites. *Comp, Sci, and Tech*, 2008, 68, 2178-2183

- [34] Xinwen Zhu, Yoshio Sakka, Textured silicon nitride: processing and anisotropic properties. Science Tech. Advanced Materials 9, (2008) 033001 (47 pp)
- [35] Graphene, <https://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>
- [36] Yi Wan, Dae-Wook Kim, Jae-Soon Jang, Young-Bin Park, Micro Electro Discharge Machining of CNT-based Nanocomposite Materials, ASME (2007), pp. 409-413