

173884

**α -SiAlON FAZ BÖLGESİNİN TESPİTİ
VE
MİKROYAPISININ KARAKTERİZASYONU**

**Semra KURAMA
Doktora Tezi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği
Anabilim Dalı
Ocak 2003.**

Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Fonu Projeleri

Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 000242

**Anadolu Üniversitesi
Merkez Kütüphanesi**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Semra Kurama'nın " α -SiAlON Faz Bölgesinin Tespiti ve Mikroyapı Karakterizasyonu" başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki Doktora Tezi 07.02.2003 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

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

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 19.02.2003 ve 6/1 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

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

Bu tezi sevgili eşim Haldun'a adıyorum

ÖZET

Doktora Tezi

α -SiAlON FAZ BÖLGESİNİN TESPİTİ VE MİKROYAPISININ KARAKTERİZASYONU

Semra KURAMA

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hasan MANDAL
2003, 231 sayfa

Bu tezde, tek ve çok katyonlu α -SiAlON seramiklerinin faz ilişkileri, kararlılıkları ve mikroyapısal gelişimleri incelenmiştir. α -SiAlON seramiklerinin mekanik ve kimyasal özelliklerinin kontrolünün dikkatli bir başlangıç kompozisyonu tasarımı ile gerçekleştirilebildiği bilinmektedir. Böylece, Rietveld Yöntemi kullanılarak α -SiAlON fazının ($R_xSi_{12-(m+n)}Al_mO_nN_{16-n}$, R= Y, veya nadir toprak elementi katyonları) kararlılık sınırlarının sadece n değeri ile değil aynı zamanda m değeri ile de değiştiği gözlenmiştir. Tek ve çok katyonlu (Y, Nd, Mg, Ce, veya Y-Nd, Y-Ce, Mg-Ce, LaCaY ve CeCaY sistem) sistemlerin kararlılık sınırları tanımlanmış ve küçük katyon kullanılarak α -SiAlON yapısında kararsız olan katyonu kararlı kılmak mümkün olmuştur. Literatürde, ilk defa Sc^{+3} katyonu kullanılarak α -SiAlON yapısı kararlı hale getirilmiştir. Ce/Y veya Sm/Y içeren farklı sistemlerde iğnemsiz yapı α -SiAlON mikroyapısı ilave sıvı faz ve çekirdeklenme etkisi yoluyla geliştirilmiştir. Tezin son bölümünde ise, sıcaklık ve soğutma hızının $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen tüm sonuçlar ile bu malzemeye olan ilginin artması beklenilmektedir.

Anahtar kelimeler: α -SiAlON, faz ilişkisi, iğnemsiz α -SiAlON, $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü

ABSTRACT**PhD Thesis****THE INVESTIGATION OF PHASE STABILITY REGION AND
MICROSTRUCTURAL CHARACTERISATION OF α -SiAlONs****SEMRA KURAMA****Anadolu University****Graduate School of Natural and Applied Science****Ceramic Engineering Program****Supervisor: Prof. Dr. Hasan MANDAL****2003, 231 pages**

In this thesis, phase relationship, thermal stability and microstructural development of single and multi cation doped α -SiAlON ceramics were investigated. It is known that the control of mechanical and chemical properties of α -SiAlON ceramics can be achieved by the careful design of the starting composition. Thus, by using Rietveld Method it was observed that the solubility limits of α -SiAlON phase ($R_xSi_{12-(m+n)}Al_mO_nN_{16-n}$, $R= Y$, or rare earth cations) was not only changed by n value but also by m value. In the single and multi cation (Y, Nd, Mg, Ce, or Y-Nd, Y-Ce, Mg-Ce, LaCaY and CeCaY system) doped α -SiAlON systems solubility limits were described and using the small cation it was possible to stabilise the unstable cation in α -SiAlON structure. First time in the literature, α -SiAlON structure was stabilized by using Sc^{3+} cation. Elongated type α -SiAlON microstructure was improved via additional liquid phase and by applying nucleation effect in different systems including Ce/Y or Sm/Y. In the final part of the thesis, the effect of temperature and cooling rate on $\alpha \rightarrow \beta$ transformation was investigated. In overall, the results were produced from this study is expected to increase the attention on this material.

Keywords: α -SiAlON, phase relationship, elongated α -SiAlON, $\alpha \rightarrow \beta$ transformation

TEŞEKKÜR

Bağımsız bilimsel araştırma yeteneğimin gelişmesine olanak sağlayan ve yapıcı eleştirilerini benden esirgememiş olan Danışman Hocam Prof. Dr. Hasan MANDAL'a en derin şükranlarımı sunarım. Tez çalışmalarımın yönlendirilmesi ve değerlendirilmesinde 3 yıl boyunca bana yol gösterici olan tez izleme jürimdeki Doç. Dr. Servet TURAN ve Yrd. Doç. Dr. Adnan ÖZCAN hocalarıma teşekkür ederim.

DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst) bursu ile Almanya'da bulunduğum 14 aylık dönem boyunca doktora çalışmalarımda bana manevi destek olup, yol gösteren Dr. Mathias Herrmann'a ve çalışmalarım süresince her türlü laboratuvar imkanlarını sunan IKTS (Fraunhofer Institut Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe) firmasına da sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım süresince SEM'deki engin tecrübelerini benimle paylaşarak sabırla bana katlanan meslektaşım Araş. Gör. Emel ÖZEL'e ve tüm bölüm arkadaşlarıma vermiş oldukları destekten dolayı teşekkür ederim.

Son olarak, tüm hayatım boyunca sevgi ve desteğini esirgemeyen aileme ve evliliğimiz süresince devam eden doktora katlanan sabırlı eşime minnet borçluyum.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Mühendislik Seramikleri	2
1.1.1. Yüksek sıcaklık mühendislik malzemelerinin karşılaştırılması	2
1.2. Silisyum Nitrür Seramikleri	6
1.2.1. Silisyum nitrürün kristal yapısı	6
1.2.2. Silisyum nitrürde $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümü	8
1.2.3. Silisyum nitrürün reaksiyon mekanizmaları	9
1.2.4. Silisyum nitrür seramiklerinin sinterlenmesi	10
1.2.5. Sıvı faz sinterlemesi	11
1.2.6. Sinterleme yöntemleri	15
1.2.6.1. Basıncılı sinterleme	15
1.2.6.2. Basıncısız sinterleme	18
1.3. SiAlON	29
1.3.1. Azot seramiklerinin yapısı	29
1.3.1.1. İlk yapılan araştırmalar	20
1.3.1.2. SiAlON ve ilişkili sistemlerin tanımlanması	21
1.3.2. β -SiAlON	25
1.3.2.1. β -SiAlON'un sinterlenmesi	26
1.3.2.2. β -SiAlON seramiklerinin özellikleri	26
1.3.3. O'-SiAlON fazı	27
1.3.4. X fazı	27
1.3.5. Tetrahedral AlN politipleri	28

1.3.6. α/β -SiAlON kompozitler	29
1.3.7. α -SiAlON'lar	30
1.3.7.1. α -SiAlON'un yapısı.....	30
1.3.7.2. α - SiAlON seramiklerinin oluşumu ve sinterlenmesi...	32
1.3.7.3. Metal oksit katkılı SiAlON sistemleri.....	33
1.3.7.4. Katkı malzemesinin tipinin ve miktarının α - β SiAlON fazı oranına etkisi	38
1.3.7.5. α -SiAlON fazının çözünürlük sınırlarının belirlenmesi	40
1.3.8. R_2O_3 - Si_3N_4 -AlN- Al_2O_3 sistemindeki faz ilişkileri.....	41
1.3.9. α -SiAlON'un kararlılığı ve faz ilişkileri.....	56
1.3.10. SiAlON'larda $\alpha \leftrightarrow \beta$ faz dönüşümleri	59
1.3.10.1. SiAlON seramiklerinde faz dönüşüm kinetiği	60
1.3.10.2. $\alpha \leftrightarrow \beta$ SiAlON faz dönüşümündeki itici kuvvetler.....	64
1.4. α -SiAlON Mikroyapısı.....	68
2. KONUSYLA İLGİLİ ÖNCEDEDEN YAPILMIŞ OLAN ÇALIŞMALAR.....	71
2.1. α -SiAlON Kararlılık Bölgesinin Tespiti	71
2.2. α -SiAlON Mikroyapısındaki Gelişmeler	73
2.3. $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON Faz Dönüşümü	76
2.4. Çalışmanın Amacı	77
3. MALZEME HAZIRLAMA VE DENEYSSEL ÇALIŞMALAR	79
3.1. Toz Özellikleri.....	79
3.2. Toz Hazırlama	80
3.3. Toz Şekillendirme	81
3.4. Sinterleme.....	81
3.4.1. Basıncısız sinterleme.....	81
3.4.2. Basıncılı sinterleme	81
3.4.2.1. Gaz basınçlı sinterleme (GPS).....	82
3.4.2.2. Sıcak presleme (HP).....	82
3.5. Isıl İşlem	82

3.5.1. Atmosfer basıncı kontrollü fırında ısıl işlem	82
3.5.2. Hızlı soğutma fırınında ısıl işlem.....	83
3.6. Yığınsal Yoğunluk Ölçümü.....	83
3.7. X-Işınları Difraktometresi ile Karakterizasyon	84
3.8. Mekanik Özelliklerin Ölçümü	87
3.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mikroyapı Tayini	88
4. α-SiAlON KARARLILIK BÖLGESİNİN RIETVELD	
YÖNTEMİ İLE BELİRLENMESİ	90
4.1. Giriş	90
4.2. Rietveld Yöntemi ve Avantajları.....	92
4.2.1. Başlangıç kompozisyonlarının hazırlanması ve sinterlenmesi ..	93
4.2.2. Başlangıç kompozisyonlarının yoğunlaştırılması	94
4.2.3. Sinterlenmiş numunelerin faz analizleri ve yapının	
tanımlanması	97
4.2.3.1. Farklı fazların α -SiAlON kararlılık bölgesinin	
belirlenmesine etkisi	103
4.2.3.2. Y- α -SiAlON bölgesinin hesaplanmasında	
Rietveld Yönteminin kullanımı	105
4.2.3.3. Nd- α -SiAlON bölgesinin hesaplanmasında	
Rietveld Yönteminin kullanımı	108
4.3. Sonuçların Tartışılması.....	110
5. RIETVELD YÖNTEMİ İLE İTRİYUM VE NADİR TOPRAK	
ELEMENTİ İÇEREN α-β-SiAlON SİSTEMİNİN KOMPOZİSYON	
TASARIMI	111
5.1. Giriş	111
5.1.1. Başlangıç kompozisyonlarının hazırlanması ve sinterlenmesi ..	112
5.1.2. Başlangıç kompozisyonlarının yoğunlaştırılması	112
5.1.3. Sinterlenmiş numunelerin faz analizleri	114
5.1.4. Mikroyapı ve mekanik özelliklerin incelenmesi	116
5.2. Sonuçların Tartışılması.....	119

6. Sc_2O_3 KATKILI α-SiAlON SERAMİKLERİ	120
6.1. Giriş	120
6.1.1. Başlangıç kompozisyonlarının hazırlanması ve sinterlenmesi ..	120
6.1.2. Başlangıç kompozisyonlarının yoğunlaştırılması	121
6.1.3. Sinterlenmiş numunelerin faz analizleri	122
6.1.4. Mikroyapı ve mekanik özelliklerin incelenmesi	123
6.2. Sonuçların Tartışılması.....	129
7. Mg^{+2} ve Ce^{+3} İÇEREN ÇOK KATYONLU α-SiAlON'LARIN OLUŞUM DAVRANIŞLARI, MİKROYAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.....	130
7.1. Giriş	130
7.1.1. Başlangıç kompozisyonlarının hazırlanması ve sinterlenmesi ..	131
7.1.2. Başlangıç kompozisyonlarının yoğunlaştırılması	131
7.1.3. Sinterlenmiş numunelerin faz analizleri	132
7.1.4. Mikroyapı ve mekanik özelliklerin incelenmesi	133
7.2. Sonuçların Tartışılması.....	136
8. TAŞIYICI SIVI FAZ MİKTARININ VE SİNERLEME KOŞULLARININ γ-α-SiAlON'UN YOĞUNLAŞMASINA VE MİKROYAPISINA ETKİSİ	137
8.1. Giriş	137
8.2.1. Başlangıç kompozisyonlarının hazırlanması ve sinterlenmesi ..	138
8.2.2. Başlangıç kompozisyonlarının yoğunlaştırılması	139
8.2.3. Sinterlenmiş numunelerin faz analizleri ve yapının tanımlanması	146
8.2.4. Mikroyapı ve mekanik özelliklerin incelenmesi	152
8.3. Sonuçların Tartışılması.....	159
9. İKİ KATYONLU SİSTEMLERDE İGNEMSE YAPILI α-SiAlON OLUŞUMUNDA ÇEKİRDEKLENMENİN ETKİSİ.....	160
9.1. Giriş	160

9.2. Ce-Y α -SiAlON'ların Mikroyapısının Geliştirilmesinde	
Ce ve Y Atomlarının Oranlarının ve Sinterleme Koşulunun Etkisi	161
9.2.1. Başlangıç kompozisyonlarının hazırlanması ve sinterlenmesi ..	161
9.2.2. Başlangıç kompozisyonlarının yoğunlaştırılması	162
9.2.3. Sinterlenmiş numunelerin faz analizleri ve yapının tanımlanması	163
9.2.4. Mikroyapı ve mekanik özelliklerin incelenmesi	165
9.2.5. Sonuçların tartışılması.....	171
9.3. R- α -SiAlON Seramiklerinde Mikroyapı Gelişimi	
(R=Y, Y+Sm ve Sm).....	172
9.3.1. Başlangıç kompozisyonlarının hazırlanması ve sinterlenmesi.....	172
9.3.2. Başlangıç kompozisyonlarının yoğunlaştırılması	173
9.3.3. Sinterlenmiş numunelerin faz analizleri ve yapının tanımlanması	174
9.3.4. Mikroyapı ve mekanik özelliklerin incelenmesi	176
9.3.5. Sonuçların tartışılması.....	183
10. ÇOK KATYONLU SİSTEMLERDE α-SiAlON SERAMİKLERİNİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ.....	184
10.1. Giriş	184
10.1.1. Başlangıç Kompozisyonlarının Hazırlanması ve Sinterlenmesi	184
10.1.2. Başlangıç Kompozisyonlarının Yoğunlaştırılması.....	185
10.1.3. Sinterlenmiş Numunelerin Faz Analizleri ve Yapının Tanımlanması	186
10.1.4. Sinterlenmiş numunelerin mikroyapı incelemeleri	186
10.2. Sonuçların Tartışılması.....	188
11. R₂O₃ (R= Ce⁺³ ve Nd⁺³) VE İTRİYUM KATKILI α-SiAlON'LARIN KARARLILIĞI.....	190
11.1. Giriş	190
11.1.1. Başlangıç kompozisyonlarının hazırlanması ve sinterlenmesi	191

11.2.2. Sinterlenmiş numunelerin ısıtılması işlemi	193
11.2.3. Isıl işlem sonrası faz analizleri	194
11.2.4. Mikroyapı ve mekanik özelliklerin incelenmesi.....	197
11.2.4.1. Sinterlenmiş numunelerin mikroyapı analizleri.....	197
11.2.4.2. Isıl işlem sonrası mikroyapı analizleri.....	200
11.3. Sonuçların Tartışılması.....	204
12. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	205
13. ÖNERİLER.....	213
14. KAYNAKLAR.....	214

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Si-N tabakalarının (a) α - Si_3N_4 ve (b) β - Si_3N_4 'de dizilimi	7
1.2. Silisyum nitrürün sıvı faz sinterleme aşamaları.....	13
1.3. Silisyum nitrürün sıvı faz sinterlemesindeki çözünme-yeniden çökeltme aşamasının şematik gösterimi	14
1.4. $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 'un kristal yapısı.....	19
1.5. Silikatlardaki ve azot seramiklerindeki tetrahedral birim.....	20
1.6. Si-Al-O-N sisteminin tetrahedral gösterimi.....	22
1.7. Si_3N_4 -AlN- Al_2O_3 - SiO_2 sistemini gösteren düzensiz dört köşeli düzlem	23
1.8. Si-Al-O-N sisteminin dört bileşenli faz diyagramında gösterimi.....	24
1.9. 1700°C'deki Si-Al-O-N faz diyagramı.....	24
1.10. β -SiAlON'un birim hücre boyut değişimi	25
1.11. (a) α - Si_3N_4 (b) α -SiAlON'un kristal yapısı.....	31
1.12. α -SiAlON tanelerinin oluşumunda katı-çökelti mekanizmasının gösterimi; (a) başlangıç maddeleri, (b) ~1350 °C de sıvı oluşumu, (c) α -SiAlON fazının oluşumu, (d) sinterleme işlemi sonrası son olarak tanelerin birleşmesi. h=ısıtma, -h=soğuma ve bar=1 μm	33
1.13. M (Y)-Si-Al-O-N faz diyagramında α ve β SiAlON 'un sahip olduğu faz bölgesi	34
1.14. α -SiAlON'un iki boyutlu olarak Y-Si-Al-O-N sisteminde gösterimi. (Sinterleme öncesi Si_3N_4 'e Y_2O_3 +AlN ilave edilerek hazırlanan kompozisyonun kesik çizgi boyunca ilerleyerek α -SiAlON fazı oluşturduğu gözlenmektedir)	35
1.15. 1800°C'de Mg-Si-Al-O-N sisteminin MgO- Si_3N_4 - Al_2O_3 görüntüsü	36
1.16. 1550°C'de Li-Si-Al-O-N sisteminin Li_2O - Si_3N_4 - Al_2O_3 görüntüsü.....	37
1.17. Y_2O_3 - SiO_2 sistemi.....	38
1.18. Katkı maddelerinin iyon yarıçapının $\alpha/(\alpha + \beta)$ faz oranına etkisi	40
1.19. Y-Si-Al-O-N sisteminde Si_3N_4 , Y_2O_3 , Al_2O_3 ve AlN ile ilişkili fazların 1700°C'de gösterimi.....	43

1.20. Politip fazlarla (Al_2O_3 ve AlN) YAG'in oluşturduğu 12 uyumlu tetrahedra	44
1.21. Politip fazlar (2H^δ 'dan 12H 'a kadar), AlN ve β' ile α -SiAlON'un oluşturduğu sekiz uyumlu terahedra.....	45
1.22. α' - β_{10} - 12H -YAG tetrahedronu	46
1.23. Si_3N_4 , AlN , YN ve Y_2O_3 ile ilişkili olarak oluşan fazların gösterimi.....	47
1.24. $\text{Sm}(\text{Nd})$ - Si - Al - O - N sisteminde Si_3N_4 , $\text{Sm}(\text{Nd})_2\text{O}_3$, Al_2O_3 ve AlN ile ilişkili fazların 1700°C 'de gösterimi	50
1.25. Politip fazlar (Silisyumca zengin fazlar), AlN ve $\text{Sm}(\text{Nd})\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}$ (MP bileşiği) ile $\text{Sm}(\text{Nd})_2\text{O}_3$ 'un oluşturduğu 5 faz	51
1.26. β -SiAlON β_0 - β_{10} ve α -SiAlON ile M' (melilit katı çözeltisi)'nin oluşturduğu α' - β' - M' tetrahedronu	51
1.27. α' - β' - 21R - M' tetrahedronu	52
1.28. β' - NdAlO_3 düzleminde 1750°C 'deki faz ilişkisi	52
1.29. DyAG ile AlN politipleri, AlN ve Al_2O_3 'nın oluşturduğu 12 tetrahedra	54
1.30. DyAG'in β -SiAlON β_{10} - β_{60} ve α -SiAlON (oksijence zengin) ile uyumu sonucunda oluşan α' - β_{10} - 12H -DyAG tetrahedrası	55
1.31. β -SiAlON β_0 - β_{10} ve α -SiAlON ile M' (melilit katı çözeltisi)'nin oluşturduğu α' - β' - M' tetrahedronu	55
1.32. Dy-Si-Al-O-N sisteminde Si_3N_4 , Dy_2O_3 , Al_2O_3 ve AlN ile ilişkili fazların 1700°C 'de gösterimi	56
1.33. α -SiAlON tabakasındaki faz ilişkisinin yüksek, orta ve düşük sıcaklıklardaki değişimi	58
1.34. SiAlON sistemlerindeki reaksiyonların şematik enerji diyagramları	62
3.1. α -SiAlON üretiminin akış şeması	80
3.2. X-ışınları yöntemi ile α/β -SiAlON analizi.....	84
3.3. Rietveld yöntemi analiz sonuçlarının gösterimi	86
3.4. X-ışınları tarama hızının pik oluşumuna etkisi.....	87
3.5. Vickers indentinin şematik gösterimi.....	88
4.1. Rosenflanz ve Chen tarafından belirlenen α -SiAlON kararlılık	

bölgesinde seçilen kompozisyonlar	91
4.2. Basıncılı olarak sinterlenmiş (a) A grubu (b) B grubu numunelerin teorik yoğunluklarının kompozisyon ve sıcaklıkla değişimi	96
4.2. Basıncılı olarak sinterlenmiş (c) C grubu numunelerin teorik yoğunluklarının kompozisyon ve sıcaklıkla değişimi	97
4.3. YC2 kompozisyonunun Rietveld Yöntemi ile ölçülen ve hesaplanan XRD paterni	99
4.4. Farklı numunelerde $R_{f\ddot{a}z}$ değerinin hesaplanan x değeri ile değişimi [$x(NA2)=0,33$; $x(YA2)=0,33$; $x(YA3)=0,40$; $x(YB5)=0,595$]	102
4.5. α -SiAlON numuneleri için başlangıç kompozisyonundan hesaplanan ve XRD yöntemi ile tespit edilen x değerleri arasındaki ilişki	103
4.6. EY3a ve β -Si ₃ N ₄ toz karışımında ölçülen x değerinin β -Si ₃ N ₄ /(α -SiAlON+ β -Si ₃ N ₄) oranı ile değişimi	104
4.7. EY3a ve α -Si ₃ N ₄ toz karışımında ölçülen x değerinin α -Si ₃ N ₄ /(α -SiAlON+ α -Si ₃ N ₄) oranı ile değişimi	104
4.8.a. Rietveld Yöntemi analizleri ile ortaya konulan Y- α -SiAlON kararlılık bölgesi	107
4.8.b. Rietveld Yöntemi analizleri ile ortaya konulan Nd- α -SiAlON kararlılık bölgesi	109
5.1. Başlangıç kompozisyonlarının gösterimi	112
5.2. (a) Y ₂ O ₃ katkılı C1 kompozisyonunun geri yansımali mikroyapı görüntüleri	117
5.2. (b) Nd ₂ O ₃ ve (c) (Nd-Y) ₂ O ₃ katkılı C1 kompozisyonunun geri yansımali mikroyapı görüntüleri	118
5.3. Sertlik ve katyon yarı çapı arasındaki lineer ilişki (eşit mol oranlarında karıştırılan Nd-Y katkılı numunenin katyon yarı çapı ortalama katyon yarı çaplarından hesaplanmıştır)	119
6.1. Başlangıç kompozisyonunun gösterimi	121
6.2. α -SiAlON ve β -SiAlON miktarlarının Sc ₂ O ₃ ilavesi ile değişimi	123
6.3. Molce % 25 Sc ₂ O ₃ ilaveli numunenin BEI görüntüsü; (a) SiAlON tanesinin EDX analizi, (b) Sc ⁺³ ,ce zengin oksinitrür fazı	

EDX analizi	125
6.4. Molce % 50 Sc ₂ O ₃ ilaveli numunenin BEI görüntüsü; (a) SiAlON tanesinin EDX analizi, (b) Sc ⁺³ ,ce zengin oksinitrür fazı EDX analizi	127
6.5. Molce % 75 Sc ₂ O ₃ ilaveli numunenin BEI görüntüsü; (a) SiAlON tanesinin EDX analizi, (b) Sc ⁺³ ,ce zengin oksinitrür fazı EDX analizi	128
7.1. Başlangıç kompozisyonunun gösterimi	131
7.2. CA5 numunesinin BEI görüntüsü ve JEM fazının EDX analizi	134
7.3. MCA5 numunesinin BEI görüntüsü (a) α-SiAlON tanesinin (b) β-SiAlON tanesinin EDX analizleri	135
8.1. İğnemsî tane yapılı α-SiAlON üretiminde kullanılan başlangıç kompozisyonları	141
8.2.a. Sıcaklığın fonksiyonu olarak yoğunluk değişimi	142
8.2.b. Sıcaklığın fonksiyonu olarak sinterleme hızındaki değişim	142
8.3.a. Yoğunluk ve K (xk/xz) arasındaki ilişki	144
8.3.b. Yoğunlukla ekstra Y ₂ O ₃ miktarı arasındaki ilişki	145
8.4. Sıvı faz miktarına (K=xk/xz) bağlı olarak yoğunluktaki değişim (iki basamaklı sinterleme)	145
8.5. K=1 değerli kompozisyonların m ve yoğunluk ilişkisi	146
8.6. α-SiAlON miktarının katkı maddesi miktarına bağlı olarak değişimi	149
8.7. Oksinitrür sistemde silisyum aluminyum ve Y katyonlarının Jänecke prizması	150
8.8. Numunelere Y ₂ O ₃ ilavesiyle kompozisyon değişiminin şematik gösterimi (1-ekstra Y ₂ O ₃ içermeyen ve α-SiAlON bileşimi α ₁ /(α ₁ +β ₁) olan kompozisyon; 2-α-SiAlON bileşimi α ₂ /(α ₂ +β ₂) ekstra Y ₂ O ₃ katkılı kompozisyon)	151
8.9. Parlatılmış EY4 numunesinin ikincil elektron görüntüsü (1825°C/3saat) (a) K=1 (b) K=1,61	153
8.9. Parlatılmış EY4 numunesinin ikincil elektron görüntüsü (1825°C/3saat) (c) K=1,94	154
8.10. EY2 numunesinin kırık yüzey görüntüsü (a) Tek basamaklı sinterleme.	154

8.10. EY2 numunesinin kırık yüzey görüntüsü (b) İki basamaklı sinterleme (1500°C/1saat)	155
8.10. EY2 numunesinin kırık yüzey görüntüsü (c) İki basamaklı sinterleme (1600°C/1saat)	155
8.11.a.1825°C/3saat koşullarında sinterlenen EY3 numunesinin kırık yüzey görüntüsü: a) K=1,2; b) K=1,43; c) 1500°C/1saat beklemeden sonra yüksek sıcaklıkta sinterlenmiş K=1,43; d) 1600°C/1saat beklemeden sonra yüksek sıcaklıkta sinterlenmiş K=1,43.....	156
8.11.b.EY3 numunesinin kırık yüzey görüntüsü (K=1,43) a)Tek basamaklı sinterleme; b)İki basamaklı sinterleme (1500°C/1saat); c)İki basamaklı sinterleme (1600°C/1saat)	157
9.1. İğnemsiz yapıdaki α -SiAlON başlangıç kompozisyonları.....	162
9.2. Tek basamaklı olarak sinterlenen (a) 25Ce ve (b) CeY numunelerinin BEI görüntüleri.....	166
9.2. Tek basamaklı olarak sinterlenen (c) 75Ce ve d) 100Ce numunelerinin BEI görüntüleri.....	167
9.3. İki basamaklı olarak sinterlenen (a) 25Ce ve (b) CeY numunelerinin BEI görüntüleri.....	169
9.3. İki basamaklı olarak sinterlenen (c) 75Ce ve (d) 100Ce numunelerinin BEI görüntüleri.....	170
9.4. İğnemsiz yapıdaki α -SiAlON başlangıç kompozisyonları.....	173
9.5. Tek basamaklı olarak sinterlenen (a) YE ve (b) 25Sm numunelerinin BEI görüntüleri.....	178
9.5. Tek basamaklı olarak sinterlenen (c) SmY ve (d) 75Sm numunelerinin BEI görüntüleri.....	179
9.5. Tek basamaklı olarak sinterlenen (e) 100Sm numunesinin BEI görüntüsü.....	180
9.6. İki basamaklı olarak sinterlenen (a) YE numunesinin BEI görüntüsü	180
9.6. İki basamaklı olarak sinterlenen (b) 25Sm ve (c) SmY numunelerinin BEI görüntüleri.....	181
9.6. İki basamaklı olarak sinterlenen (d) 75Sm ve (e) 100Sm	

numunelerinin BEI görüntüleri.....	182
10.1. Numunelerin BEI görüntüleri (a) CeCaY, (b) LaCaY.....	187
11.1. Isıl işlem için seçilen kompozisyonlar.....	192
11.2. 1800°C/1saat sinterlenmiş (a) YC1 kompozisyonunun BEI görüntüsü ..	197
11.2. 1800°C/1saat sinterlenmiş (b) NC1 ve (c) NYC1 kompozisyonlarının BEI görüntüleri	198
11.3. 1800°C/1saat sinterlenmiş (a) CA5 ve (b) CYA5 kompozisyonlarının BEI görüntüleri	199
11.4. 1600°C/5dk ısıl işlem görmüş (a) YC1 ve (b) NC1 numunelerinin BEI görüntüleri	201
11.4. 1600°C/5dk ısıl işlem görmüş (c) NYC1 numunesinin BEI görüntüsü ..	202
11.5. 1600°C/5dk ısıl işlem görmüş (a) CA5 numunesinin BEI görüntüsü	202
11.5. 1600°C/5dk ısıl işlem görmüş (b) CYA5 numunesinin BEI görüntüsü ..	203

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Mühendislik seramiklerinin sınıflandırılması.....	3
1.2. Bazı mühendislik seramiklerinin özellikleri.....	4
1.3. α ve β - Si_3N_4 'ün birim hücre parametrelerinin karşılaştırılması.....	8
1.4. Si_3N_4 seramiklerinin sinterleme yöntemleri ile karşılaştırılması.....	15
1.5. Aynı azot seramiklerinin yapı birimi.....	20
1.6. Si_3N_4 - AlN - Al_2O_3 - Y_2O_3 sisteminde bulunan otuz dokuz faz.....	42
1.7. Si_3N_4 - AlN - Al_2O_3 - R_2O_3 (R=Nd ve Sm) sisteminde bulunan fazlar.....	49
1.8. Si_3N_4 - AlN - Al_2O_3 - Dy_2O_3 sisteminde bulunan fazlar.....	53
3.1. Toz spesifikasyonları.....	79
4.1. Kullanılan hammaddelerin ağırlıkça % miktarları.....	94
4.2. GPS ve HP numunelerinin % teorik yoğunlukları.....	95
4.3. Basıncılı sinterleme ile hazırlanmış numunelerin XRD analizleri.....	98
4.4. XRD sonuçlarına göre tespit edilen ve teorik olarak hesaplanan x değerleri.....	100
4.5. Rietveld Yöntemi ile α - SiAlON kompozisyonlarının yapısal farklılıklarının tespiti.....	101
5.1. Başlangıç kompozisyonlarının kodlanması ve m, n, x değerleri.....	113
5.2. Kullanılan hammaddelerin ağırlıkça % miktarları.....	113
5.3. Sinterlenmiş numunelerin yoğunlukları.....	114
5.4. Sinterlenen numunelerin Rietveld Yöntemi analizine göre X-ışınları analizleri, birim hücre boyutları ve ölçülen x değeri sonuçları.....	115
6.1. Kullanılan hammaddelerin ağırlıkça % miktarları.....	120
6.2. Sinterlenmiş numunelerin yoğunlukları.....	121
6.3. Numunelerin X-ışınları analiz sonuçları.....	122
6.4. Sc_2O_3 miktarına bağlı olarak sertlik değerleri değişimi.....	126
7.1. Kullanılan hammaddelerin ağırlıkça % miktarları.....	131
7.2. Sinterlenmiş numunelerin yoğunlukları.....	132
7.3. Numunelerin X-ışınları analiz sonuçları.....	132
8.1. Kullanılan hammaddelerin ağırlıkça % miktarları.....	139
8.2. Sinterleme koşuluna bağlı olarak yoğunluk ve ağırlık	

kaybındaki değişim.....	140
8.3. Düşük sıcaklıklarda EY 2, 2b ve 2d numunelerinin faz analizleri	143
8.4. Sinterleme yöntemlerine bağlı olarak X-ışınları analiz sonuçları	147
8.5. 1600°C’de 1 saat bekletilerek 1825°C’de 3 saat sinterlenen numunelerin faz analiz sonuçları	148
8.6. Sertlik , tokluk ve mukavemet değerlerindeki değişim	158
9.1. Kullanılan hammaddelerin ağırlıkça % miktarları	162
9.2. Sinterleme koşuluna bağlı olarak yoğunluk ve ağırlık kaybındaki değişim.....	163
9.3. Katyon oranına ve sinterleme yöntemlerine bağlı olarak X-ışınları analiz sonuçları.....	164
9.4. Sinterleme koşuluna bağlı olarak sertlik değerleri değişimi.....	171
9.5. Kullanılan hammaddelerin ağırlıkça % miktarları	173
9.6. Sinterleme koşuluna bağlı olarak yoğunluktaki değişim.....	174
9.7. Katyon oranına ve Sinterleme yöntemlerine bağlı olarak X-ışınları analiz sonuçları.....	176
9.8. Sinterleme koşuluna bağlı olarak sertlik değerleri değişimi.....	177
10.1. Kullanılan hammaddelerin ağırlıkça % miktarları	185
10.2. Sinterlenen numunelerin yoğunluk analiz sonuçları.....	185
10.3. Sinterleme sonrası X-ışınları analiz sonuçları	186
10.4. Sertlik analiz sonuçları	188
11.1. Kullanılan hammaddelerin ağırlıkça % miktarları	191
11.2. GPS’te sinterlenen numunelerin yoğunlukları.....	193
11.3. 1600°C/5dk ısıtma işlem sonrası numunelerin yoğunlukları	194
11.4. Sinterleme ve ısıtma işlem sonrası X-ışınları analizleri	195
11.5. Katkı maddelerinin metal katyonları ile oluşturdıkları ötektik sıcaklıklar.....	196
11.6. Isıtma işlem sonrası yapılan sertlik testleri sonuçları	203

Katyon yükü ve iyon yarıçapları

Element	Yük	İyon Yarıçapı (Å)*
Li	+1	0,680
Na	+1	0,970
Mg	+1	0,820
	+2	0,660
Ca	+1	1,180
	+2	0,990
Sr	+2	1,120
Sc	+3	0,732
Lu	+3	0,850
Yb	+2	0,930
	+3	0,858
Er	+3	0,881
Y	+3	0,893
Dy	+3	0,908
Gd	+3	0,938
Eu	+2	1,090
	+3	0,950
Sm	+3	0,964
Nd	+3	0,995
Pr	+3	1,010
	+4	0,900
Ce	+1	1,270
	+3	1,030
	+4	0,920
La	+1	1,390
	+3	1,061

*Sienko ve Plane,1984

1.GİRİŞ

Mükemmel mekanik, termal ve kimyasal özelliklerinden dolayı nitrür esaslı seramiklerin, yapısal mühendislik uygulamalarında geniş bir kullanım potansiyeli bulunmaktadır. β - Si_3N_4 , Al_2O_3 ile etkileşime girdiğinde Si^{+4} iyonlarının bir kısmının Al^{+3} iyonları, N^{-3} iyonlarının bir kısmının ise O^{-2} iyonları ile yerdeğiştirmesi sonucu Si-Al-O-N katı çözeltisi oluşmaktadır. İlk olarak gözlenen SiAlON katı çözeltisi β -SiAlON ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, $z \leq 4$) olup, aspekt oranı yüksek iğnemsiz taneler içermektedir. Bu da malzemenin kırılma tokluğunu artırıcı rol oynamaktadır.

İkinci, bir tip SiAlON katı çözeltisi olan α -SiAlON ($\text{M}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$, M; Li, Mg, Ca, Y veya nadir toprak elementleri) gurubu daha sonra tespit edilmiştir. Farklı katyonlarla kararlı hale gelen α -SiAlON'ların kararlılık bölgesi, yapıyı kararlı kılan katyonun yarıçapına bağlı olup, iyon yarıçapının azalması ile kararlılık bölgesi genişlemektedir. Genel olarak bu grup seramiklerin β -SiAlON gurubuna göre iki önemli avantajı bulunmaktadır; (i) başlangıç kompozisyonunda bulunan metal oksitlerin sıvı faz oluşturarak malzemenin yoğunluğunu artırması ve yapıda kararlı kalarak minimum tane sınırı fazı oluşturması malzemenin yüksek sıcaklıkta sürünme direncini artırıcı rol oynaması. (ii) α -SiAlON seramikleri kristal yapısının β -SiAlON seramiklerine göre daha karmaşık olup, Burger vektörlerinin uzunluğuna bağlı olarak sertliğinin daha yüksek olmasıdır. Tüm bu olumlu özelliklerinin yanında mikroyapısının eş eksenli tanelerden oluşması α -SiAlON tanelerinin tokluğunu olumsuz etkileyerek α/β -SiAlON kompozitlerine ilgiyi arttırmıştır. Ancak, α/β -SiAlON kompozitlerinde monolitik seramiklerin sahip olduğu özelliklere ulaşamadığından, α -SiAlON üzerindeki çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda başlangıç kompozisyonu seçiminden yola çıkılarak son ürünün özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Tüm bu beklentiler ışığında bu çalışmanın amacı son yıllarda literatürden edinilen bilgileri de gözönünde bulundurarak özellikle faz kararlılık bölgesinin tespiti ve mikroyapı karakterizasyonu öncelikli olmak üzere α -SiAlON

seramiklerinin daha iyi anlaşılmasına ve kullanım alanlarının araştırılmasına yönelik araştırmaları gerçekleştirmektedir.

1.1. Mühendislik Seramikleri

Son yıllarda araştırmacılar, yüksek mukavemete ve tokluğa sahip mühendislik seramiklerini geliştirme konusunda bir çok çalışma yapmaktadırlar. Günümüzde, bu gelişmelerde bir sınır yok gibi gözükse de, malzemelerin teorik bağ mukavemeti ve çok kristalli doğasının en yüksek seviyede olması, buna bir sınır getirmektedir.

Seramikler, metalik ve metal olmayan atomların, birbirleri ile ya iyonik, kovalent veya iyonik/kovalent karışımı bağlarla bağlı inorganik malzemeler olarak tanımlanırlar.

Mühendislik seramikleri diğer malzemelere oranla daha yeni bir sınıf oluştururlar. Uygulama alanları içerisinde üstün özellikleri sayesinde geniş bir yer kaplarlar. Bunlar fonksiyonları, özellikleri ve uygulama alanları açısından ileri teknoloji seramikleri olarak izelge 1.1'deki gibi sınıflandırılmışlardır (Yano, 1984). Bu seramik malzemeler, mekanik ve ısıl özellikleri açısından, yapısal seramikler; biyolojik, nükleer, optik ve elektromanyetik özelliklerinden dolayı da fonksiyonel seramikler olarak adlandırılmaktadırlar.

1.1.1. Yüksek sıcaklık mühendislik malzemelerinin karşılaştırılması

Son 30 yıl boyunca seramiklerin yüksek sıcaklık uygulamalarındaki kullanımında proses, mikroyapı ve özellikler arasındaki ilişkinin daha iyi anlaşılmasından dolayı bir gelişme gözlenmiştir. Bu da üretim teknolojisi ve kalitede göze çarpar bir artışı sağlamıştır.

Mühendislik malzemelerinde, yüksek gerilmelerde düşük gerilmeleri sağlayabilmek için, malzemenin yüksek elastik modüle sahip olması gerekmektedir. En çok kullanılan elastik modül, özel modül olarak tanımlanır ve bir malzemenin elastik modülünün, malzemenin özgül ağırlığına bölünmesi ile bulunur. Diğer bir deyişle, özel modül, birim ağırlık başına düşen ulaşılabilir

mukavemet olarak da tanımlanabilir. Elastik modülün en yüksek değeri ancak yüksek bağlanma enerjisine sahip atomlarla sağlanabilir. Eğer malzemenin ağırlığı veya yoğunluğu düşük tutulmak istenirse, düşük atom ağırlığına ve koordinasyon sayısına sahip elementlerle çalışılmalıdır.

Çizelge 1.1. Mühendislik seramiklerinin sınıflandırılması (Yano, 1984)

<i>Fonksiyonları</i>	<i>Özellikleri</i>	<i>Uygulama Alanları</i>
<i>Biyolojik/ Kimyasal</i>	Biyolojik uygunluk Adsorpsiyon Katalizör Korozyona dirençli	Kemik Diş Katalizör taşıyıcı Kimyasal ekipmanlar
<i>Mekanik</i>	Yüksek mukavemet Aşınma direnci Düşük ısıl genleşme Yağlayıcılık	Kesici uçlar Aşındırıcılar Türbin pervaneleri Katı yağlayıcı
<i>Isıl</i>	Refrakterlik Yalıtım Isı toplama Isıl iletkenlik	Yüksek sıcaklık endüstri fırınlarında tuğla Elektrot malzemesi Elektronik parçalar için ısı kalkanı
<i>Nükleer</i>	Radyasyon direnci Refrakterlik Yüksek sıcaklık mukavemeti	Nükleer yakıt Kontrol malzemesi Reaktör tuğlaları
<i>Optik</i>	Optik odaklama Floresans özellik Geçirgenlik Optik iletkenlik	Lazer diodları Isıya dayanıklı geçirgen porselenler Optik fiber
<i>Elektrik ve Manyetik</i>	Elektriksel yalıtkanlık Elektriksel iletkenlik Piezoelektrik Dielektrik	Rezistans ısıtıcı elemanı Varistör Sensör Hafıza elemanı

Diğer gerekli özellikler, kimyasal kararlılık, düşük elektriksel iletkenlik, yüksek oksidasyon ve sürünme direncidir. Bu kriterleri sağlayan, mühendislik seramikleri bünyesine girebilecek elementler, periodik cetvelde III, IV ve V gruplarında yer alırlar. Bu gruplar borürleri, karbürleri, nitrürleri, metal

oksitlerden silisyumu, alüminyumu, ayrıca geçiş elementlerinden titanyumu ve zirkonyumu içerir. Çizelge 1.2'de yumuşak çelikten camsı SiO₂'a kadar belirli aralıklardaki malzemelerin tipik özellikleri görülmektedir.

Çizelge 1.2. Bazı mühendislik seramiklerinin özellikleri (Lackey ve ark, 1986)

Malzeme	Ergime veya Bozunma Sıcaklığı (°C)	Spesifik Modülü (GPa)	Isıl Genleşme Katsayısı ($\times 10^{-6}$ °C ⁻¹) (20-1000 °C)	Isıl İletkenlik $Wm^{-1}K^{-1}$ (Belirtilen sıcaklıkta)	K/ α Oranı ($Wm^{-1}K^{-1}^{\circ}C$)	Kırılma Tokluğu (MPam ^{1/2})
Al ₂ O ₃	2050	90	8,5	6,3 (1000)	0,7	2,7-4,2
MgO	2800	86	13,6	7,0 (1000)	0,5	-
BeO	2520	124	9,0	20,3 (1000)	2,3	-
Müllit	1850	47	4,8	4,7 (800)	1,0	2,2
ZrO ₂	2700	212	10,0	2,0 (700)	0,2	8-9 (TZP) 2,8 (kübik)
BN	2700	48	0,8 ^a , 7,5 ^b	12,1 ^a , 26,8 ^b (1000)	3-15	-
AlN	2450(b)	103	4,9	20,0 (800)	4,1	3,0
Si ₃ N ₄	1850(b)	117	3,0	36,0 (1000)	12,0	5,3 (S) 4,1-6 (HIP)
Si ₂ N ₂ O	1700(b)	109	4,3	4,3 (1320)	1,0	
SiC	2830(b)	172	4,3	70,0 (400)	16,3	4,8 (S) 4,8-6 (HIP)
Grafit	3500	39	1,0 ^a , 27 ^b	600 (1000)	22-600	0,5-1,8
Kristal Silika	1710	31	0,5	1,3 (20)	2,6	0,7
Çelik	1500	38	11,0	40 (20)	3,6	25-45

^a c-yönüne dik

^b c-yönüne paralel

b

S

bozunum sıcaklığı

sinterlenmiş

HIP sıcak izostatik preslenmiş

Bu malzemeler mukavemetlerine ve yüksek ergime/bozunma sıcaklıklarına rağmen, mühendislik seramikleri metallerle karşılaştırıldıklarında düşük ısı şok direnci özelliklerinden dolayı bir dezavantaja sahiptirler. Ayrıca bu malzemelerin ısıl iletkenlikleri (K) de oldukça düşük olup, hızlı sıcaklık değişimlerinde yüksek ısıl gradyanlar oluşturarak, değişik genleşme ve büzülme neden olurlar. Eğer, bu şekilde oluşan iç gerilmeler, kritik kırılma gerilmesini (σ_F/E) geçmeyi başarır (σ_F ; malzemenin kırılma gerilmesi) malzeme kopması gözlenir. Mühendislik seramikleri yüksek sıcaklıkta veya ani sıcaklık değişimlerinin olduğu uygulama alanlarında kullanılacaklarsa, düşük ısıl genleşme katsayısına (α) ve yüksek ısıl iletme sahip bir seramik malzemeyi seçmek daha avantajlı olacaktır. Çizelge 1.2’de değişik malzemelere ait K/α oranları verilmiştir. Bu değerler tam olarak seramik malzemenin ısı şok direncine eşit olmasa da (kritik kırılmaya ait herhangi bir terim içermediğinden ve seramik malzemenin tane boyutunun ve mikroyapısının kırılma gerilmesini etkilemesine rağmen bununla bağlantılı bir terimin de olmamasından dolayı), malzemeleri ayırmada oldukça yararlı bir şekilde yol gösterir.

Çizelge 1.2’deki malzemeler içerisinde, Al_2O_3 ve MgO yüksek ısıl genleşme katsayılarına sahip oldukları için düşük ısı şok dirençlerine sahiptirler. Bu negatif özelliğine rağmen Al_2O_3 , geçmişten beri üretim yöntemlerinin çok iyi biliniyor olması ve çok ucuz olması nedeniyle en fazla kullanım alanına sahip oksit esaslı ileri teknoloji seramiği olmuştur. Benzer şekilde, MgO ’de ergime sıcaklığının çok yüksek olmasından dolayı refrakter olarak çok yaygın kullanıma sahiptir. ZrO_2 , düşük ısı şok direncinin yanında kırılma tokluğu yüksek malzeme olması nedeni ile önemli bir malzemedir. Nitrür grubunda yer alan AlN ’de suyla hidrolize olma büyük bir problem iken, katı yağlayıcı olarak yaygın bir kullanım alanına sahip olan BN ’ün kolay şekillendirilememesi üretimini güçleştirmektedir. Oksit esaslı malzemeler içerisinde ergime sıcaklığı en yüksek malzeme olan BeO ’in zehirli olması kullanımını sınırlamaktadır. Isıl şok direnci yüksek olan grafitte ise oksitlenme direncinin düşük olması temel bir problemdir. Böylece silisyum bazlı seramikler, yani Si_3N_4 ve SiC seramikleri yüksek sıcaklık uygulamaları için en uygun malzemeler durumuna gelmektedirler. Ne yazık ki metallerle karşılaştığımızda seramiklerin kırılma direnci çok yüksektir ve buna ek

olarak, seramiklerin kırılması katastrofik tip denilen herhangi bir uyarı olmaksızın gerçekleşen kırılma tipine girer. Seramiklerin bu özelliklere sahip olmalarının sebebi, karmaşık kristal yapıları ve atomlar arası bağların yönlendirilmiş kuvvetli kovalent bağlara kadar uzanıyor olmasıdır. Bundan dolayı, kırılma yüzeyinde çatlak ilerlemesini önleyecek plastik deformasyon hiç gerçekleşmemektedir. Bu tokluk problemini aşmak için son yıllarda seramiklerin mikroyapılarını değiştirerek enerji absorplayan mekanizmalar geliştirilmiştir. Bunların en önemlileri, ikinci bir fazın oluşturulması, dönüşüm tokluğu ve matriksin fiber veya visker takviyesi ile güçlendirilmesidir (Wie ve Becher, 1984; Garvie ve ark., 1975; Rice, 1983). Ayrıca yüksek tokluk; seramik tanelerinin önceden seçilmiş, uygun ısıl genleşmeye sahip camsı matriks fazı içerisine ilavesi ile de elde edilir (Gauckler, 1989).

1.2. Silisyum Nitrür Seramikleri

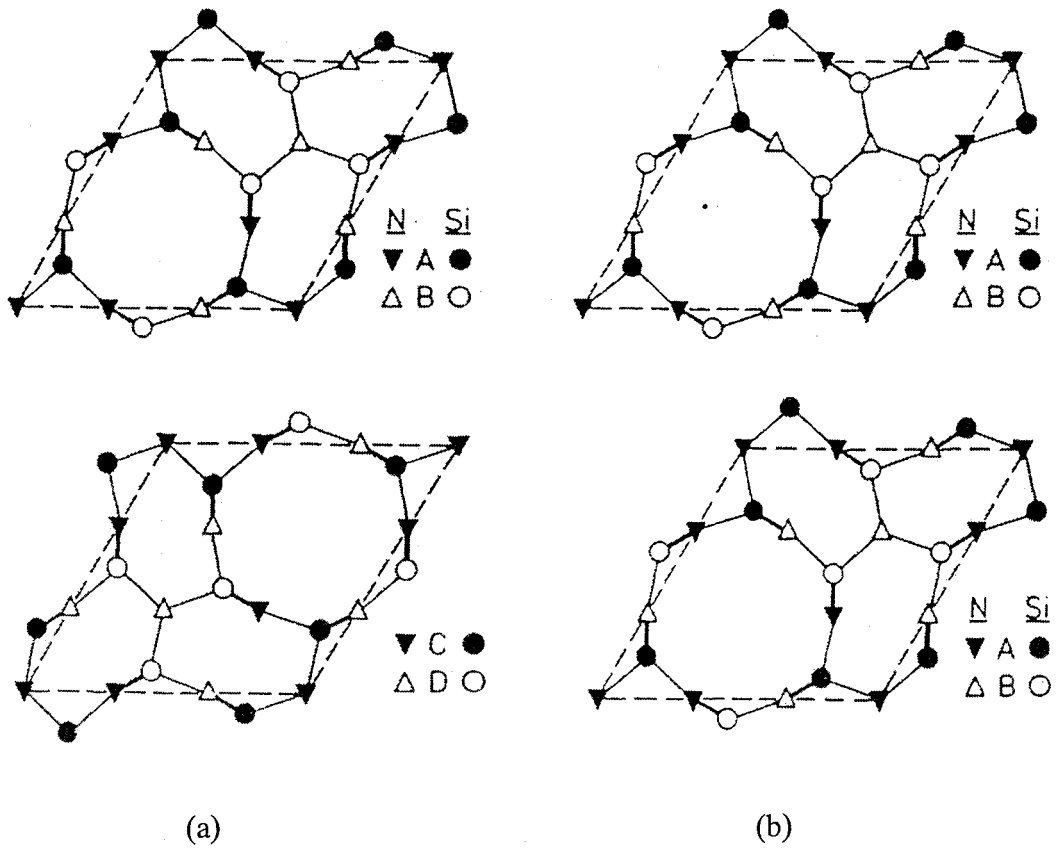
Silisyum nitrür seramiklerinin, yüksek sertlik, mükemmel aşınma, korozyon ve ısıl şok direnci gibi özellikleri bu malzemeleri bir çok uygulama alanı için çekici kılar. Yüksek sertlik ve aşınma direnci silisyum nitrür seramiklerini kesici uç, öğütücü bilya ve püskürtücü ağızlıkların yapımında, yüksek korozyon direnci ise yanma, kaynak ağızlıklarında ve ısı değiştiricilerin yapımında uygun kılar. Bu tür seramikler, çelik veya nikel bazlı süper alaşımların yoğunluğuna göre düşük yoğunluk özelliklerinden dolayı, gaz türbinleri, valfler ve turbo değiştirici pervaneler gibi motor uygulamaları için de uygundur (Lee ve Rainforth, 1994).

1.2.1. Silisyum nitrürün kristal yapısı

Silisyum nitrür, Si_3N_4 , α ve β olmak üzere iki farklı modifikasyonu bulunan kovalent bağlı bir malzemedir. β - Si_3N_4 'ün kristal yapısı hegzagonal olarak tanımlanırken α - Si_3N_4 'ün kristal yapısı konusunda uzun bir süre kararsızlık yaşanmıştır (Hardie ve Jack, 1957). Hardie ve Jack (1957) β - Si_3N_4 'ün kristal yapısını hegzagonal olarak tanımlarken Kato ve arkadaşları (1975) trigonal bir

yapıda olduğunu savunmuşlardır. Öte yandan, β - Si_3N_4 'ün gerçekte bir oksinitrür olduğuna inanılmış ve böylece de sadece Si_3N_4 'ün bir polimorfu olarak kabul edilmiştir (Mc Colm, 1983). Ancak, Hiraga ve arkadaşları (1983) yapmış oldukları çalışmalar sonucunda α - Si_3N_4 'ün HREM (yüksek rezolasyon elektron mikroskobu) görüntülerini Kato ve arkadaşlarının (1975) trigonal görüntüleri ile karşılaştırmışlar ve sonuç olarak gerçekte Si_3N_4 'ün iki polimorfu olduğunu göstermişlerdir.

Her iki Si_3N_4 yapısı da SiN_4 tetrahedralarının köşelerinin paylaşılması ile oluşur. Yapıda silisyum ve azot atomları c-ekseni boyunca β ve α modifikasyonları için sırası ile ABAB... veya ABCDABCD.... şeklinde sıralanır (Şekil 1.1) (Jack, 1983).



Şekil 1.1. Si-N tabakalarının (a) α - Si_3N_4 ve (b) β - Si_3N_4 'de dizilimi (Jack, 1983)

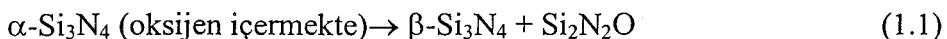
β - Si_3N_4 'ün birim hücresinde, SiN_4 tetrahedraları c-eksenine paralel bir şekilde sürekli hezagonal tüneller oluşturacak şekilde sırasıyla 2/3 ve 1/3, x ve y koordinatlarında birbirlerine bağlanmışlardır. α - Si_3N_4 'deki CD tabakası AB tabakası ile aynı olup sadece c-ekseni ile 180 derecelik bir açı yapmaktadır (Hampshire, 1994). β - Si_3N_4 'ün kristal yapısındaki sürekli tüneller burada 1/3, 2/3, 3/8 ve 2/3, 1/3, 7/8 koordinatlarındaki iki tabaka ile yer değiştirmektedir. Böylece, α - Si_3N_4 hezagonal birim hücresi $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ olarak tanımlanmaktadır. Si-N tabakaları β - Si_3N_4 kristal yapısında ideal dizilim olarak kabul edilmektedir. Her iki kristal yapı arasındaki en belirgin fark latis parametrelerinde görülmektedir. α - Si_3N_4 'ün c-ekseni parametresi β - Si_3N_4 'ün c-ekseni parametresinin iki katı büyüklüğündedir (Çizelge 1.3). Her iki kristal yapının atomik dizilimleri farklı olmasına rağmen, a latis parametrelerinin benzer olmasından dolayı [0001] elektron difraksiyon paterni oldukça benzerdir.

Çizelge 1.3. α ve β - Si_3N_4 'ün birim hücre parametrelerinin karşılaştırılması (Grün, 1979)

Form	a(Å)	c(Å)	c/a	V(Å ³)	Yoğunluk (g/cm ³)
α - Si_3N_4	7,748	5,617	0,725	292,0	3,184
β - Si_3N_4	7,608	2,911	0,383	145,9	3,187

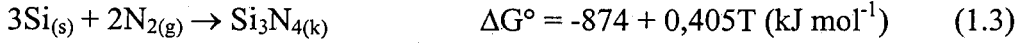
1.2.2. Silisyum nitrürde $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümü

$\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümü silisyum nitrürde yeniden latis yapılanmasını gerektiren bir işlemdir. Bu tip bir işlem, taşınacak malzeme çözücü ile temas ettiğinde gerçekleşir. Kararsız haldeki malzeme çözünerek daha kararlı partiküller halinde çöker. Dönüşüm, silisyum nitrürün sıvı faz sinterlemesinde 1400°C üzerindeki sıcaklıklarda, α fazının metal-silisyum-oksinitrür sıvısı ile teması sonucunda görülmektedir. Termodinamik olarak bu reaksiyon Wild ve arkadaşları (1972) tarafından $\sim 1400^\circ\text{C}$ ($P_{\text{O}_2} \sim 10^{-20}$ atm) için aşağıdaki şekilde açıklanmıştır:



1.2.3. Silisyum nitrürün reaksiyon mekanizmaları

Termodinamik hesaplamalar, silisyumun tüm fiziksel hallerde azot ile reaksiyona girebildiğini göstermiştir (Ziegler ve ark., 1987):



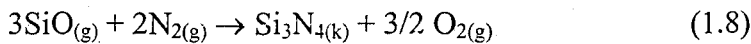
Yukarıdaki ilk iki reaksiyon katalizör olarak silisyum tozu ve demir gibi safsızlıklar kullanılarak gerçekleştirilmiş olup, genellikle β formunda oluşmaktadır. Üçüncü reaksiyonda ise gaz basınçlı reaksiyon sonucunda α formu elde edilmektedir (Jennings ve Richman, 1976; Moulson, 1979). Azot gazında bulunabilecek eser miktardaki oksijen ve su buharı safsızlığı silisyum mono oksitin aşağıdaki reaksiyonlar şeklinde oluşmasını sağlayabilir:



Kompakt malzemede oluşabilecek maksimum silikon mono oksit kısmi basıncı (P_{SiO}) yaklaşık olarak 1370°C'de 0,5 kPa olarak verilmekte olup, aşağıdaki reaksiyon ile kontrol edilmektedir:



Silisyum nitrürün oluşturulmasında alternatif bir yöntemde silisyum mono oksitin azotla reaksiyonudur:



Fakat bu reaksiyon için azot atmosferi sıcaklığında ΔG° değeri pozitif olup, reaksiyon oksijenin sistemden uzaklaştırılması halinde geçerlidir.

Reaksiyonun başlarında yeterli miktarda silisyum, silisyum mono oksit oluşturmak için oksijenle tepkimeye girmektedir. Oksijenin kısmi basıncı azot atmosferinde ortamda bulunabilecek hidrojen ile artmaktadır. Böylece reaksiyon gaz kompozisyonuna, basınca, sıcaklığa ve ısıtma hızına bağlı olarak azot atmosferinde daha önemli hale gelmektedir (Lindley ve ark., 1979).

1.2.4. Silisyum nitrür seramiklerinin sinterlenmesi

Silisyum nitrür çok düşük difüzyon hızına sahip, ergime noktası olmayan kovalent bağlı bir malzemedir. Bu nedenle, silisyum ve azot atomları arasındaki kuvvetli kovalent bağlar silisyum nitrür malzemelerinin standart proses teknikleri ile tamamen yoğun olarak üretilmesini engeller. Sinterlemede itici gücü oluşturacak sıcaklık, difüzyon sağlayabilecek kadar yükseltildiğinde silisyum nitrür, silisyum ve nitrür atomlarına bozunmaya başlayacaktır. Bu nedenle, silisyum nitrürün katı halde sinterlenmesi mümkün değildir.

Pauling (1960), silisyum ve azot atomları arasındaki kuvvetli kovalent bağlarının varlığının, kendiliğinden difüzyonun (silisyum ve azot atomlarının silisyum nitrür yapısı içerisine difüzyonun) çok düşük olmasına neden olduğunu göstermiştir. Sıcaklık, atomlar arası difüzyona izin verecek derecelere ulaştığında, silisyum nitrür, yapısındaki azotun buharlaşması ile birlikte bozunuma uğramaya başlar. 1983 yılında Popper (1983) silisyum nitrür için katı faz sinterlemesinin zor olduğunu, fakat aşağıdaki yöntemlerden bir veya birkaçının kombinasyonu ile bunun aşılabileceğini göstermiştir.

- a. Sinterlemede itici güç sağlamak için yüksek yüzey enerjisine sahip çok ince tozlar kullanmak,
- b. Çok yüksek sıcaklıklara çıkmak,
- c. Yüksek basınç uygulamak.

Ancak, deneyler göstermiştir ki, a, b ve c beraber kullanılsalar dahi dayanıklı ürünler meydana gelmez. Yoğun ve kuvvetli silisyum nitrür üretmenin en iyi yolu sıvı faz sinterlemesi içeren üretim yöntemidir.

1.2.5. Sıvı faz sinterlemesi

Silisyum nitrür seramikleri, ilk zamanlar çoğunlukla azot atmosferinde reaksiyon bağlı sinterleme prosesi ile Si metali kullanılarak 1400°C'de üretilmiştir. Bu yöntemin avantajı, nitrürleme işleminde malzemenin çekmesinin az olması ve karmaşık şekillerin herhangi bir işleme tekniğine gerek kalmadan kabul edilebilir ölçülerde üretilebilmesidir. Ancak bu yöntemde malzeme sinterleme işlemi sonrası normal olarak % 20 (hacimce) kalıntı por içermektedir, bu da son ürünün mukavemetini düşürmektedir. Malzemede tane sınırı fazının az olmasından dolayı son ürün mekaniksel özelliklerini 1600°C'ye kadar koruyabilmektedir.

Tamamen yoğun bir malzeme eldesi, basınçsız sinterleme veya sıcak presleme yöntemlerinden biri ile MgO, CaO, Al₂O₃ ve/veya Y₂O₃ kullanılarak yapılmaktadır. Ancak, kullanılan katkı malzemesi taneler arası bir amorf camsı faz oluşturduğundan malzemenin yüksek sıcaklık özelliklerini kötüleştirmektedir (Matsudi ve Masuda, 1994; Wiederhorn ve ark., 1994). Bu olumsuz etkiyi gidermek için yapılan işlem, taneler arası bu fazın bir ısıl işlem ile kristalleştirilerek malzemenin yüksek sıcaklık özelliklerinin iyileştirilmesidir (Lewis ve Lumby, 1983; Falk ve Dunlop, 1987; Mandal, 2000).

Eğer bu malzemeler doğrudan sıcak izostatik pres (HIP) yöntemi ile üretilirse tamamen camsı faz giderilmiş olacaktır. Buna rağmen, malzemenin sürünme direncinde şaşırtıcı olarak bir gelişme gözlenmemektedir (Burström ve ark., 1987). Basit bir açıklama ile Si₃N₄ yüzeyinde bulunan SiO₂ yapıdaki safsızlıklarla (CaO, Fe₂O₃) reaksiyona girerek tane sınırlarında yoğunlaşan bir fazı oluşturur ve bu da tane sınırını kalınlaştırarak tane sınırı filminin viskozitesini düşürür (Tanaka, 1994).

Malzeme kimyasal kompozisyonu ve yapısının optimizasyonu ile malzemenin iyileştirilmesi mümkündür. Mikroyapı seçilen kompozisyon ve proses teknikleri ile düzenlenebilir ve bu şekilde mekaniksel özellikler geliştirilebilir.

Buna rağmen, yüksek sıcaklık için kullanılan silisyum nitrür seramiklerinin minimum miktarda taneler arası faz içermesi istenir (Lewis, 1993).

Bunu başarmak için bir çok araştırmacı α veya β SiAlON gibi katı çözeltilerini kullanmışlardır (Oyama ve Kamigato, 1971; Jack ve Wilson, 1972; Jack ve ark., 1978; Izihawa ve ark., 1986; Ekström, 1989a; Cao ve Metselaar, 1991; Ekström ve ark., 1991; Mitomo, 1991).

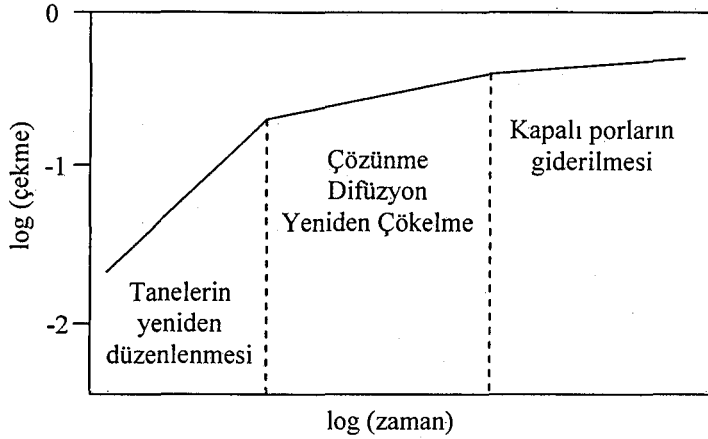
Sıvı faz sinterlemesinin altında yatan genel düşünce, yüzey silikasının ve akışkanlaştırıcı katkıların (özellikle metal oksitlerin) kullanımıyla sinterleme sıcaklığında kütle aktarımına ve Si_3N_4 'ün yoğunlaşmasına izin veren oksitürer sıvısının ilk olarak oluşturulmasıdır. Bu amaçla, Kingery 1959 (1959a) yılında yaptığı bir çalışmada, sıvı faz sinterlemesinin üç aşama içerdiğini öne sürmüştür (Şekil 1.2):

- Birinci aşama:** Parçacıkların düzenlenmesi
İkinci aşama: Çözünme-çökme
Son aşama: Tane büyümesi

İlk aşamada, sıvı fazın oluşumunu takiben katı parçacıklar, oluşan kapiler basıncın etkisi ile birbirleri üzerinde kaymaya başlarlar. Parçanın boyutsal çekmesi ve çekme hızı, oluşan sıvı fazın viskozitesine ve ıslatma özelliğine bağlı olarak değişmektedir. Sıvı, ortamın atomik taşınım veya difüzyon ile belirli bölgelerde yeniden çökmesini içerir. α 'dan β 'ya dönüşüm bu aşama sürecinde meydana gelir. İkinci aşamada, katı parçacıkların bir kısmının sıvı içerisinde çözünmesi ile çökelmeler meydana gelmektedir. Katı parçacıkların temas noktalarındaki çözünürlük, diğer katı yüzeylerindeki çözünürlükten daha yüksek olacağından parçacıkların temas noktalarından dışarı doğru malzeme uzaklaşmasından dolayı parçacıkların merkezleri arasındaki mesafenin azalmasına neden olacaktır. Bu hacimsel değişim aşağıdaki formül ile açıklanabilir:

$$\frac{\Delta V}{V_0} \propto t^{1/n} \quad (1.9)$$

Burada V_0 , başlangıçta oluşan sıvı hacmi; ΔV , hacimsel değişimi; t , zamanı; n , sinterleme mekanizmasını belirtmektedir.

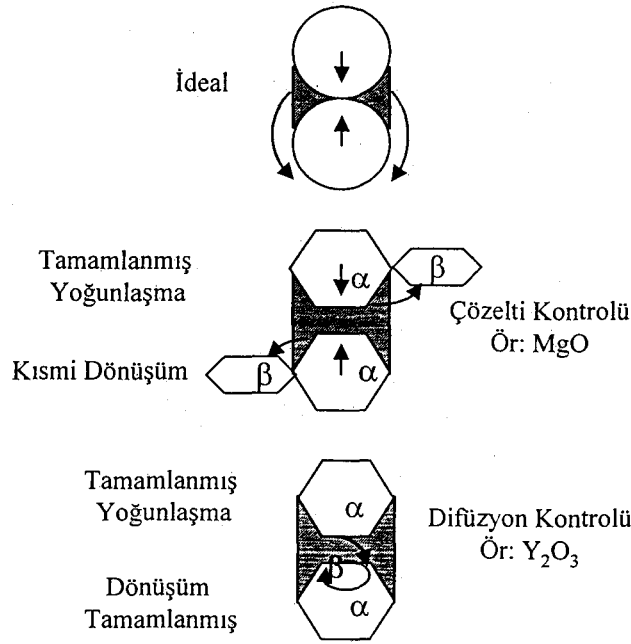


Şekil 1.2. Silisyum nitrürün sıvı faz sinterleme aşamaları (Hampshire ve Jack, 1981)

Burada prosesin hızını, sıvıdan çökme mekanizması kontrol ediyorsa $n=3$, hız sıvıya doğru difüzyon ile kontrol ediliyorsa $n=5$ olmaktadır. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'den $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'e dönüşüm bu aşamada meydana gelmektedir. Şekil 1.3'de şematik olarak sıvı faz sinterlemesinin ikinci aşaması görülmektedir. MgO ve Y_2O_3 ilaveleri için oksinitrür çözeltilisinde α 'nın çözünmesi, taneler arasındaki birleşme alanlarında meydana gelmektedir. MgO ilavesi yapıldığında hızlı malzeme taşınımı, β fazının serbest yüzeylerde yeniden çökmesine ve dolayısıyla da tane merkezleri arasındaki mesafenin çekme ile azalmasına neden olur. Y_2O_3 kullandığında difüzyon hızı daha düşük olduğundan yavaş gerçekleşir ve önemli miktarda malzeme transferi olmadığından temas noktalarında da β çökmesi meydana gelir ki dönüşüm pek fazla yoğunlaşma olmadan gerçekleşir.

Birleşme veya kapalı porların giderilmesi olarak tanımlanan son aşamada ise, yeniden çökme (kristallenme) ve tane büyümesi sonucunda katı iskelet oluşur. Bu esnada yoğunlaşma süreci yavaşlar.

Si_3N_4 'ün sinterlenmesinde etkili parametreler; Si_3N_4 tanelerinin sıvı içerisinde çözünmesi, sıvı fazın viskozitesi, sinterleme katkı maddelerinin miktarı ve Si_3N_4 tozunun tane boyutudur.



Şekil 1.3. Silisyum nitrürün sıvı faz sinterlemesindeki çözünme-yeniden çökelme aşamasının sematik gösterimi (Hampshire ve Jack, 1981)

Sıvı fazdan difüzyon hızı, kompozisyona ve sıcaklığa bağlıdır. Ayrıca sıcaklık, silisyum nitrürün sıvı içerisinde çözünmesini, sıvının viskozitesini ve ıslatma miktarını da etkiler. Sıvı fazın viskozitesinin azalması ve düşük ıslatma açıları sıvının katı taneler arasında ilerlemesini, yani yayılımını hızlandırır. Böylece çözünme ve tanelerin yeniden düzenlenmesi desteklenmiş olur. 1980 yılında Hampshire, Kingery'nin (1959a) modelinin silisyum nitrür bazlı seramiklerin yoğunlaştırılmasına başarı ile uygulanabileceğini göstermiştir.

Sıvı faz sinterlemesinde kullanılan bir çok katkı maddesi (Örneğin; MgO, Y₂O₃, Ln₂O₃) tane sınırlarında camsı faz veya kristalin faz olarak kalmaktadır. Bu tane sınır fazı da malzemenin yüksek sıcaklık özelliklerini (sürünme, oksidasyon) kötüleştirmektedir. Fakat, Al₂O₃ ve BeO gibi bazı katkı maddeleri sinterleme sırasında silisyum nitrür içerisinde çözünmektedir. Sinterleme davranışındaki bu değişiklik sinterlenmiş malzemelerin mekaniksel ve termal özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir.

1.2.6. Sinterleme yöntemleri

Si_3N_4 seramiklerinin sıvı faz sinterlemesi ile yoğunlaştırılmasında değişik sinterleme yöntemleri kullanılmaktadır (Çizelge 1.4).

Çizelge 1.4. Si_3N_4 seramiklerinin sinterleme yöntemleri ile karşılaştırılması

	Reaksiyon Bağlamalı (RBSN)	Sıcak presleme (HPSN)	Sinterleme (SSN)	Sıcak İzostatik Presleme (HIPSN)
Başlangıç Malzemesi	Si-tozu	Si_3N_4 -tozu + katkı maddesi	Si_3N_4 -tozu + katkı maddesi	Si_3N_4 -tozu + katkı maddesi
Üretim basamakları	Kalıplama Nitrürleme $\leq 1420^\circ\text{C}$ ≥ 72 saat	Sıcak presleme $\geq 1700^\circ\text{C}$ $\geq 0,5$ saat ≈ 30 MPa	Sinterleme $\geq 1750^\circ\text{C}$ ≥ 1 saat $P_{N_2} \geq 0,1$ MPa GPS'te, $P_{N_2} \geq 30$ MPa	HIP'de $\geq 1750^\circ\text{C}$ $\geq 0,5$ saat $P_{Ar} \geq 100$ MPa
Son Ürün	Sinterlendiği gibi	Son üründe işleme yapılmalı	Sinterlendiği gibi	Preslendiği gibi
Çekme (%)	0	≈ 10	≈ 15	≈ 15
Sinterleme sonrası işleme	Gerek yok	Gerek var	Az miktarda gerek var	Az miktarda gerek var
Porozite (%)	$\geq \%20$	≈ 0	$< \%3$	≈ 0
Kırılma Mukavemeti (MPa)	≈ 300 ($T_{oda}-1400^\circ\text{C}$)	$\geq 700^\circ\text{C}$ ($T_{oda}-1000^\circ\text{C}$)	$\geq 700^\circ\text{C}$ ($T_{oda}-1000^\circ\text{C}$)	$\geq 700^\circ\text{C}$ ($T_{oda}-1000^\circ\text{C}$)

1.2.6.1. Basınçlı sinterleme

SiAlON seramikleri sıvı faz sinterlemesi ile sinterlenen seramikler olup, yüksek yoğunluk eldesi için özellikle basınçlı sinterleme yöntemleri tercih

edilmektedir. Si_3N_4 tozu maksimum 1750°C 'ye kadar basınçsız olarak sinterlenmesi mümkün olan bir tozdur, ancak bu sıcaklıktan sonra bozunmaya başladığından sinterleme işlemi ancak N_2 gazı bulunan bir ortamda basınç altında yüksek sıcaklıklarda yapılabilir. Yüksek yoğunluk eldesi ise ancak yüksek sıcaklık ve basınç veya bol katkı maddesi ile gerçekleşir. Ancak katkı maddesinin miktarı malzemenin yüksek sıcaklık özelliklerini kötü etkileyeceğinden bunun yerine basınçlı sinterleme yöntemleri tercih edilmektedir.

Basınçlı sinterleme ile Si_3N_4 toz karışımı hem tane sınırı difüzyonu hem de yeniden tozların düzenlenmesi için basınç altında yüksek sıcaklıkta ısıtılır. Basınçlı sinterleme metodlarından biri tek eksenli basınçlı sinterleme olup, geleneksel sıcak pres (HP) tekniğinde 20-30 MPa basınç katkı maddesi içeren tozlara uygulanarak teorik yoğunluğa yakın bir yoğunlukta malzeme elde edilir. Tsuge ve arkadaşları (1978) dayanımı yüksek olan yoğun seramiklerin sıcak pres yöntemi ile çok az katkı maddesi kullanılarak üretilebildiğini göstermişlerdir. Fakat bu tekniğin en büyük dezavantajı sadece basit şekilli seramiklerin üretiminde kullanılabilir olmasıdır.

Gaz basınçlı sinterleme (GPS)

Mitomo (1976), Si_3N_4 'un yüksek azot basıncı altında ısıtılarak preslenebileceğini göstermiştir. Bu işlem, gaz basınçlı sinterlemenin (GPS) temelidir. Aynı zamanda GPS ile diğer metodlardan daha yüksek sıcaklıklarda sinterleme yapmak da mümkündür, bu da tane sınırlarındaki malzeme difüzyonunu artırır. Bu amaçla Gazza (1983), ilk aşaması düşük basınçlarda (0,1 MPa) ön sinterleme, ikinci aşaması yüksek azot basıncında (2 MPa) olmak üzere iki aşamalı bir sinterleme yöntemi kullanarak sinterleme yapmıştır. İlk aşamada açık porları uzaklaştırmış, aksi halde % 100 yoğunluğun elde edilmesi ikinci aşamada mümkün olmayacaktır. Çünkü yüksek basınçlı gaz porlara dolacak ve tamamen yoğunlaşmayı engelleyecektir veya gazın ısıl genişlemesinden dolayı porlar genişleyecek ve yoğunlaşma düşecektir. Hirao ve arkadaşları (1994) GPS metodunu kullanarak silisyum nitrür temelli seramiklerde sinterlemede katkı maddesi miktarını azaltmış, tamamen yoğun ve daha az camsı faz içeren malzeme

elde edilebileceğini göstermiştir. Hattori ve arkadaşları (1986) ise camsı fazın miktarının azalması ile GPS ile malzemedeki mukavemet dağılımının daha da artabileceğini göstermiştir.

Sıcak preslenmiş silisyum nitrür (HPSN)

Yüksek mukavemetlere ve yoğunluklara ulaşmak için, uygulanan bir yöntemdir. Oksitlenmeye yardımcı olacak oksit ve silisyum nitrür tozları bir grafit kap içerisinde 15-40 MPa'a kadar preslenmekte ve aynı zamanda indüksiyon fırınında 1600-1800°C'ye kadar ısıtılmaktadır. Sıcak preslenmiş silisyum nitrür hemen hemen tam yoğun ve yüksek mukavemete sahip bir malzemedir. Ancak, yoğunlaşmayı kolaylaştırıcı olarak kullanılan oksitten dolayı, cam yumuşama sıcaklığında mekanik özelliklerinde kötüleşme gözlenmektedir.

Sıcak izostatik preslenmiş silisyum nitrür (HIPSIN)

Sıcak izostatik preslemenin sıcak preslemeden tek farkı sinterleme esnasında çok yönlü bir basıncın uygulanmasıdır. Yüksek maliyet getiren bu yöntemin en yaygın kullanımı karmaşık şekilli parçaların üretiminde görülmektedir. Bu yöntemde toz peletlerin yanı sıra reaksiyon bağlamalı silisyum nitrür (RBSN) ve sinterlenmiş (SSN)'de azot gazı ortamında yüksek basınçta yoğunlaştırılabilmektedir.

Toz peletler ve RBSN, büyük ve açık porlara sahip olduklarından uygulanan gazın olumsuz etkilerini önlemek amacı ile numune önceden kapsüllenir ve kontrollü olarak yapılan soğutma esnasında ise, cam kapsül kırılarak kum püskürtülerek yüzey düzeltme işlemi uygulanır. SSN'de ise ürün açık porlara sahip olmadığından kapsülleme işlemi yapılmamaktadır. Burada amaç, mevcut olan kapalı porların uzaklaştırılmasıdır.

Bu teknik pahalı olmasına rağmen katkı maddesinin çok az kullanılması ile, yüksek sıcaklık özellikleri açısından çok iyi performans gösteren malzemelerin üretiminde büyük avantaj sağlamasından dolayı tercih edilmektedir.

1.2.6.2. Basınçsız sinterleme

Ekonomik ve yaygın kullanım alanına sahip olan bir yöntemdir. Bu yöntemde, yüksek basınç kullanılmaksızın yüksek yoğunlukta malzemelerin üretiminde diğer yöntemlere göre daha fazla katkı maddesi kullanılmaktadır. Yoğunluğun artırılmasında belirli bir sıcaklığın üstüne çıkılmadığından dolayı katkı maddesinin miktarında artış tercih edilmektedir. Ayrıca, bu yöntemde basınç kullanılmadığından sinterleme içi yüksek yüzey alanlı tozların kullanımı da tercih edilmektedir.

Reaksiyon bağlamalı silisyum nitrür (RBSN)

Reaksiyon bağlamalı silisyum nitrür genelde, izostatik preslenmiş, enjeksiyonla kalıplanmış ve döküm yöntemi ile şekillendirilmiş yaş peletlerin 1200-1400°C arasında azot atmosferinde sinterlenmesidir. Bu metodu çekici kılan, azotlama işleminde toz kompaktın boyutlarının değişmemesidir. Bu reaksiyonda yoğunlaşma, çekme olmaksızın gerçekleşmektedir. Bu da prosesin en büyük avantajlarından biridir. Bu avantaj, karmaşık şekilli ürünlerin herhangi bir işleme tekniğine gerek kalmadan üretilmesini sağlamaktadır. Bu tekniğin en büyük dezavantajı ise, yüksek poroziteli (%20-30) son ürünün mukavemetinin düşük olmasıdır. Ancak bu mukavemet değeri, malzemede göz ardı edilebilir miktarda camsı fazın bulunması nedeni ile 1200°C'ye kadar korunabilir. RBSN camsı fazın miktarının az olmasından dolayı 1600°C'ye kadar iyi mekanik özelliklere sahiptir.

Sinterlenmiş silisyum nitrür (SSN)

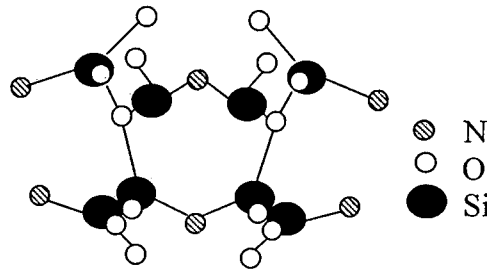
Sıcak presleme ve izostatik presleme teknikleri pahalı olduğu için, silisyum nitrür bazlı seramiklerin büyük çapta üretimi için en çok ilgi çeken yöntem basınçsız sinterleme yöntemidir. Bu yöntem; ucuz olması, otomasyona uygunluğu ve kompleks parça üretimine imkan tanınması nedeniyle ilgi çekmektedir.

Bu yöntemle sinterlenecek olan toz önce sıkıştırma yöntemi ile istenilen şekilde hazırlanmaktadır. Silisyum nitrürün 1800°C üzerinde bozunmasından dolayı tam olarak yoğunlaştırabilmek için sinterleme sıcaklığını arttırmak yerine yüksek miktarda katkı maddesine ihtiyaç duyulmaktadır.

1.3. SiAlON

1.3.1. Azot seramiklerinin yapısı

Si_3N_4 seramiklerinin dışında diğer bir faz da, Si_3N_4 kadar iyi bir seramik olan Si-O-N sistemindeki “silisyum oksinitrür”, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ fazıdır (Washburn, 1967). $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, silisyum ve azot atomlarının Si-O-Si bağları ile bağlanarak, birbirine paralel olarak meydana getirdiği SiN_3O tetrahedralarından meydana gelmektedir (Şekil 1.4).

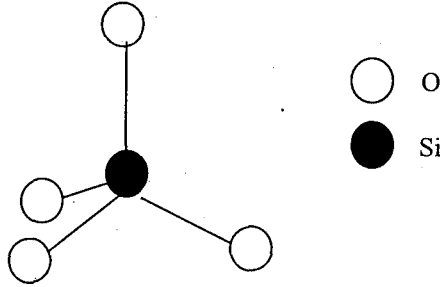


Şekil 1.4. $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 'un kristal yapısı (Washburn, 1967)

Doğruluğu kesin olmamakla birlikte, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün yapısındaki N^{+3} atomlarının bir kısmının yapıya zarar vermeksizin oksijen atomları ile yer değiştirmesi sonucunda oluşan hatalı bir yapı olduğu düşünülmektedir. Mineral silikatlarda ve silikanın değişik formlarında (-4) yüklü SiO_4 grupları oluşmaktadır (Şekil 1.5).

Bu tetrahedralar, bazen tek başlarına oluşurken, bazen ise köşelerdeki oksijenleri paylaşarak halkalar, iki veya üç boyutlu tabakalar şeklinde birleşirler. (-5) yüklü AlO_4 tetrahedron yapısındaki alüminyum, SiO_4 ile aynı boyutlarda olması ve oluşan yapıda kolaylıkla yer değiştirebilmesinden dolayı silikat

yapısında önemli bir rol oynar. Böylece, silisyum nitrürde, Si^{+4} ve Al^{+3} atomlarının yer değiştirmesi halinde aynı anda N^{-3} ve O^{-2} atomlarının yer değiştirmesi de mümkündür.



Şekil 1.5. Silikatlardaki ve azot seramiklerindeki tetrahedral birim (Wild, 1972)

Bu şekilde silisyum-alüminyum-oksijen-azot tetrahedralarının oluşturulması ile Çizelge 1.5’de verilen yapılar elde edilebileceği düşünülmüştür (Wild, 1972). Bu çizelgeye göre, β ve α - Si_3N_4 ’ün yapısal biriminin farklı olduğu gözlenirken “SiAlON” olarak tanımlanan yeni bir yapı da ortaya konulmuştur.

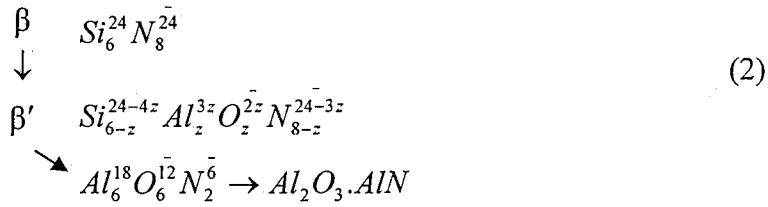
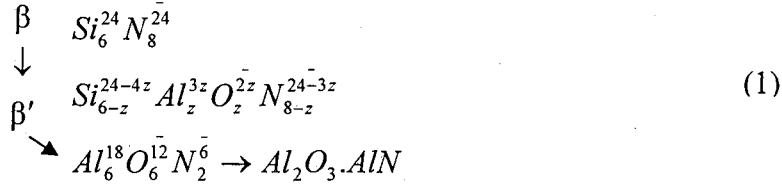
Çizelge 1.5. Aynı azot seramiklerinin yapı birimi

Faz	Yapı birimi
β - Si_3N_4	SiN_4
α - $\text{Si}_{11,5}\text{N}_{15}\text{O}_{0,5}$	$\text{SiN}_{3,9}\text{O}_{0,1}$
$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	SiN_3O
“SiAlON”	$(\text{Si,Al})(\text{O,N})_4$

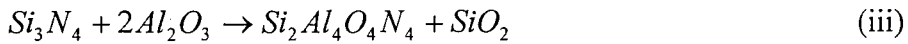
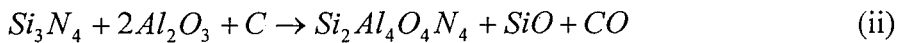
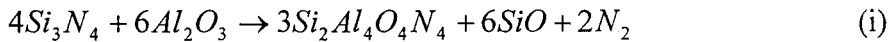
1.3.1.1. İlk yapılan araştırmalar

Si-N atomlarının Al-O atomları ile yer değiştireceği beklentisi ile Si_3N_4 ’ün Al_2O_3 ile 1700-2000°C’de sıcak preslenmesi sonucunda beklenen aksine son üründe β - Si_3N_4 ile beraber ağırlıkça %70 oranında Al_2O_3 olduğu tespit edilmiştir (Jack ve Wilson, 1972). Bu SiAlON katı çözeltisi β' olarak

tanımlanmıştır. Bu yapıda Al^{+3} ve O^{-2} atomları Si^{+4} ve N^{-3} atomları ile yer değiştirirken metal non-metal atomik bağ uzunlukları artmakta ve böylece β' hekzagonal birim hücre boyutu da artmaktadır. β' için alternatif kompozisyonlar aşağıda verilmektedir:



Bu kimyasal reaksiyonlara göre tek faz kristal ürün elde edilmekte olup, 1 nolu reaksiyonun silisyum nitrid ve alümina arasında gerçekleştiği düşünülmüştür. 2 nolu reaksiyonda (i) silisyum monoksit ve azotun uçuculuğundan veya sıcak preste ortamda bulunan grafitin indirgenmesinden, (ii) silisyum ve karbon monoksitin uçuculuğundan veya (iii) aynı anda silisyumca zengin bir camın oluşmasından dolayı böyle bir ürünün oluşabileceği ihtimali verilmemiştir. Örneğin, $z=4$ β' için oluşabilecek reaksiyonlar;



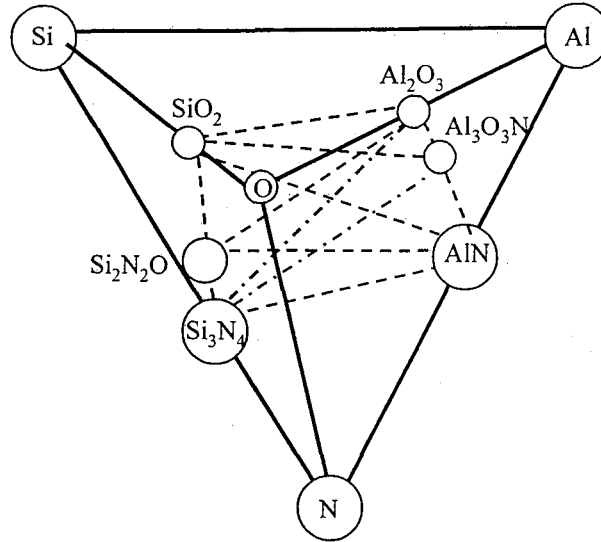
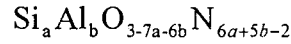
1.3.1.2. SiAlON ve ilişkili sistemlerin tanımlanması

1970'li yılların başlarında, Si_3N_4 seramiklerinin sinterlenmesinde yaygın olarak kullanılan Al_2O_3 'ün β - Si_3N_4 içerisinde çözünmesi sonucunda oluşan malzemeye, içerdiği elementler olan Si-Al-O-N'dan esinlenerek SiAlON denilmiştir.

Si-Al-O-N sistemi 4 bileşenli bir sistem olup, Şekil 1.6'da verilen düzenli bir tetrahedron ile gösterilebilir. Tetrahedrondaki eşdeğer atom kompozisyonu şu şekilde verilebilir;



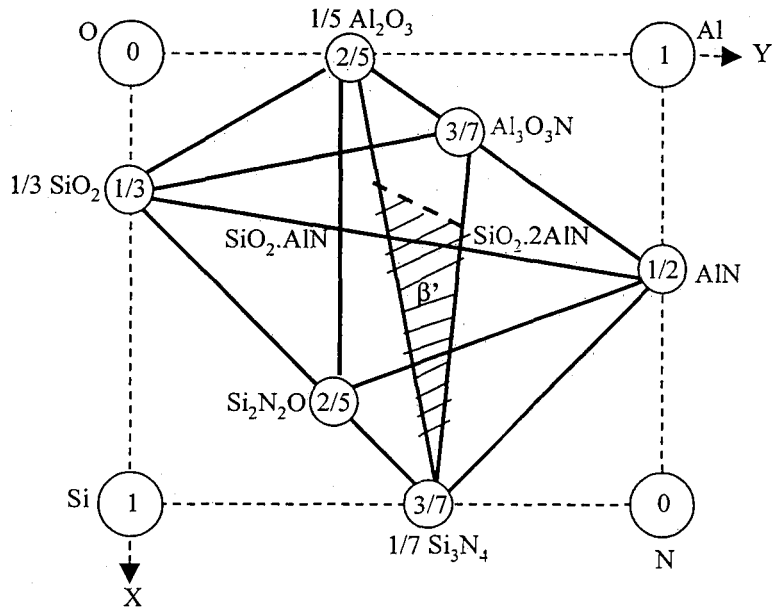
Eğer bu kombinasyondaki elementlerin yükleri de göz önünde bulundurulursa (Si^{+4} , Al^{+3} , O^{-2} ve N^{-3}) formül aşağıda verildiği gibi değişecek ve sistemde pseudo-ternary olacaktır.



Şekil 1.6. Si-Al-O-N sisteminin tetrahedral gösterimi (Jack, 1976)

Eğer Şekil 1.6'da verilen tetrahedron, ortogonal sistemde x, y ve z koordinatları ile tanımlanırsa tüm katı fazların kompozisyonları bir düzensiz dört kenarlı düzlem üzerinde yer alır. Şekil 1.7'de görülen düzlemin köşeleri (1/7) Si₃N₄, (1/2) AlN, (1/5) Al₂O₃ ve (1/3) SiO₂ bileşenleri ile tanımlanmaktadır.

Atom	Koordinatlar (x, y, z)
Oksijen	0,0,0
Silisyum	1,0,1
Alüminyum	0,1,1
Azot	1,1,0

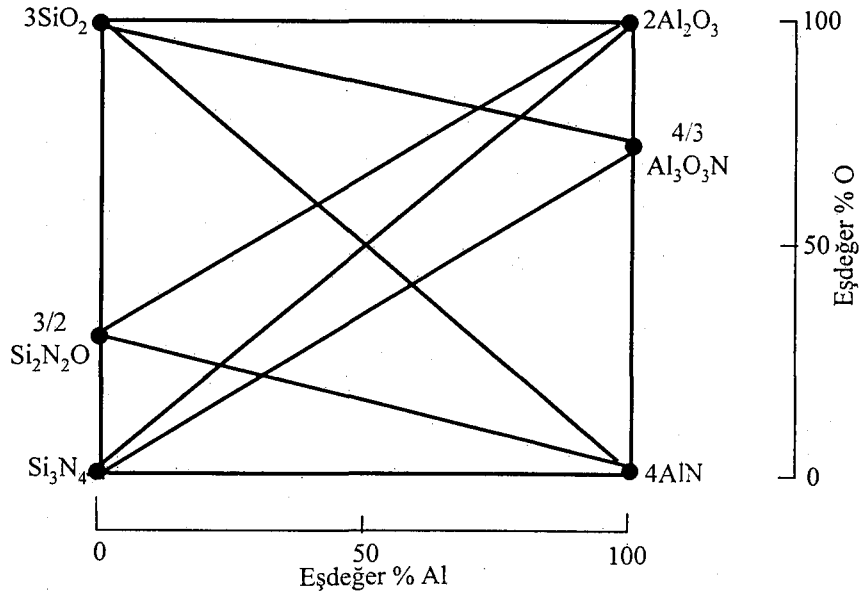


Şekil 1.7. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistemini gösteren düzensiz dört köşeli düzlem. Daireler içerisindeki sayılar atomların z eksenindeki pozisyonlarını göstermektedir. Taralı alan ile $\beta\text{-SiAlON}$ 'un homojenlik sınırları olarak tahmin edilen bölge belirtilmektedir (Zemike, 1955).

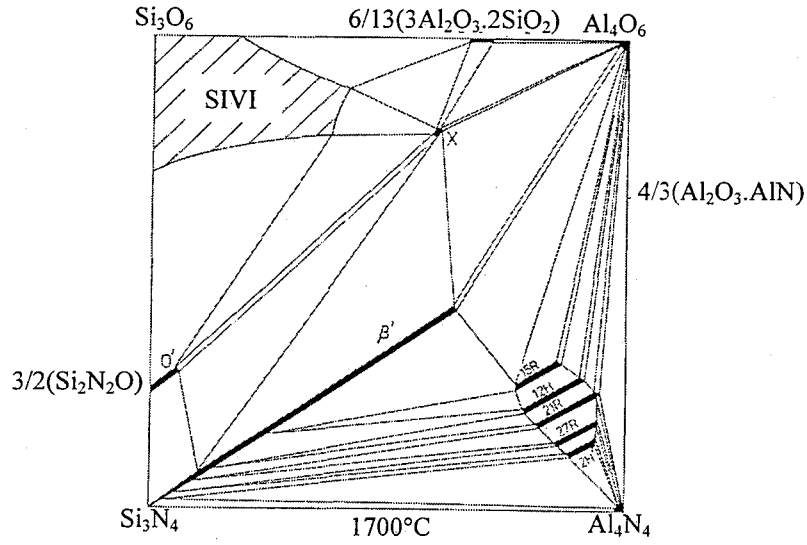
Bu basit gösterim Al^{+3} , O^{-2} ve N^{-3} 'ün eşdeğer konsantrasyonlarıyla aşağıdaki şekilde açıklanabilmektedir:

$$\frac{3[\text{Al}]}{4[\text{Si}] + 3[\text{Al}]} \quad \text{ve} \quad \frac{2[\text{O}]}{3[\text{N}] + 2[\text{O}]}$$

Bu oranların diyagramdaki gösterimi Şekil 1.8'de görülmektedir. Bu faz diyagramının 1700°C 'de eşdeğer miktar olarak alüminyum içeriği x-düzleminde (silisyumla dengede olarak) ve oksijen içeriği de y-düzleminde (azotla dengede) belirtilerek çizilmiş hali ise Şekil 1.9'da görülmektedir.



Şekil 1.8. Si-Al-O-N sisteminin dört bileşenli faz diyagramında gösterimi (Jack, 1976)



Şekil 1.9. 1700°C'deki Si-Al-O-N faz diyagramı (Mandal, 1992a).

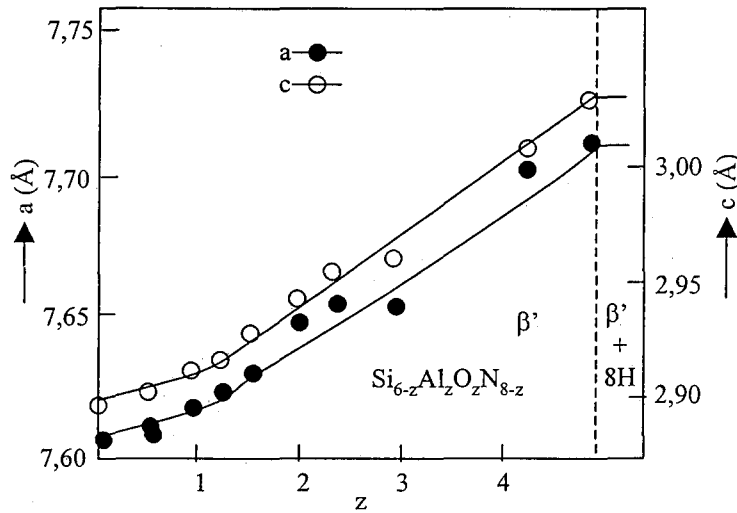
Faz diyagramının sol alt köşesinden sağ köşeye doğru gidildikçe 3Si^{+4} dereceli olarak 4Al^{+3} ile yer değiştirirken, aşağıdan yukarı çıktıkça da 4N^{-3} atomu 6O^{-2} atomu ile yer değiştirmektedir.

1.3.2. β -SiAlON

β -SiAlON ilk keşfedilen SiAlON grubu olup, β -Si₃N₄'deki Si'un 2/3 kadarının Al ile ve O'nin de N ile yer değiştirmesi sonucu hekzagonal yapıda ve aşağıda belirtilen kompozisyonda oluşur.



Formülde görülen z, (Si-N) bağları ile (Al-O) bağlarının yer değiştirme miktarını göstermekte olup, maksimum değeri 1700°C'de 4,2 iken, 1400°C'de ise 2,0 olmaktadır. z değerinin artmasına bağlı olarak hekzagonal yapının birim hücre boyutlarındaki değişim Şekil 1.10'da verilmektedir. Bağ uzunlukları arasındaki farklılık (Si-N için 1,74 Å ve Al-O için 1,75 Å) az olduğundan atomların yer değiştirmesi esnasında yapısal bozulma da çok az olmaktadır (Şekil 1.10).



Şekil 1.10. β -SiAlON'un birim hücre boyut değişimi (Jack ve Wilson, 1972)

1972 yılında Jack ve Wilson (1972) tarafından yapılan denemelerde 1700°C'de Si₃N₄ % 65'e kadar artan oranlarda Al₂O₃ ile sıcak preslenmiş ve β -Si₃N₄'ün latis parametresindeki değişim incelenmiştir. Al₂O₃ konsantrasyonunun artması sonucu latis parametrelerindeki artış ile ortaya çıkan faza β -SiAlON adı verilmiştir. Monolitik β -SiAlON malzemeler, başlangıç

kompozisyonunda az miktarda Al_2O_3 'in olmasından dolayı ötektik sıcaklığındaki 200-300°C'lik düşüş nedeniyle basınçsız sinterleme ile kolaylıkla sinterlenebilirler (Gauckler ve ark., 1975; Ekström ve ark., 1976; Jack, 1987).

1.3.2.1. β -SiAlON'un sinterlenmesi

β -SiAlON'un ticari olarak üretiminde, katkı maddesi olarak kullanılan itriyumun yanı sıra silisyum nitrür tozları ve AlN-politiplerinin karışımı da kullanılmaktadır. Oksit karışımları ve nitrür tozları β -SiAlON üretiminde itriya katkısı ile silisyum nitrürün yüzey oksitinden daha fazla miktarda düşük viskoziteye sahip sıvı faz oluştururlar. Bu sinterleme mekanizması çözelti-çökme olarak bilinmesine rağmen kinetiği Kingery modeli ile açıklanabilir (Lewis ve ark., 1977; Hampshire ve Jack, 1981). Bu işlemde oluşan sıvı fazın bir miktarı taşınarak yapıya girer ve yoğunlaşma tamamlanır. Böylece, tane sınırlarında kalan camsı fazın miktarı azaltılarak yapısal özellikler geliştirilir.

Sinterleme sonrası 1350°C'lerde yapılan ısıl işlemde matrix faz ve tane sınırı camsı fazı reaksiyona girerek β -SiAlON ve itriyum alüminyum garnet, $Y_3Al_5O_{12}$, kristalin fazını oluştururlar. Elde edilen bu malzeme mükemmel sürünme direncine sahiptir. 1050°C'de yapılan ısıl işlemler sonucunda, farklı kristal ürünlerin oluştuğu, Y_2SiAlO_5N , ve sıcaklığa bağlı olarak bu fazların belirli sıcaklık aralıklarında yarı kararlı olduğu tespit edilmiştir (Jack, 1986). Bu nedenle 1000-1800°C aralığında faz ilişkisini çalışıp ortaya koymak önemlidir. Hazırlanan tozun kompozisyonunu ve ısıl işlem prosedürünü değiştirerek taneler arasında oluşan kristalin veya camsı faz kontrol edilerek mekanik özellikler geliştirilebilir.

1.3.2.2. β -SiAlON seramiklerinin özellikleri

Sinterlenmiş β -SiAlON'un mikroyapısına bakıldığında iki farklı yapı görülebilmektedir: (i) β -SiAlON taneleri + camsı faz (ii) β -SiAlON taneleri + kristalin YAG fazı (Jack, 1986; Lewis, ve ark., 1987). Yapıda camsı fazın bulunduğu durumda mukavemet oda sıcaklığında HPSN ile aynı iken, camın yumuşama sıcaklığının üzerindeki (>1000°C) sıcaklıklarda kötüleşmeye başlar.

Yapıda kristalin fazın bulunduğu durumlarda ise oda sıcaklığındaki mukavemet düşük olmasına rağmen, yüksek sıcaklıklarda halen bu mukavemetini koruyabilmektedir (1400°C’de 500 MPa).

Tek faz β -SiAlON seramiklerin mekanik özellikleri β -Si₃N₄ seramiklere benzer. β -Si₃N₄ seramikler oldukça kırılğan ve sert malzemelerdir (Ekström, 1989a). Sertlik yüksek sıcaklıklarda da kendini korur (T ≤1200°C) ve oksidasyon direnci de 1450°C’ye kadar taneler arası faz miktarı az olduğu sürece mevcuttur (Ekström, 1992).

β -SiAlON tanelerinin morfolojisi sinterleme katkı maddelerinin tipine ve miktarına bağlı olarak değişir (Ekström, 1992). Björklund ve ark., (1993) sinterleme katkı maddelerinin miktarının artmasıyla β -SiAlON tane morfolojisinin etkilendiğini göstermiştir. Örneğin; % 2,5 (ağırlıkça) Y₂O₃ ilavesi ile tanelerin aspekt oranını 10’a kadar çıkarmış ve sonuçta yapıdaki kalıntı cam faz miktarı da % 2-5 arasında gözlenmiştir. Sonuç olarak β -SiAlON malzemeleri, iğnemsiz β -SiAlON tanelerinin varlığından dolayı yüksek tokluğa (8 MPa m^{1/2}) sahiptirler. Bunlar ayrıca 1000 MPa’a kadar iyi mukavemet ve mükemmel termal şok direnci gösterirler (Jack, 1976).

1.3.3. O'-SiAlON fazı

O'-SiAlON fazı, silisyum oksit nitrürün alümina ile reaksiyonu sonucunda oluşan 2M/3X çizgisinde SiAlON ile bağlantı yapan Si₂N₂O yapısından, daha geniş latis parametrelerine sahip bir fazdır. β -SiAlON gibi değişik oksit nitrür karışımlarından elde edilebilir.

1.3.4. X fazı

X-fazı Oyama ve Kamigaito (Oyama ve Kamigaito, 1972; Oyama, 1974;) tarafından bulunan ve Jack (1973) tarafından da azot müllit olarak tanımlanan 3Al₂O₃.2Si₃N₄ fazı ile aynı kompozisyona sahiptir. Silisyum nitrür ve alüminanın reaksiyonu sonucunda β -SiAlON üretiminde az miktarda meydana gelen X-fazı, genel olarak “Oyama fazı” veya “J-fazı” olarak tanımlanır. Oluşturulan X-ışınları

ve elektron difraksiyon paternleri bu fazın farklı birim hücrelerden oluştuğunu göstermiştir. Örneğin; Drew ve Lewis (1974) triklinik yapı için birim hücre boyutlarını;

$$a=9,9 \text{ \AA}, b=9,7 \text{ \AA}, c=9,5 \text{ \AA}$$

$$\alpha=109^\circ \beta=95^\circ \gamma=95^\circ$$

olarak verirken, Gugel ve arkadaşlarının yapmış olduğu incelemeler sonucunda ortorombik bir yapı için;

$$a=7,85 \text{ \AA}, b=9,12 \text{ \AA}, c=7,965 \text{ \AA}$$

olarak açıklanmıştır (Gugel, 1975). Ancak her iki araştırma sonucu da, Newcastle da % 95 saflıkta hazırlanan numunenin X-ışınları analiz sonuçları ile uyumlu değildir. Bu kompozisyon orijinal kompozisyona göre (SiAlO₂N) Al₂O₃'ce daha zengin olup, birim hücre boyutları da monoklinik yapı için;

$$a=9,728 \text{ \AA}, b=8,404 \text{ \AA}, c=9,572 \text{ \AA} \text{ ve } \beta=108,96^\circ$$

bulunmuştur (Jack, 1973). Yapı üzerindeki incelemeler halen devam etmektedir.

1.3.5. Tetrahedral AlN politipleri

Si-Al-O-N sisteminde AlN köşesine yakın altı önemli faz daha vardır. Bunların yapıları, birbirlerine çok benzemekle beraber, AlN bileşiklerinde sıkça görülen Würtzite tipindeki yapılardır (Thompson ve ark., 1983). Ramsdell sembolleri ile anılan bu altı faz sırası ile 8H, 15H, 12H, 21R, 27R ve 2H'dir. Politip fazlar serisi olarak belirtilen bu fazlardan her biri belirli bir katı çözelti aralığını gösterir ve sistemde aynı çizgi üzerinde sabit metal/metal-dışı oranıyla, yani (Si, Al)_m(O, N)_{m+1} tipinde (4<m<9) yer alır.

1.3.6. α/β -SiAlON kompozitler

α/β -SiAlON kompozitler, α -SiAlON katı çözeltilisi ile β -SiAlON fazı arasındaki tüm kompozisyonlardan oluşan toz karışımının sinterlenmesi ile oluşurlar. α/β -SiAlON seramiklerindeki β -SiAlON fazı $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ normal olarak z -değeri $\leq 0,8$ olduğunda oluşurken, α -SiAlON fazı ise $\text{R}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ $x \approx 0,35$ ve $n \leq 1,3$ değerlerinde çok daha fazla görülmektedir. İki katı fazın oluşturulması kalıntı camsı faz miktarının minimum hale gelmesine yardımcı olmaktadır. β -SiAlON taneleri oluştuğunda taşıyıcı sıvının oksijence zengin kısmı oluşurken, α -SiAlON oluşumunda da bu sıvının azotça zengin kısmı meydana gelmektedir (Ekström, 1989a). α/β -SiAlON kompozitlerin mikroyapısı seçilen α/β ve N/O-oranına ve kararlılığı sağlayacak katyona (R-element) bağlıdır. Bu seramiklerde α -SiAlON taneleri normal eş eksenli halde iken, β -SiAlON tanelerinin anizotropik olduğu ve aspekt oranının da 10'a kadar çıktığı görülmüştür (Shen ve ark., 1997a).

α/β -SiAlON kompozitler α -SiAlON'lardan hatta β -SiAlON'lardan bile daha kolay sinterlenirler. Çünkü α/β -SiAlON sisteminde oluşan taşıyıcı sıvı miktarı diğer sistemlerde oluşanlardan daha fazladır. Cheng ve Thompson (1994) β -SiAlON'la dengede olan sıvının melilit fazının çözünmesine yardımcı olduğu görüşündedirler.

Bu seramiklerde α -SiAlON'un sertliği ve mukavemeti ile β -SiAlON'un tokluğu bir araya getirilerek iyi mekanik özellikler elde edilebilir (Ekström ve Ingelström, 1986; Ekström, 1989a; Cao ve ark., 1992). Buna rağmen sertlik ve tokluk değerleri α/β -kompozitlerde monolitik hallerindeki kadar yüksek değildir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda yapıda nadir toprak elementi kullanıldığında, α - ve α/β -SiAlON seramiklerinin faz kompozisyonu ve mikroyapısının, düşük sıcaklıklarda (1300-1600°C) sinterleme sonrası ısıl işleminden etkilendiği bulunmuştur. α -SiAlON fazı sadece yüksek sıcaklıklarda kararlıdır ve düşük sıcaklıklarda β -SiAlON veya camsı fazlara dönüşür (Mandal ve ark., 1993a; Ekström, 1995; Zhao ve Cheng, 1996a). Bu dönüşümü engellemek için küçük yarıçaplı katyonlar kullanmak gerekir. Aslında yapıda β -SiAlON

çekirdekleri olduğunda belirli Y- α -SiAlON kompozisyonlarında yüksek miktarlarda sıvı faz bulunduğu bile β 'ya dönüşüm olmaz (Camuşcu ve ark., 1997; Mandal ve ark., 1997a). Bu dönüşüm son ürünün mekaniksel özelliklerinin kontrolünü sağlar. Buna rağmen servis kullanım sıcaklığı tane sınırı camsı fazın dönüşüm sıcaklığı (1000°C) altındadır.

Son olarak, α -SiAlON'larda tane sınırı fazı daha az olduğundan α / β -SiAlON seramiklerinin oksidasyon direnci genel olarak α -SiAlON'larinkinden yüksektir. Buna rağmen, Persson ve arkadaşları (1993) Nd- ve Y-içeren α / β -SiAlON seramiklerinin α -SiAlON ve Y bileşiminin artması ve Nd bileşiminin azalması ile oksidasyon direncinin arttığını bulmuşlardır.

1.3.7. α -SiAlON

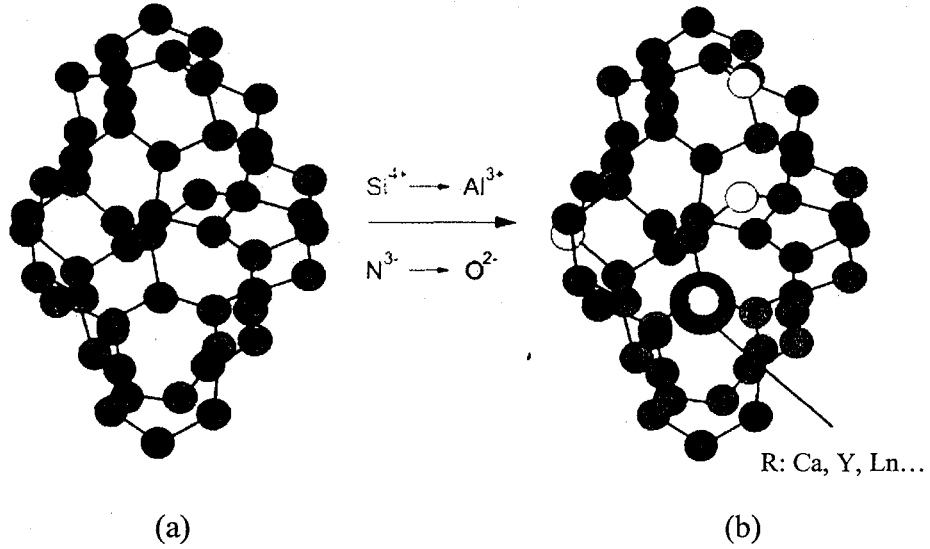
Jack ve Wilson (1972) tarafından yapılan çalışmalar sonucunda, α -silisyum nitrür yapısının lityum silisyum nitrürün, LiSi_2N_3 , alümina ile reaksiyonu sonucunda elde edildiği tespit edilmiştir. Bu örneğin birim hücre boyutlarının α - Si_3N_4 'ün birim hücre boyutlarından % 3 daha büyük olduğu gözlenmiştir ($a=7,822 \text{ \AA}$ ve $c=5,677 \text{ \AA}$). Daha sonra yapılan çalışmalarda, lityum alüminat, LiAlO_2 , farklı miktarlarda Si_3N_4 ile reaksiyona girdiğinde oluşan Li- α -SiAlON'un boyutlarında değişim olduğu ortaya konulmuştur (Jama ve ark., 1975).

1975 yılında Masaki ve arkadaşları (1975) silisyumu, AlN ve Al_2O_3 ile nitrürlemeleri esnasında Mg-Si-Al-O-N ve Y-Si-Al-O-N sistemlerinde α -SiAlON fazının yanında ikincil faz olarak β -SiAlON fazını tespit etmişlerdir.

1.3.7.1. α -SiAlON'un yapısı

Sadece α -SiAlON içeren ürün hekzagonal α - Si_3N_4 'ün birim hücre yapısında, $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$, ilk olarak Hampshire ve ark., tarafından 1978 yılında (1978) Si_3N_4 -AlN- M_xO_y (M=Li, Ca veya Y) karışımı sinterlenerek bulunmuştur. α -SiAlON, α - Si_3N_4 'ün Si-N tabakalarının ABCDABCD sırasında 1/3, 2/3, 3/8 ve

2/3, 1/3, 7/8 koordinatlarında dizilmesi ile oluşmaktadır. α -SiAlON'da Si^{+4} 'ün Al^{+3} ile yer değiştirmesi sonucunda oluşan yük dengesizliğinden dolayı Li^+ , Ca^{+2} , Y^{+3} veya nadir toprak elementlerden biri birim hücreler arasında oluşan boşlukta yer alır. Yapılan X-ışınları analizleri α - Si_3N_4 ve α -SiAlON'un difraksiyon paternleri arasında α -SiAlON'un yapısında ara boşluğa giren katyondan dolayı belirgin bir fark olduğunu göstermiştir (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. (a) α - Si_3N_4 ve (b) α -SiAlON'un kristal yapısı

Izumi ve arkadaşları (1982) itriyum katkılı α -SiAlON'un yapısını detaylı bir şekilde Rietveld yapı tanımlama metodu ile inceleyerek daha önceki tahminlerin doğruluğunu göstermişler ve ara boşlukta yer alan itriyumun bağ uzunlukları Y-N (veya O) 2,35-2,68 Å arasında değişen 7 ayrı azot veya oksijen atomu ile çevrili olduğunu ortaya koymuşlardır. Daha sonra yapılan yapısal incelemelerde Ca katkılı α -SiAlON da Ca atomunun ortalama Ca-N bağ uzunluğu 2,53 Å olan 7 azot atomu ile çevrildiği gözlenmiştir (Jack, 1983; Izumi ve ark., 1984).

α -SiAlON seramikler β -SiAlON'lardan çok kısa bir süre sonra bulunmuş olup, $\text{M}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{N}_{16-n}$ formülü ile ifade edilirler. Burada R; Li, Mg, Ca, Y gibi kationları ve nadir toprak elementlerinin (La, Ce, Pr ve Eu hariç) bir çoğunu ifade eder. x, m değerinin R kasyonu değerliğine bölünmesi ile elde edilir ve

minimum x değeri 0,3-0,5 olup (Örneğin; α -Si₃N₄ ve α -SiAlON fazları arasında bir çözünmezlik sınırı mevcuttur) 2'den büyük olamaz. α -SiAlON'larda, m (Si-N) bağları (1,74 Å), daha uzun olan (Al-N) (1,87 Å) bağları ile ve n (Si-N) bağları da benzer boyuttaki Al-O (1,75 Å) ile yer değiştirir. Si-N'ün Al-N ile yer değiştirmesi sonucu oluşan kafes deformasyonu β -SiAlON ile karşılaştırıldığında α -SiAlON'daki katı çözünme (m değeri) bölgesini sınırlar. β -SiAlON oluşumu yüksek değerlerde beklenildiği için n değeri de sınırlıdır (Hampshire ve ark., 1978).

α -SiAlON da, β -SiAlON gibi sıvı faz sinterlemesi ile yoğunlaşır ancak α -SiAlON'u basınçsız sinterleme ile yoğunlaştırmak β -SiAlON'dan daha zordur ve çoğu zaman sıcak presleme gerekebilir. α -SiAlON'un oluşumu sırasında metal katyonları yapıya girdiğinden, sıvı faz miktarında azalma görülür. Yoğunlaşmayı zorlaştıran da bu özelliktir. Ancak tane sınır fazını hemen hemen ortadan kaldıran bu özellik yüksek sıcaklık mekaniksel özellikleri açısından da çok avantajlıdır. Yoğunlaştırmayı kolaylaştırmak için gerekenden fazla ilave oksit kullanılması durumunda yine yüksek sıcaklık özellikleri kötüleşecektir (Wang ve ark., 1993).

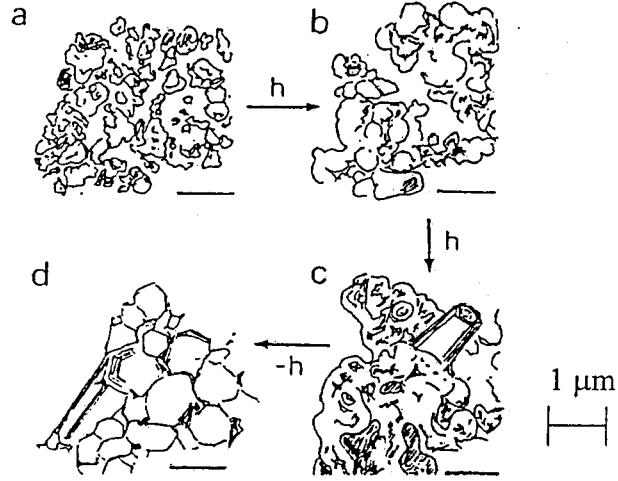
α -SiAlON eş eksenli tanelerden oluşması dolayısıyla, β -SiAlON'dan daha düşük kırılma tokluğuna sahiptir. Aynı zamanda birbirinden çok farklı boyuta sahip atomlardan oluşması nedeniyle de ısı iletkenlikleri düşük, dolayısıyla da ısı şok dirençleri β -SiAlON'a göre kötüdür.

1.3.7.2. α - SiAlON seramiklerinin oluşumu ve sinterlenmesi

α -SiAlON seramiklerinin sinterlenmesi ve oluşumu Kingery'e (1959b) göre üç aşamada sıvı faz prosesi ile meydana gelir. Hwang ve arkadaşları ise α -SiAlON ve α/β -SiAlON'un sıcak pres yöntemi ile sinterlenmesini şu aşamalarla açıklamışlardır (Hwang ve Chen, 1994):

1. R₂O₃ katkısı maddesi ile AlN ve Si₃N₄ tanelerinin yüzeyindeki oksitler 1350°C civarında reaksiyona girerek tanelerin tekrar düzenlenmesini sağlayan sıvıyı oluştururlar.

2. AlN ve Si₃N₄ taneleri ıslatılırken, sıvı içerisinde çözünüp sıvı aşırı doygun hale geldiğinde α -SiAlON taneleri halinde çöklerler.
3. Son olarak taneler birleşir ve tane büyümesi gerçekleşir (Şekil 1.12).

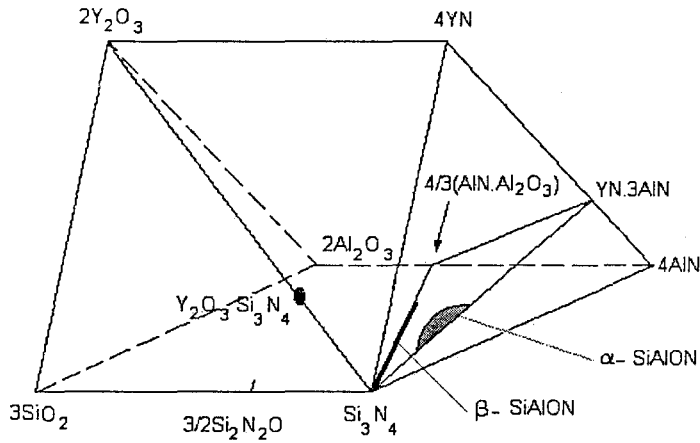


Şekil 1.12. α -SiAlON tanelerinin oluşumunda katı-çökelti mekanizmasının gösterimi; (a) başlangıç maddeleri, (b) ~ 1350 °C de sıvı oluşumu, (c) α -SiAlON fazının oluşumu, (d) sinterleme işlemi sonrası son olarak tanelerin birleşmesi. h=ısıtma, -h=soğuma ve bar=1 μm (Nordberg, 1997a).

1.3.7.3. Metal oksit katkıli SiAlON sistemleri

SiAlON seramiklerde Al₂O₃'ün yanı sıra metal oksitlerin de sinterleme katkı maddesi olarak ilavesi beş bileşenli bir sistemi ortaya koymuştur. Bu sistemin gösterildiği faz diyagramını Jänecke prizması olarak tanımlanmaktadır (Jänecke, 1907; Gauckler ve ark., 1977). Şekil 1.13'de verilen Jänecke prizması, Y-SiAlON sisteminde şematik olarak α - ve β -SiAlON fazlarını göstermektedir. Bu sistemde kullanılan sinterleme katkı maddeleri genel olarak; Yb₂O₃ (Rosenflanz ve Chen, 1999a), Y₂O₃ (Tsuge ve Nishida, 1978; Jack, 1982; Iturriza ve ark., 1989), Nd₂O₃ (Slasor ve ark., 1986; Hampshire ve ark., 1987; Sun ve ark., 1995; Shen ve ark., 1996a; Herrmann ve ark. 2002), Sm₂O₃ (Hampshire ve ark., 1987; Wang ve ark., 1993; Chen ve Thompson, 1994; Sun ve ark., 1995; Zhao ve Cheng, 1996a; Shen ve ark., 1996c; Rosenflanz ve Chen, 1999a), Dy₂O₃ (Sun, ve ark., 1996; Rosenflanz ve Chen, 1999a), Gd₂O₃ (Rosenflanz ve Chen, 1999a),

Er_2O_3 (Shen ve ark., 1998; Rosenflanz ve Chen, 1999a), MgO (Deeley ve ark., 1961; Lewis ve ark., 1977), Li_2O (Bowen ve ark., 1978; Kim ve ark., 1987; Kuang ve ark., 1990), BeO (Tien ve ark., 1983), CaO (Huang ve ark., 1985; Cao ve ark., 1986), BaO (Pickup ve Brook, 1986), Sc_2O_3 (Jack, 1981; Dodsworth ve Thompson, 1981), SrCO_3 (Shen ve ark., 1999) veya La_2O_3 (Ekström ve Nygren, 1992; O'Reilly ve ark., 1992; Rosenflanz ve Chen, 1999a) kullanılır. Bunların arasından en yüksek refrakterlik özelliği gösteren camsı fazı oluşturan katkı maddeleri Y_2O_3 veya La_2O_3 (Thompson, 1986a; Ueno, 1989) olarak bulunmuştur. Ayrıca, hem diğerlerine göre daha ucuz olması hem de iyi mekanik özelliklere sahip SiAlON oluşumunu arttırması nedeniyle Nd_2O_3 (Käll ve Ekström, 1990), La_2O_3 (Ekström ve Olsson, 1989b; Olsson ve Ekström, 1990) veya CeO_2 (Söderlund ve Ekström, 1990) daha çok kullanımı arttırılmaya çalışılan oksit grubudur.

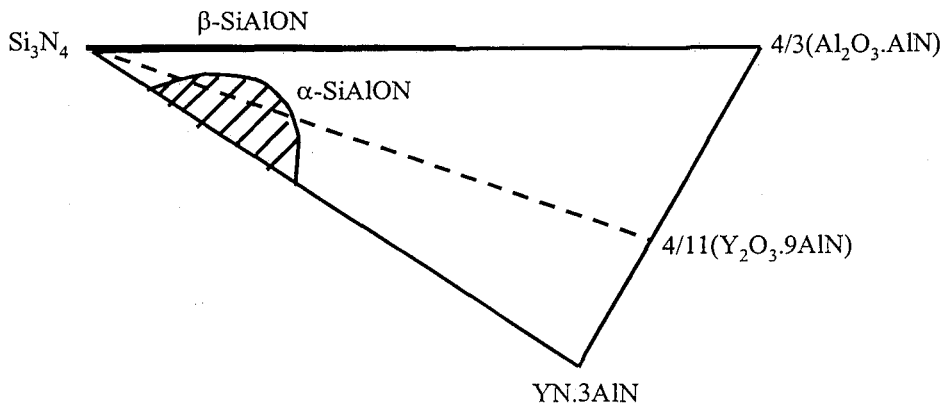


Şekil 1.13. M (Y)-Si-Al-O-N faz diyagramında α ve β SiAlON 'un sahip olduğu faz bölgesi. (Jack, 1982)

Me-Si-Al-O-N sistemine olan büyük ilgiden dolayı α -SiAlON fazı bu metal kanyonları ile oluşturulmaktadır. Son yıllara kadar yapılan çalışmalar sonucunda, α -SiAlON'un yapısında kararlı kalan elementler $\text{Me}=\text{Li}$, Mg , Ca , Y ve iyon yarı çapı büyük olmayan nadir toprak elementleri (La , Ce , Pr ve Eu hariç) olarak belirlenmiştir (Hampshire, 1978; Grand ve ark., 1979; Thompson, 1989; Huang ve ark., 1985; Kuang ve ark., 1990).

Mandal ve ark. (1993a ve b) tarafından yapılan çalışmalarla α -SiAlON'ca zengin kompozisyonların α -SiAlON miktarının sinterleme işlemi sonrasındaki soğutma hızından etkilendiği ortaya konulmuştur. Bu yaklaşım daha sonraları büyük iyon yarıçapına sahip katyon içeren (ör: Ce^{+3} $r=1,03\text{\AA}$) α -SiAlON üretimine ilgiyi arttırmıştır. 1996 yılında Mandal ve Thompson (1996a) tarafından yapılan araştırmalar sonucunda CeO_2 katkılı α -SiAlON numunelerinin sıcak presleme sonrasında hızla soğutulmuş yapıda Ce^{+3} katyonunun \approx % 20 oranında kararlı halde tutulabildiği ortaya konulmuştur. Ce^{+3} katyonu ile yapılan çalışmalardan sonra, küçük iyon yarıçaplı bir katyonun yardımı ile bile (ör: Y^{+3} $r=0,89\text{\AA}$) daha büyük iyon yarıçapına sahip olan La^{+3} ($1,06\text{\AA}$) katyonunun α -SiAlON yapısında tutulamadığı teorisinin hatalı olabileceği görüşü doğmuştur. Bu görüş ışığında yapılan araştırmalarda La_2O_3 'ün tek başına veya eşit mol oranlarında CaO veya Yb_2O_3 ile birlikte α -SiAlON yapısındaki kararlılığı incelenmiştir (Mandal ve Hoffmann, 1999b). Bu çalışma sonucunda, sıcak preslenmiş α -SiAlON'un tek başına La_2O_3 katkısı ile oluşturulamadığı, ancak, CaO veya Yb_2O_3 katkılı çok katyonlu sistemlerde % 100 α -SiAlON ve yan fazların oluştuğu (21R ve N-fazı ($\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$)) açıklanmıştır.

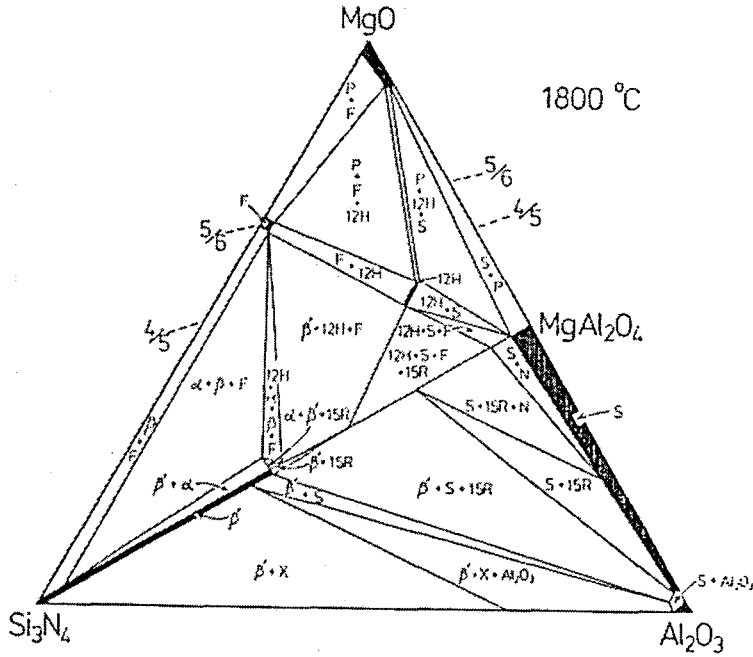
İki boyutlu olarak, α -SiAlON'un Si_3N_4 - $4/3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{AlN})$ - $\text{MeN} \cdot 3\text{AlN}$ düzleminde, β -SiAlON'un Si_3N_4 - $4/3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{AlN})$ hattında nasıl yer aldığı Şekil 1.14'de görülmektedir.



Şekil 1.14. α -SiAlON'un iki boyutlu olarak Y-Si-Al-O-N sisteminde gösterimi. Sinterleme öncesi Si_3N_4 'e $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{AlN}$ ilave edilerek hazırlanan kompozisyonun kesik çizgi boyunca ilerleyerek α -SiAlON fazı oluşturduğu gözlenmektedir

Mg-Si-Al-O-N sistemi

İlk çalışmalar, magnezyum spinel, $MgAl_2O_4$, ve ya eşit mol oranlarında MgO ve Al_2O_3 'ün Si_3N_4 ile reaksiyonu sonucunda M/X oranı $\frac{3}{4}$ olan β -Mg-SiAlON'un oluşturduğunu göstermiştir. (Hendry ve ark., 1975). Ancak, daha sonraki çalışmalar ışığında bu sonuçlar tekrar gözden geçirilmiştir. Örneğin, daha önceleri "Y" ve "Q" olarak tanımlanan fazların 15R ve 12H politipleri olduğu bulunmuştur. Şekil 1.13'de görülen Jänecke prizmasında Y_2O_3 yerine katkı maddesi olarak MgO konulduğunda oluşacak faz diyagramının üç bileşenli $MgO-Si_3N_4-Al_2O_3$ bölümü Şekil 1.15'de verilmektedir. Faz diyagramında $Si_3N_4-MgAl_2O_4$ çizgisi üzerinde oluşan β -SiAlON fazının yanı sıra, α -SiAlON, X, 12H, 15R ve azot spinel fazları da görülmektedir.

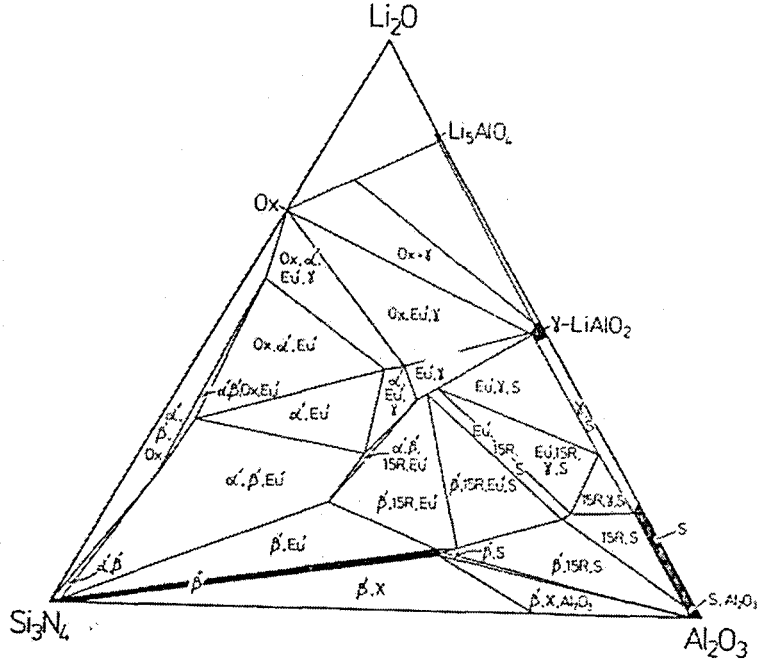


Şekil 1.15. 1800°C'de Mg-Si-Al-O-N sisteminin $MgO-Si_3N_4-Al_2O_3$ görüntüsü (Jack, 1976)

Li-Si-Al-O-N sistemi

Lityum silisyum nitrür, $LiSi_2N_3$, ve Si_2N_2O genel olarak aynı yapıya sahip olup, azot atomunun oksijen atomu ile yer değiştirmesi esnasında oluşan yük dengesizliğinin Li ile giderilmesi sonucu oluşmaktadır. Si_3N_4 'ün, lityum

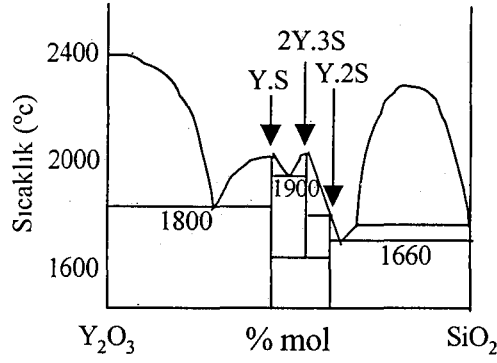
alüminyum spinel, LiAl_5O_8 ile reaksiyonu sonucunda $\beta\text{-Li-SiAlON}$ ve LiAlO_2 oluşur. Şekil 1.16'da $\text{Li}_2\text{O-Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ üçlü faz diyagramında oluşan fazlar görülmektedir.



Şekil 1.16. 1550°C'de Li-Si-Al-O-N sisteminin $\text{Li}_2\text{O-Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ görüntüsü (Jack, 1976)

Y-Si-Al-O-N sistemi

Si_3N_4 'ün MgO katkısı ile sıcak preslenmesinde tane sınırlarında oluşan magnezyum silisyum oksinitrür camının ergime sıcaklığına bağlı olarak yüksek sıcaklıkta mukavemet ve sürünme direnci kötüleşmektedir. Gazza (1973) magnezyum yerine itriyum kullanarak daha refrakter bir tane sınır fazının oluşacağını göstermiştir. $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sisteminde (Şekil 1.17) minimum sıvı sıcaklığı 1660°C'dir. % 5'e kadar Y_2O_3 ilavesi ile itriyum silikatlar oluşurken, % 15 Y_2O_3 ilavesi ile Si_3N_4 'ün yüzeyindeki tüm SiO_2 reaksiyona sokularak yüksek sıcaklık mukavemeti geliştirilmiştir. Tek başına Y_2O_3 'ün katkı maddesi olarak kullanıldığı çalışmalar Newcastle grubu tarafından yapılarak Y-Si-O-N ve Y-SiAlON sistemleri hakkında geniş bilgi elde edilmiştir.



Şekil 1.17. Y_2O_3 - SiO_2 sistemi (Gazza, 1973)

Ln-Si-Al-O-N sistemi

Ln-Si-Al-O-N sistemlerindeki fazlar arası ilişkiler, Y-Si-Al-O-N sistemindekilerle benzer olmasına rağmen, bu sistemle ilgili, özellikle yüksek atom numaralı (Z) nadir toprak elementlerinin oksitlerinin sinterleme ilavesi olarak kullanımı hakkında çok az miktarda bilgi vardır.

1.3.7.4. Katkı malzemesinin tipinin ve miktarının α - β SiAlON fazı oranına etkisi

Kararlılık bölgesini etkileyen iki önemli faktör vardır. Bunlar;

- Katyonun değeriği,
- Katyonun iyon boyutudur

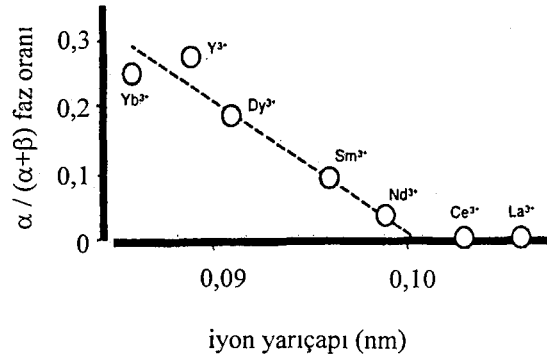
α -SiAlON'un $M_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ şeklinde ifade edilen formülünde yapıya giren metal atomu miktarını gösteren x, seçilen kompozisyon için sabit değer olan m değerinin ilave edilen metal katyonunun değeriğine bölümünü göstermektedir. m değeri sabit tutulduğunda, katyon değeriği azaldıkça x artacaktır. Bu durumda α -SiAlON'un kararlılık bölgesi de genişleyecektir. Örneğin; Ca^{+2} gibi iki ve Y^{+3} gibi üç değeriğli iki katyonun ilavesi karşılaştırıldığında, Ca^{+2} iyonunun küçük değeriğe sahip olmasından dolayı α -SiAlON yapısına daha kolay girdiği ve kararlılık bölgesini genişlettiği görülür. Kararlılık bölgesinin tespitinde iyon boyutu da önemlidir. Çok küçük iyonlar

yapıda kararlı kalmazken, çok büyük boyutlu katyonların da yapıya girmesi zordur. α -SiAlON yapısına tek başına girebilen en büyük katyon Ce^{+3} (1,03 Å) olarak bilinmektedir. Mandal ve Thompson (1996a) tarafından yapılan araştırmalar sonucunda CeO_2 katkılı α -SiAlON numunelerinin sıcak presleme sonrasında hızla soğutularak yapıda Ce^{+3} katyonunun \approx % 20 oranında kararlı halde tutulabildiği ortaya konulmuştur. Ancak, Ce^{+3} ilave edilmiş, α -SiAlON'ların, 1400°C üzerindeki sıcaklıklarda ısıtım sırasında kolayca β -SiAlON'a dönüştüğü belirtilmiştir (Mandal, 1999c). Bu nedenle Nd^{+3} (0,99 Å) son zamanlara kadar, kararlı α -SiAlON için en büyük katyon olarak bilinmekteydi ve büyük iyon yarıçapına sahip elementleri yapıda tutmak için küçük iyon yarıçapına sahip elementler kullanılmıştır (Dölekçekiç, 1998; 2000; Kurama, 2003). Ce^{+3} katyonuna göre daha büyük iyon yarıçaplı La^{+3} (1,06 Å) katyonunun α -SiAlON yapısında kararlı tutulması ile ilgili araştırmalar 1999 yılına kadar hep olumsuz sonuç vermiştir. Mandal ve Hoffmann (1999b) tarafından yapılan araştırmalarda La_2O_3 'ün tek başına veya eşit mol oranlarında CaO veya Yb_2O_3 ile birlikte α -SiAlON yapısındaki kararlılığı incelendiğinde, sıcak preslenmiş α -SiAlON'un tek başına La_2O_3 katkısı ile oluşturulamadığı, ancak, CaO veya Yb_2O_3 katkılı çok katyonlu sistemlerde % 100 α -SiAlON ve yan fazların oluştuğu (21R ve N-fazı ($La_3Si_8O_4N_{11}$)) açıklanmıştır. Turan ve arkadaşlarının daha sonra yapmış olduğu TEM-EDX çalışmaları ile katyon yarıçapları büyük olan Sr^{+2} ve La^{+3} katyonlarının α -SiAlON yapısında kararlı kalabildikleri ortaya konulmuştur (Turan ve ark., 1999 ve 2002).

Ancak Shen ve Nygren (2001) tarafından yapılan son çalışmada CeO_2 , La_2O_3 , Eu_2O_3 ve $SrCO_3$ katkılı dört ayrı kompozisyon, 200°C/dk hızla ısıtılan bir fırında 1700°C'de 0 ile 5 dakika arası değişen zamanlarda sinterlendikten sonra, 1700°-1100°C arası sıcaklıkta, soğutma hızını 350°C/dk tutarak büyük iyon yarıçapına sahip nadir toprak elementlerinin de yapıya girebildiğini ortaya koymuşlardır.

Sinterleme işleminde katkı malzemesi olarak α/β faz oranı gibi farklı oksitlerin kullanımı sinterlenen malzemenin özelliklerini de etkileyecektir. α -SiAlON fazı lantanyum ile ve α/β -SiAlON kompozisyonundaki La_2O_3 'ün Y_2O_3

ile yer değiştirmesi ile $\alpha/(\alpha + \beta)$ faz oranının azaldığı gözlenir (Ekström ve Nygren, 1992). Şekil 1.18'de α -SiAlON oluşumu için maksimum iyon yarıçapının $\sim 0,1$ nm olması gerektiği görülmektedir. Genelde küçük boyuttaki katyonlar daha fazla miktarda α -SiAlON oluşumuna neden olurlar. Yüksek iyon yarıçaplı iyonlar için kesin bir çizgi görülmektedir.



Şekil 1.18. Katkı maddelerinin iyon yarıçapının $\alpha/(\alpha + \beta)$ faz oranına etkisi (Ekström ve Nygren, 1992)

Katyon yarıçapı küçüldükçe, α -SiAlON'un kararlılığı artmakta ve sıvı faz miktarı oldukça azalmaktadır. Bunun da sebebi, hekzagonal α -SiAlON fazının içerisinde yer alan ilave katkı maddeleri katyonlarının çapları küçüldükçe α -SiAlON yapısı içerisindeki kararlılıkları artmaktadır. Bu katyonlar, numune sinterleme sıcaklığından oda sıcaklığına soğurken SiAlON yapısının içerisinde kalarak, sonuçta oda sıcaklığında daha fazla SiAlON içeriğine sahip ürünler oluşturmaktadır (Dölekçekiç, 1999). Eğer katyon bu fazın içerisinde kararlı değil ise α -SiAlON bozunuma uğrayarak, reaksiyonlar sonucunda ilave metal katyonu içermeyen fazı olan β -SiAlON ve camsı faz oluşmaktadır. Bu camsı faz, tane içerisine giremeyen metal katyonlarından ve tanelerden çözünen silisyum, azot, alüminyum ve oksijen atomlarından oluşmaktadır.

1.3.7.5. α -SiAlON fazının çözünürlük sınırlarının belirlenmesi

α -SiAlON sistemindeki faz ilişkileri ve çözünürlük sınırları hakkında bilgi sahibi olmak sinterleme sonunda elde edilecek olan ürünün mikroyapısının ve mekanik özelliklerinin önceden belirlenmesine yardımcı olması açısından önemlidir.

α -SiAlON'un çözünürlük sınırlarının tespiti ile ilgili olarak çok fazla çalışma yapılmıştır (Huang ve ark., 1986a; Stutz ve ark., 1986; Slasor ve Thompson, 1987; Sun ve ark., 1991a, 1991b; Reddington ve ark., 1991; Yamada, 1991; Shen ve ark., 1996a; Nordberg ve ark., 1997b). Genel formülü $R_xSi_{12-(m+n)}Al_{(m+n)}O_nN_{16-n}$ (R= Mg, Ca, Y ve nadir toprak elementleri) olan α -SiAlON'un çözünürlük sınırları x, m, ve n değerleri ile belirlenmektedir. Y- α -SiAlON fazının birim hücre boyutları ölçülerek hesaplanan sınırları Sun ve arkadaşları (1991a) tarafından $1,0 \leq m \leq 2,4$ ve $n \leq 1,7$ olarak verilirken Stutz ve arkadaşlarının (1986) yapmış olduğu çalışmalar sonucunda $1,0 \leq m \leq 2,5$ ve $0,5 \leq n \leq 1,24$ olarak bu değerlerin değiştiği, Si-N ile Al-O'in yer değiştirmesinin Al-N ile yer değiştirmesinden daha az olduğu belirtilmiştir. Bunun da nedeni Sun ve arkadaşlarının (1991a) çalışmasında başlangıç malzemesi olarak AlN ve Si₃N₄'ün yanında YN kullanılması ve n değerinin 0,5'de değil de sıfırdan başlaması olarak açıklanmaktadır. Shen ve arkadaşları (1996a-b) tarafından yapılan son çalışmalarda Nd, Sm, Y ve Yb sistemlerinde birim hücre boyutları ve α/β -SiAlON oranları hesaplanarak α -SiAlON çözünürlük sınırları ortaya konulmaya çalışılmıştır. Böylece farklı α -SiAlON sistemlerinin çözünürlük sınırları ortaya konulmuştur.

1.3.8. R₂O₃-Si₃N₄-AlN-Al₂O₃ sistemindeki faz ilişkileri

Silisyum nitrür seramiklerinin yoğunlaştırılmasında nadir toprak elementlerin oksitlerinin önemi son yıllarda fark edilmiştir. Sadece Al₂O₃ ile beraber değil bazen tek başlarına veya Y₂O₃ ile beraber de yoğunlaştırma işlemi gerçekleşmektedirler. Ayrıca bu oksitler α -Si₃N₄ yapısına da girerek α -SiAlON'u oluşturmaktadırlar. Bu da, tane sınırlarındaki taşıyıcı fazı azaltarak sinterleme işlemi sonrasında tane sınırlarında kalan camsı fazın miktarını azaltır. Böylece, Ln-Si-Al-O-N sistemindeki faz ilişkileri cazip hale gelir.

Y-Si-Al-O-N sistemi bu görüş altında incelenmiştir ve ilk olarak bu sistemin α -SiAlON katı çözeltisini içermeyen sınırları, Si₃N₄, β -SiAlON, Al₂O₃, SiO₂ ve Y₂O₃ ile ilişkili olarak çizilmeye çalışılmıştır. Huang ve arkadaşları (1983, 1986a) yapmış oldukları araştırmalar sonucunda Si₃N₄-AlN-Y₂O₃ ve

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-R}_2\text{O}_3$ (R: nadir toprak elementleri) sisteminde $\alpha\text{-SiAlON}$ oluşumunu açıklamışlardır. Daha sonraları $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Y}_2\text{O}_3$ ve $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-(AlN.Al}_2\text{O}_3\text{)-}$ (YN.3AlN) sistemleri de aynı kişiler tarafından çalışılmıştır (Sun ve ark., 1991a). Ancak, ilerleyen çalışmalar itriyum sisteminin azotça zengin bölgedeki $\alpha\text{-SiAlON}$ hakkında da araştırma yapma ihtiyacını ortaya çıkarmıştır. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ bölgesinin hesaplanan otuz dokuz fazı Çizelge 1.6'da verilmektedir (Sun ve ark., 1991b).

Çizelge 1.6. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ sisteminde bulunan otuz dokuz faz (Sun ve ark., 1991b)

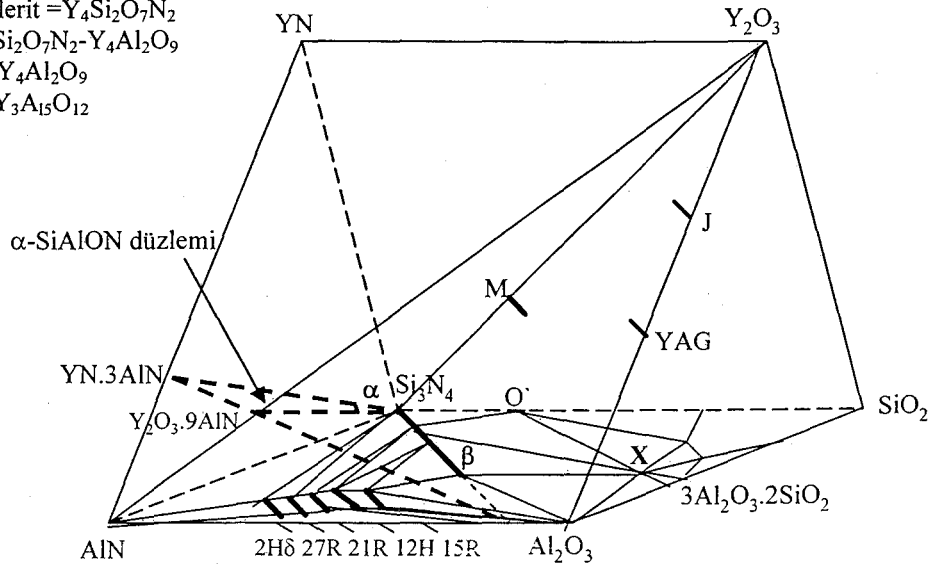
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\beta_{60}\text{-15R-YAG}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-15R-15R'-YAG}$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{15R'-12H'-YAG}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-12H'-21R'-YAG}$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-21R'-AlN-YAG}$	$15\text{R-15R'-12H-12H'-YAG}$
$12\text{H-12H'-21R-21R'-YAG}$	$21\text{R-21R'-27R-27R'-YAG}$
$27\text{R-27R'-2H}^\delta\text{-2H}^\delta\text{-YAG}$	$2\text{H-2H}^\delta\text{-AlN-YAG}$
21R'-27R'-AlN-YAG	$27\text{R'-2H}^\delta\text{-AlN-YAG}$
21R-27R-YAG-J'(R)	$27\text{R-2H}^\delta\text{-YAG-J'(R)}$
$2\text{H}^\delta\text{-AlN-YAG-J'(R)}$	AlN-YAG-J'(R)-YAM
$\text{AlN-YAM-J-Y}_2\text{O}_3$	$\beta_{60}\text{-}\beta_{25}\text{-15R-YAG}$
$\beta_{25}\text{-15R-12H-YAG}$	$\beta_{25}\text{-}\beta_{10}\text{-12H-YAG}$
$\beta_{10}\text{-}\alpha'\text{-12H-YAG}$	$\alpha'\text{-12H-21R-}\beta_{10}$
$\alpha'\text{-21R-}\beta_{10}\text{-}\beta_8$	$\alpha'\text{-21R-}\beta_8\text{-27R}$
$\alpha'\text{-}\beta_8\text{-27R-}\beta_2$	$\alpha'\text{-27R-}\beta_5\text{-2H}^\delta$
$\alpha'\text{-}\beta_5\text{-2H}^\delta\text{-}\beta_2$	$\alpha'\text{-2H}^\delta\text{-}\beta_2\text{-AlN}$
$\alpha'\text{-}\beta_2\text{-AlN-Si}_3\text{N}_4$	$\alpha'\text{-12H-21R-YAG}$
$\alpha'\text{-21R-YAG-M}$	$\alpha'\text{-21R-27R-M}$
$\alpha'\text{-27R-2H}^\delta\text{-M}$	$\alpha'\text{-2H-AlN-M}$
$\text{M-21R-YAG-J'(R)M-21R-27R-J'(R)}$	M-21R-27R-J'(R)
$\text{M-27R-2H}^\delta\text{-J'(R)}$	$\text{M-2H}^\delta\text{-AlN-J'(R)}$
M-AlN-J'(R)-J	

YAM, $2\text{Y}_2\text{O}_3\text{.Al}_2\text{O}_3$; J, $2\text{Y}_2\text{O}_3\text{.Si}_2\text{N}_2\text{O}$; J'(R)= $2\text{Y}_2\text{O}_3\text{.Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{.Si}_2\text{N}_2\text{O}$; M= $\text{Si}_3\text{N}_4\text{.Y}_2\text{O}_3$; 15R, 12H, 21R, 27R, 2H^δ AlN'ün silisyumca zengin politipleri; 15R', 12H', 21R', 2H^δ alüminyumca zengin AlN politipleri.

Si_3N_4 -AlN-YN- Y_2O_3 sistemindeki faz ilişkisi incelendiğinde Thompson'un (1986b) söylemiş olduğu $6\text{YN}.\text{Si}_3\text{N}_4$, $2\text{YN}.\text{Si}_3\text{N}_4$ ve $\text{YN}.\text{Si}_3\text{N}_4$ bileşiklerine karşılık Si_3N_4 -YN ikili sisteminde sadece $2\text{YN}.\text{Si}_3\text{N}_4$ bileşiğinden bahsedilmiştir. Oluşan bu çelişki başlangıç malzemelerinde kullanılan YN'ün saflığı ile açıklanabilir. Bu durumda Thompson (1986b) tarafından ortaya konulan $2\text{YN}.\text{Si}_3\text{N}_4$ ve $\text{YN}.\text{Si}_3\text{N}_4$ hattının X-ışınları analizi melilit fazı ($\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$), J fazı ($2\text{Y}_2\text{O}_3.\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) ve oksijen içeren diğer fazların bir karışımı olabilir. α -SiAlON'un Si_3N_4 -YN.3AlN ile birleşen çözünürlük sınırları $\text{Y}_{m/3}\text{Si}_{12-m}\text{Al}_m\text{N}_{16}$ bileşimi için m, 1,3-2,4 aralığında olacak şekilde hesaplanmıştır. Si_3N_4 -AlN-YN- Y_2O_3 bölgesinde yedi tane uyumlu tetrahedra bulunmuştur.

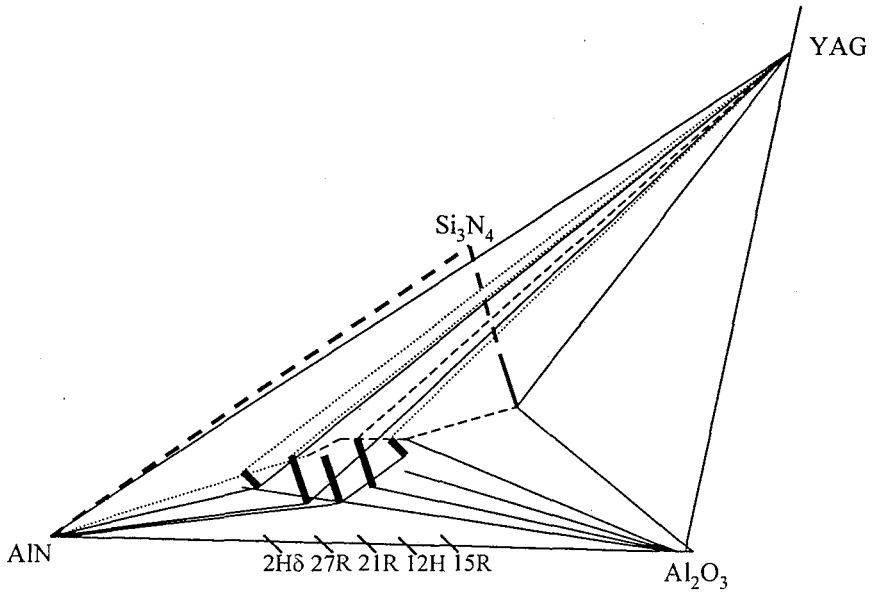
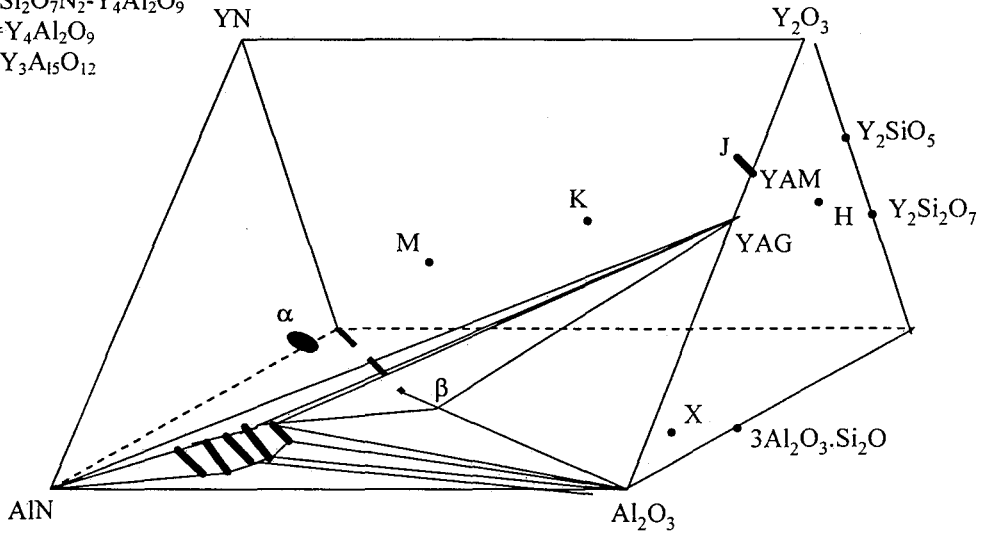
Yapılan araştırmalar sonucunda Y-Si-Al-O-N sisteminde altmış sekiz uyumlu tetrahedra bulunmuş olup, bunların otuz dokuzu Si_3N_4 , SiO_2 , AlN, Al_2O_3 ve Y_2O_3 bölgesinde, yedisi Si_3N_4 , AlN, YN ve Y_2O_3 bölgesinde, yirmi iki tanesi ise Si_3N_4 , β_{60} , Al_2O_3 , SiO_2 ve Y_2O_3 bölgesinde yer almaktadır (Şekil 1.19-23).

H (Apatit) = $\text{Y}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{N}_2$
 K (Wollastonit) = YSiO_2N
 M (Melilit) = $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$
 J (Wohlerit) = $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$
 $\text{J}_{\text{SS}} = \text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2 - \text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$
 YAM = $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$
 YAG = $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$



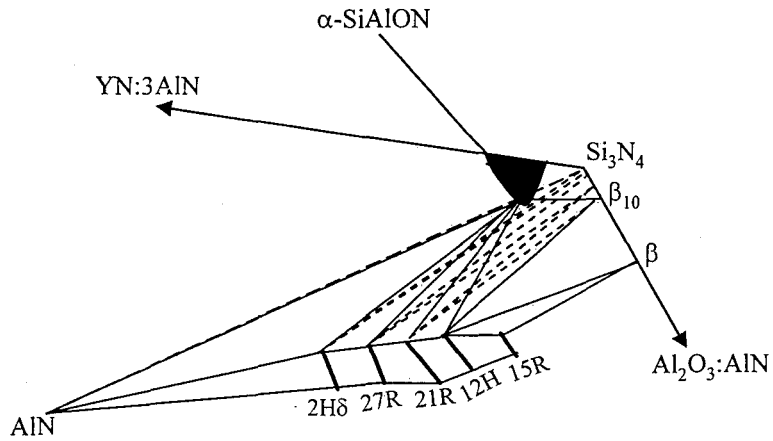
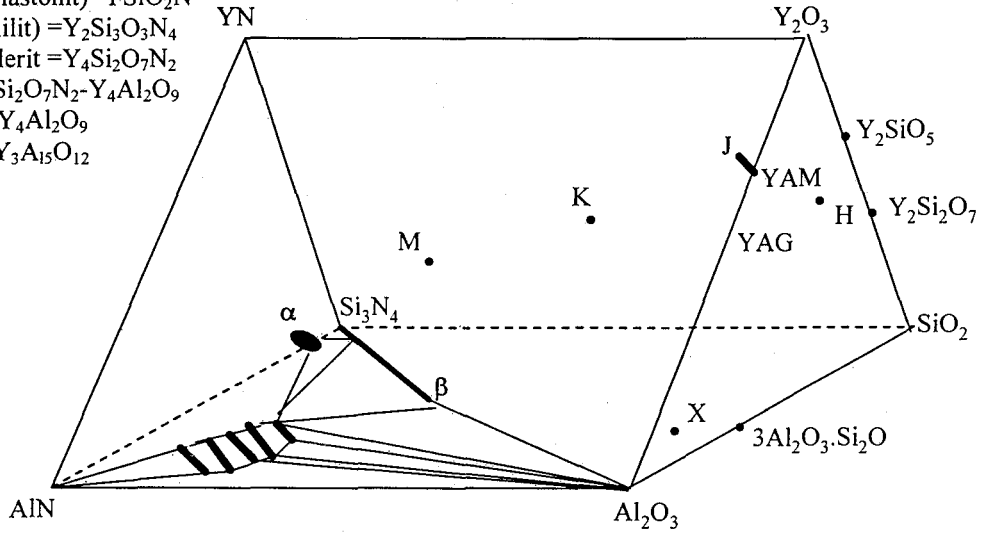
Şekil 1.19. Y-Si-Al-O-N sisteminde Si_3N_4 , Y_2O_3 , Al_2O_3 ve AlN ile ilişkili fazların 1700°C 'de gösterimi (Sun ve ark., 1991b).

H (Apatit) = $Y_{10}(SiO_4)_6N_2$
 K (Wollastonit) = $YSiO_2N$
 M (Melilit) = $Y_2Si_3O_3N_4$
 J (Wohlerit) = $Y_4Si_2O_7N_2$
 $J_{SS} = Y_4Si_2O_7N_2 \cdot Y_4Al_2O_9$
 YAM = $Y_4Al_2O_9$
 YAG = $Y_3Al_5O_{12}$



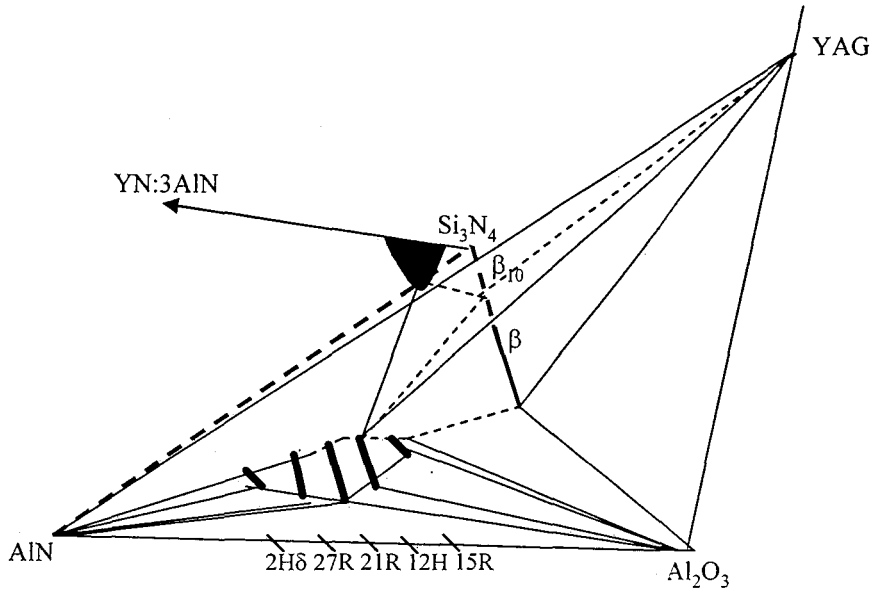
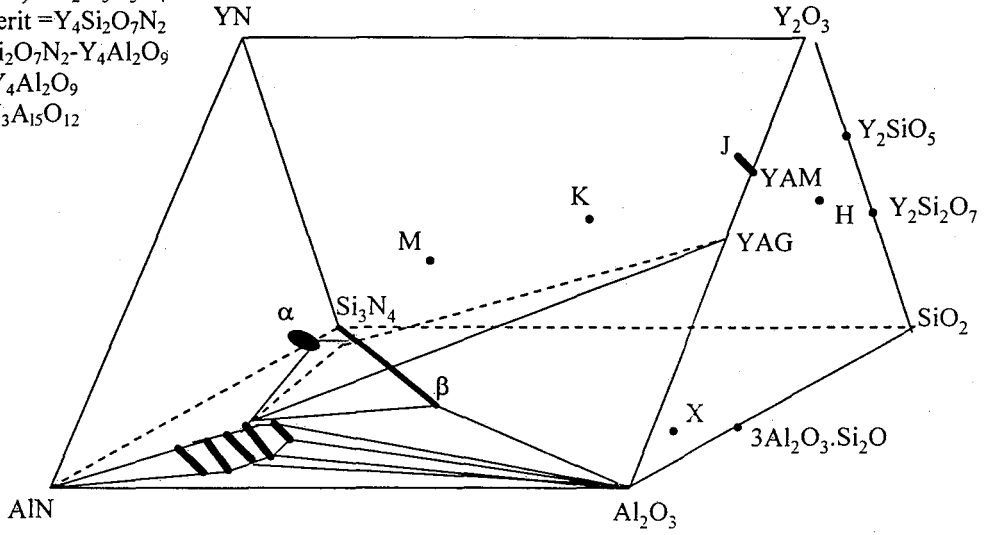
Şekil 1.20. Politip fazlarla (Al_2O_3 ve AlN) YAG'ın oluşturduğu 12 uyumlu tetrahedra (Sun ve ark., 1991b).

H (Apatit) = $Y_{10}(SiO_4)_6N_2$
 K (Wollastonit) = $YSiO_2N$
 M (Melilit) = $Y_2Si_3O_3N_4$
 J (Wohlerit) = $Y_4Si_2O_7N_2$
 $J_{SS} = Y_4Si_2O_7N_2 - Y_4Al_2O_9$
 YAM = $Y_4Al_2O_9$
 YAG = $Y_3Al_5O_{12}$

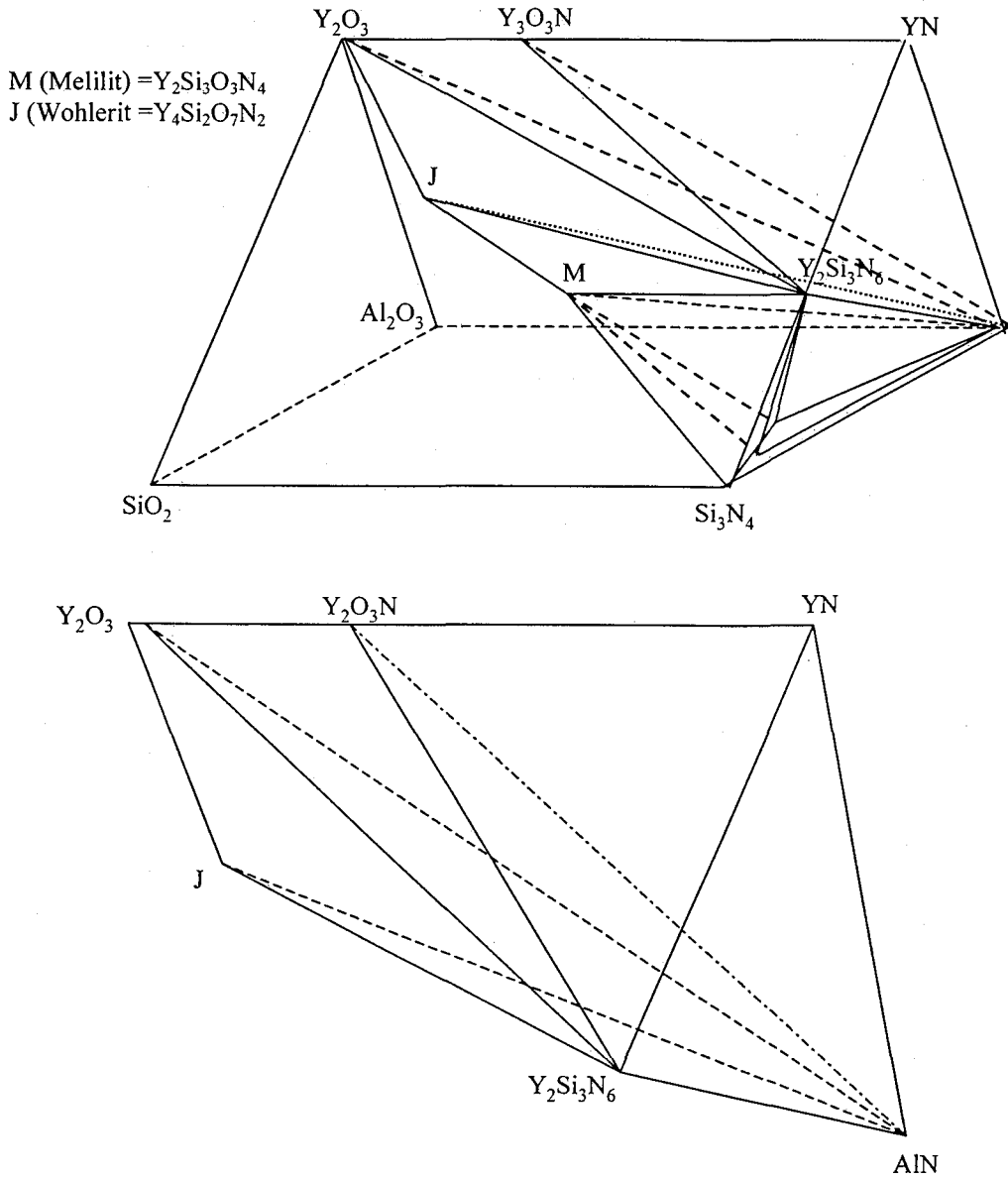


Şekil 1.21. Politip fazlar ($2H^{\beta}$ 'dan $12H$ 'a kadar), AlN ve β' ile α -SiAlON'un oluşturduğu sekiz uyumlu terahedra (Sun ve ark., 1991b)

H (Apatit) = $Y_{10}(SiO_4)_6N_2$
 K (Wollastonit) = $YSiO_2N$
 M (Melilit) = $Y_2Si_3O_3N_4$
 J (Wohlerit) = $Y_4Si_2O_7N_2$
 $J_{SS} = Y_4Si_2O_7N_2 - Y_4Al_2O_9$
 YAM = $Y_4Al_2O_9$
 YAG = $Y_3Al_5O_{12}$



Şekil 1.22. α' - β_{10} -12H-YAG tetrahedronu (Sun ve ark., 1991b)



Şekil 1.23. Si_3N_4 , AIN , YN ve Y_2O_3 ile ilişkili olarak oluşan fazların gösterimi (Sun ve ark., 1991b).

Y_2O_3 sistemi kadar detaylı olmamakla beraber $R_2O_3-Si_3N_4-AIN-Al_2O_3$ sistemi nadir toprak elementleri için de incelenmiştir. Bu yönde yapılan araştırmalar daha çok $R-Si-O-N$, $R-Al-O-N$ ($R=Ce, Pr, Nd$ ve Sm) sistemleri ve $\alpha-SiAlON$ ve $\beta-SiAlON$ içeren düzlemler ile sınırlı kalmıştır (Huang ve ark., 1986b; Slasor ve ark., 1986). Lantanat serisindeki elementlerin bileşik oluşturma ve faz ilişkileri açısından Y_2O_3 'e benzedikleri bilinmektedir. $R-Si-O-N$ sistemindeki ilk çalışmalar $Y-Si-O-N$ sistemindeki faz ilişkileri ile benzer

olduğunu göstermiştir (Mitomo ve ark., 1982). Fakat, R-Al-O-N sistemindeki faz ilişkilerinin nadir toprak elementinin atom numarasına (Z) bağlı olarak değişim gösterdiği tespit edilmiştir (Sun ve ark., 1991c). Sun ve arkadaşları tarafından (1991d) yüksek Z değerine sahip nadir toprak elementi sistemindeki faz ilişkilerinin Y-Al-O-N sistemininki ile aynı olduğu tespit edilmiştir. R-Al-O-N sisteminde (R=Ce'dan Sm'a kadar değişmekte) azot içeren bileşikler için R_2AlO_3N ve $R_{12}Al_{12}O_{18}N_2$ (magneto-plumbite, MP bileşikleri) fazları görülüp, hiç garnet fazına rastlanmadığı tespit edilmiştir (Sun ve ark., 1991c). Gd'dan daha küçük atom numaralı nadir toprak elementleri içeren sistemlerde R_2AlO_3N ve MP bileşiklerinin oluşmadığı belirtilmiştir (Huang ve ark., 1986b; Sun ve ark., 1991c). Böylece, düşük atom numaralı elementlerle beş bileşenli bir sistemdeki faz ilişkisinin Y-Si-Al-O-N sisteminden biraz daha farklı olduğu görülmüştür. Oksijence zengin bölgedeki beş bileşenli iki faz; U fazı ($R_3Si_{3-x}Al_{3+x}O_{12+x}N_{2-x}$) ve W fazı ($R_4Si_9Al_5O_{10}N$) olup, U fazı lantanyum ve disprosyum arasında yer alan tüm nadir toprak elementleri için, W fazı ise sadece lantanyum, seryum ve neodinyum sistemlerinde kararlı bulunmuştur (Mandal ve ark., 1992b; Thompson, 1993). Bu fazların hiçbiri itriyum sisteminde oluşmamaktadır. N-melilit fazının ($R_2Si_{3-x}Al_xO_{3+x}N_{4-x}$) kararlılığı farklı nadir toprak elementi sistemleri için incelendiğinde hemen hemen tüm sistemlerde oluştuğu ve yüksek refrakterlik özelliğine sahip olduğu görülmüştür (Marchand ve ark., 1976). Yüksek ergime sıcaklığına sahip olması (itriyum-N-melilit için $\sim 1900^\circ C$) ve kompozisyonunun azotça zengin bölgeye yakın olması açısından bu faz SiAlON seramiklerinde tane sınırları için istenilen bir fazdır.

Son yıllardaki araştırmalar neodinyum, samaryum ve disprosyum içeren R_2O_3 - Si_3N_4 -AlN- Al_2O_3 sisteminde gerçekleştirilmiştir (Sun ve ark., 1995; 1996). Neodinyum ve samaryuma olan ilgi Si_3N_4 bazlı seramiklerde itriyum yerine kullanılabilir ve özellikleri kötüleştirmeyecek ucuz element olmalarından kaynaklanmaktadır. Disprosyum içeren sistemlerin seçilmesinin nedeni ise disprosyumun nadir toprak serisinde merkezi elementlerden biri olmasıdır. Bu bölgede R-Si-Al-O-N sisteminde faz ilişkileri düşük atom numaralı (La, Nd, Sm) ve yüksek atom numaralı (Er, Yb.... ve Y) için farklı gözlenmektedir. Bu da katkı maddesinin etkisine olan ilgiyi arttırmıştır.

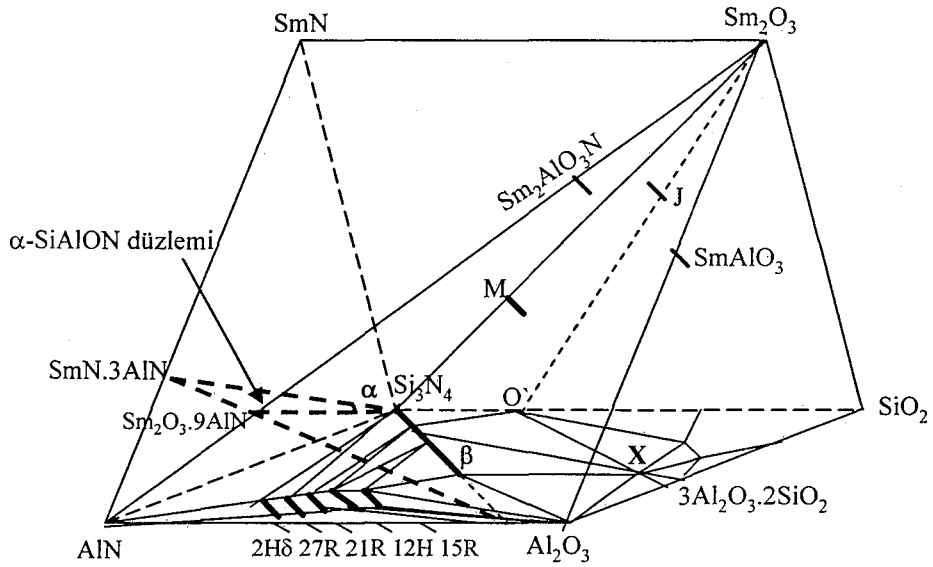
Çizelge 1.7. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3$ (R=Nd ve Sm) sisteminde bulunan fazlar (Sun ve ark., 1995)

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\beta_{60}\text{-15R-MP}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-15R-15R'-YAG}$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-15R'-12H'-MP}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-12H'-21R'-YAG}$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-21R'-AlN-MP}$	$15\text{R-15R'-12H'-12H'-MP}$
$12\text{H-12H'-21R-21R'-MP}$	$21\text{R-21R'-27R-27R'-MP}$
$27\text{R-27R'-2H}^\delta\text{-2H}^\delta\text{-MP}$	$2\text{H}^\delta\text{-2H}^\delta\text{-AlN-MP}$
21R'-27R'-AlN-MP	$27\text{R'-2H}^\delta\text{-AlN-MP}$
$\text{AlN-2H}^\delta\text{-MP-LnAlO}_3$	$2\text{H}^\delta\text{-27R-MP-LnAlO}_3$
$27\text{R-21R-MP-LnAlO}_3$	$21\text{R-12H-MP-LnAlO}_3$
$12\text{H-15R-MP-LnAlO}_3$	$\beta_{60}\text{-15R-MP-LnAlO}_3$
$\beta_{60}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MP-LnAlO}_3$	$\beta_{60}\text{-}\beta_{25}\text{-15R-LnAlO}_3$
$\beta_{25}\text{-15R-12H-LnAlO}_3$	$\beta_{25}\text{-}\beta_{10}\text{-12H-LnAlO}_3$
$\beta_{10}\text{-12H-LnAlO}_3\text{-M'(R)}$	$\beta_{10}\text{-12H-21R-M'}$
$\alpha'\text{-}\beta_0\text{-}\beta_{10}\text{-M'}$	$\alpha'\text{-}\beta_{10}\text{-21R-M'}$
$\alpha'\text{-}\beta_{10}\text{-}\beta_8\text{-21R}$	$\alpha'\text{-}\beta_8\text{-21R-27R}$
$\alpha'\text{-}\beta_8\text{-}\beta_5\text{-27R}$	$\alpha'\text{-}\beta_5\text{-27R-2H}^\delta$
$\alpha'\text{-}\beta_5\text{-}\beta_2\text{-2H}^\delta$	$\alpha'\text{-}\beta_2\text{-2H}^\delta\text{-AlN}$
$\alpha'\text{-}\beta_2\text{-}\beta_0\text{AlN}$	$\alpha'\text{-AlN-2H}^\delta\text{-M'}$
$\alpha'\text{-2H}^\delta\text{-27R-M'}$	$\alpha'\text{-27R-21R-M'}$
$\text{M'-12H-21R-LnAlO}_3$	$\text{M'-21R-27R-LnAlO}_3$
$\text{M'-27R-2H}^\delta\text{-LnAlO}_3$	$\text{M'-2H}^\delta\text{-AlN-LnAlO}_3$
$\text{M'-AlN-LnAlO}_3\text{-J(R)}$	M'-AlN-J(R)-M
$\text{AlN-LnAlO}_3\text{-J(R)-Ln}_2\text{AlO}_3\text{N}$	$\text{LnAlO}_3\text{-J(R)-Ln}_2\text{AlO}_3\text{N-Ln}_2\text{O}_3$

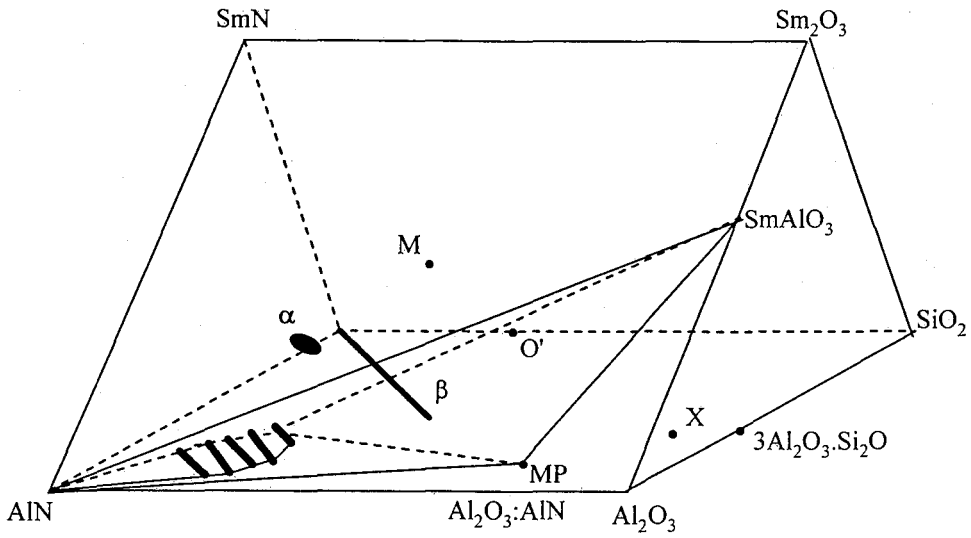
MP; $\text{LnAl}_{12}\text{O}_{18}\text{N}$; M', $\text{Ln}_2\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{4-x}$; J(R), $\text{Ln}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$; 15R, 12H, 21R, 27R, 2H^δ silisyumca zengin AlN politipleri; 15R', 12H', 21R', 2H^δ alüminyumca zengin AlN politipleri.

Sun ve arkadaşlarına (1995) göre, faz oluşumunda samaryum, neodinyuma benzer davranış göstermektedir. Fakat, samaryum içeren sistemde ergime sıcaklığının daha düşük olduğu ve verilen sıcaklıkta sıvı faz miktarının daha fazla olduğu dikkati çekmiştir. Samaryum ve neodinyum içeren sistemlerde ise kırk dört uyumlu tetrahedra tespit edilmiştir (Çizelge 1.7). Yapılan çalışmalar itriyum sisteminde olduğu gibi J fazı ve woehlerit fazının ($\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$) YAM ($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$) katı çözültisi ile beraber ne samaryum ne de neodinyum içeren

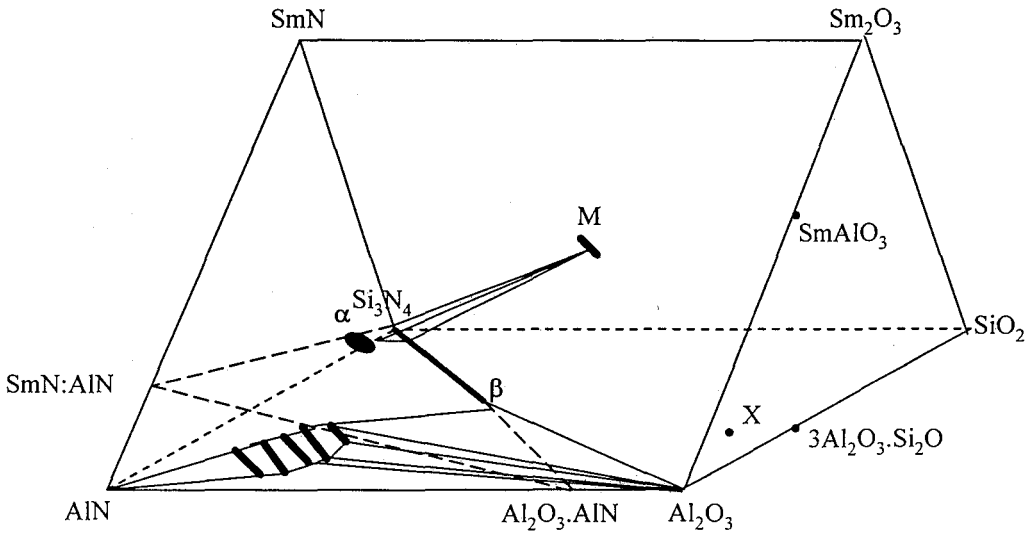
sistemde oluşmadığını göstermiştir. Ancak, J fazı neodinyum içeren sistemde tek başına oluşmaktadır. β_0 - β_{10} aralığında N-melilit katı çözeltisinin M'(R) β -SiAlON ile birlikte olduğu ortaya çıkmıştır. Üstelik X-ışınları sonuçlarına göre Nd- ve Sm - melilitin (Ln_2O_3 - Si_3N_4) önce Al ve O yer değiştirmesinde β - Si_3N_4 'den de önceliği olmasından dolayı M'(R) fazı oluşur ve böylece, melilit ve β -SiAlON arasındaki çizgi birbirine paralel gitmez (Şekil 1.24-28).



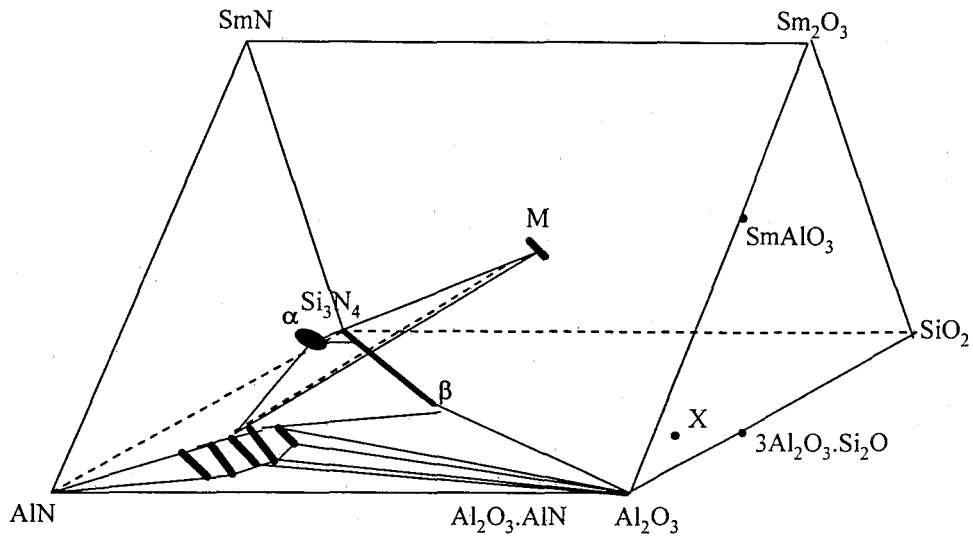
Şekil 1.24. Sm (Nd)-Si-Al-O-N sisteminde Si_3N_4 , Sm (Nd) $_2\text{O}_3$, Al_2O_3 ve AlN ile ilişkili fazların 1700°C'de gösterimi (Sun ve ark., 1995).



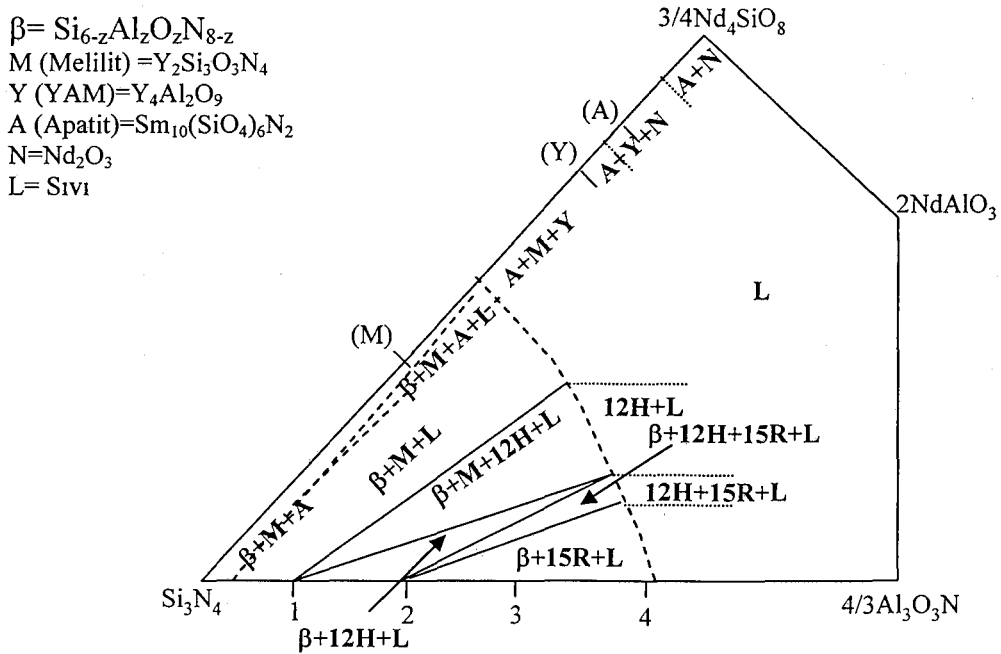
Şekil 1.25. Politip fazlar (Silisyumca zengin fazlar), AlN ve Sm(Nd)Al₁₂O₁₈N (MP bileşiği) ile Sm(Nd)₂O₃'un oluşturduğu 5 faz (Sun ve ark., 1995).



Şekil 1.26. β -SiAlON β_0 - β_{10} ve α -SiAlON ile M' (melilit katı çözeltisi)'nin oluşturduğu α' - β' -M' tetrahedronu (Sun ve ark., 1995)



Şekil 1.27. α' - β' -21R-M' tetrahedronu (Sun ve ark., 1995)



Şekil 1.28. β' -NdAlO₃ düzleminde 1750°C'deki faz ilişkisi (Sun ve ark., 1995)

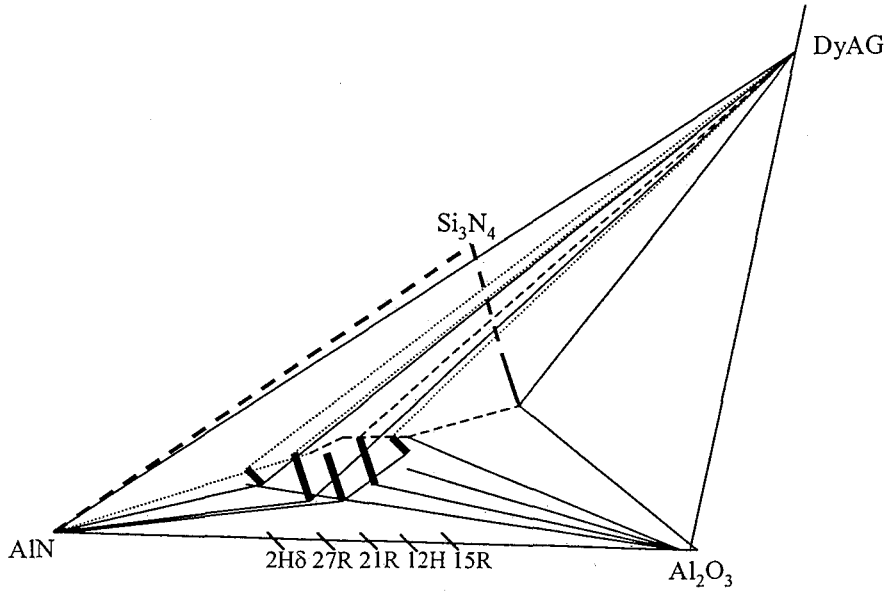
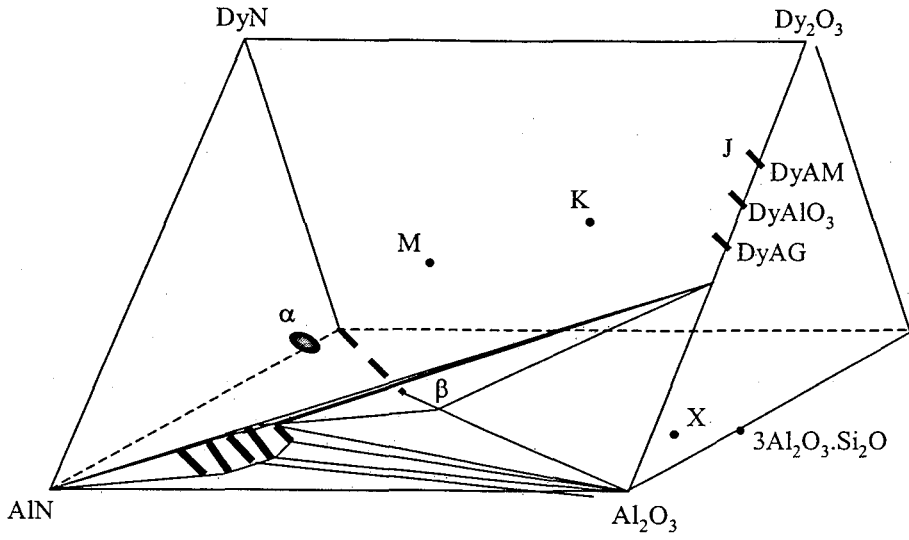
Dy-Si-Al-O-N sistemi α -SiAlON, β -SiAlON ve AlN politiplerini de içeren Si₃N₄, AlN, Al₂O₃ ve Dy₂O₃ bileşikleri ile tanımlanmaktadır (Sun ve ark., 1996). Bu sistemde ikili bağ çizgileri ve kırk iki faz tanımlanmıştır (Çizelge 1. 8).

Çizelge 1.8. Si₃N₄-AlN-Al₂O₃-Dy₂O₃ sisteminde bulunan fazlar (Sun ve ark., 1996)

Al ₂ O ₃ -β ₆₀ -15R-DyAG	Al ₂ O ₃ -15R-15R'-DyAG
Al ₂ O ₃ -15R'-12H'-DyAG	Al ₂ O ₃ -12H'-21R'-DyAG
Al ₂ O ₃ -21R'-AlN-DyAG	15R-15R'-12H'-12H'-DyAG
12H-12H'-21R-21R'-DyAG	21R-21R'-27R-27R'-DyAG
27R-27R'-2H ^δ -2H ^δ -DyAG	2H-2H ^δ -AlN-DyAG
21R'-27R'-AlN-DyAG	27R'-2H ^δ -AlN-DyAG
β ₆₀ -β ₂₅ -15R-DyAG	β ₂₅ -15R-12H-DyAG
β ₂₅ -β ₁₀ -12H-DyAG	β ₁₀ -12H-21R-α'
21R-β ₁₀ -β ₈ -α'	β ₈ -21R-27R-α'
27R-β ₈ -β ₅ -α'	β ₅ -27R-2H ^δ -α'
2H ^δ -β ₅ -β ₂ -α'	β ₂ -2H ^δ -AlN-α'
AlN-β ₂ -β ₀ -α'	β ₀ -β ₁₀ -α'-M'
β ₁₀ -12H-α'-DyAG	12H-21R-α'-DyAG
21R-27R-α'-M'	27R-2H ^δ -α'-M'
2H ^δ -AlN-α'-M'	AlN-2H ^δ -M'-DyAP
2H ^δ -27R-M'-DyAP	27R-21R-M'-DyAP
AlN-2H ^δ -DyAP-DyAM	2H ^δ -27R-DyAP-DyAG
27R-21R-DyAP-DyAG	21R-M'-DyAG-DyAP
21R-α'-M'-DyAG	α'-β ₁₀ -DyAG-M'
J' _(orta) -DyAM-DyAP-AlN	Dy ₂ O ₃ -J' _(tam) -AlN
J'-J' _(orta) -M-M'-AlN	J' _(orta) -M'-DyAP-AlN

DyAM= Dy₄Al₂O₉; DyAP= DyAlO₃; DyAG= Dy₃Al₅O₁₂; 15R, 12H, 21R, 27R, 2H^δ silisyumca zengin AlN politipleri; 15R', 12H', 21R', 2H^δ alüminyumca zengin AlN politipleri.

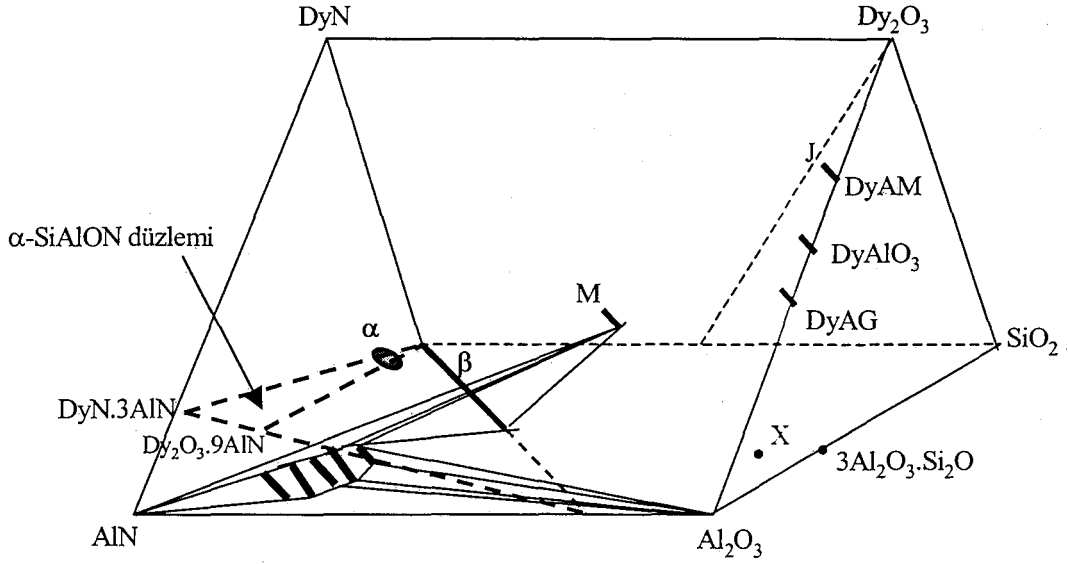
DyAG fazı (Dy₃Al₅O₁₂) kararlı bir faz olup, AlN politipleri, β-SiAlON (β₁₀'dan β₆₀' a kadar) ve α-SiAlON (oksijence zengin) ile uyumlu on iki Al-politipi içeren bir tetrahedra oluşturur (Şekil 1.29).



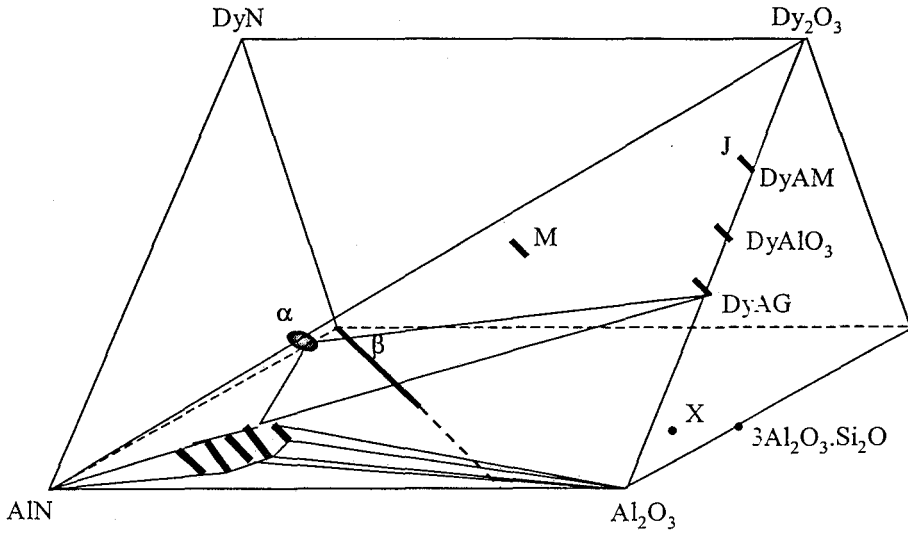
Şekil 1.29. DyAG ile AlN politipleri, AlN ve Al_2O_3 'nin oluşturduğu 12 tetrahedra (Sun ve ark., 1996)

Ayrıca Sm (Nd) içeren sistemin aksine YAG fazının oluşmadığı, α ve β -SiAlON içeren bir tetrahedron, α' - β_{10} -DyAG-12H oluşturur (Şekil 1.30). Melilit katı çözeltisi hem α ve β -SiAlON fazları hem de DyAG fazı ile uyumlu olarak α' - β_0 - β_{10} -M' ve α' - β_{10} -M'-DyAG tetrahedralarını oluşturur (Şekil 1.31). Sm (Nd)

sisteminin aksine, Dy içeren sistemde J fazı ($\text{Dy}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{O}_9$) $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ile sürekli bir katı çözelti oluşturur (Sun ve ark., 1991d; Kolitsch ve ark., 1997; Ijevski ve ark., 1998).

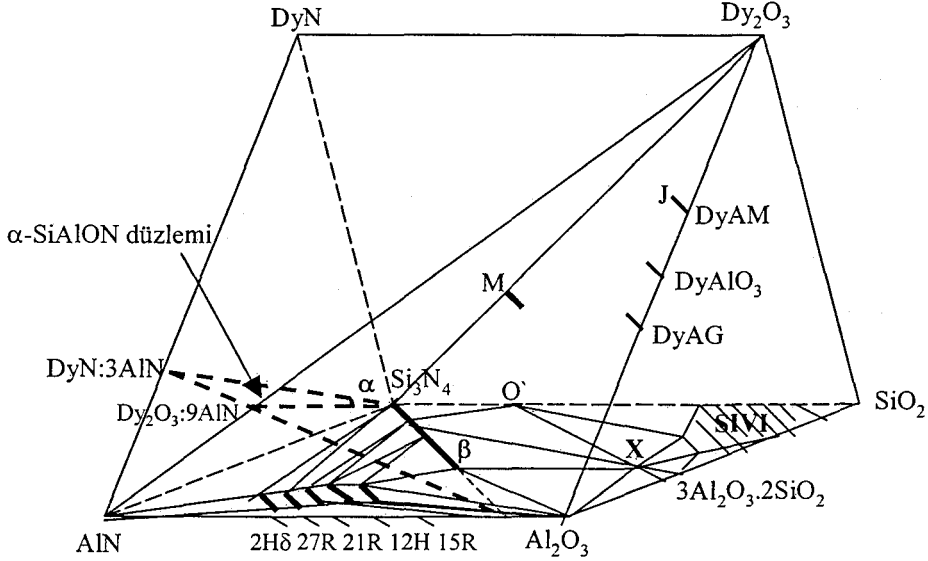


Şekil 1.30. DyAG'ın β -SiAlON β_{10} - β_{60} ve α -SiAlON (oksijence zengin) ile uyumu sonucunda oluşan α' - β_{10} -12H-DyAG tetrahedrası (Sun ve ark., 1996)



Şekil 1.31. β -SiAlON β_0 - β_{10} ve α -SiAlON ile M' (melilit katı çözeltisi)'nin oluşturduğu α' - β' - M' tetrahedronu (Sun ve ark., 1996)

Ayrıca, $DyAlO_3$ bileşiği sadece melilit fazı ve disproyümca zengin AlN politipleri ile uyumlu olup, $Nd(Sm)-Si-Al-O-N$ sisteminde oluşan $LnAlO_3$ ve $\beta-SiAlON$ fazlarının $Dy-Si-Al-O-N$ sisteminde oluşmadığı da bu araştırmalar sonucunda ortaya konulmuştur (Şekil 1.32).



Şekil 1.32. $Dy-Si-Al-O-N$ sisteminde Si_3N_4 , Dy_2O_3 , Al_2O_3 ve AlN ile ilişkili fazların $1700^\circ C$ 'de gösterimi (Sun ve ark., 1996)

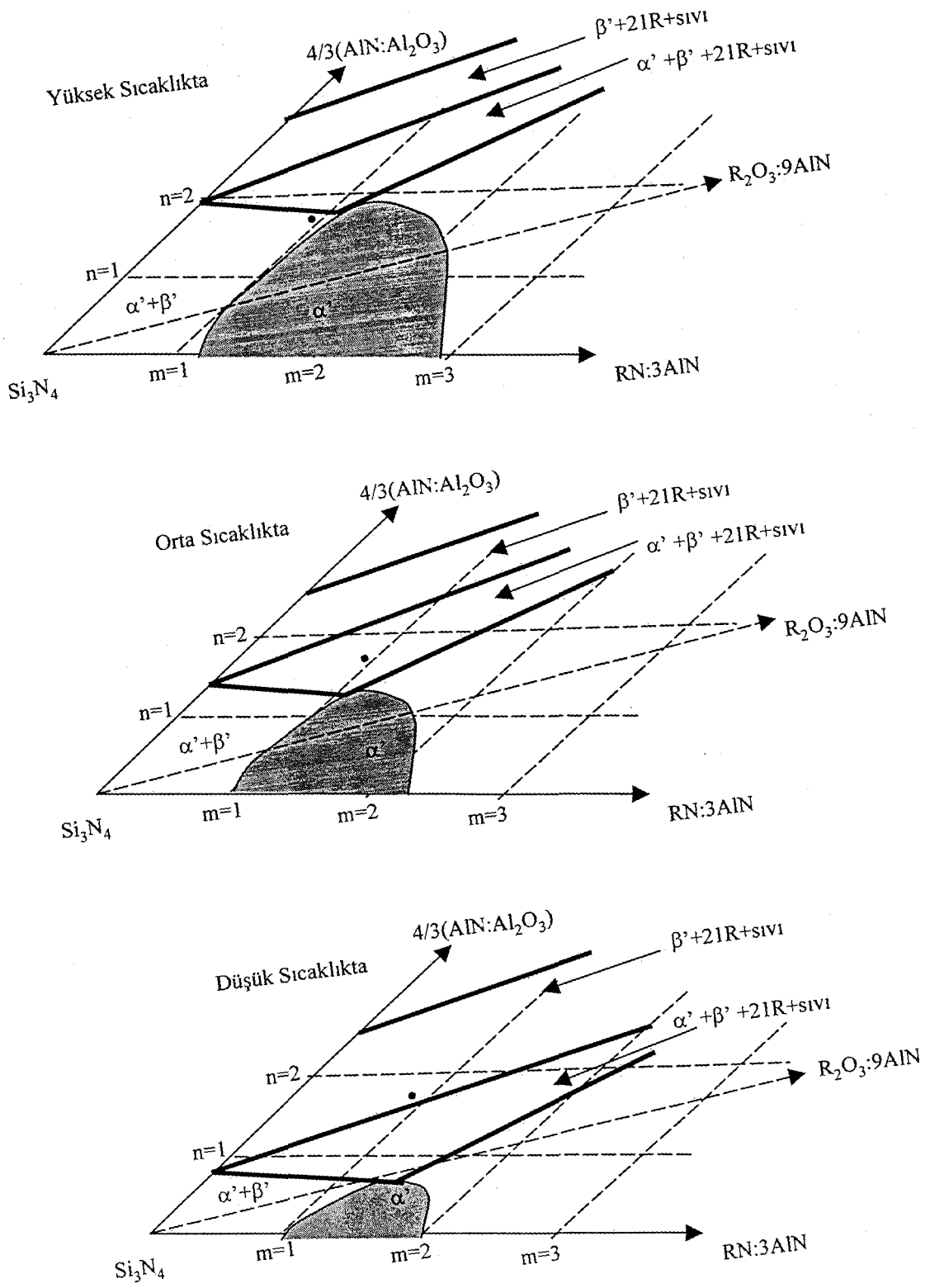
1.3.9. $\alpha-SiAlON$ 'un kararlılığı ve faz ilişkileri

$\alpha-SiAlON$ genel olarak Si_3N_4 , AlN , Al_2O_3 ve Li , Mg , Ca ve nadir toprak elementlerinden (R) bir veya birkaçını içeren bir karışım olarak hazırlanmaktadır. $R-\alpha-SiAlON$, $Si_{6-x}Al_xO_xN_8$ ve $Si_3N_4-AlN:3RN$ hattı arasındaki bölgeden seçilen kompozisyonlarla belirlenir (Sun ve ark., 1991a). Bu bölgede yapılan araştırmalar sonucunda en detaylı bilgi $Y-\alpha-SiAlON$ sistemi için Sun ve arkadaşları (1991a) tarafından, $Sm-\alpha-SiAlON$ sistemi için ise Nordberg ve arkadaşları (1997b) tarafından elde edilmiştir. Nordberg ve arkadaşları (1997b) yapmış oldukları çalışmalarda Sm katkılı $\alpha-SiAlON$ bölgesinin Y katkılı olandan daha dar olduğunu ve sonuç olarak $Sm-\alpha-SiAlON$ 'un yapısında $Y-\alpha-SiAlON$ yapısındakinden daha az oksijen bulunacağını açıklamıştır. Rosenflanz ve Chen (1999b) yapmış oldukları çalışmalarda katyon yarıçapının artması ile $\alpha-SiAlON$ yapısında yer alacak oksijenin azaldığını doğrulamışlardır. $\alpha-SiAlON$ fazının

maksimum oksijen çözünürlük noktası katkı maddesinin iyon yarıçapının artması ile $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-RN:3AlN}$ hattına doğru kaymaktadır.

Huang ve arkadaşları (1986b) tarafından $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-RN:3AlN}$ hattında yapılan araştırmalarda, minimum çözünürlüğe sahip olan nadir toprak elementlerinin çözünürlüğünün aslında tüm nadir toprak elementleriyle aynı olduğu ancak, küçük iyon yarıçaplı olan nadir toprak elementlerinin çözünürlüğünün daha yüksek olduğunu gösterilmiştir. O dönemde yapılan tüm araştırmalar yüksek sıcaklıklar için geçerli olup, düşük sıcaklıkta $\alpha\text{-SiAlON}$ 'un durumu hakkında bir bilgi vermemektedir. Daha sonraları $\alpha\text{-SiAlON}$ 'un düşük sıcaklıktaki çözünürlüğü dikkat çekmeye başlamıştır. Bu ilgi daha çok yüksek sıcaklıkta tek faz olarak görülen sıcaklıkta $\alpha\text{-SiAlON}$ 'un düşük sıcaklıkta (1150-1550°C) $\beta\text{-SiAlON}$ 'a dönüşümünün gözlenmesi ile ortaya çıkmıştır (Ukyo ve ark., 1991; Mandal ve ark., 1993a). Thompson'a (1994) göre böyle bir dönüşüm sıcaklığında $\alpha\text{-SiAlON}$ yapısına giren nadir toprak elementlerinin kararsızlığından kaynaklanmaktadır. Ancak, yapılan çalışmalar bu tür bir dönüşümün daha çok iyon yarıçapı büyük olan nadir toprak elementleri sisteminde (özellikle neodimyum ve samaryum sisteminde) gerçekleştiğini ortaya koymuştur (Shen ve ark., 1996a, b, c; Camuşcu ve ark., 1997). Bu sonuçlar, araştırmacılara düşük sıcaklıkta $\alpha\text{-SiAlON}$ 'un genel olarak kararsız bir faz olup, ortamdaki sıvı ile kimyasal reaksiyonu sonucunda kararlı bir faz olan sıcaklıkta $\beta\text{-SiAlON}$ 'a dönüşen bir yarı kararlı bir taşıyıcı faz olduğu fikrini vermiştir.

Rosenflanz ve Chen (1999b) tarafından $\alpha\text{-SiAlON}$ 'un düşük sıcaklıktaki kararlılığı üzerine yapılan çalışmada, $\alpha\text{-SiAlON}$ 'un kararlılık bölgesinin sıcaklığa olan bağıllığı bir kez daha ortaya konulmuştur. Bu çalışmada sıcaklığın düşmesi ile faz çizgileri kayarken, kompozisyon $\alpha\text{-}\beta\text{ SiAlON}$ bölgesinden $\alpha\text{-}\beta\text{-SiAlON}$ -politip-cam bölgesine doğru ya da $\alpha\text{-}\beta\text{-SiAlON}$ -politip-cam bölgesinden $\beta\text{-SiAlON}$ -politip-cam bölgesine doğru kaymaktadır (Şekil 1.33).



Şekil 1.33. α -SiAlON tabakasındaki faz ilişkisinin yüksek, orta ve düşük sıcaklıklardaki değişimi (Rosenflanz ve Chen, 1999b)

1.3.10. SiAlON'larda $\alpha \leftrightarrow \beta$ faz dönüşümleri

Son yıllarda α - β SiAlON seramikleri Si_3N_4 seramiklerine göre daha kolay üretilibilmeleri ve daha iyi mekanik özelliklere sahip olmaları, bu özelliklerin optimize edilebilmesi gibi nedenlerden dolayı çok daha fazla ilgi görmektedir. Yapılan çalışmalarla sinterleme katkı maddesi olarak nadir toprak elementleri kullanıldığında α - β SiAlON'ların kompozisyon ve mikroyapısının etkilendiği tespit edilmiştir (Mandal ve ark., 1993 a, b; 1995a).

SiAlON seramiklerinden α -SiAlON fazı sadece yüksek sıcaklıklarda kararlı olup, düşük sıcaklıklarda nadir toprak elementlerince zengin olan taneler arası bir faz + β -SiAlON fazına dönüşür. Bu da sonuç ürünün mekanik özelliklerini kontrol açısından bir avantaj sağlamaktadır. Ne yazık ki, bu dönüşüm sadece maksimum servis sıcaklığı tane sınırı fazının dönüşüm sıcaklığının ($\sim 1000^\circ\text{C}$) altında olan uygulamalarda faydalı olarak kullanılabilir. Yüksek sıcaklık özellikleri, özellikle oksidasyon ve sürtünme direnci camsı fazın varlığından dolayı bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda kötüleşmektedir.

Y ve nadir toprak elementleri katkılı α -SiAlON seramiklerinin 1200 - 1600°C 'deki kararsızlıkları ilk olarak Mandal ve Thompson (Mandal ve ark., 1993 a, b) tarafından ortaya konulmuştur. Son 10 yıldır yapılan çalışmalar sonucu bu dönüşümdeki etkili parametreler şu şekilde sınıflandırılmıştır:

- (i) Katkı maddesi
- (ii) Başlangıç kompozisyonu
- (iii) Tane sınırında bulunan sıvı fazın miktarı, kompozisyonu ve ergime sıcaklığı
- (iv) Başlangıç kompozisyonunda β -SiAlON tanelerinin bulunması
- (v) Soğutma hızının etkisi (Ekström ve ark., 1993; Mandal ve ark., 1995a; 1997a, b; Shen ve ark., 1996c; Zhao ve ark., 1996a).

Dönüşümde sıcaklığın önemi fark edildikten sonra (Mandal ve ark., 1997c), araştırmacılar faz ilişkisindeki değişkenlerin sıcaklığın fonksiyonu olarak açıklanabileceğini göstermişlerdir (Rosenflanz ve Chen, 1999b).

SiAlON seramiklerinin kararlılıkları üzerine yapılan ilk çalışmalarda genellikle 3 değerlikli katyonlar kullanılmıştır. Son yıllarda bu konuda yapılan çalışmalarda Ca katkılı α -SiAlON'lar kullanılarak yukarıdaki listede verilen maddelerden herhangi biri değiştirildiğinde β 'ya istenmeyen bir dönüşüm olduğu gösterilmiştir (Hewitt ve ark., 1998; Mandal ve Thompson, 1999d). Yu ve arkadaşları (2000) tarafından tek değerli bir katyon olan Li kullanılarak hazırlanan α -SiAlON sisteminde yapılan çalışmalar sonucunda yüksek m değerine sahip kompozisyonlarda 1200-1400°C'lerde yapılan ısıtma işlemler sonucunda $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü gözlenirken, düşük m değerli kompozisyonlarda ise bunun tam tersine $\beta \rightarrow \alpha$ dönüşümlerinin gözlemlendiği tespit edilmiştir.

1.3.10.1. SiAlON seramiklerinde faz dönüşüm kinetiği

α -SiAlON ve β -SiAlON'un oluşumu, başlangıç tozlarındaki Si-N bağlarının kırılmasını gerektirir ve yoğunlaşmada olduğu gibi, bir sıvı faz yardımıyla meydana gelen çözünme-yeniden çökme mekanizmasıyla gerçekleşir (Henderson ve Taylor, 1975). Atomların sıvı faz içerisindeki difüzyonu, sıvının viskozitesi ve çözünürlüğü, yoğunlaşma ve dönüşüm kinetiğinde önemli kriterlerdir.

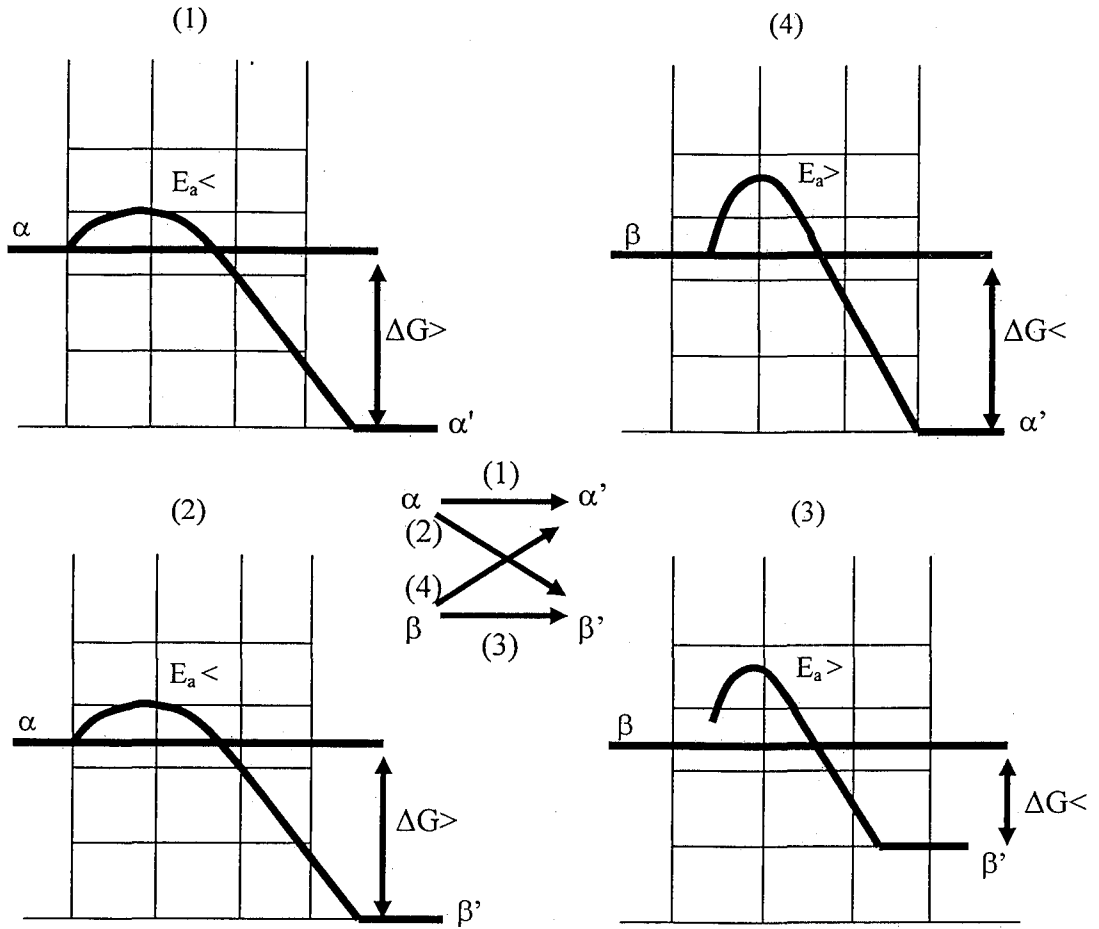
Mikroyapıdaki gelişme, faz dönüşümünün türüne ve kinetiğine çok yakından bağlıdır. Örneğin; β -Si₃N₄/ β -SiAlON seramiği üretmek için, yüksek oranda α -Si₃N₄ içeren başlangıç tozu kullanıldığında büyük oranda iğnemsiz yapıya sahip taneler içeren bir mikroyapı elde edilir (Lange, 1979). Ancak α -Si₃N₄ başlangıç tozu kullanılarak α -SiAlON seramiği üretildiğinde eş eksenli mikroyapı gözlenir (Ekström ve Nygren, 1992). Bu özellikle yüksek tokluğa sahip β -Si₃N₄/ β -SiAlON'un temelini oluşturması nedeniyle önemlidir. Buna göre, yüksek oranda β -Si₃N₄ fazı içeren başlangıç tozu kullanılması durumunda, iğnemsiz α -SiAlON taneleri gözlenirken, α -Si₃N₄ ise eş eksenli yapı oluşturma eğilimindedir (Chen ve Rosenflanz, 1997).

Nominal α -Si₃N₄ veya β -Si₃N₄ başlangıç tozu kullanılması durumunda, SiAlON katı çözeltisinin oluşumunda şu dört olasılık vardır:



Rosenflanz ve Chen (1999c) tarafından yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar doğrultusunda, Si_3N_4 ve SiAlON seramiklerinin faz dönüşüm kinetiği (1)>(2)>(3)>(4) sırasını izler. Bu sıralama, çeşitli kompozisyonların karşılaştırılması ile oluşturulmuştur. Öncelikle $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'e göre daha kararsız olduğundan $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ içeren dönüşümlerde, daha büyük bir itici güç olduğundan, (1). ve (2). dönüşümlerde, (3). ve (4). dönüşümlerden daha büyük bir itici güç vardır. Çalışmada bu itici güç ΔG olarak tanımlanmıştır, başlangıç durumu referans alınarak son durum termodinamiğini ifade etmektedir ve sadece kompozisyona, çoğunlukta bulunan Si_3N_4 tozuna ve sıcaklığa bağlıdır. ΔG , çözünme ve yeniden çökme arasındaki ara fazlardan bağımsızdır. Bu durumda itici güç, Si_3N_4 başlangıç tozu ve sonuç SiAlON fazı arasındaki serbest enerji farkıdır. İkinci olarak, çözünme-yeniden çökme şeklinde gerçekleşen dönüşümler, oksit eriyikten, ya homojen ya da heterojen bir şekilde çekirdekleşmiş yeni bir faz gerektirir. Aynı fazlar arasında meydana gelen dönüşümlerde, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \alpha\text{-SiAlON}$ (1) ve $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta\text{-SiAlON}$ (3) gibi, benzer yapıya sahip tanecikler üzerinde heterojen çekirdekleşmenin avantajını kullanacaklardır (Hwang ve Chen, 1994). Böylece teoride, (1). ve (3). reaksiyonların, farklı yapılar içerenler (2). ve (4). reaksiyonlara göre avantajı olacaktır. Ancak gerçekte hem $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'de hem de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'de küçük miktarlarda da olsa farklı fazlar mevcuttur ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ bir miktar β içerir, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'de bir miktar α içerir) ki bu fazlar benzer yapıları tanecikler üzerinde heterojen çekirdekleşmeyi önleyebilir. Tabiki yürütücü kuvvetin, ΔG , çekirdekleşme bariyeri olan ΔE_a 'nın büyümesinde önemli etkisi vardır. Aynı çekirdekleşme sürecinde, ΔG ne kadar büyük olursa, ΔE_a o kadar küçük olur. Yukarıda da belirtildiği gibi, yürütücü kuvvet çoğunlukta olan başlangıç Si_3N_4 tozuna bağlıdır. Dolayısıyla (1). ve (2). reaksiyonlar, (3). ve (4). reaksiyonlara göre çok daha küçük bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyacaktır.

Şekil 1.34'den görüldüğü gibi, daha büyük ΔG 'ye sahip olmaları nedeniyle (1). ve (2). reaksiyonlar, (3). ve (4). reaksiyonlara göre hem daha küçük çekirdeklenme bariyeri hem de daha büyük büyüme kuvveti açısından avantajlıdır. Ancak (1). ve (2). reaksiyonlar arasında temel bir farklılık bulunmaktadır; (1). reaksiyonda (2).'ye göre çekirdeklenme için çok daha fazla alan mevcuttur. Benzer şekilde (3). reaksiyonda da (4). reaksiyona göre daha fazla alan mevcuttur.



Şekil 1.34. SiAlON sistemlerindeki reaksiyonların şematik enerji diyagramları (Rosenflanz ve Chen, 1999c)

Sonuç olarak bu çalışmada, α tozunun daha az kararlı olmasından dolayı daha yüksek itici güç gösterdiğinden, α -Si₃N₄ başlangıç tozu kullanılması durumunda, β -Si₃N₄'e nazaran daha hızlı SiAlON oluşumu gözlenmiştir. Çift faz reaksiyonlarında hem α -SiAlON hem de β -SiAlON oluştuğunda, başlangıç tozu

olarak hangi faz çoğunlukta ise, yapısal olarak ona benzeyen SiAlON fazının önce oluştuğu yine aynı çalışmada saptanmıştır.

Rosenflanz ve Chen (1999a) tarafından yürütülen diğer bir çalışmada da kation boyutunun, kompozisyonun ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada da farklı nadir toprak elementleri kullanılarak (Nd'dan Yb'a kadar), direkt $\alpha/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \alpha\text{-SiAlON}$ dönüşümü, ters $\alpha\text{-SiAlON}$ dönüşümü ve ara fazların oluşumu incelenmiştir. Küçük kationlar (Yb) ve $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ başlangıç tozu kullanılması durumunda daha hızlı $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \alpha\text{-SiAlON}$ dönüşümü olduğu saptanmıştır. $\alpha\text{-SiAlON}$ 'un faz kararlılığı bilgileri doğrultusunda bu gözlemler dönüşüm için yürütücü kuvvetle ilişkilendirilmiş ve bu ilişki, ters $\alpha\text{-SiAlON} \rightarrow \beta\text{-SiAlON}$ dönüşümüne de uyarlanmıştır. $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \alpha\text{-SiAlON}$ dönüşümü süresince oluşan ara fazların $\alpha\text{-SiAlON}$ oluşumuna dayandığı ve $\alpha\text{-SiAlON}$ 'un kararlılığı ile ters orantılı olduğu gösterilmiştir.

$\alpha\text{-}\beta$ faz dönüşümü sadece yoğunlaştırmayı sağlamakla kalmayıp aynı zamanda çubuksu mikroyapıya sahip olan ve böylece yüksek tokluk sağlayan β tanelerinin gelişmesini destekler. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün 1410°C 'nin üzerinde daha kararlı olmasından kaynaklanan yeniden yapılanmalı polimorfik dönüşümün aksine tamamen kimyasal olarak kontrol edilebilen bir dönüşüm olduğu bulunmuştur. Bundan dolayı başlangıç kompozisyonu, ürünün $\alpha\text{-}$ veya $\beta\text{-SiAlON}$ olması, sıcaklığa ve diğer proses parametrelerine bağlı olarak belirlenmelidir. Ancak bu konu üzerinde yapılan son çalışmalarda Mandal ve Thompson (Kingery, 1959b; Hampshire ve ark., 1978; Mandal ve ark., 1993a; Persson ve ark., 1993; Zhao ve Cheng, 1996a; Mandal ve Thompson, 1996a; Camuşcu ve ark., 1997; Mandal ve ark., 1997d), yüksek sıcaklıklarda $\alpha\text{-SiAlON}$ ürünü veren belirli bir kompozisyonun, sinterleme sonrası düşük sıcaklıklardaki ısıtma işlemlerle $\beta\text{-SiAlON}$ 'a dönüşebileceğini göstermişlerdir. 1800°C 'de sinterlendikten sonra hızlı soğutma yapılan $\text{Yb}_{0.053}\text{Si}_{1.78}\text{Al}_{0.185}\text{O}_{0.185}\text{N}_{2.486}$ kompozisyonuna sahip bir numune, % 90'ın üzerinde eş eksenli (ortalama 3 μm tane boyutuna sahip) $\alpha\text{-SiAlON}$ ürününü verir (Mandal ve ark., 1996c). Yaklaşık olarak 100°C 'nin üzerinde yapılan ısıtma işlemlerle $\alpha\text{-SiAlON}$ taneleri, $\beta\text{-SiAlON}$ tanelerine ve Yb^{+3} kationunca zengin camsı faza veya tane büyüklüğü oldukça küçük kristal fazlara

dönüşmektedir. β -SiAlON içeren aynı numunenin 1580°C'de tekrar ısıtılma işlemi tabii tutulması durumunda tersinir dönüşümle ($\beta \rightarrow \alpha$), α -SiAlON tanelerinin yeniden oluşumu gözlenmektedir. Böylece $\alpha \rightarrow \beta$ -SiAlON dönüşümünün tersinin de mümkün olduğu söylenebilir. Bu dönüşümler, ısıtılma işlem sıcaklığının değişimiyle kontrol edilebilir.

1.3.10.2. $\alpha \leftrightarrow \beta$ SiAlON faz dönüşümündeki itici kuvvetler:

Soğutma hızının etkisi:

$\alpha \leftrightarrow \beta$ faz dönüşümlerinin kontrollerinde sinterleme sonrası α -veya α/β -SiAlON seramiğinin oda sıcaklığına soğutma hızı önemlidir. Yapılan bir çok çalışmada, bu seramikler oda sıcaklığına normal hızlarda soğutulduğunda kısmen veya tamamen bir dönüşüm gözlemlendiği bilinmektedir. Genellikle büyük endüstriyel tip fırınlarda yavaş bir soğutma sistemi olduğundan bu sonuç kaçınılmazdır. Örneğin, büyük iyon yarıçapına sahip olan ve α -SiAlON yapısında kararlılığı sağlanamayan seryum katyonu ile yapılan çalışmalar sonucunda soğutma hızını kontrol ederek seryumun α -SiAlON yapısında kararlılığı sağlanmıştır (Mandal ve Thompson, 1996a). Ayrıca yavaş soğutma işlemi sonucunda tane sınırlarındaki sıvı faz kristallenir ve sıvıdan ayrılan nadir toprak elementi α ve β fazları arasında bir denge oluşumunu sağlar.

Yüzey/bünye etkileri:

α - β SiAlON seramiklerinde yüzeydeki α/β oranı ile iç kısımdaki α/β oranı arasında fark olması yaygın bir olay değildir. Bu olay dış kısımdaki sıvı fazın uzaklaşarak buharlaşma ya da etraftaki BN tozlarına difüzyon yoluyla karışması sonucu gerçekleşir. Yapılan çalışmalar, çok iyi bir şekilde karıştırılarak hazırlanan tozların sinterlenip, hızlı bir şekilde oda sıcaklığına soğutulduklarında sinterlenmiş ve ısıtılma işlem uygulanmış numunelerin analizleri sonucu malzemenin merkezi ve dış kısmı arasında herhangi bir α/β oranı farkı bulunmadığını göstermiştir (Mandal ve ark., 1993a).

Farklı nadir toprak elementlerinin etkisi:

Yapılan çalışmalar $\alpha \leftrightarrow \beta$ dönüşümünün çoğunlukla Yb, (yüksek atom numaralı) Ln α -SiAlON sistemlerinde oluştuğunu göstermiştir. Aslında, bunun nedeni bu konudaki araştırmaların Yb içeren SiAlON sistemlerinde yapılmasından kaynaklanmaktadır. Genel olarak bu konuda yapılan araştırmalar sonucu $\alpha \leftrightarrow \beta$ dönüşümünün yüksek atom numaralı nadir toprak elementlerinden çok, düşük atom numaralı nadir toprak elementlerinde olduğu ortaya konulmuştur (Mandal ve Thompson, 1993a; 1995b; Ekström ve Shen, 1995).

Geri dönüşülebilirlik (Reversibility):

Birkaç araştırmacı tarafından yapılan deneyler sonucu dönüşümün geri dönüşebilirliği ortaya konulmuştur (Mandal ve Thompson, 1995c). Bu bir katı hal dönüşümü olduğu için tamamlanması belirli bir zaman almaktadır. Benzer yapıda bir ürünü tekrar üretmek mümkün olmadığı gibi aynı fazların tekrar üretimi kolaylıkla gerçekleştirilebilir. Bu ısıl işlem esnasında yapılacak bir hata sonrası prosesin tekrarlanmasıyla hata giderilebilmesi açısından önemli bir avantaj sağlar. Dönüşüm hızının bazı nedenlerden dolayı değişiminden dolayı α 'dan β 'ya geçmek (ve diğer fazlara) mümkün olmayacaktır.

Başlangıç kompozisyonuyla değişim:

Araştırmacılar çoğunlukla sonuç ürün olarak α veya $\alpha + \beta$ SiAlON elde edebilecekleri Y-Si-Al-O-N tipi kompozisyonları kullanmışlar ve sonuçları sinterleme işlemi ve ısıl işlem sonrası nadir toprak elementleri için karşılaştırmışlardır. Burada α -SiAlON sisteminin bütün nadir toprak elementleri için aynı olduğu kabul edilmiştir. Ancak, yukarıda da tartışıldığı gibi bu doğru değildir. α -SiAlON faz bölgesi Ln atom numarasının artışına bağlı olarak sistematik bir genişleme gösterir. Sinterlenmiş " $\alpha + \beta$ " kompozisyonlarının sinterleme işlemi sonucunda hızlı soğutma yapılsa bile farklı sistemlerdeki karşılaştırmaları düşük atom numaralı nadir toprak elementi sistemlerinde daha

fazla β verirken yüksek atom numaralı nadir toprak elementi sistemlerinde daha az β verirler. Sonradan yapılan ısıtma işlemleri, sinterleme işlemi sonrasında α ve β karışımı içeren numunelerde $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümünün daha fazla olduğunu göstermiştir. Örneğin; x değeri küçük olan sistemlerde bu dönüşüm çok hızlı gerçekleşmektedir. Yüksek atom numaralı Ln içeren yüksek x değerli SiAlON sistemlerinde ısıtma işlemi sonrasında düşük x değerli α -SiAlON fazı gözlenmektedir. Bu da $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ faz dönüşümünün olduğunu bir göstergesidir (Camuşcu ve ark., 1997; Shen ve ark., 1997c). Eğer α_2 kompozisyonu minimum x değeri sınırına ulaşırsa, $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü devam edecektir. Öte yandan, daha yüksek x değerinde minimumdan daha yüksek olan α_2 kompozisyonları α olarak kalır. Bu taşınım sadece α -SiAlON başlangıç kompozisyonun kullanıldığı sistemlerde oluşur.

Kararlılık bölgesinin sıcaklıkla değişimi:

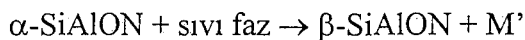
Ln-Si-Al-O-N sistemlerinin sinterleme sıcaklığındaki ($\approx 1750^\circ\text{C}$) ve ısıtma işlem sıcaklıklarındaki ($1350-1600^\circ\text{C}$) faz diyagramları farklı olduklarından düşük sıcaklıklardaki ısıtma işlemleri sonucunda farklı fazların oluşması beklenir. Bu işlem sırasında α -SiAlON ve sıvı faz miktarı azalırken, sıvı faz oksijen zengin olan kompozisyona doğru geçerek sistemdeki ötektik civarında toplanır. Bu Nd-Si-Al-O-N sistemindeki α -SiAlON kompozisyonunun 1450°C 'de kararsız hale geçerek β -SiAlON + diğer fazlara dönüşmesi şeklinde açıklanabilir. Ln atom numarasının azalması ile bu olay çok daha kolay bir şekilde gerçekleşir ve faz toplanması genellikle kinetik bir faktöre bağlı olarak gerçekleşir. Isıtma işlem sıcaklıklarında sıvı faz bölgesindeki daralma kalan sıvı fazın kristallenmesi demektir ve aynı zamanda kimyasal denge $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü ile sağlanır. Kristal tane sınır fazının (melilit, garnet) ısıtma işleminin ilk basamaklarında hızlı bir şekilde gözlenmesi genellikle bu nedendir.

Sıvı fazın etkisi:

Yapılan ilk çalışmalar $\alpha \rightarrow \beta$ silisyum nitrür dönüşümünde olduğu gibi, $\alpha \leftrightarrow \beta$ SiAlON dönüşümü için de sıvı fazın gerekli olduğunu ortaya koymuştur (Mandal ve ark., 1995d; Zhao ve ark., 1996b). α ve β SiAlON fazlarının farklı kristal yapıya sahip olmalarından dolayı katı hal reaksiyonunun oluşması imkansız olup, çözelti \rightarrow çökeltme olayı dönüşüm için aktivasyon enerjisini düşürücü bir etki yapmaktadır. O halde sıvının bulunmaması halinde bu proses çok yavaş bir şekilde ilerleyecek, fakat bu reaksiyon kinetiğinin olumlu etkileri ile kendi sıvısını yeniden oluşturacaktır. α -SiAlON kararlılık bölgesinin geniş olduğu yüksek atom numaralı sistemlerde ısıtma işlemi α -SiAlON + cam karışımı başlangıç kompozisyonu ile başlamak ve bu kompozisyon ile bitirmek mümkündür. İlavelerin sıvı fazın % 20'sine çıkması durumunda bu sonuç gözlenmemektedir (Mandal ve ark., 1997a). Açıkçası, sıvı faz bu dönüşümün oluşması için gerekli bir araç olmasına rağmen, sıvı faz bu dönüşümü otomatik olarak meydana getirmez. Dönüşümde sıvı fazın viskozitesi önemli olup, bu kompozisyona bağlı olarak değişim göstermektedir. Viskozite ölçümlerinin azlığından dolayı viskozitenin etkisi ve dönüşümün yüksek viskozitelere daha yavaş olduğu konusunda araştırmacılar bazı spekülasyonlar ortaya atmışlardır.

Kristalin tane sınırı fazının etkisi:

Düşük atom numaralı nadir toprak elementi katkı α - β SiAlON sistemlerinde 1450°C'de ısıtma işlemi sonrasında Al'un azot melilit (M') fazına yerleşmesinden dolayı aşağıdaki eşitlik türetilmiştir: (Camuşcu ve ark., 1995; Zhao ve Cheng, 1995)



Dönüşüm için gerekli enerjinin M' fazının kararlılığından sağlandığı ve M' fazının oluşması için Ln katyonunun α -fazından ayrıldığı bir durumda bu reaksiyon $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümünü açıklamak için kullanılabilir. Fakat, bazı nadir

toprak element sistemlerinde (örneğin, Dy) ısıtma işlem süresince M' fazının oluşumunu $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü olmaksızın gözlemek mümkündür. Burada M', tane sınırı sıvı fazının α -SiAlON'u bozmadan kristallenmesi sonucu oluşmuştur. Yukarıda verilen reaksiyon α -SiAlON'un 1450°C'de kararsız olduğu, düşük atom numaralı (örneğin, Nd, Sm) sistemlerde tamamen doğru olarak gerçekleşir. Bu diğer Ln sistemlerine özellikle de farklı kristalin fazların (YAG, J-faz) bulunduğu yüksek atom numaralı sistemlere uygulanamaz (Zhao ve ark., 1996b; Camuşcu ve ark., 1997; Mandal ve ark., 1997a, d; Shen ve ark., 1997b).

β -SiAlON'un etkisi:

$\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümünde, başlangıçtaki α tozlarında geniş iğnemsiz taneli β 'nin bulunması çekirdekleştirici görevi görür. Ayrıca $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü meydana gelir ve sonuç ürünün mikroyapısında geniş β tanelerinin % 5-20'sinin ince β taneleri + cam tarafından çevrildiği gözlenir. Benzer etki $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümünde de gözlenmektedir. β -SiAlON'un sinterlenme sonrasında yapıda gözlemlendiği düşük atom numaralı sistemlerde, β taneleri bu mekanizma ile ısıtma işlem süresince büyüme gösterir. Sinterleme işlemi sonunda yapıda β -SiAlON'un bulunduğu yada bulunmadığı yüksek atom numaralı sistemlerde dönüşüm için çok daha kritik etkiler söz konusudur. Yukarıda tartışılan kompozisyonlarda ilave sıvı faz halinde bile β 'ya dönüşüm gözlenmez, dönüşüm sadece en az % 5 β 'nin varlığı halinde gerçekleşir. Bu gözlemler ışığında, Yb sisteminde iken sıvı fazın bulunması aktivasyon enerjisini düşürücü rol oynar. Bu sıvı faz $\alpha \leftrightarrow \beta$ dönüşümünün ilerlemesine yardımcı olmaz. Aynı anda β çekirdeklerinin varlığı reaksiyonun gerçekleşmesini sağlar.

1.4. α -SiAlON Mikroyapısı

α -SiAlON seramikleri β -SiAlON seramiklerine göre iki önemli avantaja sahiptirler. Bunlar; minimum tane sınırı fazı ve yüksek sertliktir. Ancak, eş eksenli mikroyapıya sahip olan α -SiAlON seramiklerinin β -SiAlON'a göre kırılma tokluğunun düşük olması büyük bir dezavantaj olmaktadır.

Son yıllarda yapılan araştırmalar sonucunda α -SiAlON'un sadece eş eksenli bir yapıya sahip olmadığı bunun yanında iğnemsî yapıda α -SiAlON'ların da deneysel koşullara bağlı olarak oluşturulabildiği tespit edilmiştir (Nordberg ve ark., 1995; 1997b; Shen ve ark. 1996a; 1996b; 1997a). Bylelikle sert ve tok α -SiAlON'un elde edilmesi gündeme gelmiştir. Yüksek aspekt oranına sahip α -SiAlON retimi ilk olarak Hwang ve arkadaşları (1995) tarafından CaO-SrO-Y₂O₃ sisteminde gerçekleştirilmiştir. Daha sonraları benzer araştırmalar Wang ve arkadaşları (1996), Nordberg ve arkadaşları (1997b) ve Mandal ve arkadaşları (1999a) tarafından sırası ile CaO, Sm₂O₃ ve Ln₂O₃ sisteminde de aynı yapının gözlenebildiğini ortaya koymuşlardır. Son zamanlarda Chen ve Rosenflanz (1997) β -Si₃N₄ başlangıç tozu kullanarak α -SiAlON'un tokluğunu geliştirici incelemeler yapmıştır. α -SiAlON mikroyapısını geliştirmek için yapılan araştırmalar sonucunda genel olarak aşağıda belirtilen üç parametrenin etkili olduğu gözlenmiştir:

- a) **Başlangıç silisyum nitrür tozunun etkisi:** Başlangıç silisyum nitrür tozunda bulunan relatif α/β faz oranı, mikroyapı kontrolü için dikkat edilmesi gereken bir özelliktir. Başlangıç tozunda bulunan β -Si₃N₄ çekirdeklerinin sayısı sonuç mikroyapıyı yani tanelerin iğnemsî Şekilde gelişmesini önemli ölçüde etkilemektedir. Ayrıca kullanılan tozun yüzey alanı da kontrol edilmesi gereken diğer bir parametredir (Zhao ve ark., 2000). Yoğunlaşma süresince tanenin, mikroyapının gelişimi üzerine etkisi Si₃N₄ kristal yapısına bağlı olarak incelenebilir. Temel düzlemlerle karşılaştırıldığında hegzagonal tanelerin prizma Őeklindeki düzlemlerinin kararlılığı daha fazladır. Bununla beraber temel düzlemlerin büyüme oranı, iğnemsî Şekil alan prizma Őeklindeki düzlemlerden daha yüksektir. Prizma Őeklindeki düzlemlerin kararlılığı ve temel düzlemlerin büyüme hızının daha büyük olduğu kabul edilirse, mikroyapıyı kontrol eden 3 olay ortaya çıkar. Birincisi, prizma Őeklindeki düzlemler, temel düzlemlerin çapının azalmasına neden olmaktadır. Bunun yanında, eğer bir temel düzlemin çapı yeterince büyükse, daha kk olan tanelerin etrafında büyür. Son olarak da geniş çaplı taneler, yüksek sıcaklıklarda sinterleme süresinin uzaması durumunda anormal tane büyümesi

gösterirler. Son zamanlarda yapılmış olan araştırmalar, α 'ca zengin bir başlangıç tozuyla başlanması durumunda (hacimce % 2,5 β içeren) mikroyapısal gelişimin net olarak izlenebileceğini göstermişlerdir. Ortalama tane boyutu 2-3 μm olan β çekirdekleri sinterleme üzerinde olumsuz bir etkide bulunmaz ve yüksek oranda iğnemsiz tanelerle çalışılması durumunda faz dönüşümünden önce homojen bir tane dağılımı elde edilir (Ekström ve Nygren, 1992).

- b) **Sinterleme ilavesi miktarı ve türünün etkisi:** Farklı sinterleme ilaveleri ile değişik mikroyapı ve dolayısıyla da mekaniksel özelliklere ulaşmak mümkündür. İğnemsiz kristallerin oluşumu çözünme ve yeniden çökme prosesine bağlı olduğu için kullanılan başlangıç malzemesi ve mevcut olan safsızlıklar, sinterleme ilavesi ve oluşan sıvı fazın viskozitesi oldukça önemlidir (Ekström ve Nygren, 1992).
- c) **Proses ve sinterleme şartlarının etkisi:** İğnemsiz α -SiAlON elde edilmesinde çekirdeklenme ve büyüme mekanizmaları iyice anlaşılıp, buna göre uygun bir sinterleme rejimi uygulanmalıdır. Çözünme ve yeniden çökme prosesinde çökme, sıvı doygun hale geldikten sonra başlar ve α -SiAlON öncelikle α -Si₃N₄ taneleri üzerinde çekirdeklenir ve büyür. Maksimum çekirdeklenme ve büyüme hızı bu çözünme ve yeniden çökme proseslerinin en kolay gerçekleştiği sıcaklıklarda elde edilir. Klasik çekirdeklenme ve büyüme teorisine göre maksimum çekirdeklenme hızının gerçekleştiği sıcaklıkla maksimum tane büyümesinin gerçekleştiği sıcaklık arasında daima bir aralık vardır ve bu sıcaklık aralığının genişliği de çekirdeklenme ve büyüme mekanizmalarını etkilemektedir.

2. KONUYLA İLGİLİ ÖNCEDEDEN YAPILMIŞ OLAN ÇALIŞMALAR

2.1. α -SiAlON Kararlılık Bölgesinin Tespiti

Faz diyagramları heterojen malzemenin denge ilişkilerinin açıklanabilmesi için kullanılan eğriler olup, genel olarak farklı fazlar arasındaki ilişkileri olduğu kadar malzemenin yapısının tanımlanmasında da kullanılmaktadır. Faz dengeleri bir çok bilimsel ve teknolojik disiplinlerin anlaşılması, malzemenin üretilmesi, işlenmesi ve kullanılması için bir temel oluşturmaktadır. Özellikle, iki veya daha çok bileşenli silisyum nitrür bazlı seramiklerin oluşturduğu heterojen sistemlerin açıklanmasında faz diyagramlarının önemi büyüktür.

α -SiAlON'un sinterlenmesinde başlangıç malzemelerinin (Si_3N_4 ve AlN) yüzeylerindeki oksit tabakalarının ve katkı maddesi olarak kullanılan oksitlerin oluşturduğu taşıyıcı sıvı fazın Si_3N_4 yapısına girerek α -SiAlON fazını oluşturduğu bilinen bir gerçektir. Dolayısıyla, malzemede α -SiAlON oluşumu tane sınırı bölgelerinin temizliği ve yüksek sıcaklık mukavemetindeki gelişmeden dolayı avantaj sağlamaktadır. Ancak, azotça zengin α -SiAlON kompozisyonunu da malzemenin yoğunlaştırılması en büyük problemlerdendir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, kullanılan katkı maddeleri ile düşük ötektik sıcaklıklarında yoğunlaşmayı sağlamak, Y_2O_3 katkı maddesi kullanılarak diğer katyonlara bir temel oluşturması açısından bir faz diyagramı oluşturmak ve Y/nadir toprak elementi katkılı sistemlerde çalışılarak oluşan sinterleme sıvısının viskozitesinin ve miktarının kontrolü amaçlanmıştır (Käll ve Ekström, 1990; Redington ve Hampshire, 1992; Mandal ve Thompson, 1992c; Huang ve ark., 1997).

Teorik olarak α -SiAlON'un oluşumu tane sınırlarının temizlenmesi olarak tanımlanmaktadır. Sinterleme işlemi süresince oluşan sıvı fazın bir kısmı soğuma sırasında tane sınırlarında camsı faz olarak kalacağından α -SiAlON yapısına girecek olan katyon (yoğunlaştırma katkı maddesi katyonu) miktarı gerçekte olması gerekenden daha az olacaktır. Bu olay, absorblanan katyonun α -SiAlON yapısına girerek birim hücre boyutunda artışa neden olması ile açıklanabilmektedir. α -SiAlON yapısına giren katyon miktarındaki artış birim

hücre boyutlarında lineer bir artış olarak görülmektedir. Shen ve arkadaşları (1996c) ve Sun ve arkadaşları (1991b) tarafından Y ve Sm- α -SiAlON sistemlerinde yapılan çalışmalarla bu değişim açıkça ortaya konulmuştur. Böylece, α -SiAlON birim hücrelerinin hesaplanmasıyla α -SiAlON yapısında çözünebilir katyonlar hakkında da bilgi edinilmiştir.

Son yıllarda, itriyum ve nadir toprak elementi katkılı α -SiAlON'lara olan ilgi oluşan tane sınırı fazının refrakterliğinin yüksek olmasından dolayı artmaktadır. Ancak, yapılan araştırmalar bazı nadir toprak elementlerinin ilave edildiği α -SiAlON'ların ısıl kararlılığının kötü olduğunu göstermiştir. Özellikle düşük atom numaralı (örneğin Nd^{+3} ve Sm^{+3}) katyonlarının yüksek sıcaklık uygulamalarında kararlı olmadıkları tespit edilmiştir (Mandal ve ark., 1993a).

Nadir toprak elementleri ile karşılaştırıldığında Ca- α -SiAlON'un en geniş kararlılık sınırları çizdiği görülmüştür (Huang ve ark., 1985; 1986a). Ca'un diğer katkı maddelerine göre daha çok tercih edilmesinin bir nedeni de ekonomik açıdan daha ucuz olmasıdır. Kuang ve arkadaşları (1990) yapmış oldukları araştırmalarla Mg^{+2} katyonunun α -SiAlON oluşturmak üzere yapıda kararlı kalabilmesine rağmen tek faz olarak α -SiAlON yerine α -SiAlON + β -SiAlON veya α -SiAlON + 8H (AlN politipi) fazlarını oluşturduğunu bulmuşlardır. Yapılan bu son iki çalışmadan esinlenerek Wang ve arkadaşlarının son yaptığı bir çalışmada (2003) Ca, Mg- α -SiAlON sisteminin birim hücre boyutlarının Ca- α -SiAlON sistemininkinden daha küçük olduğu ancak, Ca^{+2} katyonunun çok katyonlu sistemde α -SiAlON yapısına tek katyonlu sisteme göre daha fazla miktarda absorblandığı (çözünürlüğün ~ % 70'den ~ %85-90'a çıktığı) ortaya konulmuştur. Bu da α -SiAlON yapısında çözünmeyen ya da çözünürlüğü düşük olan bir katyonun ikili katyon sistemlerinde çalışılarak yapıda kararlı tutulabileceğini göstermiştir. Aynı çalışmada, $\text{Ca}^{+2}/\text{La}^{+3}$ sisteminde Ca^{+2} miktarındaki artış ile α -SiAlON'un birim hücre boyutlarında bir değişim olmaz iken, Ca^{+2} miktarı sabit tutulup La^{+3} miktarı artırıldığına Ca^{+2} 'in α -SiAlON yapısına girdiği fakat yapıda hiç La^{+3} katyonunun tutulmadığı açıklanmıştır.

Daha önceleri Ekström (1993) tarafından yapılan çalışmalarda büyük katyon yarıçapına sahip Nd^{+3} ($r=0,99\text{\AA}$) katyonunun α -SiAlON yapısında kararlı

tutulabildiği gösterilmiştir. Ancak, La^{+3} ($r=1,03\text{\AA}$) ve Ce^{+3} ($r=1,01\text{\AA}$) gibi büyük iyon yarıçaplı katyonların tek başına yapıda kararlı tutulamayacağı düşünülmüştür. Ce^{+4} küçük bir katyon olmasına rağmen ne Ce^{+4} ne de Ce^{+3} katyonları yapıda tutulamamıştır. Bunun nedeni de Ce^{+4} katyonunun sinterleme sıcaklığında silisyum nitrür ile reaksiyona girerek Ce^{+3} 'e indirgenmesidir. Son çalışmalar, Ce^{+3} 'ün α -SiAlON yapısında tek başına veya küçük iyon yarıçaplı bir katyonla (örneğin Y^{+3} katyonu $r=0,90\text{\AA}$) tutulabildiğini göstermiştir (Ekström ve ark., 1991; Mandal ve Thompson, 1996a; Wang ve ark., 2001). Ce^{+3} katyonunun α -SiAlON yapısında kararlı tutulması çok zor olmakla beraber Xu ve arkadaşları (2003) spark plasma sinterleme (SPS) yöntemini kullanarak başlangıç tozuna % 1 (ağırlıkça) Y - α -SiAlON çekirdekleri ilavesi ile α -SiAlON'un çekirdeklenmesini hızlandırıcı etki yaratmışlardır. Bu yöntemle Ce^{+3} katyonunu yapıda tutmayı başarmışlardır.

2.2. α -SiAlON Mikroyapısındaki Gelişmeler

Son 30 yıldır, SiAlON seramikleri ile ilgili araştırmalarda malzemenin mekanik özelliklerinin iyi olması dikkati çekmiştir. Bu nedenle de, α - β -SiAlON fazlarının bir arada bulunduğu kompozitler gündeme gelmiştir. Ancak, sertlik ve yüksek sıcaklık özellikleri açısından β -SiAlON'a göre daha iyi özellik gösteren α -SiAlON seramikleri de mikroyapılarındaki gelişmeler sayesinde yüksek tokluk özelliğine sahip olmuşlardır.

İğnemsiz tane yapılı, yüksek tokluk gösteren α -SiAlON seramiklerinin geliştirilmesi çalışmaları son 5 yıldır devam etmektedir. Bu işlem, SiAlON seramiklerinde faz ilişkilerinin bulunması ve çekirdeklenme/büyüme kinetiğinin anlaşılması ile desteklenmektedir. Bir çok kompozisyonla iğnemsiz yapılı α -SiAlON üretilebilmesine rağmen bunların hepsi farklı kırılma tokluğu, mikroyapı ve R-eğrisi göstermektedir. Bu farklılıklar α -SiAlON faz kararlılığındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, mikroyapının kontrolünde daha çok başlangıç kompozisyonuna, tozlarına ve sinterleme işlemine önem verilmiştir.

Hwang ve Chen (1994) tarafından yapılan çalışmalarda α - Si_3N_4 'ce zengin başlangıç tozu kullanılarak α -SiAlON'un heterojen olarak çekirdeklendirilebildiği görülmüştür. Daha sonra Mitomo ve arkadaşları (2003) da çalışmaları ile bu sonucu desteklemişlerdir. Başlangıç tozunun etkisini incelemek için kullandıkları β - Si_3N_4 taneleri oluşan sıvı faz içerisinde çözünmeyip, α -SiAlON tanelerinin bu taneler üzerinde büyümesi sağlanmıştır. Sonuç olarak, eş eksenli taneli α -SiAlON oluşumu kolay bir işlem olup, bunun kontrolü başlangıç tozu ile mümkün olmaktadır. Bu mikroyapı bir kez oluştuğunda daha sonra kararlı olarak kalabilmektedir. Çünkü faz dönüşümünden sonra mikroyapı oluşumu için sistemde oluşan itici güç Oswald Ripening işlemini yavaşlatan ara yüzey enerjisidir. Bu da, çok katyonlu α -SiAlON seramiklerinde oluşan taşıyıcı sıvı fazın viskozitesinin artması ile anizotropik tanelerin oluşumunu zorlaştırmasından kaynaklanmaktadır.

İğnemsî yapılı α -SiAlON tanelerinin oluşabildiğini gösteren ilk çalışma Hwang ve (1995) arkadaşları tarafından Sr ve Y katkı maddeleri kullanılarak α/β -SiAlON sisteminde yapılmıştır. Daha sonra Huang ve arkadaşları (1997) Li-Y/Ca-Y α -SiAlON sistemlerinde iğnemsî yapılı α -SiAlON oluşumunu gözlemişlerdir. Başlangıç kompozisyonu ile mikroyapı arasındaki ilişkiyi açıklayabilmek için yapılan çalışmalar, sistemde taşıyıcı sıvı fazın viskozitesinin düşük miktarının yüksek olduğu (yüksek m ve n değerli) başlangıç kompozisyonlarının iğnemsî taneli α -SiAlON'lar oluşturduğunu göstermiştir (Shen ve ark., 1997a). Ayrıca, yapılan çalışmada düşük atom numaralı nadir toprak elementi kullanımının iğnemsî yapılı α -SiAlON oluşumunu arttırdığı da belirtilmiştir (Nordberg ve ark., 1997b). Son olarak da, Wang ve arkadaşları (1996) yüksek m ve n değerli Ca- α -SiAlON kompozisyonlarında iğnemsî yapı gözlemişlerdir.

β - Si_3N_4 tozu kullanılarak iğnemsî taneli tek faz α -SiAlON üretiminin tüm nadir toprak elementi sistemleri için mümkün olduğu ilk olarak Chen ve Rosenflanz (1999; 1997; 2000a) tarafından açıklanmıştır. α - Si_3N_4 tozu kullanılarak iğnemsî yapılı α -SiAlON eldesinin kötü olmasının tozların çekirdeklenme özelliğinin eksikliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca,

iğnemsiz yapıları tanelerdeki artışın α -SiAlON kararlılığının azalması ile sağlanabileceğini kanıtlamışlardır. Böylece, Nd- α -SiAlON seramiklerinde iğnemsiz yapıları taneler oluşurken, Yb- α -SiAlON'da böyle bir yapının neden gözlenemediği açıklanmıştır. α -SiAlON faz sınırları yakınlarında seçilen kompozisyonların iğnemsiz yapıları taneler göstermesi kompozisyonun mikroyapı üzerindeki etkisini ortaya koymaktadır. Başlangıç tozlarının etkisini araştıran bir başka çalışmada Wang ve arkadaşları (2000a) β -Si₃N₄ ve α -Si₃N₄ tozlarını kullanarak her iki sistemdeki yoğunlaşma ve kinetik davranışı incelemişlerdir. Az miktarda Y- α -SiAlON ilavesi ile α -SiAlON tane büyümesinde çekirdeklenme işleminin etkili olduğunu göstermişlerdir.

Sinterleme koşullarının α -SiAlON mikroyapısındaki etkisi Zhao ve arkadaşları tarafından (2000) açıklanmıştır. Çalışmada düşük sıcaklıklarda çekirdeklenme işlemi gerçekleştirilerek Ca⁺² sistemi için bu işlemin maksimum hızla gerçekleştiği sıcaklığı ve tane büyümesini incelemişlerdir.

Kararlılığı düşük olan bir α -SiAlON kompozisyonunda faz oluşumu için mevcut itici güç oldukça düşüktür. Böylece, çekirdeklenme bariyeri yüksek olacaktır. Bu prensibe dayanılarak Chen ve arkadaşlarının (2003) yapmış olduğu çalışmada, α -SiAlON faz oluşumu için itici gücü yüksek olan Yb- α -SiAlON kompozisyonu, çekirdeklenme hızının düşük olduğu düşük bir sıcaklıkta (1500°C) bekletilerek faz oluşum kinetiği yavaşlatılmış, daha sonra yüksek sıcaklığa çıkarak (1950°C) oluşturulan çekirdekler üzerinde iğnemsiz tane gelişimleri sağlanmıştır.

Sonuç olarak, iğnemsiz yapıları α -SiAlON oluşumunda iki önemli parametre bulunmaktadır: (a) başlangıçta az miktarda çekirdek oluşması ve (b) tane büyüme kinetiğinin hızlı olması. α -SiAlON oluşumundaki itici gücü azaltarak veya çekirdeklenme kinetiğinin hızını düşürerek iğnemsiz yapıları α -SiAlON oluşumunu sağlamak mümkündür.

2.3. $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON Faz Dönüşümü

SiAlON seramiklerinde sinterleme sonrası yapılan ısıl işlemler genelde tane sınırı fazlarının devitrifikasyonu için yapılmakta olup, malzemenin yüksek sıcaklık özelliklerini iyileştirmeyi amaçlamaktadır. Son yıllarda, α - β SiAlON seramiklerinin faz kompozisyonlarının ve mikroyapılarının sinterleme katkı maddesi olarak nadir toprak elementleri kullanıldığında ısıl işlemde etkilendiği tespit edilmiştir (Mandal ve ark., 1993a; 1993b; Ekström ve ark., 1995). α -SiAlON fazı sadece 1650°C üstündeki sıcaklıklarda kararlı olup, 1000-1500°C arası sıcaklıklarda yapılan ısıl işlemlerde α -SiAlON yapısında bulunan bazı nadir toprak elementlerinin β -SiAlON'a dönüşüm gösterdiği tespit edilmiştir (Mandal ve ark., 1993a). Farklı katkı maddesi kullanımına bağlı olarak $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşüm hızının da değiştiği bilinmektedir (Chen ve Thompson, 1994). Ancak bu dönüşüm maksimum kullanım sıcaklığının 1000°C olduğu sistemlerde verimli olarak kullanılabilir.

$\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON dönüşüm mekanizmasının anlaşılabilmesi için bir çok araştırma yapılmıştır (Mandal ve Thompson, 1995c; 1997a; 1997b; Shen ve ark., 1996d; Falk ve ark., 1997). Bu araştırmalar sonunda sinterleme sırasında oluşan taşıyıcı fazın miktarının ve kompozisyonunun, sinterleme katkı maddesinin tipinin ısıl işlem sıcaklığının ve zamanının, oluşan tane sınırı fazının tipinin ve sistemde β -SiAlON tanelerinin bulunmasının etkili faktörler olduğu tespit edilmiştir.

Genel olarak araştırmaların çoğu α -SiAlON'un yoğunlaşması ve β -SiAlON'a dönüşümü üzerinde yoğunlaşmıştır. Ancak, Ca-SiAlON sisteminde yapılan incelemeler Ca- α -SiAlON'un sadece nadir toprak elementi katkılı sistemlere göre daha geniş bir kararlılık bölgesi göstermekle kalmayıp aynı zamanda $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON dönüşümüne karşı da kararlılığının yüksek olduğunu ortaya koymuştur (Hewitt ve ark., 1998). α ve α/β -SiAlON başlangıç kompozisyonlarında CaO, SrO, Yb₂O₃, Nd₂O₃ tekli sistemlerinde ve Yb-Ca, Ca-Nd, Ca-Sr ikili sistemlerinde yapılan incelemeler, 1450°C üzerindeki sıcaklıklarda $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON dönüşümünün olmadığını göstermiştir. İkili sistemlerde bulunan Ca⁺² katyonu diğer katyonu yapıda tutarak bu dönüşümün

gerçekleşmesini engellemiştir. Bu da sistemin $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON dönüşüm sıcaklığının 1450°C altında olduğunu göstermiştir (Mandal ve Thompson, 1999d).

2.4. Çalışmanın Amacı

Günümüzde mekanik ve yüksek sıcaklık özelliklerinin iyi olması açısından tercih edilen α -SiAlON seramiklerinin tasarımında kullanılan α -SiAlON faz diyagramı en etkili parametre olarak rol oynamaktadır. Yıllardır, yapılan araştırmalar genel olarak kullanılan faz diyagramının α - β SiAlON faz sınırını tüm katkı maddeleri için $m=1$ olarak kabul etmiş ve bu konuda detaylı incelemeler yapılmamıştır. Bu nedenle, α -SiAlON kararlılık bölgesinin geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar hep α -SiAlON formülünde verilen ($M_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}N_{16-n}$) n değerindeki değişimi ortaya koymuştur.

Bu çalışmanın 4. bölümünde, literatürde halen kesin sonuçlara bağlanamamış olan α -SiAlON seramiklerinin kararlılık sınırları daha önce kullanılmayan bir metod olan Rietveld yöntemi ile incelenerek katkı maddesi tipine bağlı olarak yeniden çizilmiştir. Bölüm 5’de ilk bölümde belirlenen sınırlar dahilinde incelemeler yapılarak, büyük iyon yarıçapına sahip katkı maddeleri küçük iyon yarıçaplı katyonlar ile yapıda kararlı kılınarak mikroyapısal gelişim incelenmiştir. Çok küçük iyon yarıçaplı katyonların α -SiAlON sistemindeki kararsızları bilinmesine rağmen, literatürde bu konuda henüz bir ilerleme tespit edilmemiştir. Bu sistemlerden biri olan Sc^{+3} sisteminde tek katyonlu olarak yapılan çalışmalar sonucunda Sc^{+3} katyonunun α -SiAlON sistemindeki kararlılık davranışı 6. bölümde ortaya konulmuştur. Son olarak katyon kararlılığı ile ilgili olan bir çalışmada 7. bölümde, α -SiAlON sisteminde tek başına kararlı tutulması zor olan Mg ve Ce sisteminde gerçekleştirilmiştir.

Son yıllarda gündemde olan ve α -SiAlON seramiklerinin tokluk özelliğini iyileştirmeyi amaçlayan iğnemsî yapıları α -SiAlON seramiklerinin gelişiminde, katkı maddesi tipinin yanı sıra, miktarının ve sinterleme yönteminin etkisi 8. bölümde ortaya konulmuştur. Daha sonra 9. ve 10. bölümde ise, çok katyonlu sistemlerde yapılan çalışmalar ile hem mikroyapısal gelişim hem de

kararlılıktaki değişim açıklanmıştır. Ayrıca, α -SiAlON seramiklerinin yüksek sıcaklıktaki kullanımında karşılaşılan problemlerden biri olan $\alpha \leftrightarrow \beta$ SiAlON faz dönüşüm mekanizmasının, tek ve çok katyonlu sistemlerde yapılan ısıl işlemler sonucunda sisteme bağlı olarak nasıl oluştuğu ve etkin parametrelerin neler olduğu 11. bölümde tespit edilmiştir. Son olarak, 12. ve 13. bölümde genel tartışmalar ve gelecekte yapılacak çalışmalarla ilgili öneriler verilmiştir.

3. MALZEME HAZIRLAMA VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Toz Özellikleri

Bu çalışmada kullanılan başlangıç tozlarının kimyasal analizleri Çizelge 3.1'de verilmektedir. Seçilen kompozisyonların hesaplanmasında kullanılan Si_3N_4 tozunun yüzeyinde ağırlıkça % 1,6 oksijen, alüminyum nitrür tozunun yüzeyinde ise ağırlıkça % 1 oksijen olduğu kabul edilmiştir (Spect'e göre).

Katkı maddesi olarak kullanılan Nd_2O_3 ve La_2O_3 tozları kullanımdan önce 800°C 'de 4 saat süre ile kalsine edilerek içerdikleri nem giderilmiştir. Diğer oksitler ise (Y_2O_3 ve nadir toprak elementleri) nem çekmemeleri için desikatörde silika jel içeren bir ortamda tutulmuşlardır.

Sinterleme işlemlerinde yüksek sıcaklıkta fırının ısıtıcı elemanından gelebilecek karbonla etkileşimi engellemek için $10\ \mu\text{m}$ 'den daha küçük tane boyutunda bor nitrür (BN) tozu içeren spreyle kullanılmıştır.

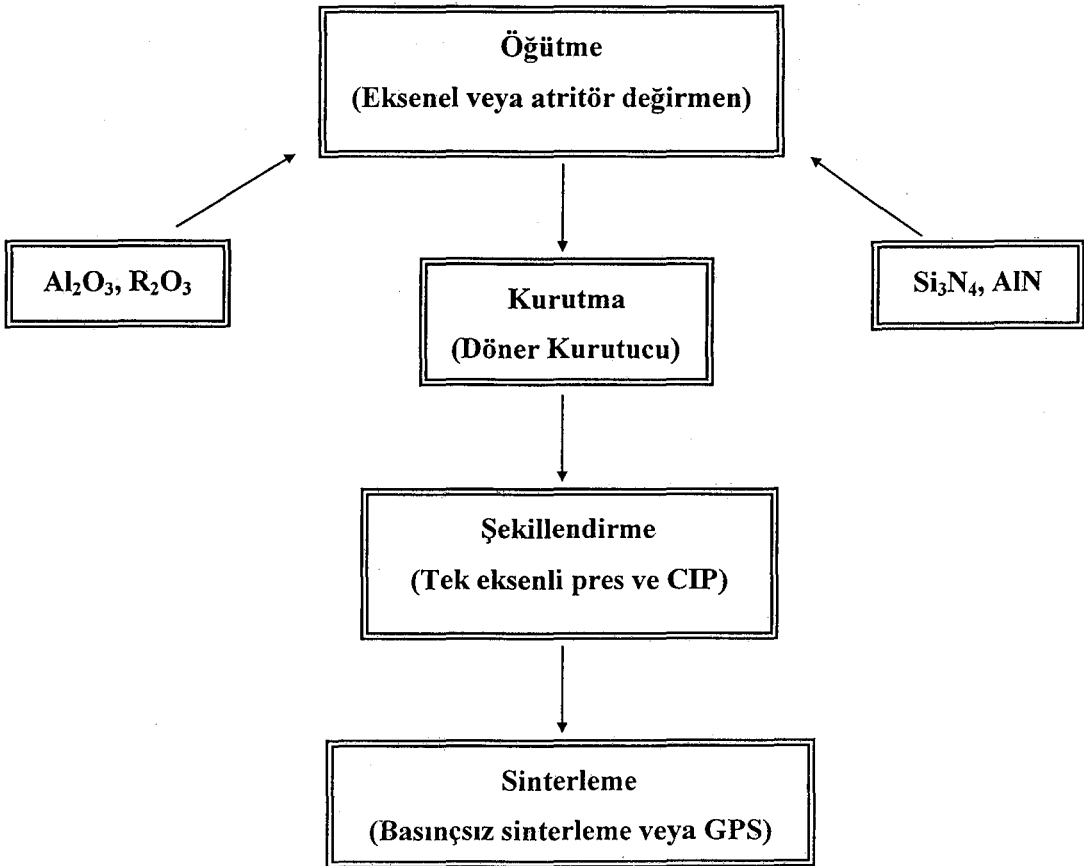
Çizelge 3.1. Toz spesifikasyonları

Malzeme	Kaynak	İçerdiği safsızlıklar (% ağırlıkça)	İçerdiği Fazlar
Si_3N_4	UBE(E10)	1,6 O	95 α - Si_3N_4 5 β - Si_3N_4
Al_2O_3	AKP50	0,08 Na_2O 0,03 SiO 0,03 CaO	100 Al_2O_3
AlN	Tokuyama-Nürnberg	1 O	100 AlN
$\text{MgO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck-Darmstadt	>98 saf	MgO , CaO , SO_4
Y_2O_3	H.C. Starck-Berlin	99,9 saf	100 Y_2O_3
Nd_2O_3	H.C. Starck-Berlin	99,9 saf	100 Nd_2O_3
La_2O_3	H.C. Starck-Berlin	99,9 saf	100 La_2O_3
CeO_2	H.C. Starck-Berlin	99,9 saf	100 CeO_2
Sm_2O_3	H.C. Starck-Berlin	99,9 saf	100 Sm_2O_3

3.2. Toz Hazırlama

Toz hazırlamada ıslak öğütme yöntemi kullanılmıştır. 50 g toz karışımı toz : bilya : izopropil alkol oranları sırası ile 1:1,5:1,5 olacak şekilde SiAlON kaplarda Fritsch marka Pulverisette 5 model eksenel bilyalı değirmende 300 devir/dakika hız ile 90-240 dk sürelerde öğütülmüştür (Şekil 3.1).

Öğütme işlemi sonunda elde edilen çamur, buharlaştırıcılarda %30°C'lik su banyosunda 30 devir/dk hızla kurutulurken alkol geri kazanılmış, toz 250 µm'lik eleklerden elenerek aglomere boyutu düşürülmüş ve soğuk izostatik preste (CIP) şekillendirilebilecek hale getirilmiştir.



Şekil 3.1. α -SiAlON üretiminin akış şeması

3.3. Toz Şekillendirme

Toz şekillendirmede aşağıdaki yöntemler kullanılmıştır:

(a) Tek eksenli şekillendirme: Peletler 18 mm çapında ve 5 mm kalınlığında 30 kg/cm² yüküle şekillendirilmişlerdir. Ancak bu işlem sonucunda peletlerin yaş yoğunluğu düşüktür.

(b) İzostatik şekillendirme: Tek eksenli sistemde şekillendirilen peletlerin yaş yoğunluğunu arttırmak için izostatik şekillendirme yöntemi kullanılmıştır.

Tek eksenli sistemde şekillendirilen peletler lateks kalıplar içerisine yerleştirilip, vakuma alınmıştır. Daha sonra suda çözünebilen yağ içerisindeki izostatik basınç kutusuna yerleştirilen kalıplar, 300 MPa basınç altında preslenmiştir.

3.4. Sinterleme

3.4.1. Basınçsız sinterleme

Soğuk izostatik presleme uygulamasından sonra numuneler basınçsız sinterlemeyle yoğunlaştırma aşaması için veya ısıtma işlem uygulamaları için grafit potanın içerisine yerleştirilip, üzerleri yüksek sıcaklıkta potadan veya ısıtıcı elemanlardan kaynaklanan karbon bileşiklerinden ve birbirlerinden etkilenmemeleri için ortalama 10 µm tanecik boyutuna sahip BN tozuyla kaplanmıştır. Basınçsız sinterleme ile yoğunlaştırmada numuneler, Thermal Technology firmasına ait 1000-4560-FP2000 model atmosfer kontrollü yüksek sıcaklık fırınında, azot atmosferinde 20°C/dk ısıtma hızı ile farklı sıcaklıklarda sinterlenmiştir.

3.4.2. Basınlı sinterleme

SiAlON seramikleri sıvı faz sinterlemesi ile sinterlenen seramikler olup, yüksek yoğunluk eldesi için özellikle basınçlı sinterleme yöntemleri tercih

edilmektedir. Si_3N_4 tozu maksimum 1750°C 'ye kadar basınçsız olarak sinterlenmesi mümkün olan bir tozdur, ancak bu sıcaklıktan sonra bozunmaya başladığından sinterleme işlemi ancak N_2 gazı bulunan bir ortamda basınç altında yüksek sıcaklıklarda yapılabilir. Yüksek yoğunluk eldesi için ise ancak yüksek sıcaklık ve basınç veya bol katkı maddesi gereklidir. Ancak katkı maddesinin miktarı malzemenin yüksek sıcaklık özelliklerini kötü etkileyeceğinden bunun yerine basınçlı sinterleme yöntemleri tercih edilmektedir.

3.4.2.1. Gaz basınçlı sinterleme (GPS)

Tek eksenli presle şekillendirilen tabletler, soğuk izostatik preste (CIP) 300 MPa basınç altında preslendikten sonra $20^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile atmosfer basıncında azot gazı ortamında 1750°C 'ye çıkılarak açık gözeneklerin kapanması için 30 dk beklenilmiştir. Daha sonra fırın içerisindeki gaz basıncı 22 bar'a çıkartılarak basınç altında sinterleme sıcaklığında (1800 veya 1825°C 'de 1-3 saat sürelerle) BN potalar içerisinde (KCE firmasına ait gaz basınçlı fırında) sinterlenmişlerdir.

3.4.2.2. Sıcak presleme (HP)

Yoğunluğu yüksek seramik malzemelerin hazırlanmasında tek eksenli sıcak presleme tekniği (HP) kullanılmıştır. Hazırlanan 90 g'lık tozlar folye sarılı grafit kalıplara doldurulup 5 cm çapında 0,5 cm kalınlığında diskler halinde 1 MPa basınç altında 1800°C 'de 1 saat süre ile KCE marka HP 'te sinterlenmiştir.

3.5. Isıl İşlem

3.5.1 Atmosfer kontrollü fırında ısıl işlem

$\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON faz dönüşümleri farklı katyonlar ve kompozisyonlar için oluşan tane sınırı fazının viskozitesi ve miktarına bağlı olarak farklı ötektik sıcaklıklarda meydana gelmektedir. Genel olarak bu dönüşümün

1450-1600°C'lerde olduğu kabulü yapıldığından, ısıtma işlem denemeleri de bu sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilmektedir.

Seçilen kompozisyonlardaki $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON faz dönüşümleri kontrolleri uzun süreli grafit ısıtıcı elemanlı fırında 1300-1500°C'lerde farklı bekleme sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Fırının ısıtma hızı 600°C'ye kadar 15°C/dk, ısıtma işlem sıcaklığına kadar 20°C/dk olup, soğutma hızı fırının maksimum soğuma hızı olan 20°C /dk hızla yapılmıştır.

3.5.2 Hızlı soğutma fırınında ısıtma işlemi

Bölüm 3.5.1.'deki ısıtma işlemde zaman kontrolü yapılmasına rağmen soğuma hızının kontrol edilememesi ve yavaş soğuma nedeni ile $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON faz dönüşümleri genel olarak soğuma aşamasında gerçekleşmektedir. α -SiAlON fazının yüksek sıcaklıklarda kararlı olduğu ve düşük sıcaklıklarda β -SiAlON'a dönüştüğü kabul edilmektedir. Dönüşüm sıcaklığının maksimum değeri olarak 1600°C olduğu düşünüldüğünde bu sıcaklıkta α -SiAlON fazının genel olarak halen kararlı olma olasılığı daha düşük sıcaklıklara göre daha fazla olacaktır. Bu nedenle, yüksek sıcaklıkta kapağı açılabilen atmosfer kontrollü bir fırında 1600°C'de 5 dakika süre ile N₂ gazı ortamında yapılan ısıtma işlemi ile 1600°C'de oluşan fazın oda sıcaklığına taşınması amaçlanmıştır. Bu yöntemle büyük katyonların daha fazla miktarda, α -SiAlON fazının yapısında kararlı tutulması beklenilmektedir.

3.6. Yığınsal Yoğunluk Ölçümü

Yoğunluk ölçümünde Arşimet yöntemi kullanılmıştır. Numuneler öncelikle 1 saat süre ile vakum altında saf su içerisinde bekletilerek, porların içerisindeki havanın atılıp yerine suyun dolması sağlanmıştır. Daha sonra havası giderilen suyun içerisinde numuneler Arşimet terazisi kullanılarak tartılmışlar (W_1), sudan çıkarılan numuneler üzerlerindeki su silindikten sonra tekrar ağırlıkları alınmıştır (W_2). Daha sonra numuneler tamamen kurutulduktan sonra

kuru tartımları alınarak (W_D), yoğunlukları aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır:

$$\text{Yığınsal Yoğunluk (g/cm}^3\text{)} = \frac{W_D \times \rho_{su}}{W_2 - W_1} \quad 4.1$$

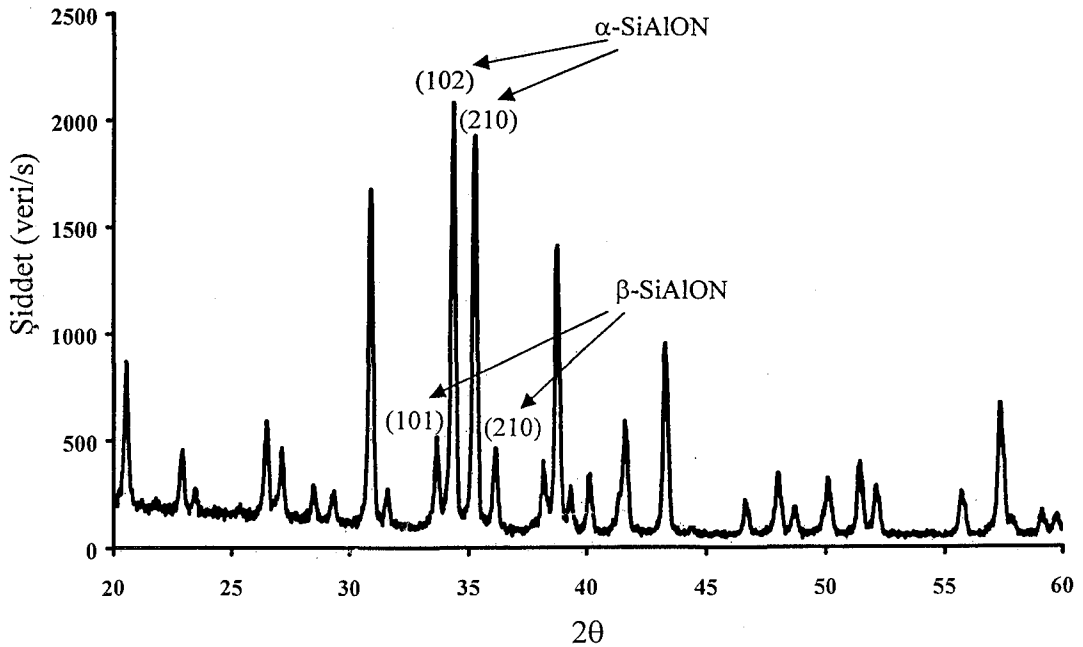
$$\rho_{su} = \text{suyun yoğunluğu (g/cm}^3\text{)}$$

3.7. X-Işınları Difraktometresi ile Karakterizasyon

Çalışılan kompozisyonların faz tayini, fazların yaklaşık oransal dağılımları XRD 7 Seifert FPM serisi X-ışınları difraktometresi yardımıyla, $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=1,54056\text{\AA}$) ışınması kullanılarak geleneksel X-ışınları yöntemi ve Rietveld yöntemi olmak üzere iki ayrı şekilde yapılmıştır:

X-ışınları yöntemi:

Numunelere X-ışınları uygulaması, numune yüzeylerinden en az 1 mm yüzey tabakası uzaklaştırıldıktan sonra $10\text{-}60^\circ$ lik açılar arasında $0,05^\circ/\text{s}$ hızla gerçekleştirilmiştir. Faz analizleri JCPDS kartları yardımı ile yapılmıştır.



Şekil 3.2. X-ışınları yöntemi ile α/β -SiAlON analizi

X-ışınları analizinde kantitatif faz analizi numunede bulunan fazların difraksiyon çizgilerinin şiddetine bağlı olarak yapılmaktadır. Bu yöntemde önemli olan K olarak adlandırılan ağırlık faktörlerinin bilinmesidir. Eğer birim hücrelerin atomik faktörleri biliniyorsa K faktörleri hesaplanabilir veya başlangıç malzemelerindeki faz yardımı ile tespit edilebilir. Bu şekilde ağırlık faktörleri ve difraksiyon çizgilerinin şiddetleri arasında bir ilişki kurulabilir (Şekil 3.2). Bu yöntemle, sinterlenen numunelerin kesik yüzeylerinden yapılan X-ışınları analizleri sonucunda oluşan α -SiAlON / (α -SiAlON + β -SiAlON) oranı şu şekilde hesaplanmıştır. Oluşan α -SiAlON ve β -SiAlON fazlarının kalitatif analizleri α -SiAlON'un (102) ve (210) yansımalarının şiddetleri ile β -SiAlON'un (101) ve (210) yansımalarının şiddetlerinin 3-1 denkleminde yerine konulmasıyla belirlenmiştir:

$$\frac{I_{\beta}}{I_{\alpha} + I_{\beta}} = \frac{1}{1 + K \times [(1/W_{\beta}) - 1]} \quad (3.1)$$

Formüldeki I_{α} ve I_{β} α -SiAlON ve β -SiAlON'un yansıma şiddetlerini, W_{β} ise α -SiAlON'un ağırlık kesrini, K da aşağıdaki iki eşitlikten elde edilen bir sabiti göstermektedir.

$$I_{\beta} = K_{\beta} \times W_{\beta} \quad (3.2)$$

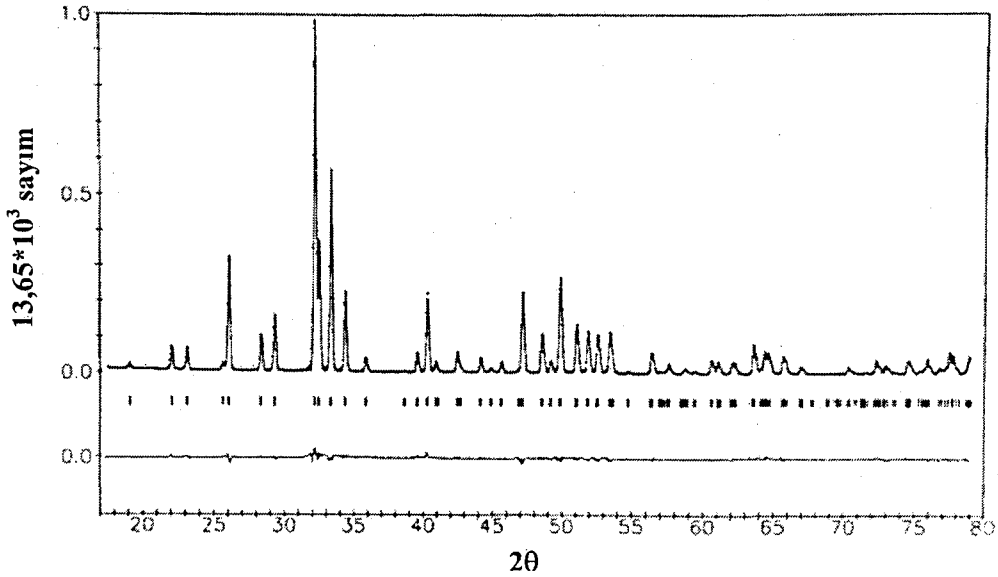
$$I_{\alpha} = K_{\alpha} \times W_{\alpha} \quad (3.3)$$

β (101) ve α (102) yansımaları kullanıldığında K sabiti 0,518 alınırken, β (210) ve α (210) yansımaları için 0,544 olarak kabul edilir.

Rietveld Yöntemi:

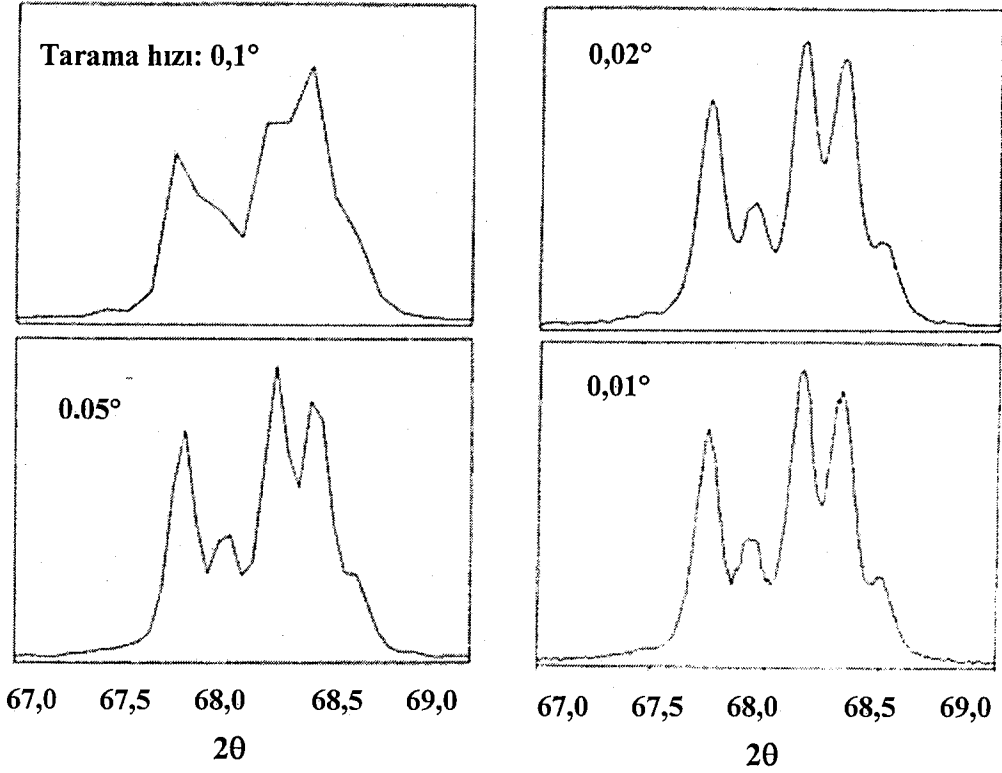
α -SiAlON faz bölgesinin tayininde daha hassas ve doğru sonuçlar elde etmek amacı ile Rietveld Metodu kullanılmıştır. X-ışınları yöntemine göre toplanan verilerin bir program aracılığı ile değerlendirilmesine dayalı bir yapısal analiz yöntemi olan Rietveld yöntemi 1967 (Rietveld) yılında bulunmuş bir

yöntemdir. Bu yöntemde, saçılma açısına (2θ) karşılık hız (zamana karşılık nötron sayısı) veya dalga boyu (X-ışınları) gibi enerji parametreleri değerlendirilmektedir. Rietveld analizi sonucunda, Şekil 3.3'de görüldüğü gibi bir grafik elde edilir.



Şekil 3.3. Rietveld yöntemi analiz sonuçlarının gösterimi (Young, 1993)

Bu grafikte görülen ilk bölüm bir X-ışınları analiz sonucuna benzemekte olup, hesaplanan veriler yardımı ile çizilmektedir. Düşey konumda görülen ikinci grup çizgiler, analiz edilen numuneden beklenen fazların ana piklerinin yerini göstermektedir. En altta yer alan çizgi ise hesaplanan değerler ile gerçek değerler arasındaki farkı vermektedir. Bu hesaplamalar için gerekli olan veri miktarının fazlalığı önemlidir. Bu nedenle, X-ışınları analiz yönteminden farklı olarak Rietveld yöntemiyle analiz edilecek numunelerin tarama hızı $0,01-0,05^\circ$ aralığında olmalıdır. Şekil 3.4'de farklı tarama hızları sonucunda elde edilen X-ışınları difraksiyon paternleri görülmektedir. Tarama hızı yavaşladıkça oluşan diyagram çok daha sürekli ve net bir görünüm almaktadır.



Şekil 3.4. X-ışınları tarama hızının pik oluşumuna etkisi (Young, 1993)

3.8. Mekanik Özelliklerin Ölçümü

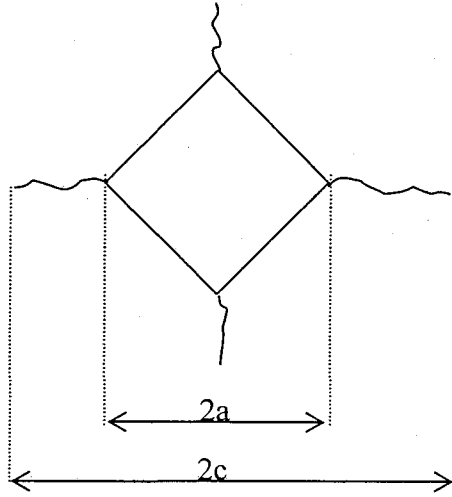
Sertlik Ölçümü:

Polimer kalıplara alınıp yüzeyi parlatılan numunelerin Vickers sertliği ölçülmüştür. Numunelere standart 10 s süre ile 1kg yük uygulanmıştır. Sonuçların doğruluğunu kontrol etmek için her numuneye 3 kez yük uygulaması yapılmıştır. Vickers sertlik değeri, H_V , aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır (Evans ve Charles, 1976).

$$H_V(\text{GPa}) = \frac{0,47 \times P}{a^2} \quad (3.4)$$

P:Uygulanan yük (kg)

a: Diyagonalin yatay uzunluğunun yarısı (mm) (Şekil 3.5)



Şekil 3.5. Vickers indentinin şematik gösterimi

Kırılma Tokluğu Ölçümü:

Sertlik ölçümünde ortalama c değeri hesaplandıktan sonra aşağıdaki formül kullanılarak tokluk değeri hesaplanmıştır (Evans ve Charles, 1976).

$$\frac{K_{c}\Phi}{H_{v}\sqrt{a}} = 0,15 \times k \times (c/a)^{-3/2} \quad (3.5)$$

- K_{c} : Kırılma tokluğu (MPam^{1/2})
- ϕ : sabit (≈ 3)
- H_{v} : Vickers Sertliği (GPa)
- k : Düzeltme faktörü (yüksek c/a değerleri için $\approx 3,2$)
- c : çatlakın ortalama uzunluğu (m)
- a : Diagonalın yatay uzunluğunun yarısı (m) (Şekil 3.5)

3.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mikroyapı Tayini

α -SiAlON kompozisyon çalışmalarında katkı maddesine ve sinterleme koşullarına bağlı olarak mikroyapıdaki gelişmeleri tespit etmek amacı ile kırık yüzey ve parlatılmış numunelerin mikroyapı analizlerinde Cambrigid Instrument SEM, Cam ScanS4 Model SEM mikroskobu kullanılmıştır. Numunelerin

kimyasal analizleri mikroskoba bağlı elektron saçılımlı X-ışınları (EDX) cihazı ile (Link Isis 300 model) gerçekleştirilmiştir.

Mikroyapı analizi için numunelerin kesik yüzeyleri önce 300-1000 μm arası değişen SiC disklerde ön parlatma işlemleri yapıldıktan sonra, sırasıyla 40 μm 'lik metal disk ve 30 μm 'lik polimer diskte parlatmaya devam edilmiştir. Son olarak bu işlem 3 ve 1 μm 'luk elmas pastalarla çuhalarda 3 ve 1 dk'lık parlatma yapılarak son bulmuştur. Numuneler parlatma işlemi sırasında yüzeylerine gelebilecek toz ve parçacıkları uzaklaştırmak için saf suda ultrasonik cihazda temizlenerek, aseton ile yüzeyleri silinmiştir. Mikroyapı analizleri esnasında numuneler elektron demeti tarafından yüzeylerinde yüklenme olmaması için ve yüzey iletkenliğinin sağlanması için altın ile kaplanmıştır. Analiz esnasında ikincil elektronlar ve geri yansıyan elektronlar kullanılarak görüntüler elde edilmiştir.

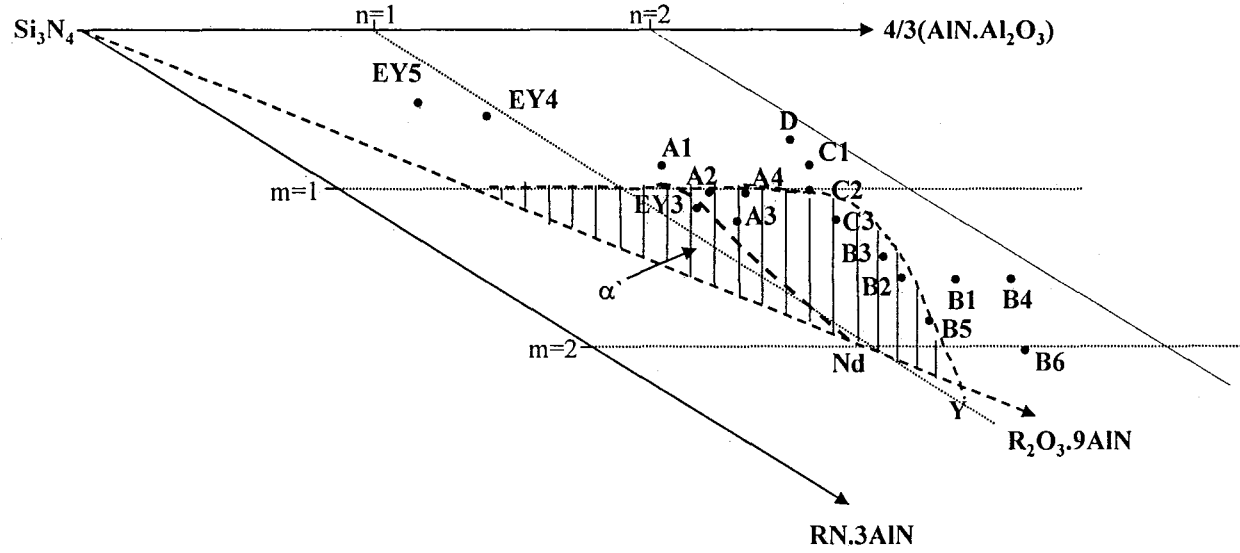
4. α -SiAlON KARARLILIK BÖLGESİNİN RIETVELD YÖNTEMİ İLE BELİRLENMESİ

4.1. Giriş

Son yıllarda yapılan çalışmalarda α -SiAlON kararlılık bölgesinin sınırları farklı nadir toprak elementleri için tespit edilmiştir. Y- α -SiAlON için çözünürlük sınırları birim hücre boyutlarının ölçülmesi ile belirlenmiş olup, Sun ve arkadaşlarına (1991a) göre bu sınırlar $1,0 \leq m \leq 2,4$ ve $n \leq 1,7$ iken Stutz ve arkadaşları (1986) bu değerleri $1,0 \leq m \leq 2,5$ ve $0,5 \leq n \leq 1,24$ olarak kesinleştirmiştir. Ancak yapılan tüm bu araştırmalarda klasik X-ışınları yöntemi kullanılarak fazlar tespit edilmiş ve birim hücre boyutları hesaplanmadan sınırlar belirlenmeye çalışılmıştır. Oysaki, α -SiAlON fazının latis parametreleri m ve n değerlerine bağlıdır. Böylece, kompozisyonları latis parameterlerini ölçerek hesaplamak o kadar da kolay değildir (Slasor ve Thompson, 1987).

Rosenflanz ve Chen (1999b) tarafından yapılan son çalışmalarda elektron probe mikro analiz (EPMA) yöntemi ile belirlenen α -SiAlON kararlılık bölgesinin sınırları Şekil 4.1'de görülmektedir. Bu çalışmada kararlılığın sıcaklığa ve katkı maddesinin iyon yarıçapına bağlı olarak değiştiği bir kez daha ortaya konulmuştur. Katkı maddesinin iyon yarıçapının artması ve sinterleme sıcaklığının düşmesi Al ve O atomlarının α -SiAlON içerisindeki çözünürlüğünü azaltıcı bir etki yapmaktadır (n değerinin minimuma düşürmektedir). Bu da α - β -SiAlON dönüşümü ile açıklanmaktadır.

X-ışınları analiz sonuçlarını kullanarak detaylı bir analiz sağlayan Rietveld yönteminin geliştirilmesi ile yapısal analizler daha da kolaylaşmıştır. Rietveld yöntemi teorik difraksiyon paternlerinin hesabına ve bu hesapların deneysel sonuçlar ile uyumluluğuna dayalıdır (Young, 1993). Bu yöntemde fazların yapısı bilinmelidir. Farklı katkı maddeleri için α -SiAlON'un difraksiyon paterni yapıya giren katkı maddesinin miktarı ile değişim göstermektedir. Bu bilgi temel alınarak, α -SiAlON'un m ve n değerlerinin hesaplanması mümkündür (Herrmann ve ark., 2002).



Şekil 4.1. Rosenflanz ve Chen (1999b) tarafından belirlenen α -SiAlON kararlılık bölgesinde seçilen kompozisyonlar

Şu ana kadar yapılan çalışmalar sonucunda α -SiAlON'un minimum x değerinde herhangi bir değişim olmadığı gözlenmiştir. Bu çalışmada Şekil 4.1'de gösterilen α -SiAlON kararlılık bölgesi içinde ve dışında seçilen tek katyon katkılı (Y_2O_3 veya Nd_2O_3) kompozisyonlar hazırlanmıştır. Sinterlenen numunelerde Rietveld yöntemi kullanılarak α -SiAlON kararlılık bölgesinin değişimi incelenmiştir.

4.2. Rietveld Yöntemi ve Avantajları

Şu ana kadar yapılan α -SiAlON kararlılık bölgesi çalışmalarında hep yaygın olarak kullanılan X-ışınları analiz yöntemi kullanılmıştır. Çok komponentli sistemlerde X-ışınları difraksiyonu (XRD), kantitatif analiz sonuçlarını elde etmek için çok kullanışlı bir yöntemdir (Klug ve Alexander, 1974). Fakat bazı ileri teknoloji seramikleri farklı politip formlarında olup, farklı kristal simetrilerinde hemen hemen aynı latis boşluklarını paylaşmaktadırlar. Bu durumda, politiplerden gelen Bragg yansımalarının üst üste gelmesinden dolayı kantitatif analiz yapmak oldukça zordur. Böyle durumlarda yaygın olan X-ışınları metodu ile analiz yapmak bir fayda sağlamaz (Ruska ve ark., 1979; Frevel ve ark., 1992). Bu tip analizlerde Rietveld yönteminin kullanımı büyük avantajlar sağlar: (Rietveld, 1969; Albinati ve Willis, 1982; Bish ve Howard, 1988).

- i. Yaygın olarak bilinen X-ışınları analiz yönteminde sadece seçilebilen yansımalar toplanarak bir analiz yapılırken, Rietveld yönteminde her bir fazdan gelen yansımalar toplanarak bunların uyumu incelenerek çakışan yansımalarından gelen problemler minimuma indirilir;
- ii. Her bir pik şiddetinin toplanmasında kullanılan tekniklerde oryantasyon kantitatif analizde güvenilir sonuçların eldesini etkileyecektir (Valvoda ve ark., 1996). Fakat Rietveld yönteminde, numunenin hazırlanmasından kaynaklanan kristal yönelmesi etkileri elde edilen verilerin modele uyum işleminde göz ardı edilebilir ve daha doğru sonuçların eldesini sağlar;

- iii. Ayrıca, Rietveld yönteminde kantitatif analiz için veri miktarı daha az olup, bunlar fazların kristal yapısı ile ilişkilidir.

4.2.1. Başlangıç kompozisyonlarının hazırlanması ve sinterlenmesi

Genelde α -SiAlON faz bölgesi ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde, başlangıç kompozisyonlarının, kullanılan katkı maddelerine bağlı olarak şu ana kadar tespit edilen α -SiAlON faz bölgesi sınırları yakınında seçildiği görülmektedir (Sun ve ark., 1995). Şu ana kadar yapılan çalışmalar sonucunda α -SiAlON'un minimum x değerinde herhangi bir değişim olmadığı gözlenmiştir. Bu çalışmada dört farklı bölgeden kompozisyonların (Y_2O_3 veya Nd_2O_3 katkılı) α -SiAlON faz bölgesi içinde, sınır çizgisi üzerinde ve faz bölgesi dışında seçilmesinin sebebi, hem faz bölgesinin her üç yönden nasıl gelişme gösterdiğini incelemek, hem de gerçekte minimum x değerinin her katyon için aynı olup olmadığını tespit etmektir. İyon yarıçapına bağlı olarak α -SiAlON faz bölgesindeki değişim hem faz analizleri ile hem de hesaplanan x değerleri ile açıklanmıştır.

Seçilen bu kompozisyonları hazırlamak için Si_3N_4 , AlN ve Al_2O_3 karışımı ile birlikte ek olarak yoğunlaştırıcı ilaveler kullanılmıştır. Kullanılan ilave maddelerin ve tozların ağırlıkça % miktarı Çizelge 4.1'de verilmiştir. Yığın hesaplamaları, Si_3N_4 ve AlN tozlarının yüzeylerindeki sırasıyla SiO_2 ve Al_2O_3 oksit tabakaları gözönünde bulundurularak yapılmıştır. Daha sonra tozlar dikkatlice tartılarak, her bir kompozisyon için 50 g'lık karışımlar oluşturulmuştur. Karışımlar 4 saatlik bir öğütmenin sonucunda döner buharlaştırıcıda karıştırma ortamı olarak kullanılan izopropanolden uzaklaştırılmış ve tamamen kurutulduktan sonra, önce 1 cm çapında 10 cm uzunluğunda plastik kalıplarda şekillendirilmiş, sonra yaş yoğunluklarını arttırmak için 250 MPa'da soğuk izostatik prese tabi tutulmuştur.

GPS yöntemi ile sinterlenen numuneler RBSN (reaksiyon bağlı silisyum nitrür) krozeler içerisine konularak üzerleri numunelerin birbirlerini etkilemesini önlemek amacı ile az miktarda BN tozu ile kaplanmıştır. Bu işlem sırasında farklı katkı maddelerini içeren numuneler farklı krozelerde sinterlenmiştir. Numuneler

önce 1775°C'de 10 bar basınç altında 30 dakika açık porların kapanması için ön sinterlenmiş, daha sonra sıcaklık 1825°C'ye, basınçta 50 bar'a çıkarılmış ve aynı şartlarda 3 saat süre ile sinterlemeye devam edilmiştir.

HP'te yapılan sinterleme için 60 g toz tartılıp, daha sonra toz 6 cm çapındaki grafit kalıplar içerisinde 1 cm kalınlığında olacak şekilde sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi 1800°C'de 1 saat süre ile yapılmıştır.

Çizelge 4.1. Kullanılan hammaddelerin ağırlıkça % miktarları

Kompozisyon (<i>m, n</i>) değeri	Kompozisyonu oluşturan hammaddeler ve miktarları (%)							
	Y ₂ O ₃	Si ₃ N ₄	AlN	Al ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Si ₃ N ₄	AlN	Al ₂ O ₃
A1(0,86-1,26)	5,51	79,23	13,42	1,837	8	77,15	13,064	1,79
A2(1,0-1,26)	6,356	77,59	14,63	1,427	9,18	75,25	14,18	1,38
A3(1,16-1,26)	7,33	75,72	15,98	0,969	10,55	73,09	15,42	0,936
A4(1,0-1,45)	6,35	76,05	15,03	2,570	9,18	73,76	14,57	2,49
B1(1,54-1,67)	9,58	68,16	19,96	2,310	13,63	65,10	19,06	2,20
B2(1,54-1,54)	9,58	69,18	19,69	1,550	13,64	66,08	18,80	1,48
B3(1,44-1,54)	9,55	70,00	19,49	0,968	13,64	66,83	18,61	0,925
B4(1,54-1,8)	9,58	67,14	20,22	3,060	-	-	-	-
B5(1,8-1,4)	11,05	67,45	21,48	0,020	-	-	-	-
B6(2,0-1,5)	12,15	64,54	23,25	0,050	-	-	-	-
C1(0,86-1,73)	5,52	75,57	14,24	4,670	8,01	73,58	13,86	4,55
C2(1,0-1,62)	6,32	74,7	15,39	3,580	9,13	72,46	14,93	3,48
C3(1,16-1,54)	7,33	73,47	16,57	2,630	10,54	70,92	15,99	2,54
D(0,7-1,8)	4,52	76,71	13,18	5,580	6,59	75,05	12,90	5,46
EY3(1,12-1,17)	7,01	75,73	15,21	0,545	-	-	-	-
EY4(0,59-0,98)	3,84	84,79	10,44	0,93	-	-	-	-
EY5(0,44-0,76)	2,89	88,66	8,63	0,008	-	-	-	-

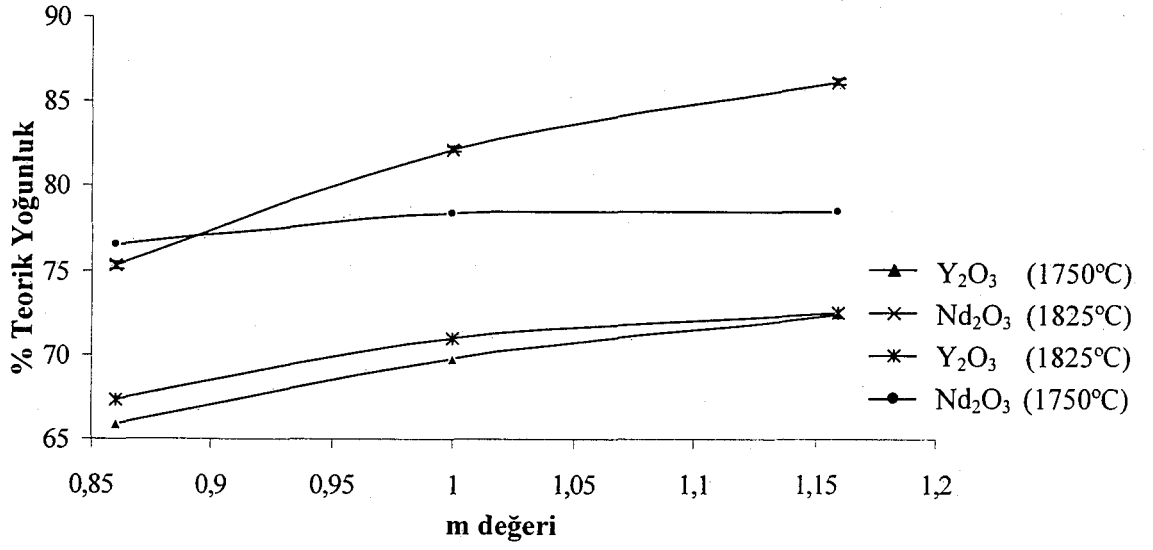
4.2.2. Başlangıç kompozisyonlarının yoğunlaştırılması

Her iki sinterleme yöntemi sonucunda yapılan yoğunluk testleri ile numunelerin yoğunluklarının kompozisyona ve katkı maddesine göre değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Çizelge 4.2'de her iki sinterleme yöntemi sonucunda numunelerin teorik yoğunlukları verilmiştir.

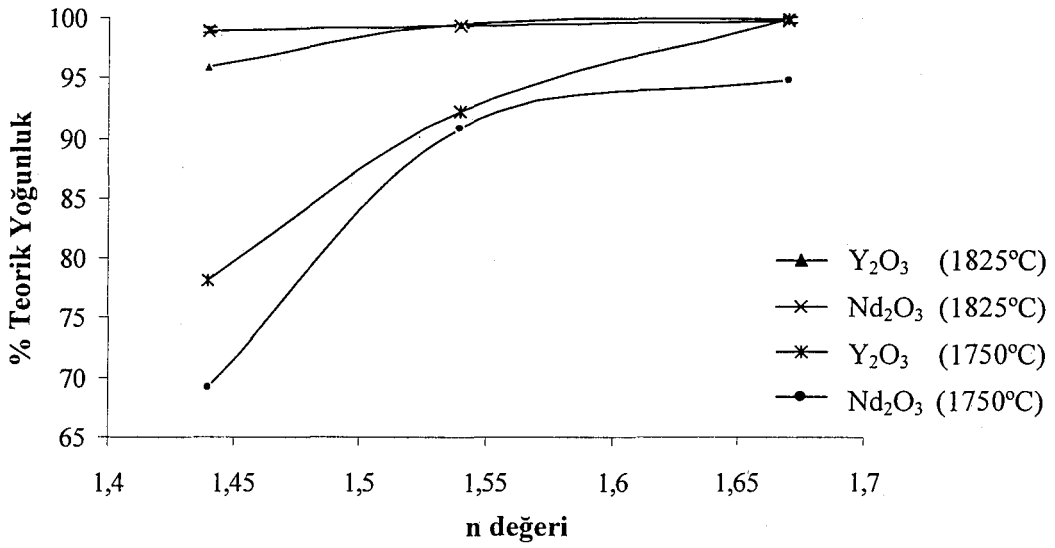
Çizelge 4.2. GPS ve HP numunelerinin % teorik yoğunlukları

Kompozisyon (m, n) değeri	% Teorik Yoğunluk					
	Y_2O_3 (GPS) (1750 °C)	Y_2O_3 (GPS) (1825 °C)	Y_2O_3 (HP) (1800 °C)	Nd_2O_3 (GPS) (1750 °C)	Nd_2O_3 (GPS) (1825 °C)	Nd_2O_3 (HP) (1800 °C)
A1(0,86-1,26)	65,85	67,30	100	76,55	75,25	100
A2(1,0-1,26)	69,80	70,95	100	78,45	82,20	100
A3(1,16-1,26)	72,50	72,40	100	78,45	86,15	100
A4(1,0-1,45)	71,05	72,20	100	93,75	99,55	100
B1(1,54-1,67)	100	100	100	94,95	99,90	100
B2(1,54-1,54)	92,20	99,50	100	90,90	99,40	100
B3(1,44-1,54)	78,20	95,95	100	69,15	98,95	100
B4(1,54-1,8)	99,30	99,60	100	-	-	-
B5(1,8-1,4)	84,85	97,90	100	-	-	-
B6(2,0-1,5)	88,50	97,95	100	-	-	-
C1(0,86-1,73)	97,05	100	100	98,20	100	100
C2(1,0-1,62)	79,00	83,30	100	97,00	99,75	100
C3(1,16-1,54)	77,75	82,00	100	100	100	100
D(0,7-1,8)	-	95,90	-	-	99,00	-
EY3(1,12-1,17)	-	68,15	-	-	-	-
EY4(0,59-0,98)	-	61,35	-	-	-	-
EY5(0,44-0,76)	-	54,75	-	-	-	-

Analiz sonuçlarına bakıldığında tüm numunelerde m değeri arttıkça (α -SiAlON faz bölgesine yaklaşıldıkça) numunelerin yoğunluk değerlerinin arttığı (teorik yoğunluğa yaklaştığı) gözlenmektedir. Bu da yapıdaki ikinci fazın ortaya çıkmasından kaynaklanmaktadır. Seçilen aynı noktalar için katkı maddesinin yoğunluğa olan etkisine bakıldığında Nd_2O_3 katkılı numunelerde yoğunluğun daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bunun sonucu olarak Nd_2O_3 , Y_2O_3 'e göre daha büyük iyon yarıçapına sahip olduğundan α -SiAlON yapısında tutulması Y_2O_3 'e göre daha zordur. Bu nedenle katkı maddesinin bir kısmı α -SiAlON oluşumunu sağlarken diğer bir kısmı ise tane sınırı fazı oluşturarak yoğunluğun artmasını sağlamaktadır. Şekil 4.2'de her iki katkı maddesi için m değerine bağlı olarak yoğunluk değişimleri verilmiştir.

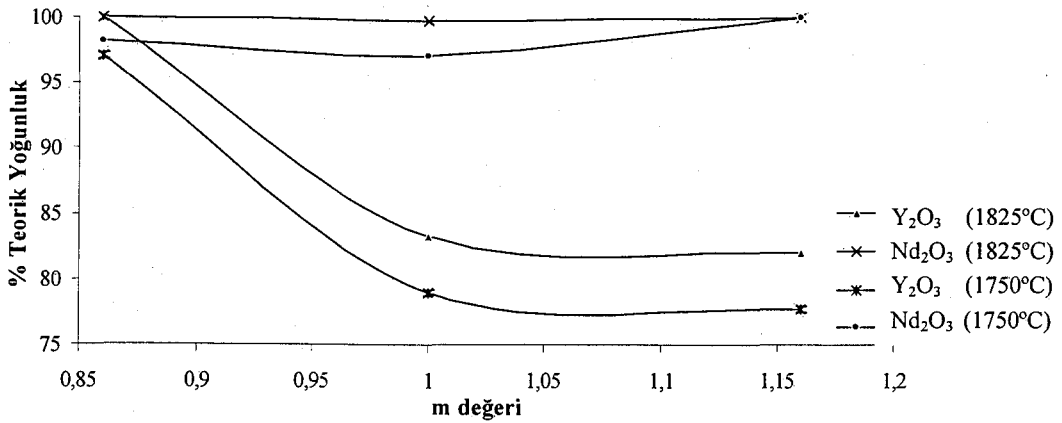


(a)



(b)

Şekil 4.2. Basınçlı olarak sinterlenmiş (a) A grubu (b) B grubu numunelerin teorik yoğunluklarının kompozisyon ve sıcaklıkla değişimi



(c)

Şekil 4.2. Basınçlı olarak sinterlenmiş (c) C grubu numunelerin teorik yoğunluklarının kompozisyon ve sıcaklıkla değişimi

4.2.3. Sinterlenmiş numunelerin faz analizleri ve yapının tanımlanması

Sinterlenmiş numunelerin faz analizleri X-ışınları difraktometresi ile yapılmıştır. Daha sonra kantitatif analiz için Auto Quan programından yararlanılmıştır. Numune yüzeylerinden 1 mm'lik bir tabaka kesici elmas diskler yardımı ile uzaklaştırıldıktan sonra yığın olarak yapılan X-ışınları analiz sonuçları Çizelge 4.3'te verilmiştir.

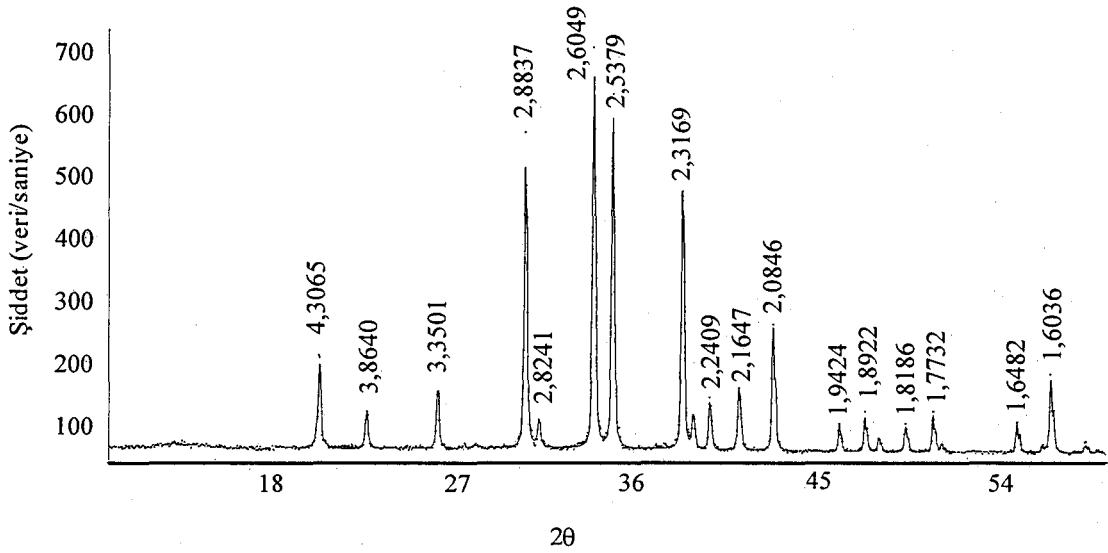
α -SiAlON yapısı için hesaplanan veriler Çizelge 4.4 ve Şekil 4.3'de verilmiştir. Hesaplamalar sonucunda kristal parametrelerdeki sapmanın yapısal parametrelerdekinden daha az olduğu gözlenmiştir.

Y₂O₃ katkılı A grubu numunelerde her zaman için α -SiAlON faz bölgesi dışındaki kompozisyonlarda beklenildiği gibi α - β SiAlON fazları birarada gözlenirken, B grubunda ikincil faz olarak 21R fazı tespit edilmiştir. Nd₂O₃ katkılı numunelere bakıldığında ikinci faz olarak bir Nd₂Si₂AlO₄N₃ fazı gözlenmektedir. Bunun da nedeni Nd⁺³ iyonunun kimyasal kararlılığının iyon yarıçapına bağlı olarak Y⁺³'e göre daha az olmasıdır. Aynı kompozisyonlarda bu katkı maddesi için % 100 α -SiAlON fazının olduğu bir nokta tespit edilememiştir. Bu da Nd- α -SiAlON faz bölgesinin sınırlarının Y- α -SiAlON faz bölgesinden daha dar olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.3. Basınçlı sinterleme ile hazırlanmış numunelerin XRD analizleri

No	Y ₂ O ₃				Nd ₂ O ₃			
	1750°C		1825°C		1750°C		1825°C	
	% α / (α+β)	İkincil faz	% α / (α+β)	İkincil faz	% α / (α+β)	İkincil faz	% α / (α+β)	İkincil faz
A1	94,50α	-	98,75α	-	92,50α	-	93,55α	-
A2	100α	-	100α	-	100α	21R	100α	21R
A3	100α	-	100α	-	100α	21R	100α	21R
A4	100α	-	100α	-	93,65α	21R	96,70α	21R
B1	100α	21R _(k)	100α	-	100α	21R _(k) -Nd ₂ Si ₂ AlO ₄ N _{3(z)}	100α	21R
B2	100α	-	100α	-	100α	Nd ₂ Si ₂ AlO ₄ N _{3(z)}	100α	21R
B3	100α	-	100α	-	100α	Nd ₂ Si ₂ AlO ₄ N _{3(z)}	100α-	21R
B4	100α	21R _(k) -Y ₂ Si ₃ N ₄ O _{3(çz)}	100α	21R	-	-	-	-
B5	100α	Y ₂ Si ₃ N ₄ O _{3(çz)}	100α	Y ₂ Si ₃ N ₄ O _{3(çz)}	-	-	-	-
B6	100α	Y ₂ Si ₃ N ₄ O _{3(çz)}	100α	Y ₂ Si ₃ N ₄ O _{3(çz)}	-	-	-	-
C1	95,30α	-	94,30α	-	58,45α	Nd ₂ Si ₂ AlO ₄ N _{3(z)}	60,50α	21R
C2	100α	-	100α	-	82,15α	21R _(çz)	86,50α	21R
C3	100α	-	100α	-	100α	21R _(çz) -Nd ₂ Si ₂ AlO ₄ N _{3(z)}	100α	21R
D	-	-	75,10α	21R _(çz)	-	-	38,85α	21R
EY3	-	-	100α	-	-	-	-	-
EY4	-	-	69,95α	-	-	-	-	-
EY5	-	-	58,70α	-	-	-	-	-

α: α-SiAlON; β: β-SiAlON; α/(α+β): α-SiAlON/(α-SiAlON+β-SiAlON); 21R fazı: SiAl₆O₂N₆; z: zayıf; çk: çok zayıf



Şekil 4.3. YC2 kompozisyonunun Rietveld yöntemi ile ölçülen ve hesaplanan XRD paterni

X-ışınları analizleri sonucunda elde edilen x değerlerine bakıldığında, % 100 α -SiAlON içeren kompozisyonlar için bu değerler her zaman hesaplanan değere çok yakın iken, α -SiAlON fazının yanında ikinci bir fazın olduğu (α -SiAlON faz bölgesinden uzaklaştığı) durumlar için bu değerlerin gerçek değerden uzaklaştığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4'ten numunelerin x değerlerindeki değişimin HP sonuçlarında, GPS sonuçlarına göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Seçilen en farklı sonuçlara sahip numunelerin XRD analizleri toz olarak da tekrarlanmış fakat sonuçlarda bir değişim gözlenmemiştir. Sinterlemede ısıl çift tarafından okunan sıcaklığın numunelerin gerçekte ulaşması istenilen 1800°C'den daha düşük olduğu (~1750°C), bu nedenle GPS'teki ile aynı sıcaklıkta sinterlemenin yapılamadığı sonucuna varılmıştır.

X-ışınları analizi sonucunda YA2 ve NA2 numunelerinin x değerlerinin deneysel olarak hesaplanana yakın değerler olduğu tespit edilmiştir. Nd- ve Y α -SiAlON numunelerinin incelenmesinden sonra Nd ve Y için kristal pozisyondaki oluşum faktörü düzenli olarak değiştirilmiş, Si ve N atomları için kristal parametreler ortaya konulmuştur (Çizelge 4.5). Buradan da R_{wp} ve R_{faz} (her bir fazın şiddetinin göreceli olarak belirtilmesine yardımcı olan verilerin karelerinin toplamı; bu değer faza uyması açısından R_{wp} parametresinden daha

hassastır) değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan R_{faz} değerlerinin değişimi Şekil 4.4'de verilmiştir. Ölçüm sonuçları R_{faz} değerlerinin katkı maddesinin oluşum faktörüne ve minimum x değerine bağlı olduğunu göstermektedir. Bu da Rietveld yönteminin α -SiAlON'ların x ve m değerlerinin hesaplanmasında doğru değerler verdiği teorisini desteklemektedir. x değeri için ortalama hata oranı $\pm 0,02$ olarak tespit edilirken aynı yöntemle ortaya çıkarılan Al/Si ve O/N için hesaplanan R_{faz} değerleri 0-0,6 aralığındaki oranlar için % 0,1-0,2 olarak tespit edilmiştir. Bu da Rietveld yönteminin n değeri hesaplamalarında α -SiAlON için doğru sonuç vermediğini göstermiştir.

Çizelge 4.4. XRD sonuçlarına göre tespit edilen ve teorik olarak hesaplanan x değerleri

Kompozisyon	Deneysel x -değeri Y_2O_3			Deneysel x -değeri Nd_2O_3			Teorik x -değeri
	1750 °C (GPS)	1825 °C (GPS)	1800 °C (HP)	1750 °C (GPS)	1825 °C (GPS)	1800 °C (HP)	
<i>A1</i>	0,306	0,302	0,306	0,303	0,301	0,242	0,286
<i>A2</i>	0,342	0,363	0,346	0,326	0,336	0,272	0,333
<i>A3</i>	0,386	0,404	0,392	0,374	0,384	0,315	0,386
<i>A4</i>	0,338	0,349	0,323	0,313	0,316	0,221	0,333
<i>B1</i>	0,476	0,478	0,461	0,423	0,410	0,329	0,513
<i>B2</i>	0,491	0,495	0,480	0,441	0,422	0,356	0,513
<i>B3</i>	0,503	0,51	0,484	0,445	0,421	0,366	0,513
<i>B4</i>	0,470	0,474	0,462	-	-	-	0,513
<i>B5</i>	0,577	0,595	0,560	-	-	-	0,6
<i>B6</i>	0,618	0,625	0,599	-	-	-	0,667
<i>C1</i>	0,287	0,293	0,290	0,320	0,316	0,245	0,287
<i>C2</i>	0,334	0,338	0,321	0,304	0,309	0,286	0,333
<i>C3</i>	0,378	0,405	0,371	0,343	0,339	0,303	0,387
<i>D</i>	-	0,308	-	-	0,330	-	0,233
<i>EY3</i>	-	0,362	-	-	-	-	0,373
<i>EY4</i>	-	0,454	-	-	-	-	0,197
<i>EY5</i>	-	0,240	-	-	-	-	0,147

Çizelge 4.5. Rietveld Yöntemi ile α -SiAlON kompozisyonlarının yapısal farklılıklarının tespiti

Parametre		NA 2	YB 5	YA 2	YA 3
		Nd- α -SiAlON	Y- α -SiAlON	Y- α -SiAlON	Y- α -SiAlON
Space group		159	159	159	159
a, nm		0,78255	0,78481	0,78167	0,78236
c, nm		0,5700	0,57241	0,56948	0,57014
R (Nd, Y) (pozisyon 2b)	z	0,695	0,693	0,691	0,694
	B, nm ²	0,0085	0,00508	0,00403	0,00651
	occupation factor	0,17	0,296	0,170	0,195
(Si, Al)1 (pozisyon 6c)	x	0,511	0,508	0,511	0,511
	y	0,428	0,427	0,427	0,427
	z	0,660	0,660	0,657	0,660
	B, nm ²	0,0101	0,00946	0,0119	0,0107
(Si, Al)2 (pozisyon 6c)	x	0,170	0,169	0,170	0,170
	y	0,917	0,917	0,916	0,916
	z	0,4498	0,452	0,448	0,451
	B, nm ²	0,00448	0,00725	0,00437	0,00549
(N, O)1 (pozisyon 6c)	x	0,612	0,607	0,611	0,611
	y	0,956	0,947	0,952	0,952
	z	0,443	0,439	0,446	0,448
	B, nm ²	0,00759	0	0,00890	0,006
(N, O)2 (position 6c)	x	0,320	0,321	0,322	0,320
	y	0,00634	0,00663	0,00691	0,00555
	z	0,707	0,704	0,704	0,708
	B, nm ²	0,00628	0,00876	0,00858	0,00815
(N, O)3 (pozisyon 2b)	z	0,107	0,0989	0,103	0,104
	B, nm ²	0	0	0,006	0,006
(N, O)4 (pozisyon 2a)	z	0,452	0,449	0,437	0,432
	B, nm ²	0	0,0112	0,00664	0,002998
occupation factorden hesaplanan x		0,34	0,592	0,34	0,39
Başlangıç kompozisyonuyla hesaplanan x		0,333	0,6	0,333	0,386
Latis parametreleri ve eşitlik 4.1'den hesaplanan n değeri		1,15	1,1	1,0	1,0

space group: Birim hücre geometrisini tanımlar (300 adet space group vardır);

occupation factor: Birim hücredeki atom sayısını bulmak için kullanılan faktör. Nadir toprak elementleri için 2'dir.

Rwp: Hesaplanan ve ölçülen değerler arasındaki farkı gösteren ağırlık fonksiyonu.

Rfaz: Rwp ile benzer bir faktör olup, x-x₀ farkının yüksek olduğu koşullarda kullanılır.

B: Sıcaklık faktörü.

Literatürde n ve m değerlerinin latis parametreleri ile arasındaki ilişkiyi gösteren değişik eşitlikler verilmektedir (Sun ve ark., 1991a; Nordberg, 1997b):

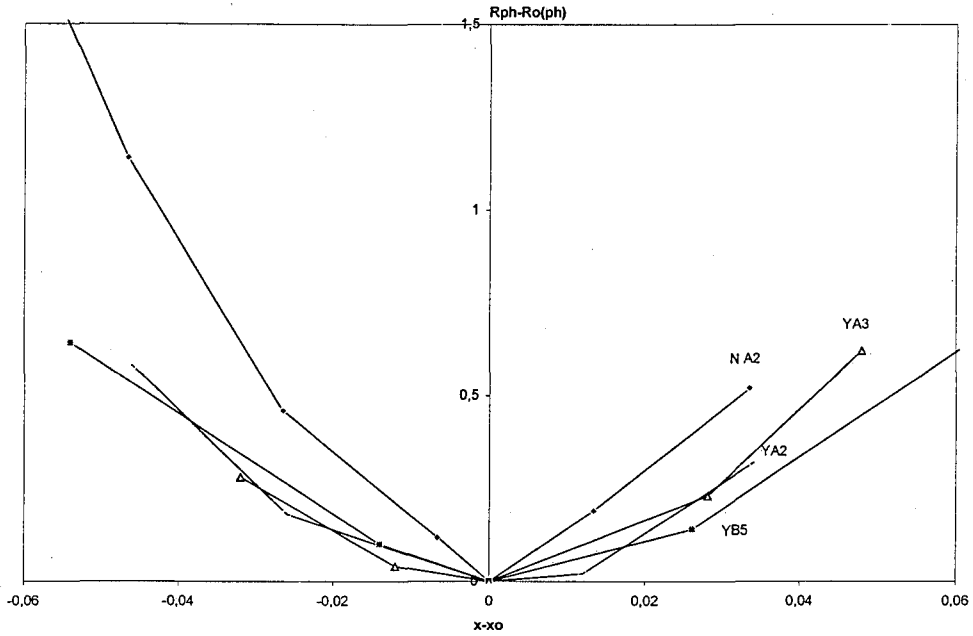
$$a=7,752 + 0,045m + 0,009n \quad (4.1)$$

$$c=5,620 + 0,048m + 0,009n$$

$$a=7,752 + 0,036m + 0,02n \quad (4.2)$$

$$c=5,620 + 0,031m + 0,04n$$

Bu eşitlikler arasında n değerine bağlı olarak farklılıklar olduğu görülmektedir. Eşitlik 4.2'de n değerinin hesaplanmasında daha fazla sapma olmaktadır. Ancak, eşitlikteki sapmanın hesaba katılması sonucunda m değeri için yaklaşık % 5 hata gözlenirken, n değerinin gerçek değerden % 10-20 farklı olduğu hesaplanmıştır.

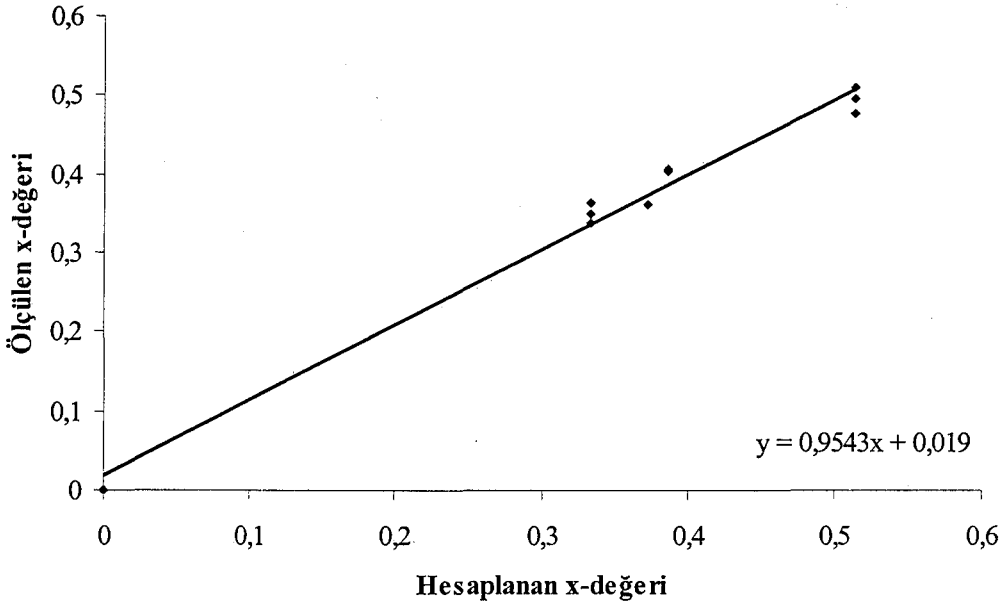


Şekil 4.4. Farklı numunelerde R_{faz} değerinin hesaplanan x değeri ile değişimi [$x(NA2)=0,33$; $x(YA2)=0,33$; $x(YA3)=0,40$; $x(YB5)=0,595$]

Rietveld yöntemi ile hesaplanan latis parametresinde bir sapma olmamaktadır. Bu nedenle, latis parametresindeki değişimi belirlemek için Si-metal i ilavesi ile analiz tekrarlanmıştır. Hesaplanan n değerlerinin sadece α -SiAlON fazını içeren kompozisyonlar için oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. Bu da iki nedenden kaynaklanabilir; birincisi sinterleme esnasında oluşan ağırlık

kaybından dolayı oksijen noktasındaki kayma (n değerinin azalması), ikincisi ise eşitlikteki belirsizlikten dolayıdır. Bu nedenle, n değeri hesaplamasında çok daha hassas davranılmalıdır.

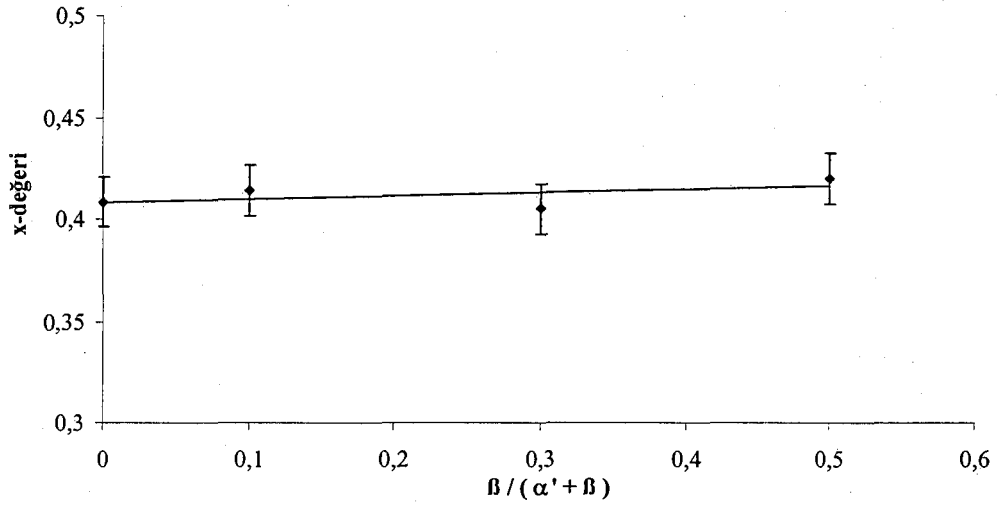
Hesaplanan x değeri Al/Si ve O/N değerinin değişiminden dolayı sistematik bir değişim göstermemiştir. α -SiAlON bölgesinde yer alan numuneler için hesaplanan x değeri, ölçülen değerlerle uyum göstermiştir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.5).



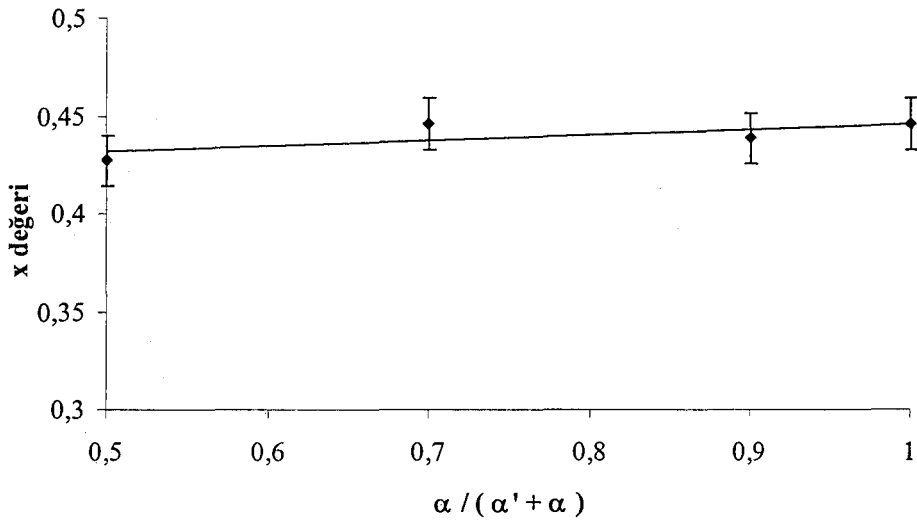
Şekil 4.5. α -SiAlON numuneleri için başlangıç kompozisyonundan hesaplanan ve XRD yöntemi ile tespit edilen x değerleri arasındaki ilişki

4.2.3.1. Farklı fazların α -SiAlON kararlılık bölgesinin belirlenmesine etkisi

Bu aşamaya kadar Rietveld yönteminin sadece α -SiAlON fazı içeren bir sistemdeki kullanılabilirliği incelenmiştir. Ancak iki ya da daha fazla fazın birlikte olduğu durumlar için bu yöntemin geçerliliği bilinmemektedir. Bu nedenle, tek faz olarak α -SiAlON fazı içeren EY3 numunesi toz hale getirilerek, farklı miktarlarda α -Si₃N₄ veya β -Si₃N₄ tozları ile karıştırılıp ikinci bir fazın (α -Si₃N₄ veya β -Si₃N₄) x değeri üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar β -Si₃N₄ veya α -Si₃N₄ için sırasıyla Şekil 4.6 ve 4.7'de verilmektedir.



Şekil 4.6. EY3a ve β - Si_3N_4 toz karışımında ölçülen x değerinin $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4/(\alpha\text{-SiAlON} + \beta\text{-Si}_3\text{N}_4)$ oranı ile değişimi



Şekil 4.7. EY3a ve α - Si_3N_4 toz karışımında ölçülen x değerinin $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4/(\alpha\text{-SiAlON} + \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4)$ oranı ile değişimi

Grafiklerden de görüldüğü gibi % 50 oranında β -Si₃N₄ veya α -Si₃N₄ ilavesi α -SiAlON'un ölçülen x değerinde herhangi bir değişime neden olmamaktadır. Ayrıca, sonuçlar Rietveld yönteminin yüksek miktarda α -Si₃N₄ veya β -Si₃N₄ içeren α -SiAlON karışımları için de kullanılabileceğini göstermektedir. Ancak, bu numunelerde çok az miktarda görülen 21R ve 12H politiplerinin etkisi tam olarak incelenmemiştir. Bu fazların yoğun pikleri α -SiAlON piklerinden rahatlıkla ayrılabilen olup, α -SiAlON kompozisyonunda herhangi bir hesaplama hatasına neden olmamaktadır. Örneğin, R_{faz} ve R_{wp} değerleri sırası ile % 5,8 ve % 9,8 olan 1825°C'de sinterlenmiş YB4 numunesinde 21R fazı da bulunmaktadır. Oysaki YB3 (1825°C) numunesinde sadece α -SiAlON fazı bulunmasına rağmen bu değerler oldukça benzerdir (R_{faz} = % 5,7 ve R_{wp} = % 8,0).

4.2.3.2. Y- α -SiAlON bölgesinin hesaplanmasında Rietveld Yönteminin kullanımı

Çizelge 4.3 ve Şekil 4.1'de kompozisyonları verilen numuneler α -SiAlON kararlılık bölgesinin teyit edilmesi için analiz edilmiştir. Seçilen üç farklı grup numune içinde YA minimum x değerine (n=1,26), YB ise en yüksek m ve n değerlerine sahiptir. X-ışınları analiz sonuçlarında YA1 numunesi az miktarda β -SiAlON içerirken, YA2 ve YA3 numunelerinin % 100 α -SiAlON fazı içerdiği tespit edilmiştir. Minimum x değeri $0,30 \pm 0,01$ olarak hesaplanmıştır ve bu değer m=0,9 değerine karşılık gelmekte olup literatürde belirtilen 1 değerinden daha küçüktür (Rosenflanz ve Chen, 1999b).

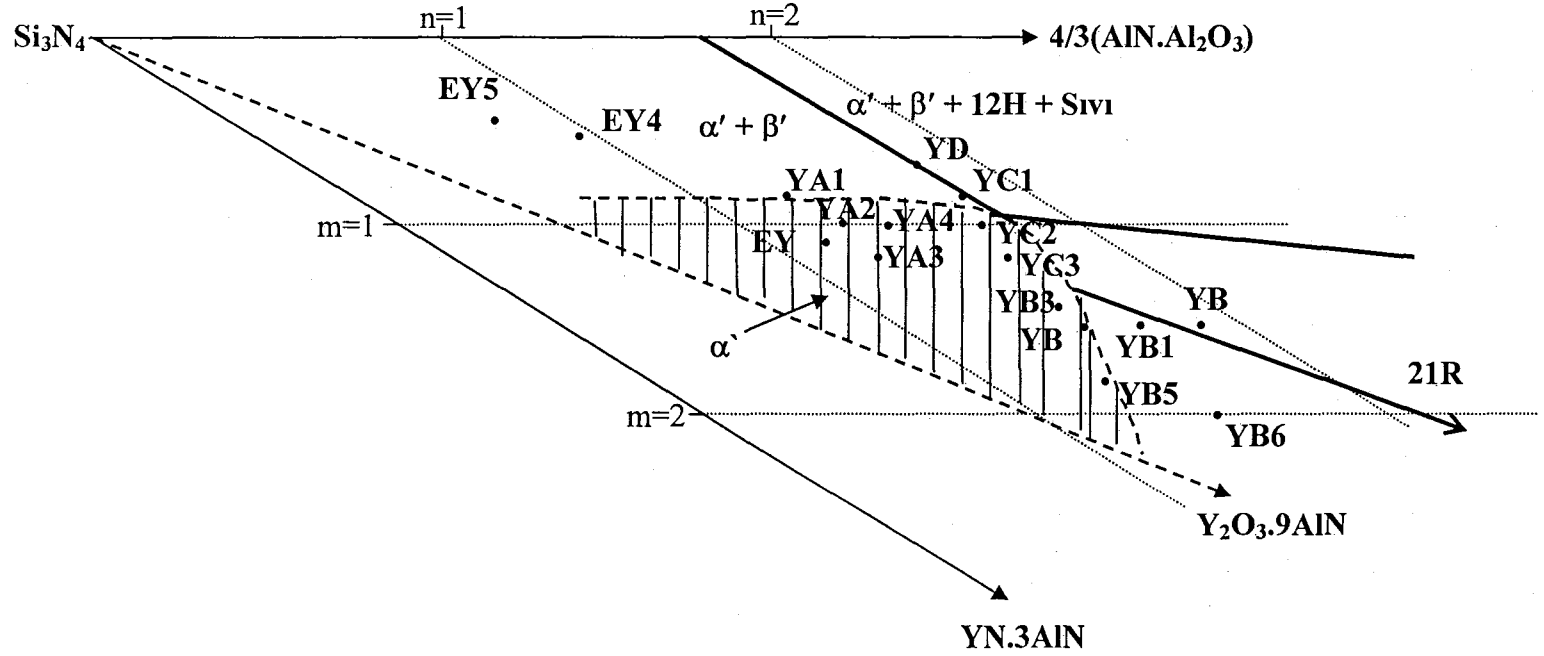
A serisinden daha düşük m ve n değerine sahip olan EY5 numunesinin analizi sonucunda da düşük bir x değeri (x=0,24) gözlenmiştir. Bu değer de m=0,72 değerine karşılık gelmekte olup literatürde belirtilen değerden daha düşüktür. Bu numunede β -SiAlON için ölçülen z değeri 0,35 olup n= 0,70'dir. Faz kuralını kullanarak α -SiAlON kompozisyonuna karşılık gelen n değeri 0,76-0,8 olarak hesaplanmıştır. Bu kompozisyonda m, n ve z değerleri kullanılarak α -SiAlON fazı % 61, β -SiAlON fazı da % 39 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar,

XRD analiz sonuçları ile aynı değerleri vermektedir. Benzer sonuçlar diğer kompozisyonlar için de gözlenmiştir (Kurama ve ark., 2002).

Düşük x değerleri literatürde belirtildiği gibi sıcaklıkla α -SiAlON fazının kararlılık sınırlarının değişmesi ile açıklanabilir (Sun ve ark., 1991a; Rosenflanz ve Chen, 1999b). YA1, YC1 ve YD1 numunelerinde x değerlerinin beklenenin altında olması sıcaklık yükseldikçe kararlılık bölgesinin artması şeklinde yorumlanmıştır. YC1 numunesinde sinterleme sonrasında β -SiAlON tespit edilmesine rağmen, analiz sonucu bulunan x değeri başlangıç kompozisyonunda hesaplanan x değerine yakın bulunmuştur. Ayrıca, oluşan β -SiAlON'un z değeri ve α -SiAlON fazının kompozisyonu başlangıç kompozisyonundaki Al/Si oranı ile hemen hemen aynıdır. Eğer yüksek sıcaklıklarda bulunulduğu varsayılırsa, YA1 ve YC1 kompozisyonlarının sadece α -SiAlON içerdiği ve x değerlerinin başlangıç kompozisyonundakine yakın olduğu, soğuma süresince yüzeyde sadece küçük tanelerin bozunduğu veya büyük tanelerin çözündüğü ve β -SiAlON oluştuğu gözlenmiştir. Tane içlerindeki difüzyon katsayısının düşük olmasından dolayı x değeri yüksek sıcaklıkta bulunacağı değer ile aynı olacaktır. Bu da x değeri ile çözünürlük sınırlarına yakın numunelerdeki faz kompozisyonları arasında oluşan farklılığın nedenidir. Sonuç olarak, α -SiAlON kararlılık bölgesinin literatürde belirtilen $m=1$ değerinden daha düşük olduğu bu yöntem kullanılarak ortaya konmuştur. Y- α -SiAlON sistemi için 1825°C'de sinterlenen numunelerin x değeri 0,29 ($m=0,87$) olarak bulunmuştur.

Taşıyıcı sıvı faz miktarı az olan numunelerde (düşük n ve m değerli) ısıtım işlem süresince dengenin kurulabilmesi, katılarda difüzyon katsayısının düşük olmasından dolayı oldukça güçtür. Bu nedenle en düşük yoğunluk bu numunelerde gözlenmektedir. Bu koşullar gözönünde bulundurulduğunda x değerinde sapmanın en yüksek olduğu numunede EY4 numunesidir.

Y- α -SiAlON'un kararlılık bölgesi faz analiz sonuçlarına göre Şekil 4.8a'da verilmektedir. β -SiAlON ile dengede olan α -SiAlON'un başlangıç kompozisyonları ve faz analizlerinden hesaplanan minimum m ve maksimum n değerleri $m=0,90 \pm 0,03$ ve $n=1,6-1,7$ iken Eşitlik 4.2'den hesaplanan değer daha düşük bir değerdir.



Şekil 4.8a. Rietveld Yöntemi analizleri ile ortaya konulan Y- α -SiAlON kararlılık bölgesi

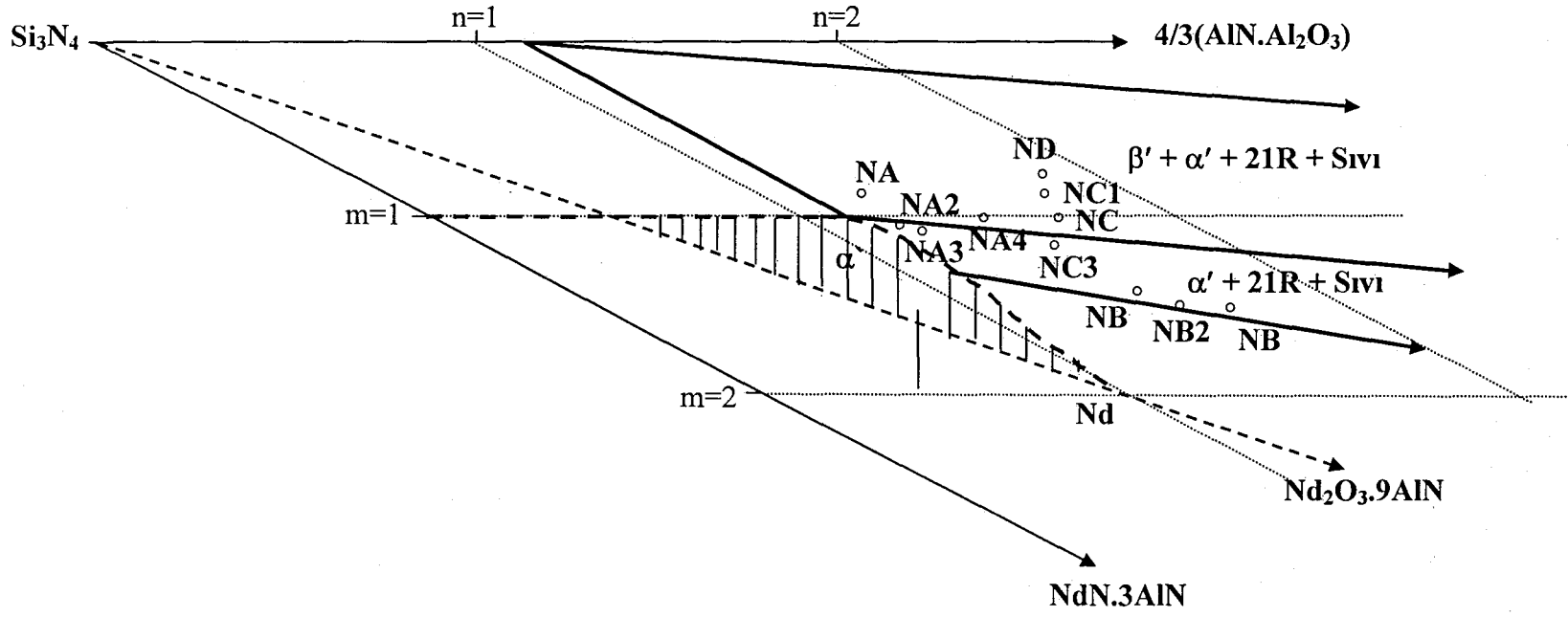
Daha yüksek m değerlerinde, oksijen ve Al çözümlülükleri azalmaktadır. YB serisinde maksimum n değeri 1,54'e yaklaşmaktadır. Kompozisyon α -SiAlON kararlılık sınırlarından kaydığında x değerinde bir düşme gözlenir. Bu da ikinci bir faz olarak 21R fazının bulunması ve fazlar kanunu ile açıklanabilir.

4.2.3.3. Nd- α -SiAlON bölgesinin hesaplanmasında Rietveld Yönteminin kullanımı

Nd- α -SiAlON sistemi içinde tespit edilen sonuçlar Şekil 4.8.b'de verilmektedir. Bu şekilden de gözlemlendiği gibi iki sistem arasında belirgin bir fark görülmektedir.

NA1, NC1 ve NC2 numuneleri itriyum sistemindeki aynı kompozisyondakilere göre çok daha fazla β -SiAlON içermektedir. Bu sistemdeki β -SiAlON fazının z değeri itriyum sistemindekinden (NC1 için $z=0,57$, YC1 için $z=0,85$) çok daha düşüktür. Ayrıca, NC1 numunesi YC1 numunesinde tespit edilmeyen 21R fazını içermektedir.

Analiz sonuçlarında NC1 numunesi için $x=0,32$ olup YC1 numunesinin sahip olduğu ($x=0,29$) değerden daha yüksektir. Bu sonuç da yüksek sıcaklıklarda bile bu kompozisyonun α -SiAlON kararlılık bölgesi dışında olduğunu gösterir. NB grubu kompozisyonlarında x değerleri teorik olarak hesaplanan değerlerden daha düşük olarak bulunmuştur. Neodyyum sisteminde çalışılan kompozisyonların x değerlerinin itriyum sistemindekilerden daha düşük olması neodyyum sistemindeki α -SiAlON kararlılık bölgesi sınırlarının itriyum sistemindekinden daha düşük olduğunun bir kanıtıdır. Faz analiz sonuçlarını ve terazi kuralını kullanarak maksimum n değeri 1,0 olarak tespit edilmiş olup bu değer şu ana kadar literatürde verilen değerler ile aynı sonucu göstermiştir.



Şekil 4.8.b. Rietveld Yöntemi analizleri ile ortaya konulan Nd-α-SiAlON kararlılık bölgesi

4.3.Sonuçların Tartışılması

Farklı katkı maddeleri ile sinterlenen α -SiAlON, Rietveld yöntemi ile incelenmiştir. Sonuç olarak bu yöntem ile α -SiAlON yapısına giren katyonun miktarının hesaplanmasında hata payının çok düşük olduğu ortaya konulmuştur. Rietveld yöntemi, yapıdaki katkı maddesinin miktarı hakkında kesin değerler verirken (m değeri), Al veya O bileşimlerinin hesaplanması için (n değeri) tavsiye edilmemektedir. Ayrıca bu yöntem ikili faz sistemi olan α - β -SiAlON fazlarının birarada olduğu sistemler için de geçerlidir.

Bu yöntem, R_2O_3 - Si_3N_4 -AlN- Al_2O_3 sisteminde (R=Y veya Nd) faz ilişkilerinin açıklanmasında kullanılmıştır. Y- α -SiAlON sisteminde yüksek sıcaklıkta (1825°C), minimum m değeri $0,72 \pm 0,03$ olarak hesaplanmıştır. Bu da Y- α -SiAlON sisteminin yüksek sıcaklıkta literatürde verilen değerden daha yüksek olduğunu ve m=1 değerinin tüm sistemler için geçerli olmadığını göstermiştir. Bu çalışmada, minimum m ve maximum n değerleri β -SiAlON ile dengede olan Y- α -SiAlON sistemi için $m=0,90 \pm 0,03$ ve $n=1,6-1,7 \pm 0,03$ olarak bulunmuştur.

Nd- α -SiAlON sistemi için yapılan çalışmada, Nd- α -SiAlON sisteminin çözünürlük sınırlarının Y- α -SiAlON'dan daha küçük olduğu tespit edilmiştir. Bu sistem ($z=0,58 \pm 0,03$ değerli β -SiAlON ile dengede) için maksimum n değeri için 1,1-1,5 aralığında, m değeri için ise $0,93 \pm 0,03$ olarak hesaplanmıştır.

5. RIETVELD YÖNTEMİ İLE İTRİYUM ve NADİR TOPRAK ELEMENTİ İÇEREN α - β -SiAlON SİSTEMİNİN KOMPOZİSYON TASARIMI

5.1. Giriş

Faz ilişkilerinde katkı maddesinin atom numarası arttıkça Ln (katkı maddesinin) elementinin davranışı da değişir. Nd^{+3} 'de ($r=0,99\text{Å}$) bu elementlerden olup, α -SiAlON yapısında Y^{+3} ($r=0,89\text{ Å}$) kadar kararlı kılınamayan bir elementtir. Nitekim, Y_2O_3 katkılı α -SiAlON sisteminin kararlılık bölgesi ile Nd_2O_3 katkılı α -SiAlON kararlılık bölgesi sınırlarının farklılığı Bölüm 4'de detaylı olarak açıklanmıştır (Herrmann ve ark., 2002).

İtriyum oldukça pahalı bir malzeme olup, bu oksidin yerine aynı performansı sağlayacak daha ucuz bir okside ihtiyaç vardır. Y_2O_3 'ün yaklaşık onda biri fiyatına alternatif olarak kullanılabilir oksitler ise; lantanyum oksit (La_2O_3), seryum oksit (CeO_2) ve neodinyum (Nd_2O_3)'dir. Ancak, bunlardan sadece Nd^{+3} diğerlerine göre α -SiAlON yapısında daha kolay kararlı kılınabilecek bir katyondur.

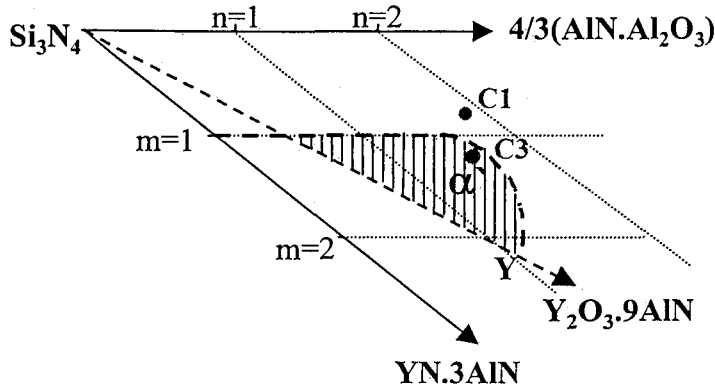
Nd-Si-Al-O-N sisteminde faz ilişkisi daha önceleri Slasor ve arkadaşları (1986) tarafından açıklanmıştır. Nd içeren sistemlerde oluşan N-melilit fazı $Nd_2Si_3O_3N_4$ - $Nd_2Si_2AlO_4N_3$ bağ doğrusu üzerinde yer alıp α -SiAlON fazının kararlılığını engellemektedir. Bu nedenle $Z<60$ atom numaralı elementlerin α -SiAlON yapısında kararlı tutulabilmesi için, yapıda kararlı kalabilen bir iyon yardımı ile büyük iyon yarıçaplı iyon yapıda tutulmaya çalışılmaktadır. Dölekçekiç ve arkadaşları (2000) tarafından Yb-Nd ikili sisteminde yapılan çalışmada, yapıdaki küçük iyon yarıçapına sahip olan katyonun (Yb^{+3} , $r=0,858\text{ Å}$) yapıyı kararlı kılarak, daha büyük yarıçapa sahip olan katyonun da (Nd^{+3} , $r=0,99\text{ Å}$) yapıda kalmasına yardım ettiği ve α -SiAlON kararlılık bölgesinin Nd α -SiAlON kararlılık bölgesine göre genişletilebileceği belirtilmiş olup, yine de bu sonuç tam olarak kanıtlanamamıştır.

Teorik olarak, Y-Nd ikili katyon sisteminde seçilen bir kompozisyonda (molce % 50 Y_2O_3 + % 50 Nd_2O_3) elde edilecek α -SiAlON faz miktarının, tek katyonlu kompozisyonlardaki (Y- α -SiAlON ve Nd- α -SiAlON sınırlarının orta

noktası) faz değerlerinin ortalaması olması beklenmektedir. Bu çalışmada, seçilen kompozisyonlarda ikili katyon sisteminde çalışılarak kompozisyon tasarımı yapılmaya çalışılmıştır.

5.1.1. Başlangıç kompozisyonlarının hazırlanması ve sinterlenmesi

Biri α -SiAlON bölgesinden (% 100 α -SiAlON) diğeri ise α - β SiAlON bölgesinden (% 86 α -SiAlON-% 14 β -SiAlON) olmak üzere iki farklı kompozisyon seçilmiştir. Başlangıç kompozisyonlarının faz diyagramında gösterimi Şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1. Başlangıç kompozisyonlarının gösterimi

Hazırlanan numune kodları ve tozların bileşimleri Çizelge 5.1 ve 5.2’de verilmiştir.

5.1.2. Başlangıç kompozisyonlarının yoğunlaştırılması

Seçilen kompozisyonlar Nd_2O_3 , Y_2O_3 ve molce % 50 Nd_2O_3 -% 50 Y_2O_3 katkı maddesi içeren karışımlar halinde hazırlanarak 1800°C ’de 1 saat süre ile gaz basınçlı fırında azot atmosferinde (22 bar basınçta) sinterlenmişlerdir. Arşimet yöntemiyle hesaplanan yoğunluk analizi sonuçları Çizelge 5.3’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Başlangıç kompozisyonlarının kodlanması ve m,n, x değerleri

Numune	Sinterleme Katkı maddesi	Y ₂ O ₃ /Nd ₂ O ₃ (% mol)	Kompozisyon Değerleri		
			m	n	x-değeri*
YC3	Y ₂ O ₃	100/0	1,16	1,54	0,387
NC3	Nd ₂ O ₃	0/100	1,16	1,54	0,387
NYC3	Y ₂ O ₃ + Nd ₂ O ₃	50/50	1,16	1,54	0,387
YC1	Y ₂ O ₃	100/0	0,86	1,73	0,286
NC1	Nd ₂ O ₃	0/100	0,86	1,73	0,286
NYC1	Y ₂ O ₃ + Nd ₂ O ₃	50/50	0,86	1,73	0,286

*Başlangıç kompozisyonundan hesaplanan x-değeri

Çizelge 5.2. Kullanılan hammaddelerin ağırlıkça % miktarları

Kompozisyon	Kompozisyonu oluşturan hammaddeler ve miktarları (%)				
	Nd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Si ₃ N ₄	AlN	Al ₂ O ₃
YC3	-	7,13	74,27	16,03	2,56
NC3	10,54	-	70,92	15,99	2,54
NYC3	5,38	3,61	72,09	16,22	2,70
YC1	-	5,52	75,57	14,24	4,67
NC1	8,01	-	73,58	13,86	4,55
NYC1	4,06	2,73	74,32	14,14	4,75

α -SiAlON bölgesinde seçilen kompozisyonun (C3) yoğunluğu beklenildiği gibi α - β -SiAlON bölgesinde seçilen kompozisyona (C1) göre daha düşük bulunmuştur. C3 kompozisyonunda Nd₂O₃ katkılı numune, Y₂O₃ ve (Y,Nd)₂O₃ katkılılara göre daha yoğun olurken, C1 kompozisyonunda tüm numunelerde % 100 yoğunluk gözlenmiştir.

Çizelge 5.3. Sinterlenmiş numunelerin yoğunlukları

Kompozisyon	d (g/cm ³)	% Teorik Yoğunluk
YC3	2,69	82,15
NC3	3,39	99,70
NYC3	3,04	91,10
YC1	3,25	100
NC1	3,35	100
NYC1	3,30	100

5.1.3. Sinterlenmiş numunelerin faz analizleri

Sinterlenen numunelerin kesik yüzeylerinden yapılan X-ışınları analizleri sonucunda α -SiAlON fazının oluşumu incelenmiştir. 4. Bölümde anlatılan yöntemle, X-ışınları analizleri sonuçlarına göre hesaplanan α -SiAlON / (α -SiAlON + β -SiAlON) oranları ve X-ışınları analiz sonuçları Çizelge 5.4'de verilmiştir.

X-ışınları sonuçları incelendiğinde C3 numunesinde tek faz olarak α -SiAlON fazı gözlenirken, Nd⁺³ katkılı numunede ikincil bir faz olarak 21R fazının bulunduğu tespit edilmiştir. Çift katyon katkılı numunedeki kristalin faz miktarının diğer numunelere göre daha az olması Nd⁺³ katyonunun Y⁺³ katyonu ile birlikte yapıda tutulduğunun bir göstergesi olarak kabul edilmektedir.

C1 kompozisyonunun sinterleme sonrası bileşimine bakıldığında ise seçilen başlangıç kompozisyonuna bağlı olarak ana fazı α -SiAlON ve β -SiAlON fazları oluşturmuştur ve herhangi bir kristalin faza rastlanılmamıştır. Bu kompozisyondaki tüm numunelerde % 86 α -SiAlON-% 14 β -SiAlON başlangıç kompozisyonu hazırlanmasına rağmen sadece Y₂O₃ ve (Y, Nd)₂O₃ katkılı numunelerde bu değere yakın sonuçlar elde edilirken Nd₂O₃ katkılı numunenin \approx % 60 α -SiAlON ve % 40 β -SiAlON verdiği tespit edilmiştir. Bu da Nd⁺³ katyonunun yapıda kararlı kılınabildiğinin ikinci bir kanıtıdır.

Çizelge 5.4. Sinterlenen numunelerin Rietveld Yöntemi analizine göre X-ışınları analizleri, birim hücre boyutları ve ölçülen x değeri sonuçları

Kod	XRD sonuçları	α -SiAlON birim hücre boyutları	Ölçülen x-değeri	β -SiAlON z değeri
YC3	100 α	a=7,8173 \pm 0,000061 c=5,6996 \pm 0,000052	0,378 \pm 0,0040	-
NC3	100 α -21R _(z)	a=7,8119 \pm 0,00019 c=5,6914 \pm 0,00017	0,343 \pm 0,0052	-
NYC3	100 α -21R _(cz)	a=7,8108 \pm 0,00074 c=5,6909 \pm 0,00055	0,305 \pm 0,0092	-
YC1	88,10 α -11,90 β	a=7,8087 \pm 0,000061 c=5,6935 \pm 0,000052	0,389 \pm 0,0078	0,82
NC1	63,40 α -36,60 β	a=7,8182 \pm 0,00019 c=5,6982 \pm 0,00017	0,352 \pm 0,017	0,82
NYC1	79,20 α -20,80 β	a=7,8105 \pm 0,00074 c=5,6915 \pm 0,00055	0,362 \pm 0,0088	0,91

z: zayıf; cz: çok zayıf; $\alpha/(\alpha+\beta)$: α -SiAlON/ $(\alpha$ -SiAlON+ β -SiAlON)

α -SiAlON kararlılık bölgesi sınırlarının katkı maddesinin katyon yarıçapına ve sinterleme sıcaklığına bağlı olduğu bilinmektedir. Katkı maddesinin iyon yarıçapının artması ve sinterleme sıcaklığının düşmesi α -SiAlON'da Al ve O'in çözünürlüğünü azaltacaktır (Rosenflanz ve Chen, 1999b). Rietveld methodu kullanılarak α -SiAlON kararlılık bölgesinin belirlenmesi konusunda yapılan ilk çalışmalar 4. Bölüm'de detaylı olarak verilmiştir.

Rietveld yöntemi ile yapılan analizler sonucunda kompozisyonların ölçülen x değerleri ve latis parametreleri Çizelge 5.4'de verilmiştir. C3 kompozisyonunun latis parametrelerindeki değişim incelendiğinde, YC3 için ölçülen x-değerinin hesaplanan x değeri ile çok yakın iken, NC3 ve NYC3 numuneleri için aradaki farkın çok fazla olduğu tespit edilmiştir. Nd⁺³ katyonunu içeren numunelerde ikinci faz olarak gözlenen 21R fazının bulunması 4. Bölümde açıklanan nedenlerden dolayı Rietveld yönteminin geçerliliğini etkilemektedir.

C1 kompozisyonlu numunelerde her ne kadar β -SiAlON fazı varsa da, bu yöntemle hesaplanan x değerlerinin başlangıç kompozisyonunda hesaplanan x

değerleri ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Analiz sonucunda elde edilen x değerlerinin başlangıç kompozisyonundan hesaplanan x değerlerinden daha büyük olması gerçekte hazırlanan numunelerin α -SiAlON kararlılık bölgesi dışında olduğunun bir göstergesidir. Numunelerdeki β -SiAlON faz miktarı da bu bölgeye olan uzaklığı belirtmektedir. Numunelerin x değerlerinin kendi aralarında yakın olmasına rağmen Nd_2O_3 katkılı numunenin α -SiAlON miktarının diğer numunelerden daha düşük olması ve β -SiAlON fazının z değerlerinin hemen hemen aynı olması, soğuma esnasında Nd_2O_3 katkılı numunede bir bozunmanın oluştuğunu ancak Y_2O_3 katkılı numunenin ise kararlı olduğunu göstermektedir. Rietveld yöntemi ile hesaplanan a ve c latis parametreleri sonuçlarına göre en düşük latis parametrelerinin Y_2O_3 katkılı numunede olduğu, Nd_2O_3 katkılı numunenin ise bunun tam aksine daha büyük latis parametrelerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç, bir miktar Nd^{+3} kationunun α -SiAlON yapısında tutulduğunun bir kanıtı olmasına rağmen, SiAlON'daki Nd/Y oranı başlangıç kompozisyonundakinden daha az miktardadır. Yani Nd^{+3} kationlarının bir kısmı SiAlON yapısında kalırken bir kısmı da tane sınırlarındaki camı faza geçmiştir.

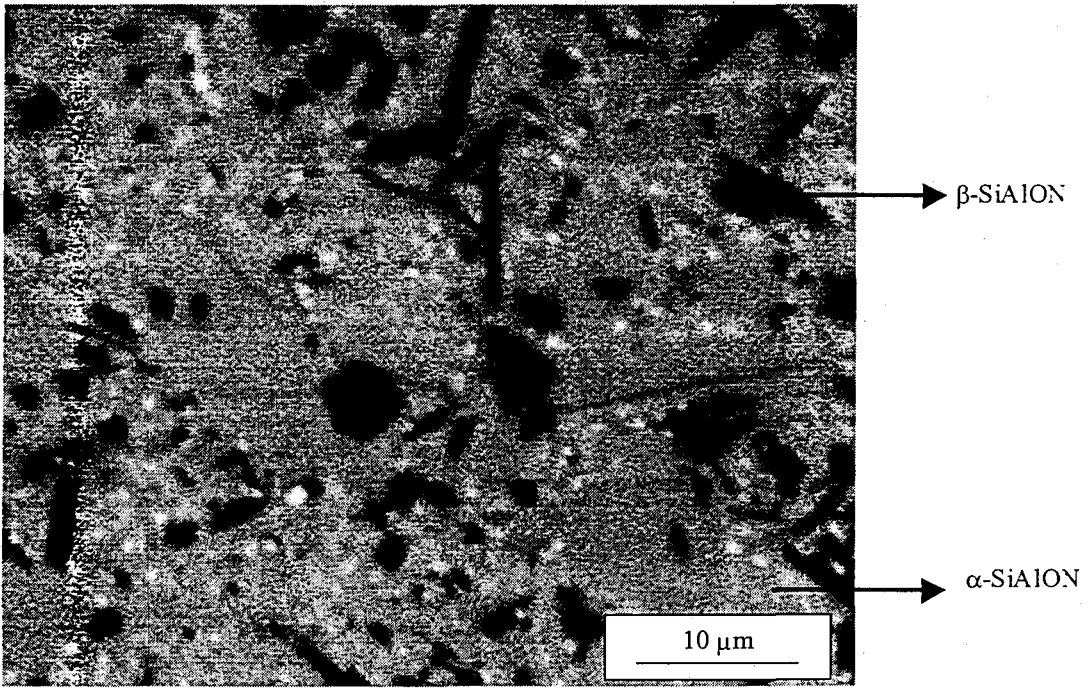
5.1.4. Mikroyapı ve mekanik özelliklerin incelenmesi

Mikroyapı incelemelerinde C1 kompozisyonu numuneleri incelenmiştir. Sinterlenen numunelerin kesik yüzeylerinin parlatılması sonucu taramalı elektron mikroskopunda geri yansımali elektron görüntüleri Şekil 5.2'de verilmektedir. Mikroyapılardan da görüldüğü gibi numuneler homojen bir yapı göstermektedir. Sinterleme katkı maddelerinin (Nd katkılı numune dışında) SiAlON yapısına girmesi sonucu tane sınırı fazında bir azalma gözlenmiştir. Böylece Y_2O_3 ve $(\text{Nd-Y})_2\text{O}_3$ katkılı numunelerde Nd_2O_3 katkılı numuneden daha az tane sınırı fazı oluşturulmuştur.

Mikroyapı ve X-ışınları analiz sonuçlarını desteklemek amacı ile numunelere yapılan Vicker sertlik (HV1) analiz sonuçları Şekil 5.3'de verilmiştir. Y_2O_3 ve $(\text{Nd-Y})_2\text{O}_3$ katkılı numunelerde α -SiAlON faz miktarının artışına bağlı olarak sertlik artarken, Nd_2O_3 katkılı numunede α -SiAlON faz miktarının düşmesine bağlı olarak daha düşük bir sertlik değeri gözlenmiştir. Eşit mol

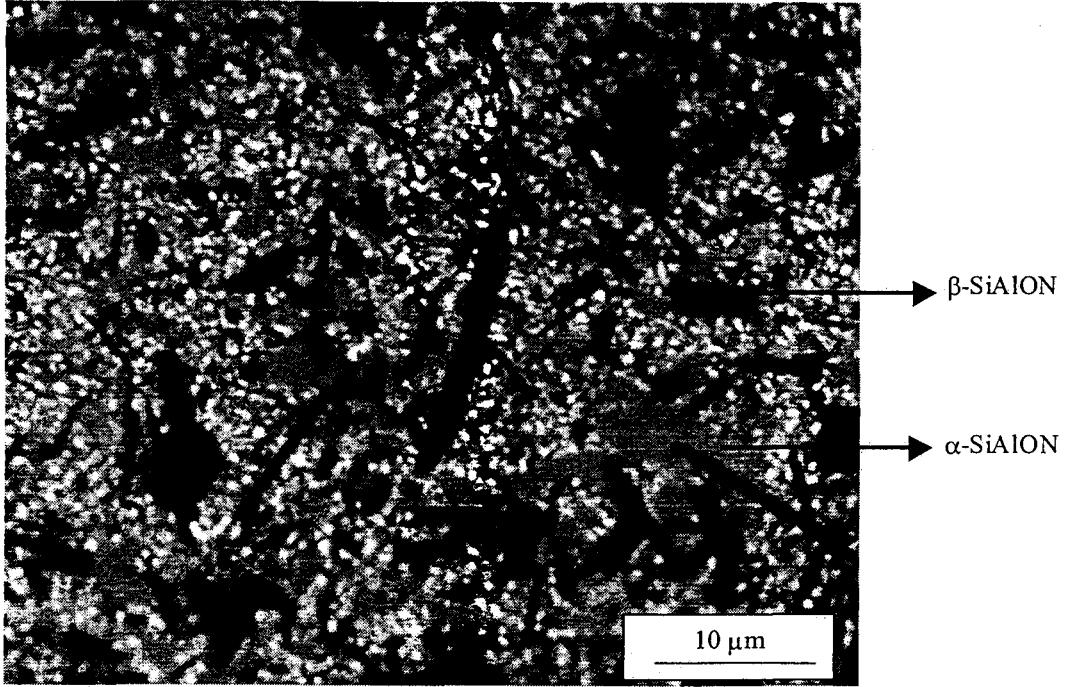
miktarlarında Y_2O_3 ve Nd_2O_3 katkıli numunede, Y_2O_3 katkıli ve Nd_2O_3 katkıli numunelerde gözlenen sertlik değerinin ortalaması olan 1880 beklenirken yapılan deneyler sonucunda daha yüksek bir değer olan 1900 ± 15 değerine sahip bir malzeme elde edilmiştir.

Tüm bu sonuçlar ışığında Nd katyonunun Y katyonu ile kararlı kılınarak SiAlON yapısında tutulmasının mümkün olduğu bir kez daha kanıtlanmıştır (Kurama ve ark., 2003).

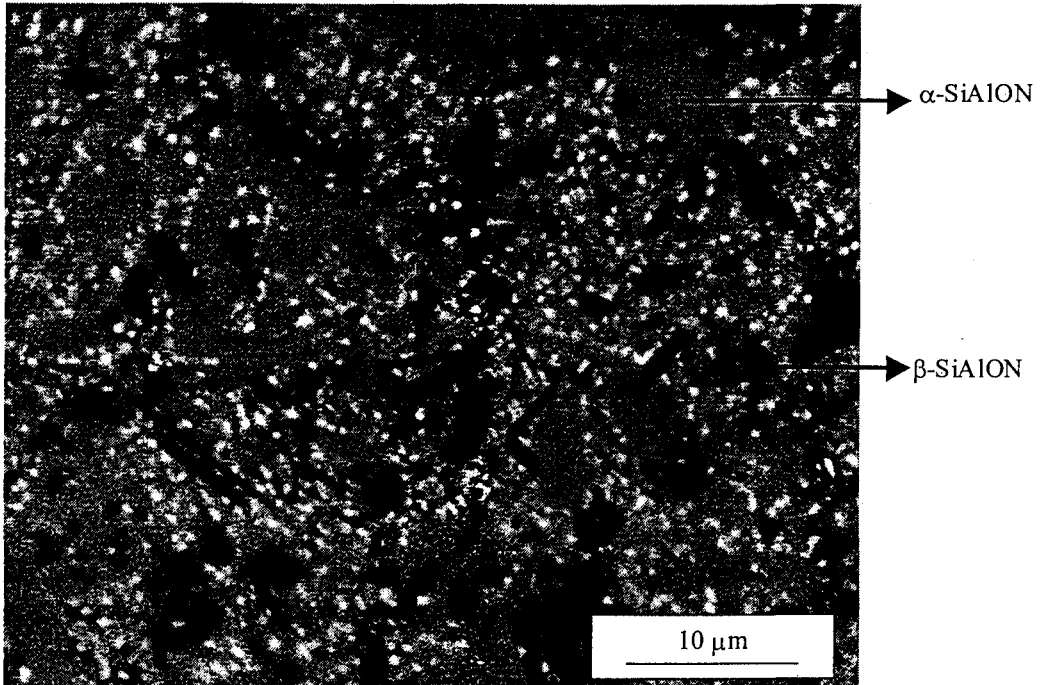


(a)

Şekil 5.2 (a) Y_2O_3 katkıli C1 kompozisyonunun geri yansımali (BEI) mikroyapı görüntüleri

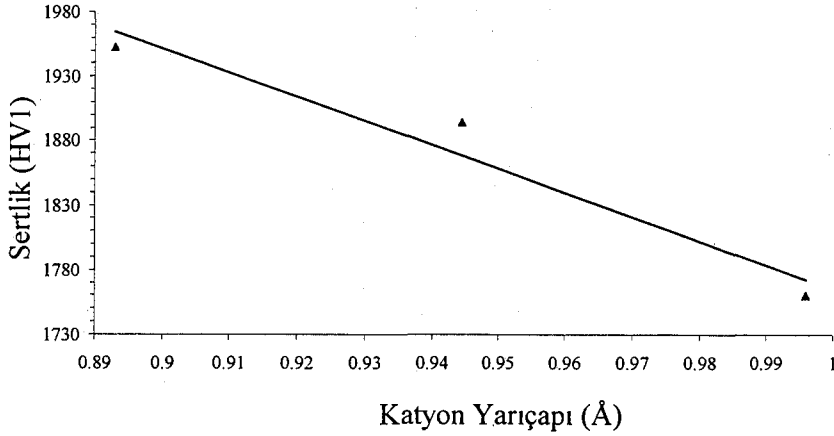


(b)



(c)

Şekil 5.2 (b) Nd_2O_3 ve (c) $(\text{Nd-Y})_2\text{O}_3$ katkılı C1 kompozisyonunun geri yansımali (BEI) mikroyapı görüntüleri



Şekil 5.3. Sertlik ve katyon yarıçapı arasındaki lineer ilişki (eşit mol oranlarında karıştırılan Nd-Y katkılı numunenin katyon yarıçapı ortalama katyon yarıçaplarından hesaplanmıştır)

5.2. Sonuçların Tartışılması

α -SiAlON kararlılık bölgesinde X-ışınları difraksiyon verileri kullanılarak faz ilişkilerinin açıklanması yeni gelişmelerdendir. Bu bölümde, Rietveld yönteminin tek katyonlu sistemlerde olduğu kadar çift katyonlu sistemlerde de α - β -SiAlON fazlarının birarada olmasına rağmen kullanılabileceği gösterilmiştir. Böylece, çok katyonlu α -SiAlON'ların birim hücre parametreleri hesaplanarak, yapıda Nd^{+3} katyonunun kararlı kılınabildiği açıklanmıştır.

Sonuç olarak, Y_2O_3 ilavesi ile hemen hemen tüm Y^{+3} katyonu α -SiAlON yapısında kararlı olurken, Nd_2O_3 katkılı numunelerde Nd^{+3} katyonunun yapıdaki kararlılığının çok düşük olduğu gözlenmiştir. Ancak, çok katyonlu sistemde çalışılarak Nd^{+3} katyonunun daha fazla miktarda yapıda kararlı olması sağlanmış, böylece α -SiAlON fazı miktarı ve sertliği arttırılmıştır.

6. Sc₂O₃ KATKILI α -SiAlON SERAMİKLERİ

6.1. Giriş

α -SiAlON sistemi çoğunlukla Y-Si-Al-O-N sisteminde çalışılmıştır. Yapılan son çalışmalar da göstermiştir ki, α -SiAlON kararlılık bölgesi katkı maddesi olarak kullanılan nadir toprak elementinin iyon yarıçapının azalması ile Nd (0,99Å) < Sm (0,96Å) < Dy (0,91Å) < Y (0,89Å) < Yb (0,87Å) artış gösterir. En geniş α -SiAlON kararlılık bölgesi en küçük katyon yarıçapına sahip olan Yb için tespit edilmiştir. Ancak büyük iyon yarıçapına sahip katyonlar kadar çok küçük iyon yarıçapına sahip olan katyonlarda α -SiAlON yapısında tutulamamaktadır. α -SiAlON yapısına girebilen en küçük iyon yarıçapına sahip katyon Lu⁺³ (0,85Å) olarak tespit edilmiştir. Sc⁺³ (0,73Å) katyonu ise bu koşullarda yapıda tutulmak için çok küçük iyon yarıçapına sahiptir.

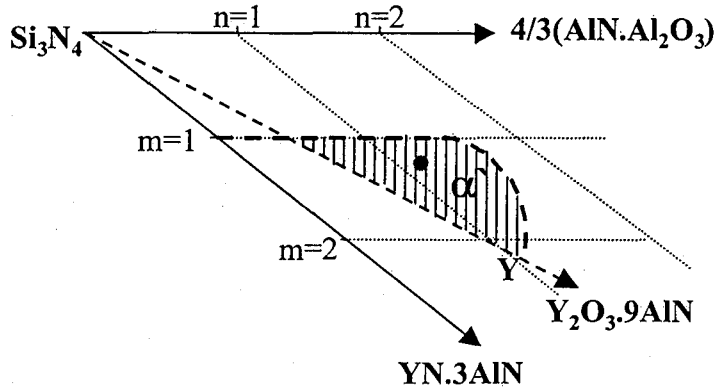
Bu çalışmada, başlangıç kompozisyonu olarak azotça en zengin bölgeden (nitrür kullanılmaksızın) seçilen kompozisyondaki (m=1,25, n=1,15), Sc₂O₃ miktarı eşit mol oranlarında (% 25-75) arttırılarak α -SiAlON yapısında Sc⁺³ katyonunun kararlılığı ve mikroyapıdaki değişim incelenmiştir.

6.1.1. Başlangıç kompozisyonlarının hazırlanması ve sinterlenmesi

Şekil 6.1'de gösterilen kompozisyon % 25'lik eşit mol artışında ekstra Sc₂O₃ ile Çizelge 6.1'de verilen bileşimlerde hazırlanmıştır.

Çizelge 6.1. Kullanılan hammaddelerin ağırlıkça % miktarları

m=1,25 n=1,15 Kompozisyon	Kompozisyonu oluşturan hammaddeler ve miktarları (%)				İlave Sc ₂ O ₃ (% mol)
	Sc ₂ O ₃	Si ₃ N ₄	AlN	Al ₂ O ₃	
S-0	4,96	77,88	16,96	0,20	-
S-25	6,12	76,93	16,75	0,20	25
S-50	7,26	76,00	16,55	0,20	50
S-75	8,36	75,09	16,35	0,19	75



Şekil 6.1 Başlangıç kompozisyonunun gösterimi

6.1.2. Başlangıç kompozisyonlarının yoğunlaştırılması

Soğuk izostatik preslenen numuneler 1830°C'de 1 saat süre ile GPS'te azot ortamında 22 bar basınç altında sinterlenmişlerdir. Arşimet yöntemiyle hesaplanan yoğunluk analizi sonuçları Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Sinterlenmiş numunelerin yoğunlukları

Kompozisyon	d (g/cm ³)	% Teorik Yoğunluk
S-0	2,331	70,00
S-25	2,517	75,60
S-50	3,110	93,40
S-75	3,195	95,95

Başlangıç kompozisyonunun azotça zengin bir bölgede olmasından dolayı S-0 numunesi (yeterli sıvı fazın bulunmamasından) çok düşük yoğunluk göstermiştir. Numunelerdeki Sc₂O₃ miktarındaki artış yoğunluğun teorik yoğunluğa yaklaştığını göstermiştir.

6.1.3. Sinterlenmiş numunelerin faz analizleri

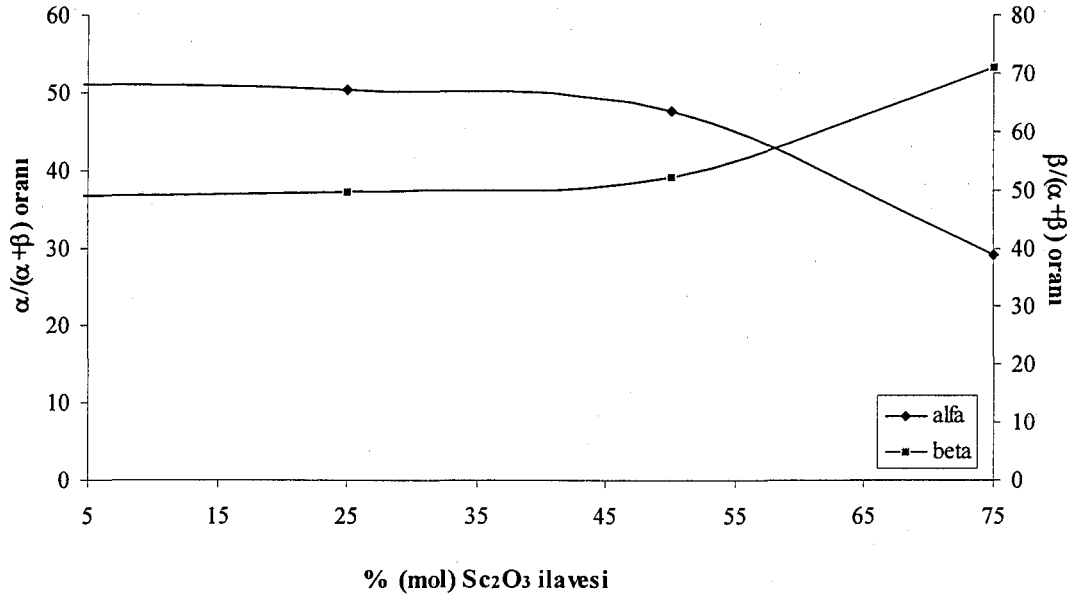
Sinterlenen numunelerin kesik yüzeylerinden yapılan X-ışınları analizleri sonucunda α -SiAlON fazının oluşumu gözlenmiştir. Yapıya giren Sc_2O_3 miktarına bağlı olarak oluşan α -SiAlON / (α -SiAlON + β -SiAlON) oranı Bölüm 4.7'de verilen X-ışınları yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Bu yöntemle göre hesaplanan α -SiAlON ve β -SiAlON miktarları X-ışınları analiz sonuçları ile Çizelge 6.3'de verilmiştir.

Çizelge 6.3. Numunelerin X-ışınları analiz sonuçları

Kompozisyon	$\alpha/(\alpha+\beta)$ oranı	Diğer fazlar
S-0	100 β	α - Si_3N_4
S-25	50,30 α -49,70 β	α - $\text{Si}_3\text{N}_{4(z)}$
S-50	47,75 α -52,25 β	α - $\text{Si}_3\text{N}_{4(\text{cz})}$ - $\text{A}_{(\text{cz})}$
S-75	29,10 α -70,90 β	α - $\text{Si}_3\text{N}_{4(\text{cz})}$ - $\text{A}_{(z)}$

z: zayıf; cz: çok zayıf; $\alpha/(\alpha+\beta)$: α -SiAlON/(α -SiAlON+ β -SiAlON);
A bilinmeyen tane sınırı fazı

X-ışınları analiz sonuçlarına göre numunelerde Sc_2O_3 miktarı ne kadar değişse de yapıda az miktarda da olsa reaksiyona girmemiş α - Si_3N_4 fazı görülmüştür. Bu da reaksiyonun tamamlanmadığını göstermiştir. Ayrıca, genel olarak Sc_2O_3 miktarındaki artış % 45 oranına kadar α -SiAlON fazının miktarını arttırmıştır. Daha fazla Sc_2O_3 ilavesi ile α -SiAlON azalırken β -SiAlON fazının miktarında artış oluşmuştur. Ortamdaki sıvı fazın artması, sinterleme sonrası sıcaklık düşüşü ile $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümünde itici bir rol oynayarak β -SiAlON miktarını arttırmaktadır. Bu durumda Sc^{+3} iyonunun α -SiAlON yapısında tutulduğu maksimum miktar ~% 45 (molce) ilave olarak tespit edilmiştir (Şekil 6.2).



Şekil 6.2. α -SiAlON ve β -SiAlON miktarlarının Sc_2O_3 ilavesi ile değişimi

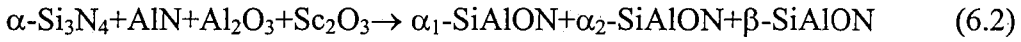
6.1.4. Mikroyapı ve mekanik özelliklerin incelenmesi

Kesitten hazırlanan parlak yüzeylerin geri yansımali elektron analizleri (BEI) sonucunda Sc_2O_3 ilavesi ile mikroyapıdaki değişim ortaya konulmuştur. Atom numarasına göre kontrast veren bu tekniğe göre yüksek oranda metal katyonu içeren faz daha yüksek atom ağırlığına sahip olacağından beyaz renkli olurken, ortalama atom ağırlığı düşük olan α -SiAlON fazı gri renkli, atom ağırlığı en az olan β -SiAlON ve politipler ise siyah renkli olarak görülmektedir. Ayrıca, mikroskoba bağlı olarak çalışan enerji saçılımlı X-ışınları (EDX) cihazıyla da yapılan elementel analizler ile α -SiAlON yapısında Sc^{+3} katyonunun kararlılığı kontrol edilmiştir.

S-0 numunesinin geri yansımali elektron görüntüsü numunenin yoğunluğunun çok düşük olmasından dolayı çekilememiştir. Diğer üç numune içerisinde en düşük yoğunluğa sahip olan S-25 numunesinin geri yansımali elektron görüntüsü ise Şekil 6.3'de verilmiştir. Düşük yoğunluk BEI görüntüsündeki porlardan da açıkça görülmektedir. α -SiAlON taneleri Sc^{+3}

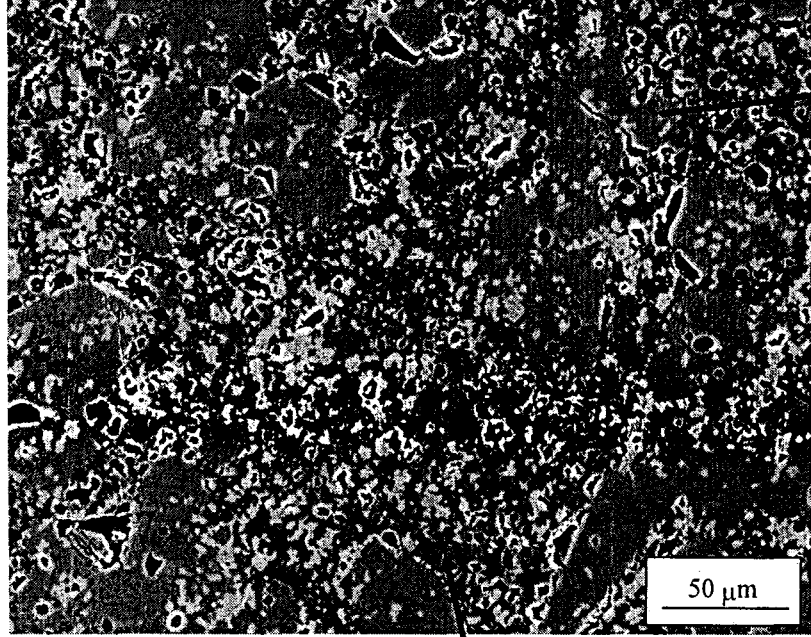
katyonunun yapıya girdiğinin bir göstergesi olarak gri renkte ve kaba taneler şeklindedir. Koyu siyah renkteki faz ise β -SiAlON fazını göstermektedir.

Bu mikroyapıda iki farklı gri tonlama olduğu görülmektedir. Geri yansımali elektron görüntülerinde kontrast farkının atom numarasına bağlı olduğu ve X-ışınları analizinde yapıda α -SiAlON ve β -SiAlON fazı dışında az miktarda α -Si₃N₄ fazı bulunduğu tespit edildiğine göre bu ikincil fazın α -Si₃N₄ fazı ya da ikinci bir α -SiAlON fazı olma olasılığı oldukça yüksektir. Bu iki durum aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanabilir:

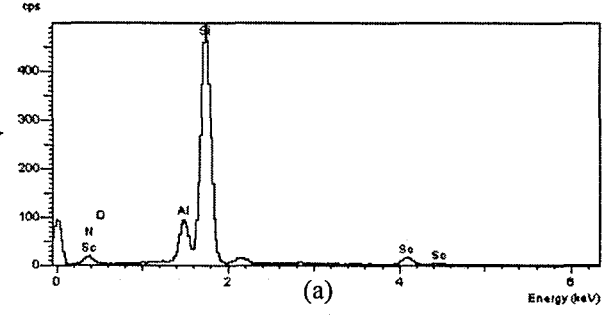


Şekil 6.3'de verilen EDX analiz sonuçları S-25 numunesinin iki farklı tondaki gri taneleri arasındaki en belirgin farkın çok az miktarda Sc⁺³ pik şiddetinde olduğunu göstermiştir. α_2 -SiAlON ya da α -Si₃N₄ olduğu düşünülen ikincil fazın EDX analizinde Sc⁺³ pikinin şiddeti çok az miktarda daha yüksek olarak tespit edilmiştir.

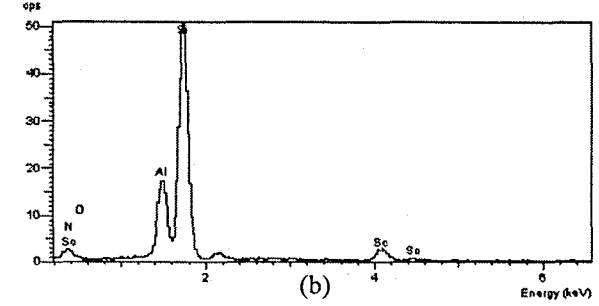
Diğer numunelerin BEI görüntülerine bakıldığında S-50 numunesinin yoğunluğunun yüksek olduğu ve yapıda Sc₂O₃ ilavesi nedeni ile tane sınırı fazının bulunduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.4). Bu numunede α -SiAlON taneleri S-25 numunesindekilere göre daha iri ve daha şekilli iğnemsî yapılar halinde oluşmuştur. Her bir α -SiAlON tanesi etrafındaki tane sınırı fazı aşırı Sc₂O₃'in varlığından kaynaklanmaktadır. S-25 numunesinde olduğu gibi S-50 numunesi de α -SiAlON ve β -SiAlON içermekte olup, mikroyapı da siyah ve gri olarak görülmektedir. Ancak, bu numunede de iki farklı gri tonda faz ile karşılaşılma olup, bu fazların S-25 numunesinde tahmin edilen fazlarla aynı olduğu düşünülmektedir. Sc₂O₃ ilave miktarındaki artış Sc⁺³ katyonunun yapıya girmesini de arttırıcı bir rol oynamaktadır. EDX analiz sonuçları gri bölgelerden açık renkte olanının daha fazla miktarda Sc⁺³ içerdiğini göstermektedir (Şekil 6.4a). Bu nedenle, oluşan ikincil fazın α -Si₃N₄ fazı olma olasılığı, α_2 -SiAlON fazına göre daha az olmaktadır.



β -SiAlON tanesi



(a)



(b)

Şekil 6.3. Molce % 25 Sc₂O₃ ilaveli numunenin BEI görüntüsü; (a) α -SiAlON tanesinin EDX analizi, (b) Sc⁺³-ce zengin oksinitrür fazı EDX analizi

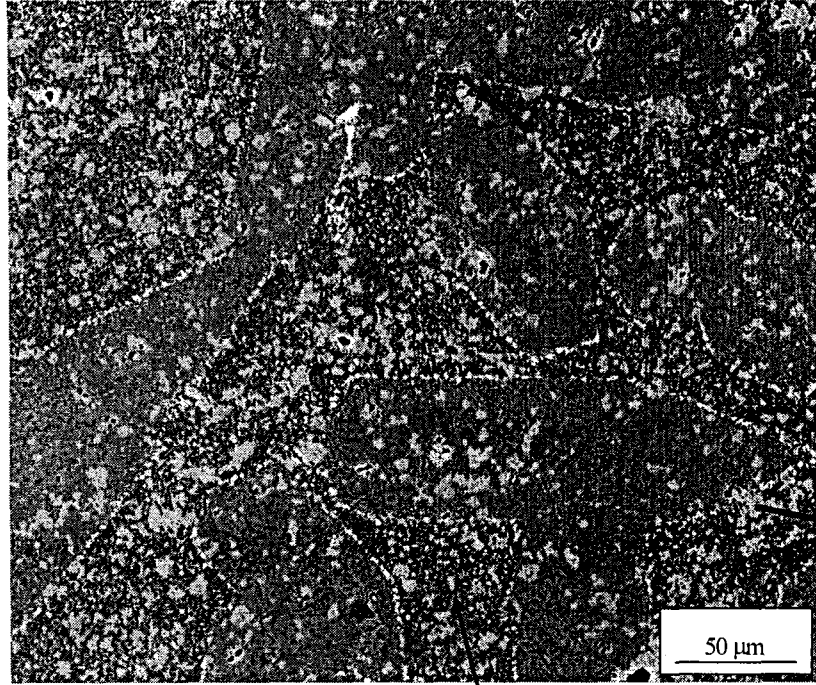
Ancak, S-50 numunesinde, α_2 olarak tanımlanan tanenin EDX analizi sonucunda ikincil fazdaki Al/Si (~ 3) oranı diğer numunelere göre daha da yüksek çıkmıştır. Renk olarak diğer numunelerdeki α_2 taneleri ile aynı olmasına rağmen Al oranının beklenenden yüksek olması bu fazın aslında bir α_2 -SiAlON fazı olmadığını, ancak Sc^{+3} 'ce zengin bir oksinitrür fazı olduğunu ortaya koymuştur.

S-25 ve S-50 numunelerinin aksine Sc_2O_3 miktarındaki artış $\alpha \rightarrow \beta$ -SiAlON dönüşümüne neden olmaktadır. Şekil 6.5'de α -SiAlON tanelerinin daha az olduğu buna karşılık β -SiAlON tanelerinde bir artış olduğu kontrastan anlaşılmaktadır. S-75 numunesinde α -SiAlON tanelerinin morfolojik yapısı daha düzgün iğnemsî şeklinde ve daha yüksek aspekt oranlarındadır. İlave Sc_2O_3 'ün etkisi açık olarak bu numenin EDX analizleri sonucunda da görülmektedir. İkincil faz olan oksinitrür fazındaki Sc^{+3} miktarı artarken Al/Si oranı 0,62'ye düşmüştür.

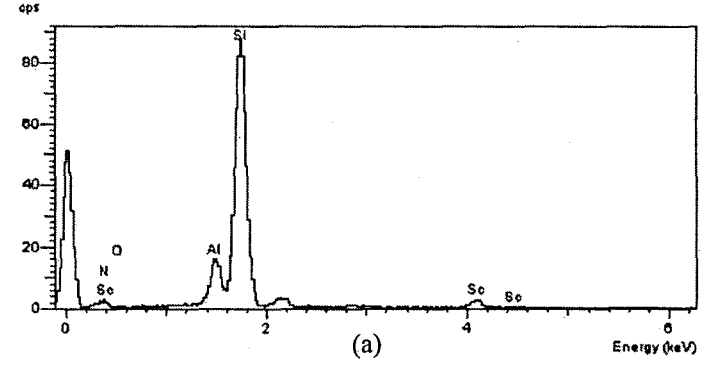
Genel olarak numunelerin sertlik değerleri Çizelge 6.4'den de görüldüğü gibi düşük olmasına rağmen, ekstra Sc_2O_3 miktarı artışı ile azalma göstermektedir. Kompozisyona ilave edilen Sc_2O_3 miktarının artması, tane sınırı fazının miktarını arttırırken α -SiAlON fazında da artışa neden olduğu X-ışınları analizleri sonucunda tespit edilmiştir. Sertliği yüksek olan α -SiAlON faz miktarındaki azalma S-75 numunesindeki sertliğin azalması ile desteklenmektedir.

Çizelge 6.4. Sc_2O_3 miktarına bağlı olarak sertlik değerleri değişimi

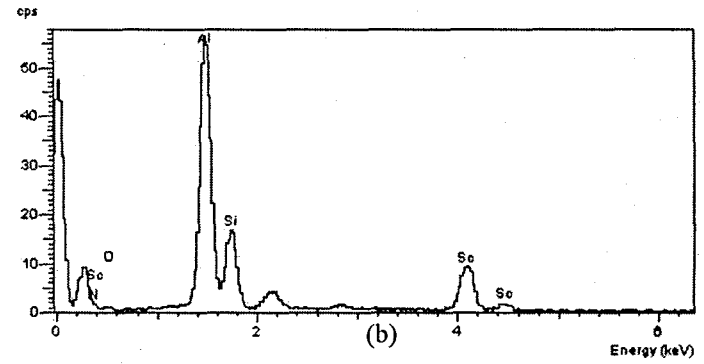
Numune	HV10(GPa)
S-50	18,35 \pm 0,11
S-75	17,00 \pm 0,80



β-SiAlON tanesi

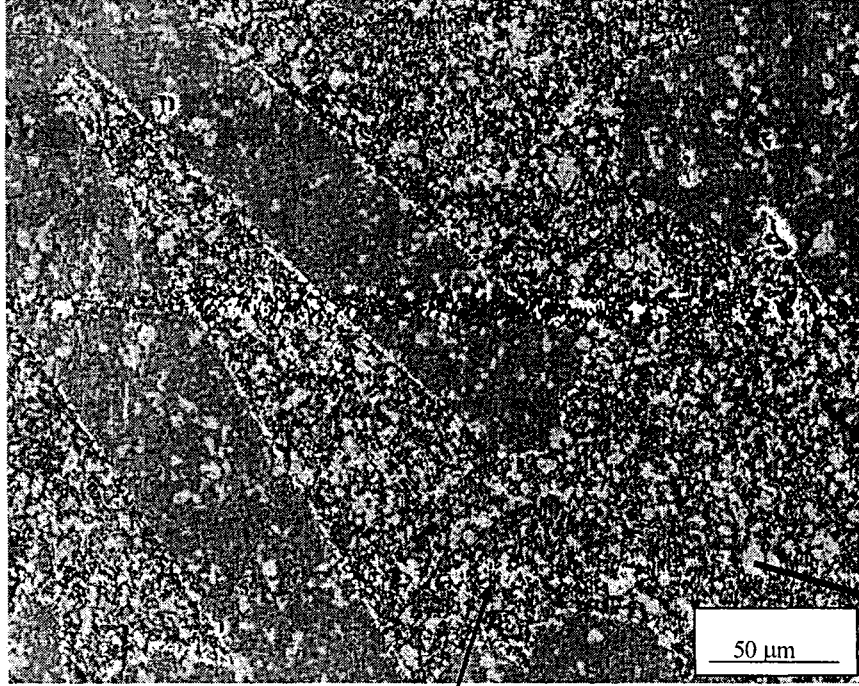


(a)

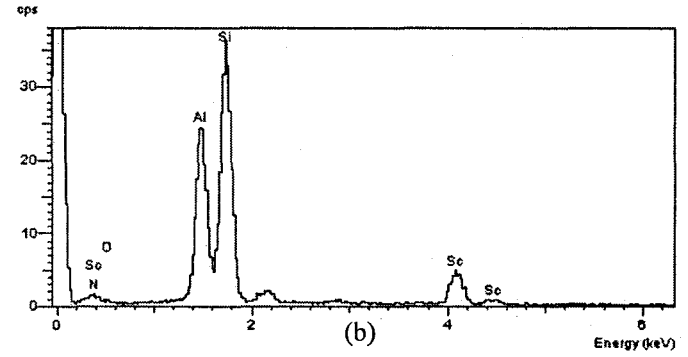
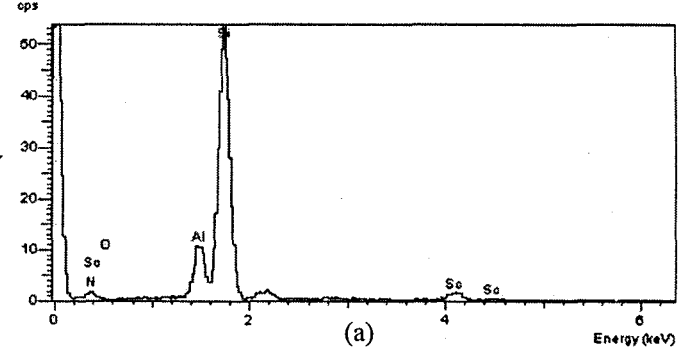


(b)

Şekil 6.4. Molce % 50 Sc₂O₃ ilaveli numunenin BEI görüntüsü; (a) α-SiAlON tanesinin EDX analizi, (b) Sc⁺³ce zengin oksinitrür fazı EDX analizi



β -SiAlON tanesi



Şekil 6.5. Molce % 75 Sc_2O_3 ilaveli numunenin BEI görüntüsü; (a) α -SiAlON tanesinin EDX analizi, (b) Sc^{+3} 'ce zengin oksinitrür fazı EDX analizi

6.2. Sonuçların Tartışılması

İyon yarıçapı küçük olduğu için yapıda tutulamayan Sc^{+3} kasyonu Sc_2O_3 'ün molce artan oranlarda ilavesi ile α -SiAlON yapısında tutulması sağlanmıştır. İlave Sc_2O_3 yapıdaki sıvı faz miktarını arttırdığından hem teorik yoğunluğa yakın yoğunlukta malzemelerin üretimi sağlanmış hem de α -SiAlON tanelerinin sıvı fazın etkisi ile iğnemsî yapıda şekillenmesine neden olunmuştur.

İlave Sc_2O_3 yapıda iki farklı faz oluşumuna neden olmuştur. Bunlardan biri Sc^{+3} iyonuna diğerine göre daha zengin olan oksinitrür fazı (daha açık gri renkli olan faz) ve diğeri ise Sc^{+3} iyonunu az miktarda yapısına alan α -SiAlON fazıdır. Genel olarak ikincil faz olarak adlandırılan Sc^{+3} 'ce zengin oksinitrür fazı α -SiAlON fazının üzerinde ve β -SiAlON ile birlikte eş eksenli bir yapıda gelişirken, α -SiAlON fazı iğnemsî yapıda bir gelişme göstermiştir. Ancak, oluşan tanelerin çok iri olmasından dolayı mekanik özelliklerin olumsuz yönde etkilenebileceği düşünülmektedir. Yapılan sertlik testleri sonucunda sertlik değerinin ilave Sc_2O_3 miktarındaki artış ile azalma göstermesi, molce % 75 Sc_2O_3 ilavesi ile Sc^{+3} kationun yapıdaki kararlılığının olumsuz etkilenip α -SiAlON faz miktarında azalmaya neden olduğu görüşünü desteklemiştir.

7. Mg⁺² ve Ce⁺³ İÇEREN ÇOK KATYONLU α -SiAlON'LARIN OLUŞUM DAVRANIŞLARI, MİKROYAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

7.1. Giriş

Geçmiş yıllarda yüksek refrakterlik özelliğine sahip tane sınırı fazı içeren Y- α -SiAlON'lara ilgi oldukça fazla idi. Ancak, bazı nadir toprak elementlerinin ısı kararlılıklarının kötü olması onlara olan ilgiyi azaltmış ve çok daha hafif olan katkı maddelerinin (ör; Nd, Sm, Ce) kullanımını gündeme getirmiştir.

Tek katyonlu sistemlerde yapılan çalışmalarda, Li, Ca, Y ve bazı nadir toprak elementlerinin kolaylıkla α -SiAlON yapısında tutulabildiği bilinmektedir. Bu katyonlara benzeyen Mg⁺² (0,72Å) ise Si₃N₄ seramiklerinin iyi bir şekilde yoğunlaşmasını sağlayan ilk sinterleme maddesidir (Hampshire, 1994). Bu çalışmada, α -SiAlON latisinde katkı maddesi olarak tanımlanmıştır. Ancak, gerçekte Mg- α -SiAlON oluşumu Ca, Y ve ağır nadir toprak elementlerine göre oldukça yavaştır (Menon ve Chen, 1995; Kuang ve ark., 1990). Genel olarak yapılan tüm çalışmalarda Mg-Ca ikili katyon sisteminde çalışılmıştır (Wang ve ark., 2000a ve b).

Öte yandan α -SiAlON yapısında kararlı olarak tutulabilen maksimum iyon yarıçapına (1,03Å) sahip katyon olarak her ne kadar Ce⁺³ iyonundan bahsedilse de, yapılan çalışmalar sonunda bu katyonun tek başına α -SiAlON yapısında tutulmasının çok zor olduğu belirtilmiştir (Mandal ve Thompson, 1996a). Mandal (1996a) bu çalışmasında, ani soğutma ile bile maksimum % 20 Ce- α -SiAlON oluşturulabildiğini göstermiştir. Geri kalan kısım ise β -SiAlON'u oluşturmuştur.

Bu çalışmada, α -SiAlON sisteminde tek başına kararlı tutulması zor olan ve bu nedenle diğer katyonların (Ca⁺², Yb⁺³ veya Y⁺³) yardımı ile yapıda kararlı kalabilen Mg⁺² ve Ce⁺³ katyonlarının tek ve ikili katyon sisteminde kullanılarak α -SiAlON yapısındaki kararlılıkları ve mikroyapısal gelişimleri incelenmiştir.

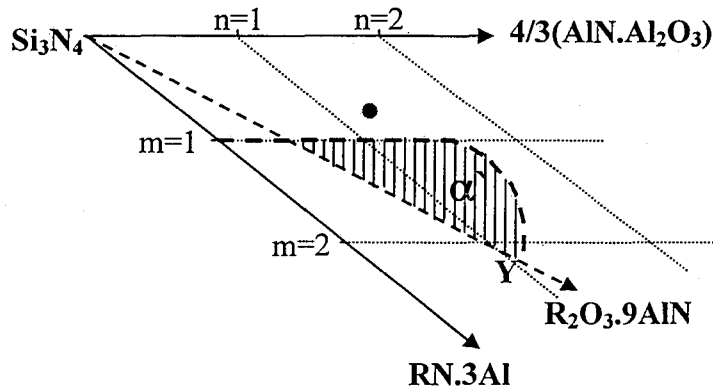
7.1.1. Başlangıç kompozisyonlarının hazırlanması ve sinterlenmesi

% 75 α -SiAlON ve % 25 β -SiAlON başlangıç kompozisyonu ($m=0,75$ ve $n=1,26$) tek katyonlu (Mg^{+2} , Ce^{+3}) veya çok katyonlu (molce % 50 Mg^{+2} -% 50 Ce^{+3}) sistemde yoğunlaştırılmıştır. Seçilen kompozisyon MgO , Ce_2O_3 ve eşit molar miktarlarda Mg - Ce ile hazırlanmıştır (Şekil 7.1 ve Çizelge 7.1).

Çizelge 7.1. Kullanılan hammaddelerin ağırlıkça % miktarları

Kompozisyon	Kompozisyonu oluşturan hammaddeler ve miktarları (%)				
	MgO	Si ₃ N ₄	AlN	Al ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃
MA5	14,78	72,07	11,04	2,11	-
MCA5	7,70	75,14	11,51	2,20	3,44
CA5	-	78,48	12,02	2,29	7,20

MgO kaynağı; $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$



Şekil 7.1 Başlangıç kompozisyonunun gösterimi

7.1.2. Başlangıç kompozisyonlarının yoğunlaştırılması

Soğuk izostatik preste yaş yoğunluğu arttırılan numuneler 1830°C'de 1 saat süre ile GPS'te azot ortamında 22 bar basınç altında sinterlenmişlerdir. Arşimet yöntemiyle hesaplanan yoğunluk analizi sonuçları Çizelge 7.2'de verilmiştir.

Çizelge 7.2. Sinterlenmiş numunelerin yoğunlukları

Kompozisyon	d (g/cm ³)	% Teorik Yoğunluk
MA5	1,866	58,30
MCA5	3,232	97,95
CA5	3,263	95,90

MA5 numunesi sinterleme sonunda maksimum % 58 yoğunluğa ulaşırken, CA5 numunesinde ~% 96 teorik yoğunluk elde edilmiştir. Ancak, eşit mol oranlarında Mg-Ce katkılı kompozisyonla yoğunluk ~% 98'e çıkmıştır.

7.1.3. Sinterlenmiş numunelerin faz analizleri

Sinterlenen numunelerin kesik yüzeylerinden yapılan X-ışınları analizleri sonucunda α -SiAlON fazının oluşumu incelenmiştir. Bölüm 4.7'de anlatılan yöntemle, X-ışınları analizleri sonuçlarına göre hesaplanan α -SiAlON / (α -SiAlON + β -SiAlON) oranları ve X-ışınları analiz sonuçları Çizelge 7.3'de verilmiştir.

Çizelge 7.3. Numunelerin X-ışınları analiz sonuçları

Kompozisyon	$\alpha/(\alpha+\beta)$ oranı	Diğer fazlar
MA5	34,05 α -65,95 β	-
MCA5	57,15 α -42,85 β	JEM _(z) ,
CA5	2,5 α -97,55 β	JEM _(k)

k: kuvvetli; z: zayıf; çz: çok zayıf; $\alpha/(\alpha+\beta)$: α -SiAlON/(α -SiAlON+ β -SiAlON)
JEM: CeSi₃Al₂ON₉

Başlangıç kompozisyonunun % 75 α -SiAlON içerdiği gözönünde bulundurulursa, X-ışınları analiz sonuçları incelendiğinde başlangıç kompozisyonuna ancak çok katyonlu sistemde yaklaşılabilirdiği, yine de sinterleme sonrasında bu kompozisyona ulaşamadığı açıkça görülmektedir. İki katyonlu sistemde çalışıldığında Mg⁺² ve Ce⁺³ katyonlarının, α -SiAlON yapısında tek katyonlu sistemlere göre daha kararlı olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç, Mg ve Ce katyonlarının α -SiAlON yapısına rasgele değil düzenli bir yapıda yerleştiği

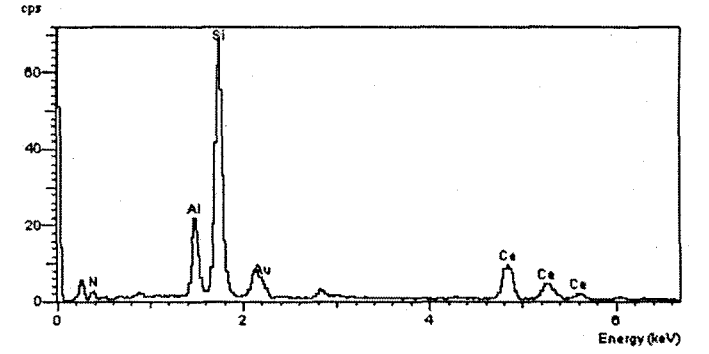
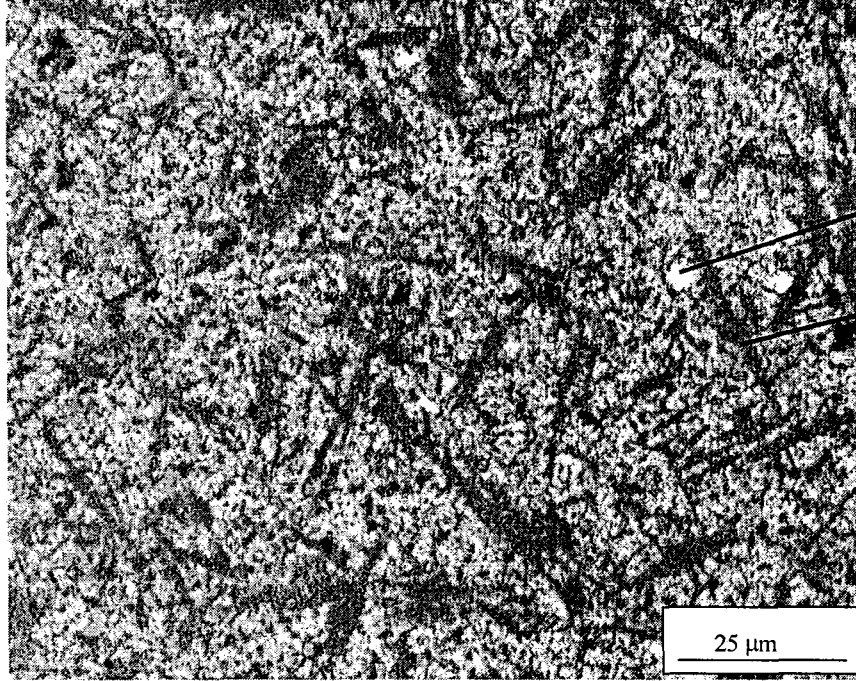
görüşünü doğurmaktadır. Tek başına α -SiAlON yapısında kararlılığı az olan Mg kationunun Mg-Ce ikili sisteminde yapıda kararlılığının artması, yapıda tutulan büyük iyon yarıçaplı Ce^{+3} kationunun kristal yapıdaki tabakaların daha fazla açılmasına neden olarak diğer kristallerdeki tabakalar arasında Mg^{+2} kationunu sıkıştırıp α -SiAlON yapısında tutulması şeklinde açıklanabilmektedir. Bu görüş ışığında, Ce^{+3} kasyonu da Mg^{+2} kationunun yapmış olduğu baskılarla α -SiAlON yapısında tabakalar arasında tutulmaktadır. Ce-Mg katkılı α - β SiAlON malzemelerinde gerçekleştirilen mikroyapı ve sertlik testleri, bu malzemenin mekanik özellikler açısından kullanım potansiyelini göstermektedir.

7.1.4. Mikroyapı ve mekanik özelliklerin incelenmesi

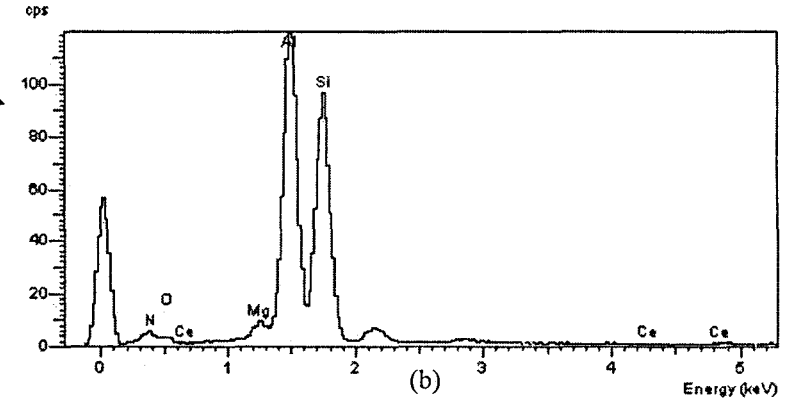
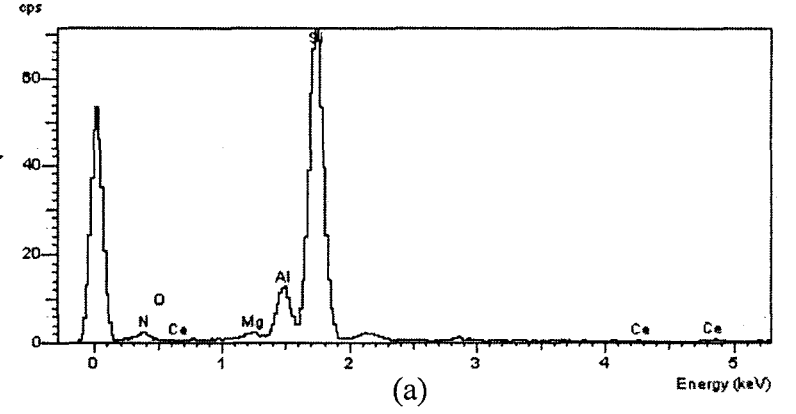
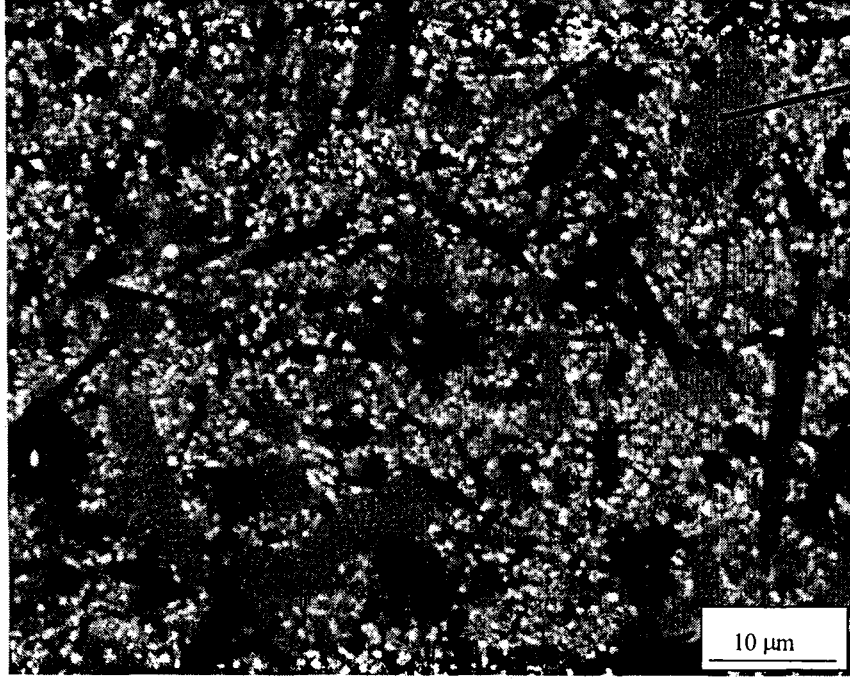
Kesitten hazırlanan parlak yüzeylerin geri yansımali elektron analizleri sonucunda Mg^{+2} ve Ce^{+3} kationlarının tek başlarına ve ikili sistemde mikroyapıyı nasıl etkiledikleri incelenmiştir. Elementel analizler ile α -SiAlON yapısında Mg^{+2} ve Ce^{+3} kationlarının kararlılığı tespit edilmiştir.

MA5 numunesi sinterleme sonucunda çok düşük bir yoğunluğa sahip olduğu için mikroyapısı incelenememiştir. CA5 numunesi β -SiAlON fazının yanısıra yapısında $1350^{\circ}C$ üzerindeki sıcaklıklarda görülen JEM ($CeSi_5Al_2ON_9$) fazını da içermektedir. EDX analizleri ile de bu fazın varlığı bir kez daha kanıtlanmıştır. Yapılan mikroyapı analizi sonucunda CA5 numunesinin iğnemsii bir mikroyapıya sahip olduğu da tespit edilmiştir (Şekil 7.2).

MCA5 numunesinin geri yansımali elektron görüntüsü ise CA5 numunesinin aksine ağırlıklı olarak X-ışınları analizlerinde belirtildiği gibi α ve β -SiAlON fazlarından oluşmaktadır (Şekil 7.3). JEM fazı taneler arasında homojen olarak dağılmıştır. α -SiAlON tanelerine yapılan EDX analizi sonuçlarına göre Mg^{+2} ve Ce^{+3} iyonlarının yapıya girdiği kanıtlanmıştır. β -SiAlON tanesinin EDX analiz sonuçları ise β -SiAlON tanelerinin Ce^{+3} kationunca daha zengin olduğunu göstermiştir. Ancak Al/Si oranının beklenilden fazla olması elektron numune etkileşimi sonucunda direk taneden değil tanenin kalınlığının ince olmasından dolayı alt kısımda bulunan bir başka fazdan da Al kation verilerinin alınmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 7.2. CA5 numunesinin BEI görüntüsü ve JEM fazının EDX analizi



Şekil 7.3. MCA5 numunesinin BEI görüntüsü (a) α -SiAlON tanesinin (b) β -SiAlON tanesinin EDX analizleri

MCA5 numunesinin mikroyapı analizinde iğnemsî yapılı β -SiAlON tanelerinin yanısıra α -SiAlON tanelerinin de iğnemsî yapıda geliştikleri görülmüştür. Bu da homojen bir yapı gösteren bu numunenin mekanik özelliklerinin de iyi olacağına bir göstergesidir. Yapılan sertlik analizi sonucunda MCA5 numunesinin sertlik değerinin 1835 ± 46 GPa (HV10) olduğu tespit edilmiştir. α -SiAlON seramikleri için yüksek sertlik beklenen bir özellik olduğundan bu değerin yüksek olması X-ışınları analizlerini desteklemektedir. Bu sonuç, Mg^{+2} ve Ce^{+3} katyonlarının α -SiAlON yapısında kararlı tutulduğunu bir kez daha kanıtlamaktadır. Böylece, yüksek yoğunluklu ve α -SiAlON'ca zengin ve homojen mikroyapılı bir numune üretilmiştir.

7.2. Sonuçların Tartışılması

Mg ve/veya Ce içeren α -SiAlON seramikleri $m=0,75$ ve $n=1,26$ kompozisyonunda ikili ve tek katyonlu sistemlerde GPS sisteminde sinterlenmiştir. Yapılan X-ışınları analizinde tek başına Ce^{+3} katyonu içeren sistemde $\sim\% 2$ α -SiAlON fazı elde edilirken, Mg^{+2} sisteminde $\sim\% 34$ α -SiAlON gözlenmiştir. Bu sonuçlar daha sonra Bölüm 9 ve 10'da tartışılacak olan Ce^{+3} katyonun α -SiAlON yapısında tek başına kararsızlığının bir göstergesidir. İki katyonlu sistemde yapılan çalışmalar (Mg-Ce α -SiAlON sisteminde), katyon yarıçaplarından dolayı tek başlarına α -SiAlON yapısında kararlı tutulamayan bu her iki katyonun yapıda tutulmasının yanı sıra yoğun ve gelişmiş mikroyapıya sahip bir ürün eldesini sağlamıştır. Bu sistemde, iğnemsî mikroyapıda olan ve diğer iki numuneye göre daha yüksek miktarda ($\sim\% 57$) α -SiAlON fazı içeren homojen bir mikroyapı tespit edilmiştir. Numunenin yoğunluğunun ve α -SiAlON fazının yüksek olması sertlik değerinin α -SiAlON fazı sertliğine yakın olmasının nedenini açıkça ortaya koymuştur.

8. TAŞIYICI SIVI FAZ MİKTARININ VE SİNERLEME KOŞULLARININ γ - α -SiAlON'UN YOĞUNLAŞMASINA VE MİKROYAPISINA ETKİSİ

8.1. Giriş

Silisyum nitrür bazlı seramiklerin mikroyapısını etkileyen temel parametreler genel olarak aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

- Kompozisyon, tozun saflığı ve tane boyut dağılımı,
- Şekillendirme teknikleri (tek eksenli presleme, izostatik presleme, döküm yöntemi),
- Sinterleme işlemi

Mikroyapı araştırmalarının temel amacı mukavemet, kırılma tokluğu ve yüksek sıcaklıkta kimyasal kararlılığı sağlamaktır. SiAlON seramiklerde, tokluk ve sertliği etkileyen mikroyapısal gelişimi sağlayan bir çok araştırma yapılmıştır (Ekström, 1993; Hirao ve ark., 1994).

α -SiAlON seramiklerine olan büyük ilginin temel nedeni tane sınırı faz miktarı düşük olduğundan iyi yüksek sıcaklık özelliklerine ve yüksek sertliğe sahip bir malzeme olmasıdır. Ancak, eş eksenli mikroyapısından dolayı kırılma tokluğunun β -SiAlON ve β -Si₃N₄'e göre daha düşük olması genel olarak α -SiAlON seramiklerinin mikroyapısal gelişimi ile ilgili araştırmaları gündeme getirmiştir. α -SiAlON mikroyapısının iğnemsisi olarak geliştirilmesi ilk olarak Hwang ve arkadaşları (1995) tarafından CaO-SrO-Y₂O₃ sinterleme ilaveleri ile 1995'de gerçekleştirilmiştir. Daha sonraları farklı araştırmacılar tarafından, CaO, Sm₂O₃ gibi değişik katkı maddeleri ile de çalışılarak iğnemsisi yapının oluşması incelenmiştir (Wang ve ark., 1996; Nodberg ve ark., 1997b). İlk çalışmalar çoğunlukla sıcak presleme yöntemi ile gerçekleştirilirken, daha sonraları Wood ve arkadaşları (1999) tarafından yapılan araştırmalarda basınçsız sistemde α -SiAlON mikroyapısındaki gelişmeler incelenmiştir. Son yıllarda yapılan araştırmalarda ise, başlangıç malzemesinin α -SiAlON mikroyapısını nasıl etkilediği değişik araştırmacılar tarafından ortaya konulmuştur (Chen ve Rosenflanz, 1997; Mandal

ve Hoffmann, 1998; Kuşhan ve Mandal, 2002). Bu çalışmalar β -Si₃N₄ başlangıç tozunun kullanımı ile yüksek toklukta ve sertlikte iğnemsî yapılı α -SiAlON üretilbildiğini göstermiştir.

İğnemsî yapılı α -SiAlON üretimi için yapılan çalışmalarda genellikle başlangıç kompozisyonunun sıvı faz açısından zengin bölgelerden seçilmesi dikkat çekicidir. Bu da iğnemsî yapılı α -SiAlON oluşumunda taşıyıcı sıvı fazın etkisini açıkça ortaya koymaktadır. Bu çalışmada α -SiAlON'un iğnemsî yapısının sinterleme koşullarına ve katkı maddesi miktarına bağlı olarak nasıl değiştiğini tespit etmek amacı ile sıvı faz miktarının en düşük olduğu α - α/β -SiAlON bölgesinde olmak üzere farklı kompozisyonlar seçilmiştir. Taşıyıcı sıvı faz açısından zengin başlangıç kompozisyonundaki Al₂O₃ ve SiO₂ miktarının artması sinterleme süresince meydana gelecek ağırlık kayıplarından dolayı yoğunlaşma davranışını ve α -SiAlON oluşumunu etkileyecektir. Bu da çalışmamızda katkı maddesi olarak neden Y₂O₃ seçtiğimizi açıklamaktadır.

8.2.1. Başlangıç kompozisyonlarının hazırlanması ve sinterlenmesi

Farklı SiAlON kompozisyonları katkı maddesi olarak Y₂O₃ kullanılarak Bölüm 4.2.1'de belirtilen başlangıç malzemeleri ve yöntemi ile hazırlanmıştır. Ancak, bu tozların öğütülme süresi daha homojen bir toz karışımının eldesi için 6 saat süre ile yapılmıştır. α -ve α/β -SiAlON düzleminde farklı kompozisyon eldesi için aşağıda verilen formüle göre ekstra Y₂O₃ ilavesi yapılmıştır. İğnemsî yapı için hazırlanan kompozisyonlar düşük m ve n değerlerinde yeterli miktarda sıvı faz içermediği için, katkı maddesinin Al ve Si atomlarının toplamına oranı $\approx 1-1,94$ arasında değişecek şekilde ekstra Y₂O₃ ilaveleri yapılmıştır. Bu ekstra olarak ilave edilen Y₂O₃ tamamen α -SiAlON yapısına girmeyip taşıyıcı sıvı fazı oluşturmaktadır. Çizelge 8.1'de ekstra Y₂O₃ miktarları ve her bir kompozisyonun bileşimi verilmektedir.

$$x_k = 12 \sum \% (R_i) / (\% \text{Al} + \% \text{Si}) \quad (8.1)$$

$$x_z = m / (\sum \% R_i * z_i) / (\sum \% R_i) \quad (8.2)$$

% Al, % Si = Silisyum ve Al atomlarının yüzdesi; % R_i = Mg, Y, La, Ca, Lantanitler... katkı maddelerinin atom yüzdesi; z_i = R_i iyonunun yükü

Çizelge 8.1. Kullanılan hammaddelerin ağırlıkça % miktarları

Numune	Kompozisyonu oluşturan hammaddeler ve miktarları (%)						xk/xz oranı (K)
	m	n	Y ₂ O ₃	Si ₃ N ₄	AlN	Al ₂ O ₃	
EY5b	0,44	0,76	2,85	88,65	8,60	-	1,00
EY5c			8,50	87,55	4,00	-	1,43
EY5f			6,58	85,10	8,31	-	2,36
EY4b	0,59	0,98	3,840	84,79	10,44	0,930	1,00
EY4c			5,380	83,43	10,27	0,920	1,43
EY4			6,030	82,84	10,21	0,920	1,61
EY4a			10,08	81,83	7,16	0,926	1,94
EY 2	0,91	0,98	5,84	80,90	13,25	0,0043	1
EY 2b			8,12	78,92	12,96	-	1,43
EY 2d			9,5	77,73	12,77	-	1,69
EY3	1,12	1,17	7,12	76,88	15,44	0,55	1
EY3a			8,51	75,73	15,21	0,54	1,2
EY3b			9,81	74,65	14,99	0,54	1,43
ZY 5	0,86	1,26	5,51	79,23	13,42	1,84	1
ZY 6	1	1,26	6,34	77,59	14,6	1,43	1
ZY 7	1,16	1,26	7,33	75,72	15,98	0,97	1
ZY 8	1,0	1,5	6,39	75,62	15,12	2,87	1
ZY 9	1,4	1,5	8,75	71,07	18,47	1,71	1
ZY 10	1,8	1,5	11,05	66,67	21,68	0,60	1

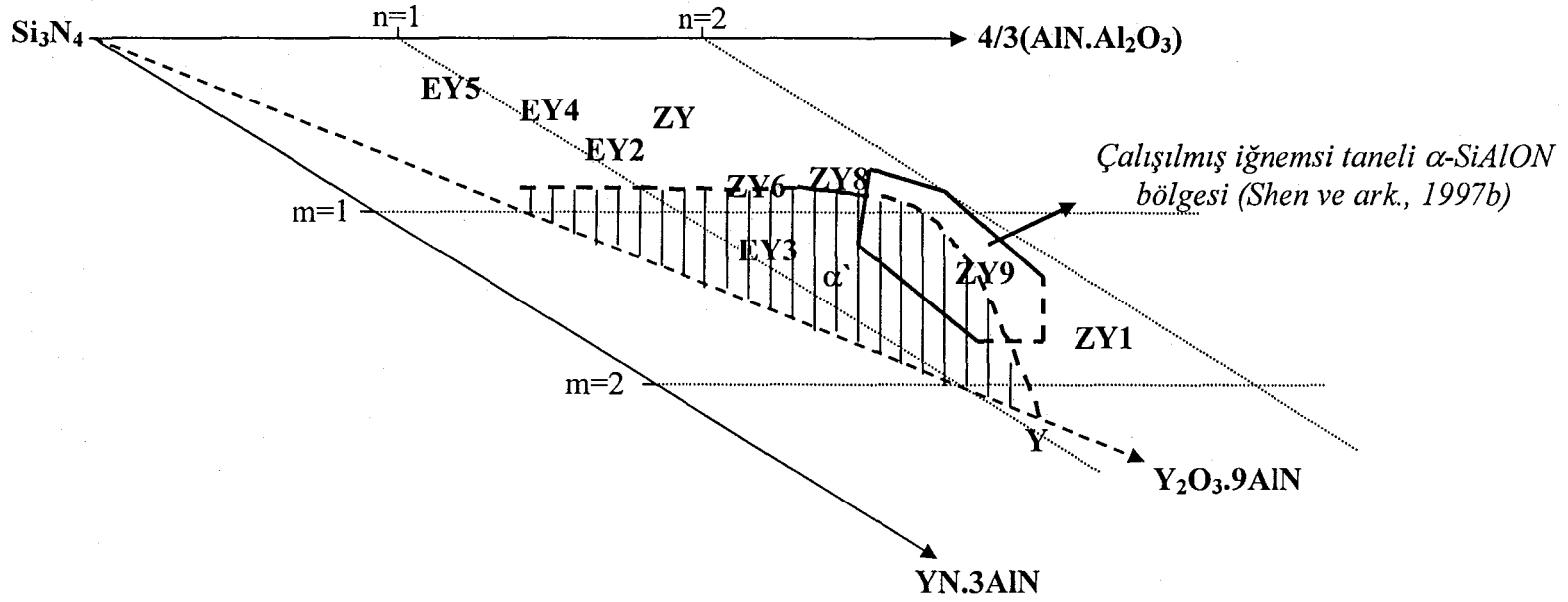
8.2.2. Başlangıç kompozisyonlarının yoğunlaştırılması

Hazırlanan numunelerin sinterleme işlemi gaz basınçlı fırında (DS1/150/2000, KCE) 50 bar azot atmosferinde üç farklı sinterleme işlemiyle gerçekleştirilmiştir. Birinci grup numuneler, 20°C/dk hızla 1100°C'ye 10°C/dk hızla 1825°C'ye kadar çıkılıp burada 3 saat süre ile sinterlenirken (tek basamaklı sinterleme), ikinci ve üçüncü grup numuneler aynı sinterleme hızıyla önce 1500°C ve 1600°C'lerde 1 saat süre ile bekletildikten sonra 1825°C'de 3 saat süre ile sinterlenmişlerdir (iki basamaklı sinterleme). Sinterleme sonrası soğuma hızı fırının kendi soğuma hızı olan 20°C/dk hızla yapılmıştır. Sinterlenen numunelerin yoğunlukları Bölüm 4.2.2'de verilen Arşimet yöntemi ile hesaplanarak Çizelge 8.2'de verilmiştir. Numunelerin yoğunlaşma davranışlarını incelemek için EY2, 2b ve 2d numunelerine 10°C/dk ısıtma hızı ve azot atmosferinde dilatometre analizi yapılmıştır (Şekil 8.2a).

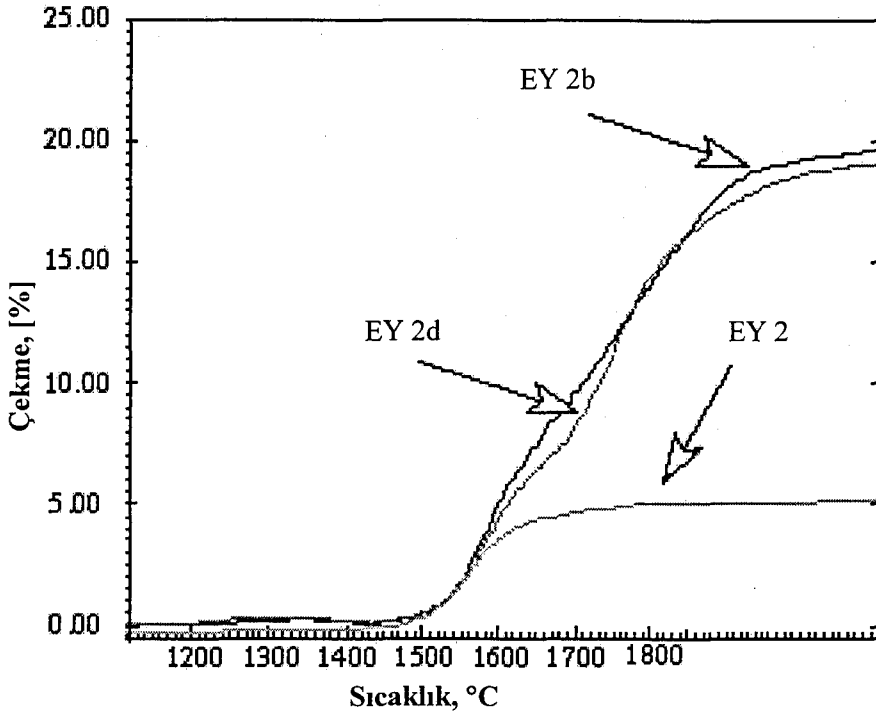
Çizelge 8.2. Sinterleme koşuluna bağlı olarak yoğunluk ve ağırlık kaybındaki değişim

Numune	m	n	K	Sinterleme koşulu	Teorik x değeri	% Teorik Yoğunluk	Δm
EY 5	0,44	0,76	1	1825°C/3saat	0,147	54,30	0,41
				1500°C/1saat + 1825°C/3saat	0,147	54,15	0,30
				1600°C/1saat + 1825°C/3saat	0,147	52,30	3,84
EY 5b	0,44	0,76	1,43	1825°C/3saat	0,147	67,80	0,63
				1500°C/1saat + 1825°C/3saat	0,147	68,40	0,45
				1600°C/1saat + 1825°C/3saat	0,147	63,00	0,72
EY 5f	0,44	0,76	2,36	1825°C/3saat	0,147	100	0,47
				1500°C/1saat + 1825°C/3saat	0,147	100	0,40
EY 4	0,59	0,98	1	1825°C/3saat	0,197	60,90	0,79
				1500°C/1saat + 1825°C/3saat	0,197	60,75	0,63
				1600°C/1saat + 1825°C/3saat	0,197	60,90	0,73
EY 4b	0,59	0,98	1,43	1825°C/3saat	0,197	95,00	0,56
				1500°C/1saat + 1825°C/3saat	0,197	90,20	0,53
				1600°C/1saat + 1825°C/3saat	0,197	87,60	0,04
EY 4c	0,59	0,98	1,61	1825°C/3saat	0,197	100	0,66
				1500°C/1saat + 1825°C/3saat	0,197	99,80	0,61
EY 4a	0,59	0,98	1,94	1825°C/3saat	0,197	100	0,67
				1500°C/1saat + 1825°C/3saat	0,197	100	0,48
EY 2	0,91	0,98	1	1825°C/3saat	0,303	59,25	0,91
				1500°C/1saat + 1825°C/3saat	0,303	57,30	0,80
				1600°C/1saat + 1825°C/3saat	0,303	59,10	0,77
EY 2b	0,91	0,98	1,43	1825°C/3saat	0,303	100	0,55
				1500°C/1saat + 1825°C/3saat	0,303	100	0,45
				1600°C/1saat + 1825°C/3saat	0,303	94,30	0,48
EY 2d	0,91	0,98	1,69	1825°C/3saat	0,303	100	0,62
				1500°C/1saat + 1825°C/3saat	0,303	100	0,63
EY 3	1,12	1,17	1	1825°C/3saat	0,373	68,15	0,65
				1500°C/1saat + 1825°C/3saat	0,373	68,35	0,46
				1600°C/1saat + 1825°C/3saat	0,373	68,50	0,50
EY 3a	1,12	1,17	1,2	1825°C/3saat	0,373	99,50	0,46
				1500°C/1saat + 1825°C/3saat	0,373	88,70	0,70
				1600°C/1saat + 1825°C/3saat	0,373	88,50	0,65
EY 3b	1,12	1,17	1,43	1825°C/3saat	0,373	100	0,46
				1500°C/1saat + 1825°C/3saat	0,373	100	0,65
				1600°C/1saat + 1825°C/3saat	0,373	100	0,56
ZY 5	0,86	1,26	1	1825°C/3saat	0,286	65,25	0,86
ZY 6	1	1,26	1	1825°C/3saat	0,333	69,80	0,61
ZY 7	1,16	1,26	1	1825°C/3saat	0,386	72,40	0,71
ZY 8	1,0	1,5	1	1825°C/3saat	0,333	72,70	0,72
ZY 9	1,4	1,5	1	1825°C/3saat	0,467	97,50	0,57
ZY 10	1,8	1,5	1	1825°C/3saat	0,6	98,10	0,39

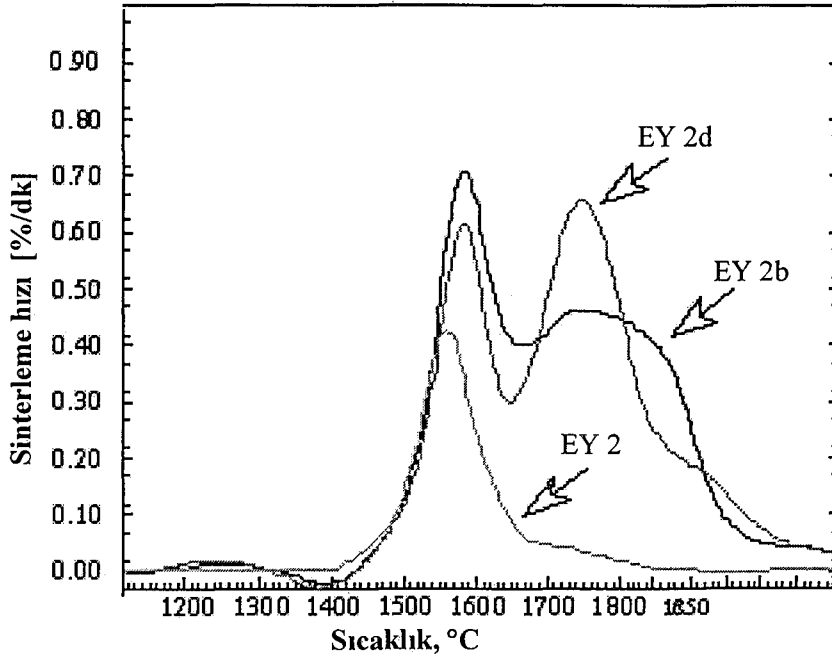
 Δm : ağırlık kaybı



Şekil 8.1. İğnemsli tane yapılı α -SiAlON üretiminde kullanılan başlangıç kompozisyonları



Şekil 8.2.a. Sıcaklığın fonksiyonu olarak yoğunluk değişimi.



Şekil 8.2.b. Sıcaklığın fonksiyonu olarak sinterleme hızındaki değişim

Oluşan çekme hızı (Şekil 8.2b) hesaplanan faz bileşimleri ile açıklanmaktadır. EY2b ve 2d numunelerindeki çekmeler 1200°C'de başlamaktadır. Sıcaklık artışı ile sinterleme hızı eğrisinde 3 tepe oluşumu gözlenmiştir. 1250°C'de oluşan ilk tepe taneciklerin kendi içlerinde düzenlendiklerini göstermektedir. İkinci tepe ise 1550°C'de gerçekleşmiştir ve bu sıcaklıkta en yüksek sinterleme hızı tespit edilmiştir. 1400-1500°C'lerde, Y₂O₃ ve Al₂O₃ sıvı faz içerisinde çözünmektedirler. Bu sıcaklıkta AlN'ün çözünürlüğünün oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 8.3). Soğuma esnasında apatit (Y₁₀Al₁₂Si₃O₁₈N₄) fazının oluştuğu gözlenmektedir. Bu da, yüksek miktarda düşük viskoziteli sıvının 1500-1550°C'de oluşarak α-SiAlON için sıcaklık artışı ile daha hızlı bir yoğunlaşma oluşumunu sağlamaktadır (Bkz. Çizelge 8.3, 1600°C).

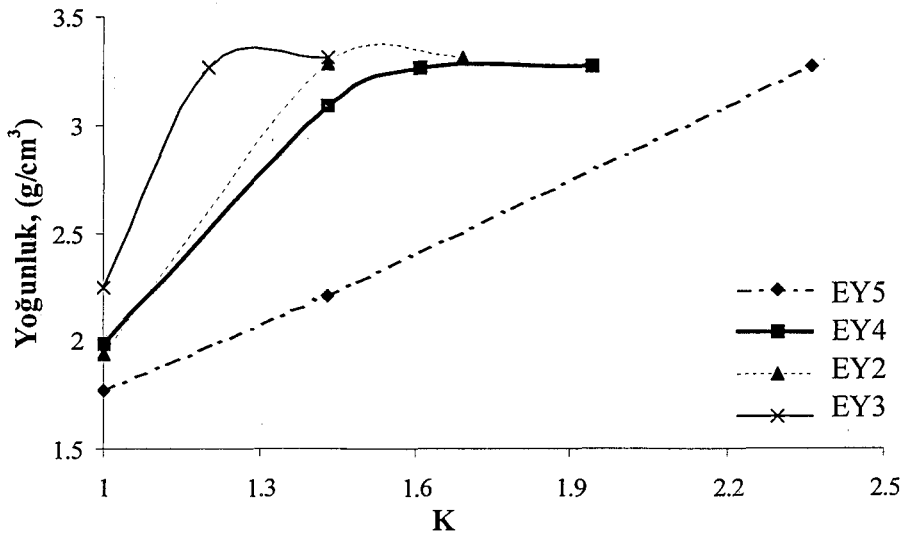
Çizelge 8.3. Düşük sıcaklıklarda EY 2, 2b ve 2d numunelerinin faz analizleri

Numune	Sinterleme koşulu	X-ışınları sonuçları
EY 2	1400°C/5 dk	83,35α-11AlN-5,65Y ₁₀ A ₁₂ Si ₃ O ₁₈ N ₄
	1500°C/5 dk	84,60α-11,00AlN-4,40Y ₁₀ A ₁₂ Si ₃ O ₁₈ N ₄
	1600°C/5 dk	46,90α'-48,65α-4,45AlN
EY 2b	1400°C/5 dk	81,10α-11AlN-7,90 Y ₁₀ A ₁₂ Si ₃ O ₁₈ N ₄
	1500°C/5 dk	83,65α-9,25AlN-7,10 Y ₁₀ A ₁₂ Si ₃ O ₁₈ N ₄
	1600°C/5 dk	33,20α'-59,65α-7,15AlN
EY 2d	1400°C/5 dk	79,85α-10,00AlN-10,15 Y ₁₀ A ₁₂ Si ₃ O ₁₈ N ₄
	1500°C/5 dk	82,00α-9,5AlN-8,50 Y ₁₀ A ₁₂ Si ₃ O ₁₈ N ₄
	1600°C/5 dk	35,55α'-53,70α-5,75AlN-5,00 Y ₁₀ A ₁₂ Si ₃ O ₁₈ N ₄

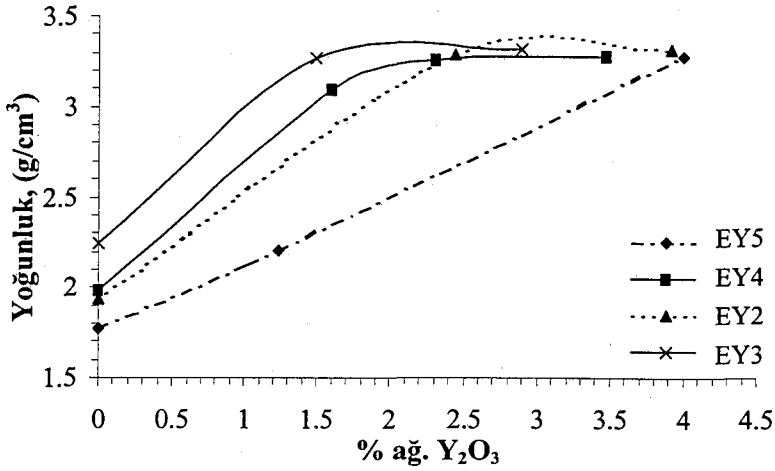
α: α-Si₃N₄; α': α-SiAlON

Bu proses sıvı fazın azalması ile ilişkilidir. Daha yüksek sıcaklıklarda, geriye kalan sıvı fazın viskozitesi düşerken, sıvı içerisinde çözünen α-SiAlON ve α-Si₃N₄ miktarı da artar. Bu da, 1700-1800°C'lerde ekstra Y₂O₃ içeren EY2b ve 2d (K=1,43 ve K=1,69) numunelerinde çekmenin artmasına neden olmaktadır. EY2 numunesinde ise ekstra Y₂O₃ olmadığından (K=1) yoğunlaşma 1650°C üzerinde diğer numuneler göre çok düşük olmaktadır. Çünkü α-SiAlON oluşumundan sonra geriye yoğunlaşmayı sağlayacak miktarda sıvı faz

kalmamaktadır. Bu sonuç aynı zamanda 1825°C'deki düşük yoğunluk değeri ile de desteklenmektedir (Çizelge 8.2). 1600°C'ye kadar olan bölümdeki yoğunlaşma hızı Greil ve arkadaşları (1985) tarafından yapılan çalışmaya oldukça benzer davranış göstermektedir. Bu çalışmada ara faz olarak garnet fazı gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıkta sinterleme hızındaki düşüş melilit fazının oluşumu ile ilişkili bulunmuştur. Bizim çalışmamızda ise böyle bir oluşum gözlenmemektedir ve oluşan bu farklılığın her iki çalışmadaki n ve m değerlerinin farklı olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Şekil 8.3'de K'ya bağlı olarak yoğunluktaki değişimler görülmektedir. K'daki artış açıkça yoğunlukta bir artışa neden olmaktadır. En yüksek yoğunluk değeri EY3 numunesinde tespit edilirken, en düşük değer ise EY5 numunesinde gözlenmektedir. Her iki numunenin yoğunlukları arasındaki bu farklılık başlangıç kompozisyonları ile açıklanabilir. Eğer kompozisyon (EY5), Si_3N_4 köşesine yakın ise (düşük m ve n değerli), yoğunlaşma işlemi süresince oluşacak olan taşıyıcı sıvı faz miktarı da düşük olacağından yoğunluk düşük olacaktır. Bu numuneyi yoğunlaştırmak için yüksek miktarda ekstra katkı maddesi ilavesi gerekmektedir (EY5f).

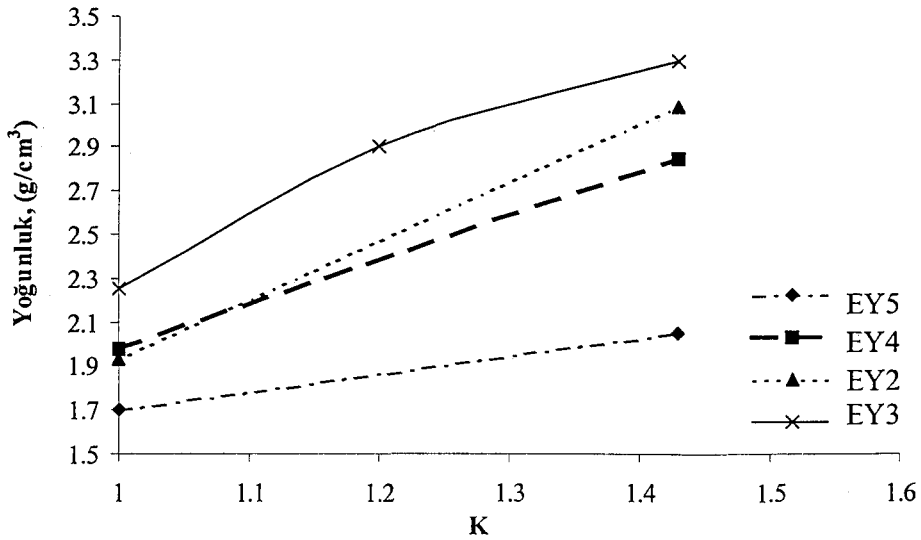


Şekil 8.3.a. Yoğunluk ve K (xk/xz) arasındaki ilişki



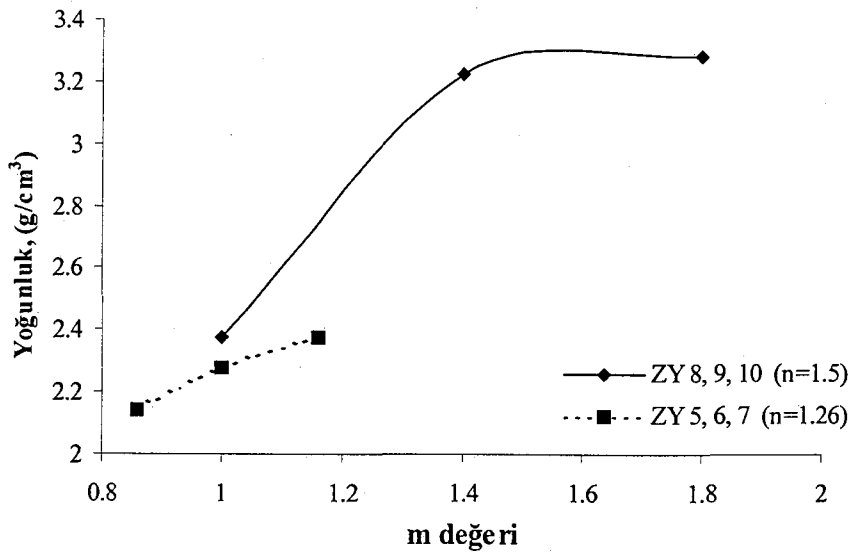
Şekil 8.3.b. Yoğunlukla ekstra Y₂O₃ miktarı arasındaki ilişki

Şekil 8.3.b'den de görüldüğü gibi farklı numunelere ağırlıkça aynı miktarda Y₂O₃ ilave edilse bile başlangıç kompozisyonuna bağlı olarak yoğunluk da düşecektir. Şekil 8.4'de ise ara sıcaklıklarda beklemenin yoğunluk üzerine etkisi verilmektedir. Bu şekilde iki basamaklı sinterleme işlemi sonrası son ürün yoğunluğunun tek basamaklı sinterlemeye göre daha düşük olduğu bulunmuştur.



Şekil 8.4. Sıvı faz miktarına ($K= x_k/x_z$) bağlı olarak yoğunluktaki değişim (iki basamaklı sinterleme)

Seçilen kompozisyonda, sıvı fazın yoğunluk üzerine etkisini göstermek için iki farklı grup hazırlanmıştır: Birinci grup kompozisyonlar (ZY5, ZY6 ve ZY7) α/β -SiAlON ve α -SiAlON bölgesinden, ikinci grup kompozisyonlar ise α -SiAlON düzleminin oksijence zengin bölgesinden seçilmiştir (ZY8, ZY9 ve ZY10). Sinterleme sonunda Şekil 8.5'den görüldüğü gibi yüksek n değerine sahip bir kompozisyonun m değeri arttırıldıkça yoğunluğu da artmaktadır, bu durumda düşük m ve n değerli kompozisyonlar ilave bir katkı maddesi kullanılmaksızın GPS sisteminde yoğunlaştırılmamaktadır.



Şekil 8.5. K=1 değerli kompozisyonların m ve yoğunluk ilişkisi

8.2.3. Sinterlenmiş numunelerin faz analizleri ve yapının tanımlanması

Sinterlenen numunelerin kesik yüzeylerinden yapılan X-ışınları analizleri sonucunda α -SiAlON fazının oluşumu incelenmiştir. 4. Bölümde anlatılan yöntemle, X-ışınları analizleri sonuçlarına göre hesaplanan α -SiAlON / (α -SiAlON + β -SiAlON) oranları ve X-ışınları analiz sonuçları Çizelge 8.4'de verilmiştir. Bu verilere göre, 1600°C'de bekleme yapılan sinterleme sonucunda diğer sinterlemelere göre daha yüksek miktarda α -SiAlON elde edilmektedir (EY5 numunesi dışında). Bu etki EY4, 4b ve EY2 numunelerinin x-değerlerindeki artıştan da anlaşılmaktadır.

Çizelge 8.4. Sinterleme yöntemlerine bağlı olarak X-ışınları analiz sonuçları

No	m	n	K	Sinterleme koşulu	X-ışınları analizi	x*	#
EY 5	0,44	0,76	1	1825°C/3saat	58,7α'-41,3β'	0,24	0,35
				1500°C/1saat + 1825°C/3saat	61,2α'-38,8β'	0,30	0,35
				1600°C/1saat + 1825°C/3saat	59,2α'-40,8β'	0,23	0,35
EY 5b	0,44	0,76	1,43	1825°C/3saat	70,7α'-29,3β'	0,25	0,37
				1500°C/1saat + 1825°C/3saat	72,8α'-27,2β'- Y ₂ SiO ₅ (çz)	0,26	0,37
				1600°C/1saat + 1825°C/3saat	72,6α'-27,4β'- Y ₂ SiO ₅ (z)	0,27	0,39
EY 5f	0,44	0,76	2,36	1825°C/3saat	82,5α'-17,5β'- Y-N-Apatit _(cz)	0,26	0,26
				1500°C/1saat + 1825°C/3saat	83,2α'-16,80β'- 1,5Y-N-Apatit _(cz)	0,24	0,31
EY 4	0,59	0,98	1	1825°C/3saat	70,0α'-30,0β'	0,45	0,46
				1500°C/1saat + 1825°C/3saat	72,6α'-27,4β'	0,32	0,43
				1600°C/1saat + 1825°C/3saat	62,4α'-37,6β'	0,5	0,43
EY 4b	0,59	0,59	1,43	1825°C/3saat	92,1α'-7,9β'- Y ₂ SiO _{5(z)}	0,27	0,47
				1500°C/1saat + 1825°C/3saat	91,7α'-8,3β'- Y ₂ SiO _{5(z)}	0,27	0,47
				1600°C/1saat + 1825°C/3saat	91,2α'-8,8β'- Y ₂ SiO _{5(cz)}	0,34	0,45
EY 4c	0,59	0,98	1,61	1825°C/3saat	93,7α'-6,4β'	0,26	0,39
				1500°C/1saat + 1825°C/3saat	93,2α'-6,8β'	0,26	0,42
EY 4e	0,59	0,98	1,94	1825°C/3saat	96,3α'-3,7β'	0,26	0,37
				1500°C/1saat + 1825°C/3saat	95,7α'-4,3β'	0,26	0,37
EY 2	0,91	0,98	1	1825°C/3saat	98,7α'-1,3β'	0,31	0,23
				1500°C/1saat + 1825°C/3saat	98,7α'-1,3β'	0,30	0,36
				1600°C/1saat + 1825°C/3saat	97,8α'-2,2β'	0,43	0,32
EY 2b	0,91	0,98	1,43	1825°C/3saat	100α'-Y ₂ SiO _{5(z)}	0,35	-
				1500°C/1saat + 1825°C/3saat	100α'-YAM _(cz) - Y-N-Apatit _(cz)	0,36	-
				1600°C/1saat + 1825°C/3saat	100α'-Y-N-Apatit _(cz)	0,35	-
EY 2d	0,91	0,98	1,69	1825°C/3saat	100α'-Y-N-Apatit _(cz)	0,37	-
				1500°C/1saat + 1825°C/3saat	100α'-Y-N-Apatit _(cz)	0,37	-
EY 3	1,12	1,17	1	1825°C/3saat	100α'	0,36	-
				1500°C/1saat + 1825°C/3saat	100α'	0,36	-
				1600°C/1 + 1825°C/3saat	100α'	0,37	-
EY 3a	1,12	1,17	1,2	1825°C/3saat	100α'	0,42	-
				1500°C/1saat + 1825°C/3saat	100α'-Y ₂ SiO _{5(cz)}	0,44	-
				1600°C/1saat + 1825°C/3saat	100α'- Y ₂ SiO _{5(cz)}	0,42	-
EY 3b	1,12	1,17	1,43	1825°C/3saat	100α'	0,43	-
				1500°C/1saat + 1825°C/3saat	100α'-Y-N-Apatit _(cz)	0,43	-
				1600°C/1saat + 1825°C/3saat	100α'-Y-N-Apatit _(cz)	0,43	-
ZY 5	0,86	1,26	1	1825°C/3saat	98,8α'-1,2β'	0,30	0,59
ZY 6	1	1,26	1	1825°C/3saat	100α'	0,36	-
ZY 7	1,16	1,26	1	1825°C/3saat	100α'	0,40	-
ZY 8	1,0	1,5	1	1825°C/3saat	100α'	0,36	-
ZY 9	1,4	1,5	1	1825°C/3saat	100α'	0,48	-
ZY 10	1,8	1,5	1	1825°C/3saat	100α'	0,57	-

x* :ölçülen x değeri; s: saat; α': Y_x³⁺Si_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}; β': Si_{6-z}Al₂O₂N_{8-z}; YAM: A₁₂Y₄O₉;
YAG: A₁₅Y₃O₁₂; M: Y₂Si₃N₄O₃; Y-N-Apatit: Y₁₀A₁₂Si₃O₁₈N₄; z: zayıf; çz: çok zayıf; #:β-SiAlON
z-değeri

Bu durumda sıvı faz yüksek sıcaklıkta yeniden kristallenmenin tamamlanabilmesi için yeterli miktarda bulunmamaktadır ve α -SiAlON fazının kompozisyonu başlangıç kompozisyonu ile dengede değildir. Sinterleme yöntemleriyle x -değerinin bir ilişkisinin olduğu ilave Y_2O_3 içermeyen bütün numuneler için tespit edilmiştir. Bu durumda x -değerindeki farklılıklarının temel nedeninin kinetik olduğu söylenebilir. Sıvı fazın artması ile farklı sinterleme yöntemleriyle x -değerindeki değişim azalmaktadır. Çünkü malzemenin kristallenmesi için yeterince sıvı faz bulunmaktadır.

İki basamaklı sinterlemenin tek basamaklı sinterlemeye göre daha düşük yoğunluk vermesi, sinterleme süresince $1600^\circ C$ 'deki beklemede α -SiAlON oluşumu gerçekleşirken sıvı faz miktarında belirgin bir azalma gerçekleşmesi ile açıklanmaktadır (Çizelge 8.5).

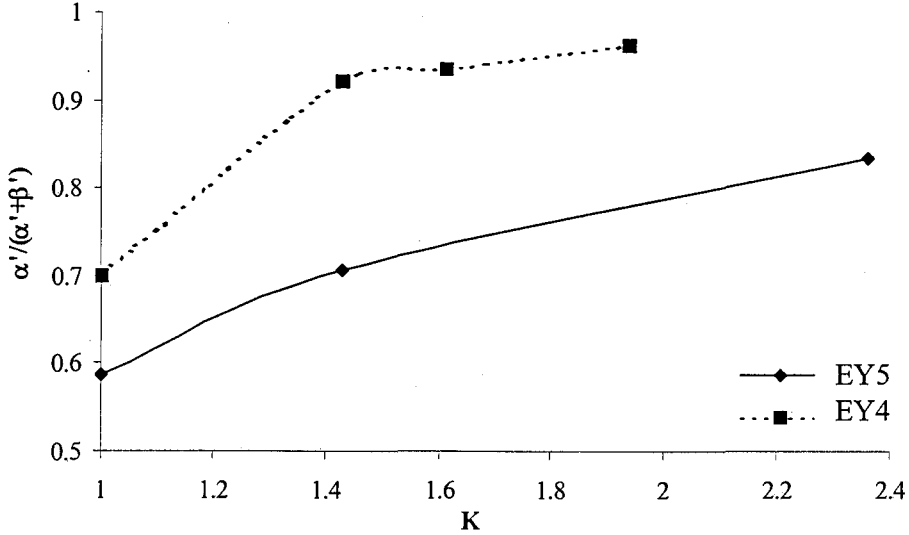
Çizelge 8.5. $1600^\circ C$ 'de 1 saat bekletilerek $1825^\circ C$ 'de 3 saat sinterlenen numunelerin faz analiz sonuçları

Numune	m	n	K	x	x -hesaplanan	X -ışınları sonuçları
EY 5	0,44	0,76	1	0,147	0,235	$59,2\alpha' - 40,8\beta'$
EY 5b	0,44	0,76	1,43	0,147	0,323	$72,6\alpha' - 27,4\beta' - Y_2SiO_5(z)$
EY 4	0,59	0,98	1	0,197	0,5	$62,4\alpha' - 37,6\beta'$
EY 4b	0,59	0,59	1,43	0,197	0,336	$91,2\alpha' - 8,8\beta' - Y_2SiO_5(\text{cz})$
EY 2	0,91	0,98	1	0,303	0,435	$97,8\alpha' - 2,2\beta'$
EY 2b	0,91	0,98	1,43	0,303	0,348	$100\alpha' - Y-N-Apatit(\text{cz})$
EY 3	1,12	1,17	1	0,373	0,366	$100\alpha'$
EY 3a	1,12	1,17	1,2	0,373	0,416	$100\alpha' - Y_2SiO_5(\text{cz})$
EY 3b	1,12	1,17	1,43	0,373	0,429	$100\alpha' - Y-N-Apatit(\text{cz})$

α' : α -SiAlON; β' : β -SiAlON; Y-N-Apatite: $Y_{10}Al_{12}Si_3O_{18}N_4$; z: zayıf; cz: çok zayıf

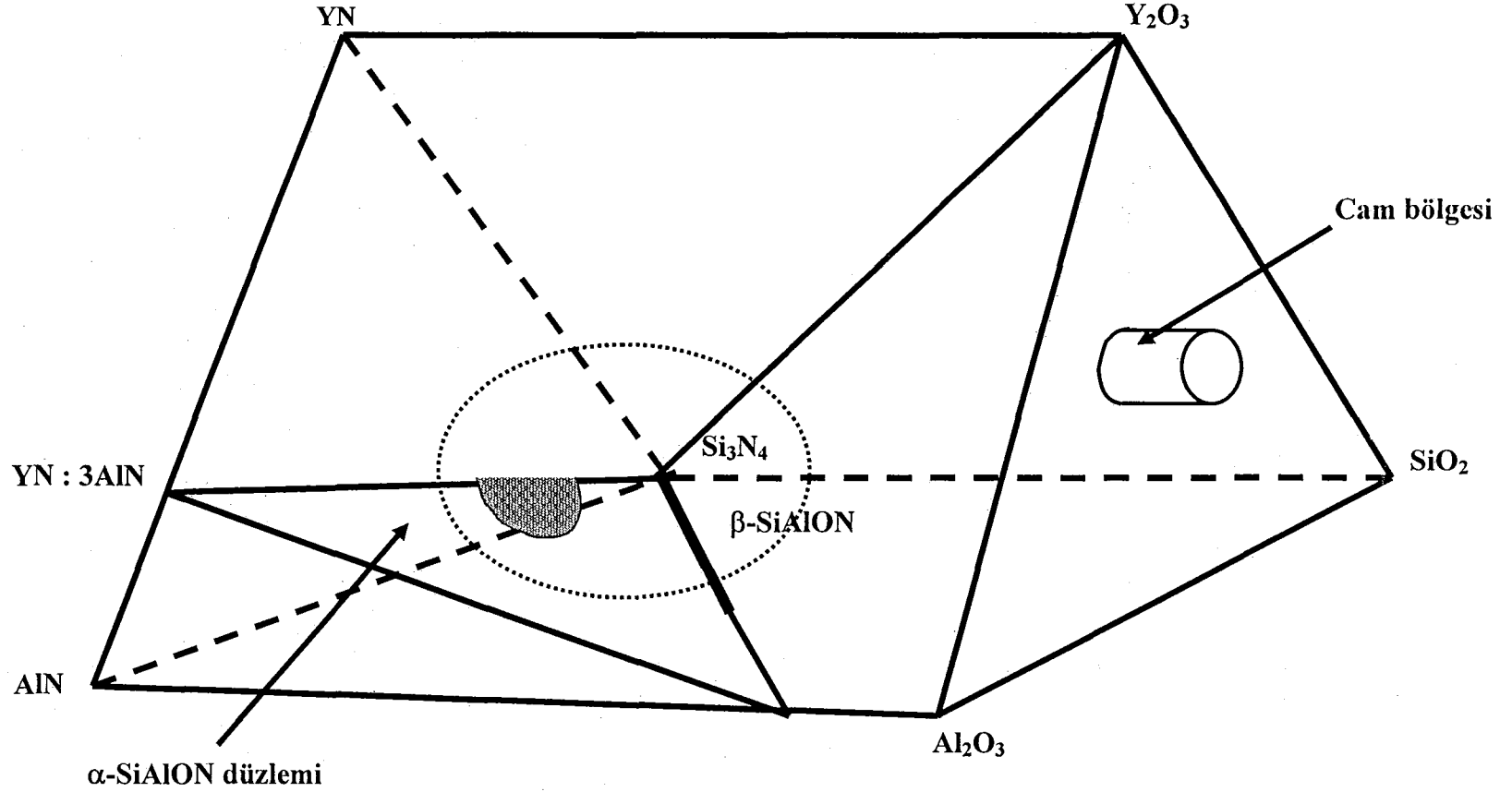
$1500^\circ C$ 'de iki basamaklı sinterlenen numunelerde de benzer davranışlar gözlenmektedir. Fakat bu sıcaklıkta α -SiAlON oluşumu fazla olmamaktadır ve Si_3N_4 'ün sadece 1/3'ü reaksiyona girmektedir. Bu da, son ürün yoğunluğunun diğer numunelerden ($1600^\circ C$ 'de iki basamaklı sinterlenen) neden daha az olduğunu açıklamaktadır.

K değerinin artması ile EY5-5f seri nolu numunelerin ve EY4-4e numunelerinin $\alpha' / (\alpha' + \beta')$ oranları artmaktadır (Çizelge 8.4, Şekil 8.6).

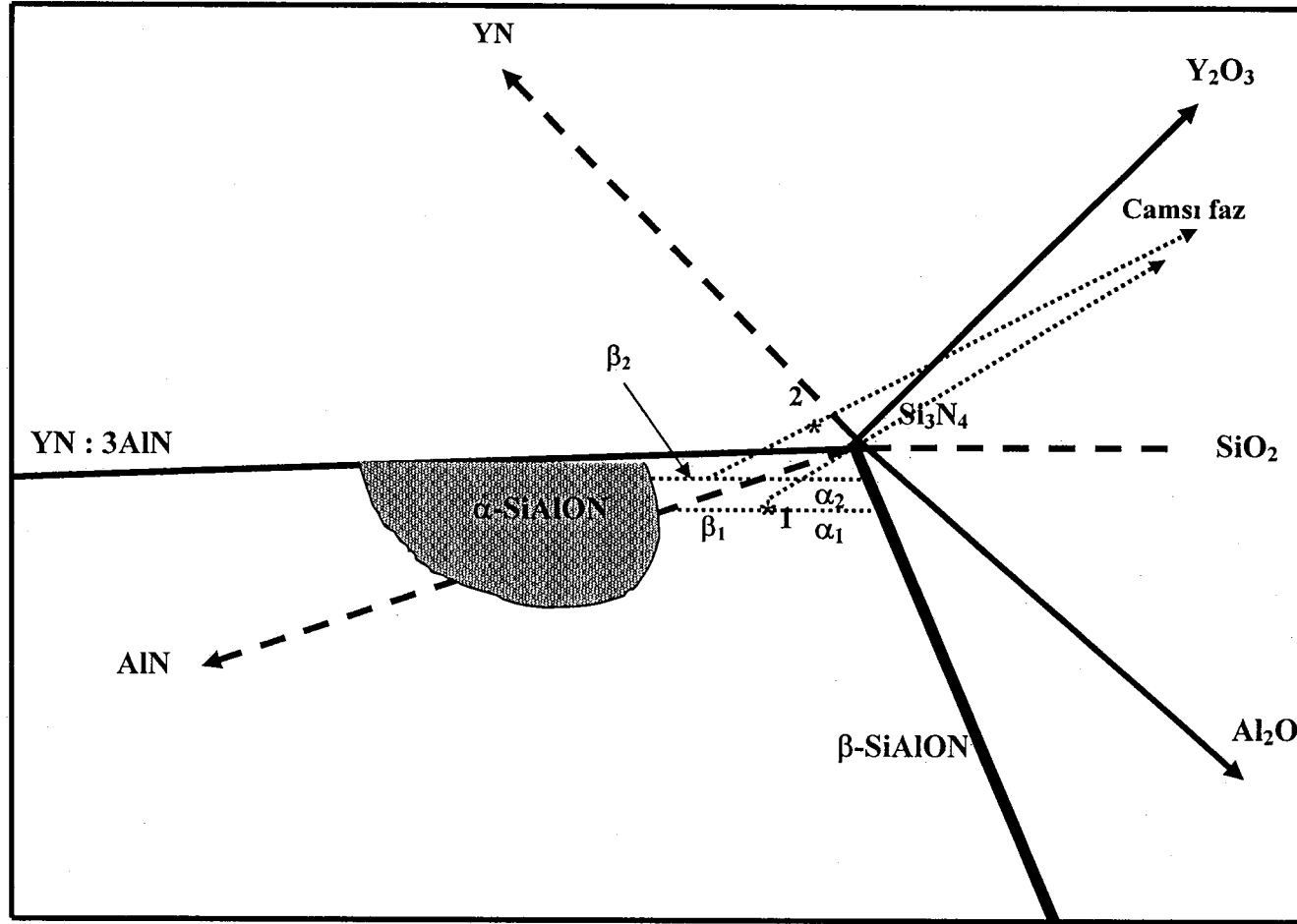


Şekil 8.6. α -SiAlON miktarının katkı maddesi miktarına bağlı olarak değişimi

EY4 kompozisyonu dışındakilerde K'nın artışı ile x-değerlerinde belirgin bir değişme gözlenmemektedir. Bu olay Şekil 8.7 ve 8.8'de görülen faz diyagramında çok daha iyi açıklanmaktadır. Bu faz diyagramında Y_2O_3 miktarının artması ile kompozisyondaki değişim gösterilmektedir. Şekil 8.8 çizilirken, sıvı fazın kompozisyonundaki kaymanın sadece ekstra Y_2O_3 kullanıldığında ve kompozisyon Al_2O_3 ve SiO_2 'ce zengin olduğunda gerçekleştiği varsayılmıştır. α/β -SiAlON bölgesindeki numunelerdeki α -SiAlON miktarının Y_2O_3 miktarının artması ile arttığı tespit edilmiştir. Benzer bir kompozisyon kayması α -SiAlON ve camı faz içeren numunelerde de (EY3-3b) gözlenmiştir. Elde edilen veriler, x-değerinin sabit olmadığını, fakat K=1 için 0,36'ya kayarken K=1,43 için 0,43 olduğunu göstermiştir. Benzer davranış, EY2, 2b ve 2d numunelerinde de tekrar etmiştir.



Şekil 8.7 Oksinitrür sistemde silisyum, alüminyum ve Y katyonlarının Jänecke prizması (Jänecke, 1907)



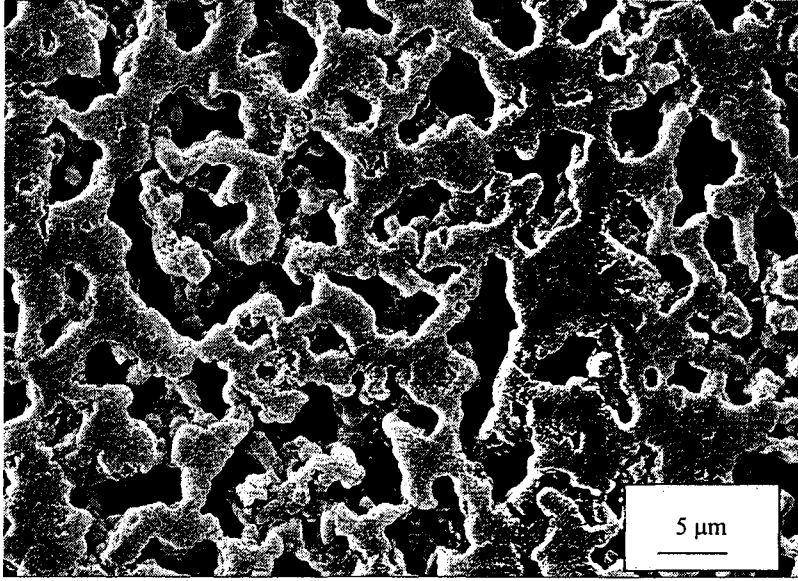
Şekil 8.8. Numunelere Y_2O_3 ilavesiyle kompozisyon değişiminin şematik gösterimi (1-ekstra Y_2O_3 içermeyen ve α -SiAlON bileşimi $\alpha_1/(\alpha_1+\beta_1)$ olan kompozisyon; 2- α -SiAlON bileşimi $\alpha_2/(\alpha_2+\beta_2)$ ekstra Y_2O_3 katkılı kompozisyon).

8.2.4. Mikroyapı ve mekanik özelliklerin incelenmesi

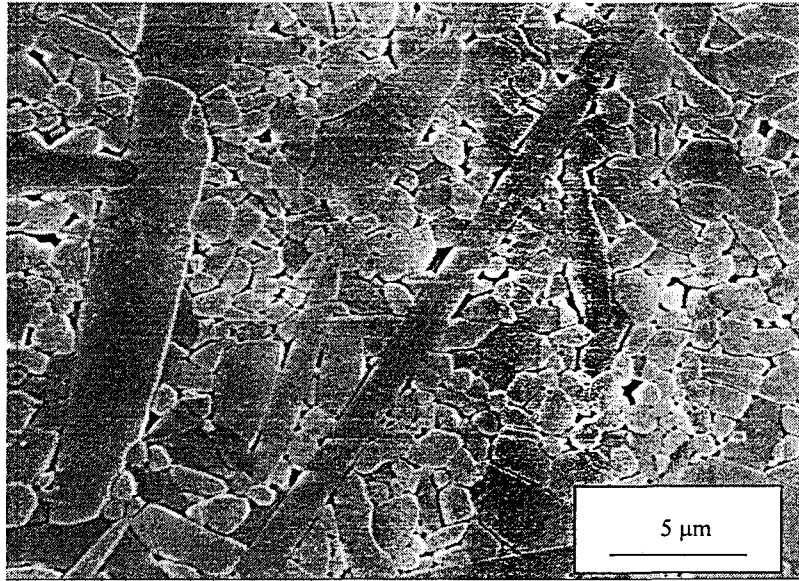
İğnemi yapıda α -SiAlON'un oluşumu çekirdeklenme ve büyüme olmak üzere iki farklı bölümde incelenebilir. Başlangıç tozu olarak α -Si₃N₄ kullanıldığında α -Si₃N₄ yüzeyinde α -SiAlON tanelerinin eş eksenli olarak oluştuğu bilinmektedir (Chen ve Rosenflanz, 1997). Tane büyümesi ise genel olarak sıvı fazın miktarına ve kompozisyonuna bağlıdır. Şekil 8.9 ve 8.10a, sıvı fazın miktarının tane boyutuna ve şekline olan etkisini göstermektedir. EY5 ve EY2 numunelerinin mikroyapıları EY3 ve EY4 numunelerinin mikroyapılarına benzemektedir. Sıvı faz olmadığında numuneler poroz bir yapı göstermektedirler. Extra Y₂O₃ ilavesi ile anizotropik tane büyümesi meydana gelmekte ve böylece iğnemi α -SiAlON tanelerini oluşturmaktadır. Çalışılan kompozisyonların düşük m ve n değerli olacak şekilde seçilmiş olmasının nedeni taşıyıcı sıvı fazın tane gelişimine etkisini gözleyebilmektir.

Çalışmanın ikinci bölümü ise iki aşamalı sinterlemeyi içermektedir. Fakat itriyum sisteminde seçilen bu kompozisyonlar için iki basamaklı sinterlemenin sıvı fazın yetersiz olduğu koşullarda, mikroyapıda belirgin bir değişim göstermediği tespit edilmiştir (Şekil 8.10b-c). İlave Y₂O₃ kullanılan sistemlerde ise, tek basamaklı olarak sinterlenen numunelerde büyük iğnemi yapıları α -SiAlON taneleri gözlenirken, 1600°C'de 1 saat bekledikten sonra sinterleme sıcaklığına çıkılarak sinterlenen numunelerde ise büyük tanelerde bir azalma tespit edilmiştir (Şekil 8.11a-b). Ancak, 1500°C'de 1 saat bekleme sonucunda ise diğer numunelere göre daha ince ve küçük iğnemi taneler oluştuğu tespit edilmiştir. Numunelerde tane gelişimi sadece taşıyıcı sıvının olması ile gerçekleşmiştir. Bu taşıyıcı sıvının miktarı yüksek m ve n değerlerinde çalışıldığında daha da yüksek olmuştur. Bu bölgede yapılan çalışmalarda ekstra sıvı faza gereksinim olmaksızın iğnemi tane morfolojisi rahatlıkla gözlenebilmiştir.

Sonuç olarak, α -SiAlON'un oluşumunun büyük bir bölümünün düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği (bkz. Çizelge 8.4) ve bu sıcaklıklarda herhangi bir tane büyümesinden söz edilemeyeceği açığa çıkmaktadır (Kurama ve ark., 2001a; 2001b; 2002).



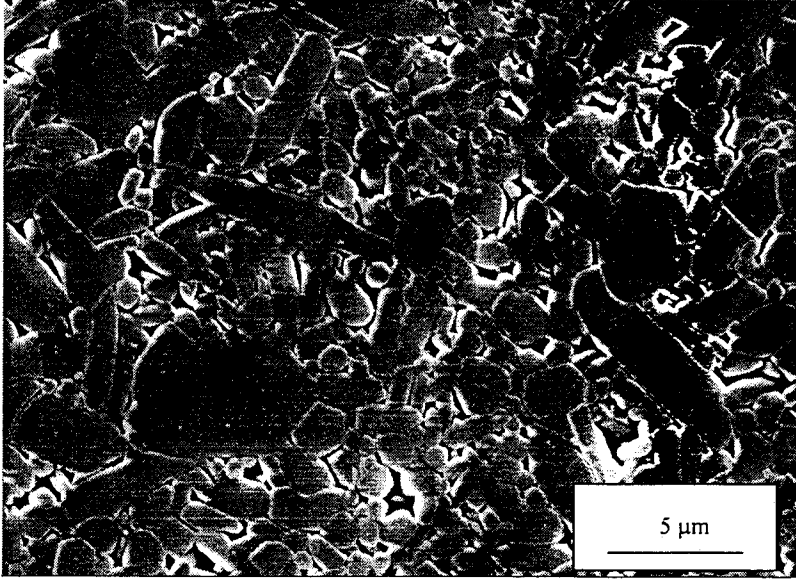
(a)



(b)

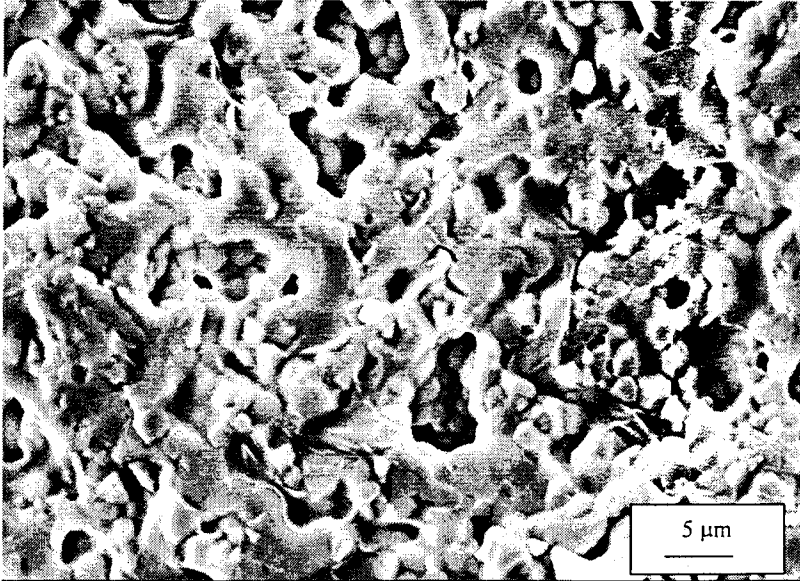
Şekil 8.9. Parlatılmış EY4 numunesinin ikincil elektron görüntüsü (1825°C/3saat) (a) K=1

(b) K=1,61



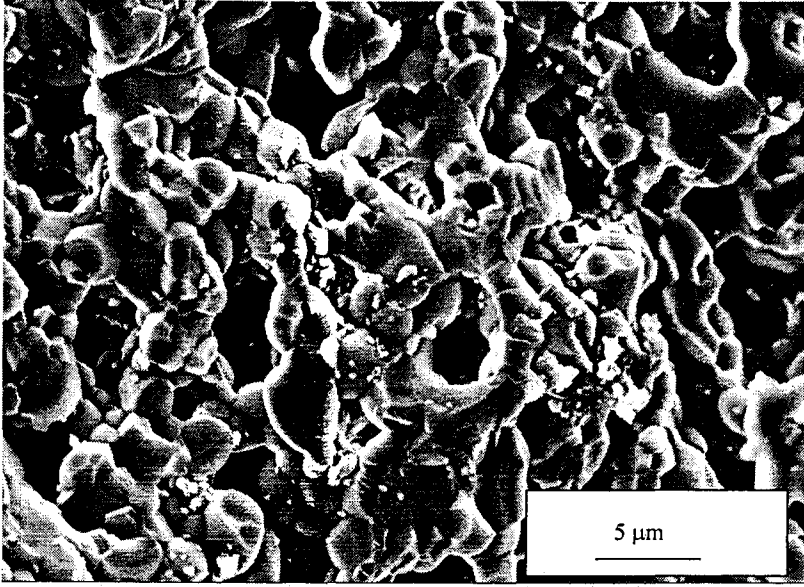
(c)

Şekil 8.9. Parlatılmış EY4 numunesinin ikincil elektron görüntüsü (1825°C/3 saat) (c) K=1,94



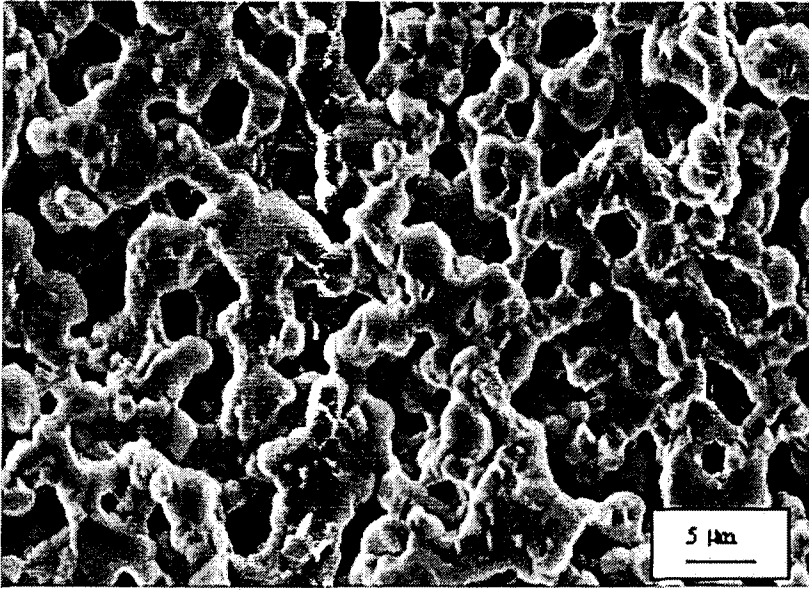
(a)

Şekil 8.10. EY2 numunesinin kırık yüzey görüntüsü (a) Tek basamaklı sinterleme



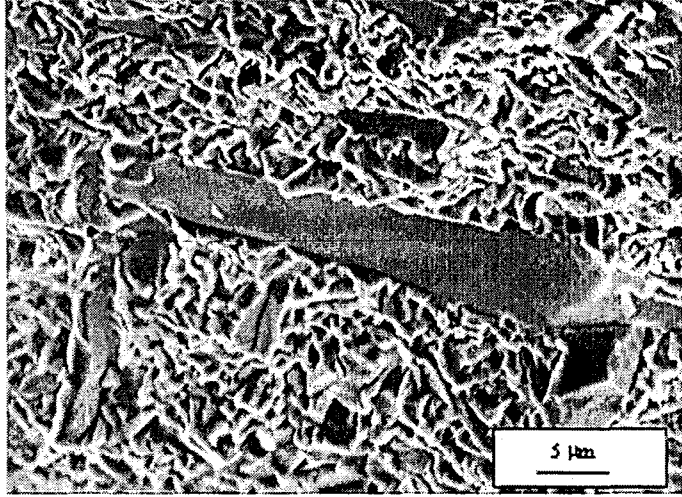
(b)

Şekil 8.10. EY2 numunesinin kırık yüzey görüntüsü (b) İki basamaklı sinterleme (1500°C/1 saat)

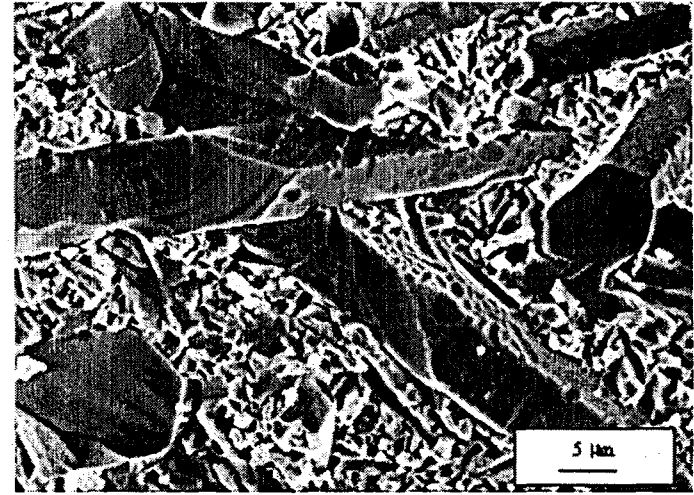


(c)

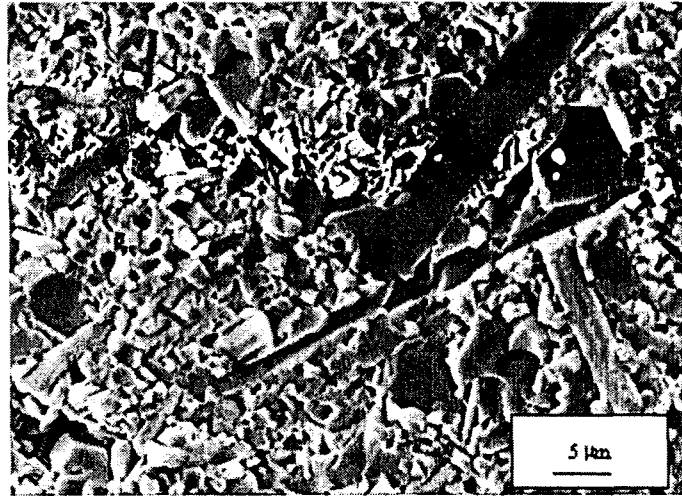
Şekil 8.10. EY2 numunesinin kırık yüzey görüntüsü (c) İki basamaklı sinterleme (1600°C/1saat)



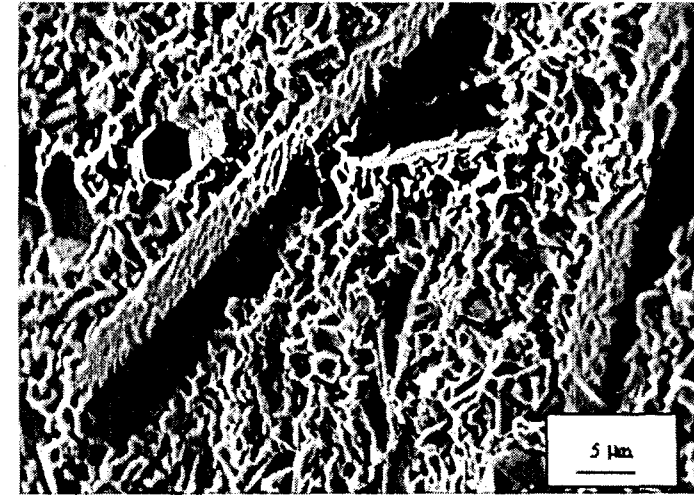
(a)



(b)



(c)

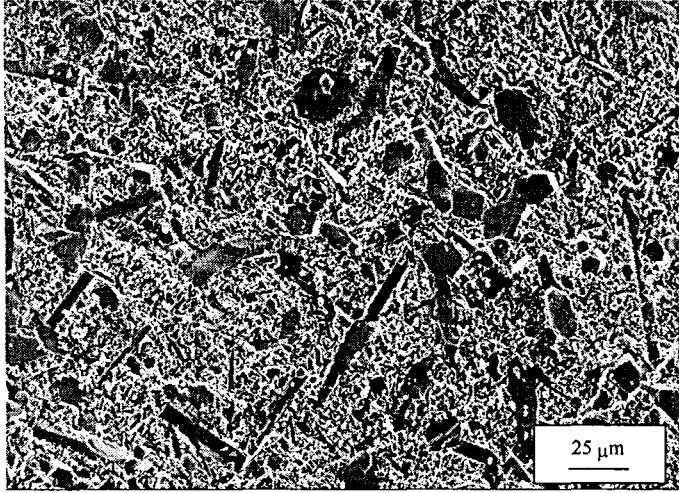


(d)

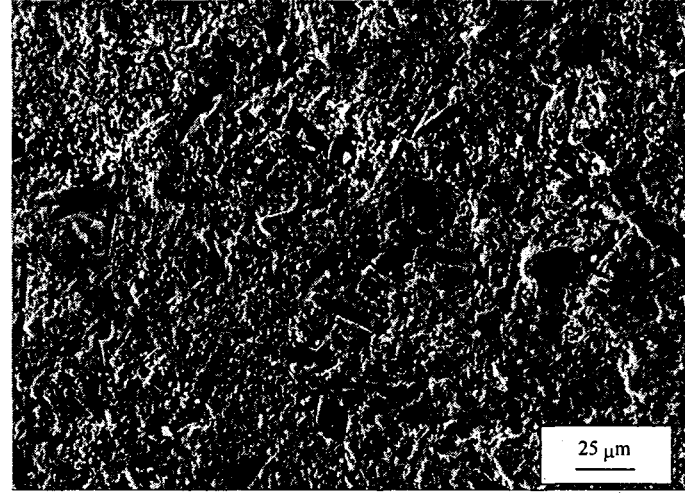
Şekil 8.11a. 1825°C/3saat koşullarında sinterlenen EY3 numunesinin kırık yüzey görüntüsü

a) $K=1,2$ b) $K=1,43$; c) 1500°C/1saat bekleddikten sonra yüksek sıcaklıkta sinterlenmiş $K=1,43$;

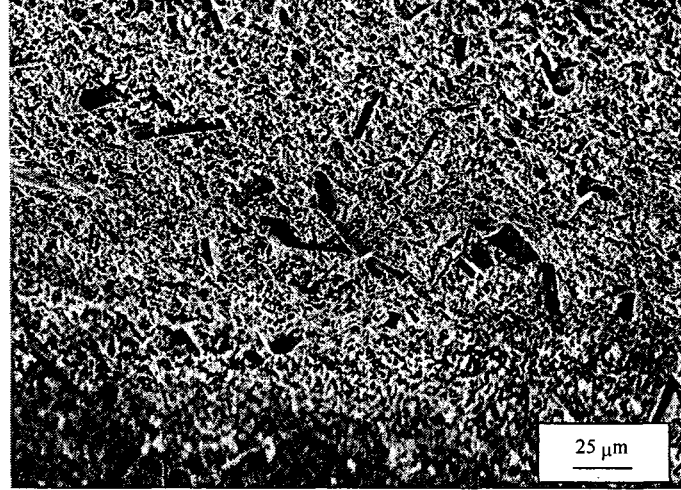
d) 1600°C/1saat bekleddikten sonra yüksek sıcaklıkta sinterlenmiş $K=1,43$



(a)



(b)



(c)

Şekil 8.11b. EY3 numunesinin kırık yüzey görüntüleri (K=1,43)

a) Tek basamaklı sinterleme; b) İki basamaklı sinterleme (1500°C/1saat); c) İki basamaklı sinterleme (1600°C/1saat)

Tüm sonuçlar taşıyıcı sıvı fazın miktarının iğnemesi α -SiAlON oluşumu için önemli olduğunu göstermiştir. Düşük m ve n değerli kompozisyonlarda ekstra katkı maddesi olmaksızın mikroyapı geliştirilemez iken, yüksek m ve n değerli kompozisyonlarda ekstra katkı maddesi ilavesine gerek olmamaktadır.

Numunelerin mikroyapısal gelişimlerinin mekanik özelliklere olan etkisi incelendiğinde EY4-4e numunelerinin sertliklerinin bileşimdeki α -SiAlON miktarının artışına bağlı olarak azaldığı gözlenmiştir. EY2 ve EY3 numunelerinde ise sabit bir α -SiAlON miktarı için ekstra Y_2O_3 miktarının artması ile sertlikte artış gözlenmektedir. Bu numunelerin K değerleri için elde edilen kırılma toklukları (K_{IC}), düşük K'lı numunelere göre daha düşüktür (EY5 numunesi hariç). α -SiAlON malzemesinin mekanik değerleri β - Si_3N_4 malzemesi ile karşılaştırıldığında hemen hemen aynı olduğu gözlenmektedir. α -SiAlON'un kırılma mukavemeti de β - Si_3N_4 'e göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 8.6).

Çizelge 8.6. Sertlik , tokluk ve mukavemet değerlerindeki değişim

No	K	$\alpha/(\alpha+\beta)$ (%)	Sinterleme Yöntemi	HV10 (GPa)	K_{IC}^2 (MPam ^{1/2})	Mukavemet (MPa)
EY 5f	2,36	81	1825°C/3saat	18,78 ± 0,26	4,4	-
	-		1500°C/1saat→1825°C/3saat	18,24 ± 0,34	4,2	638 ± 15,1
EY 4c	1,61	93.7	1825°C/3saat	19,76 ± 0,38	5,3	-
	-		1500°C/1saat→1825°C/3saat	18,80 ± 0,23	5,6	599 ± 75,1
EY 4e	1,94	96.3	1825°C/3saat	19,23 ± 0,50	5,4	-
	-		1500°C/1saat→1825°C/3saat	19,62 ± 0,37	5,0	676 ± 32,8
EY 2b	1,43	100	1825°C/3saat	18,08 ± 0,33	5,4	-
	-		1500°C/1saat→1825°C/3saat	18,56 ± 0,50	4,4	532 ± 49,6
EY 2d	1,69	100	1825°C/3saat	18,69 ± 0,26	3,9	-
	-		1500°C/1saat→1825°C/3saat	18,64 ± 0,30	3,5	491 ± 66,9
EY 3a	1,2	100	1825°C/3saat	18,23 ± 0,34	6,0	-
EY 3b	1,43	100	1825°C/3saat	18,71 ± 0,25	4,3	-
	-		1600°C/1saat→1825°C/3saat	18,65 ± 0,28	4,8	-
	-		1500°C/1saat→1825°C/3saat	18,17 ± 0,38	3,9	-
(1)	-	0	-	14,80 ± 0,40	5,2	920 ± 40

(1) β - Si_3N_4 malzemesi (kompozisyonu: ağı. % 6 Y_2O_3 / ağı.%4 Al_2O_3)

2)Standart sapma değeri 0.1MPam^{1/2}

8.3. Sonuçların Tartışılması

Bu çalışmada itriyum katkılı α -SiAlON seramiklerinin yoğunlaşma davranışının sıcaklık, katkı maddesi miktarı ve başlangıç kompozisyonuna bağlı olarak değişimi incelenmiştir. Artan katkı maddesi ile yüksek teorik yoğunluklar elde edilirken, sinterleme sıcaklığındaki düşüşün yoğunlaşma üzerinde olumsuz bir etkisi olduğu tespit edilmiştir. Başlangıç kompozisyonunun ise azotça zengin bir bölgeden seçildiği durumlarda ise oksijence zengin bölgedeki ile aynı yoğunluğa ulaşabilmesi için yapılması gereken ekstra itriyum ilavesi de artacaktır. Kullanılan bu ekstra itriyum miktarı düşük m ve n değerli kompozisyonlarda ($m < 1$; $n < 1$) iğnemsî yapılı α -SiAlON yapısının oluşumuna yardımcı olmuştur.

İğnemsî yapılı α -SiAlON oluşumunda çekirdeklenmenin etkisini görmek için yapılan farklı sinterleme işlemleri sonucunda tek basamaklı sinterlemede yoğunluğun daha yüksek olduğu, ancak buna karşılık iki basamaklı sinterlemede düşük yoğunluklu, homojen iğnemsî yapılı α -SiAlON tanelerinin olduğu gözlenmiştir.

Mekanik analizler sonucunda, sertlik ve tokluk değerleri, standart olarak kabul edilen bir β -Si₃N₄ malzemesine göre daha yüksek olan bir ürün elde edilmiştir.

9. İKİ KATYONLU SİSTEMLERDE İĞNEMSE YAPILI α -SiAlON OLUŞUMUNDA ÇEKİRDEKLENMENİN ETKİSİ

9.1. Giriş

İlk olarak Hwang ve arkadaşları (1995) tarafından yapılan araştırmalar sonucunda çok katyonlu sistemlerde (Ca, Sr ve Y) iğnemsi ve eş eksenli α -SiAlON seramikler elde edilmiştir. Daha sonraları iğnemsi yapılı α -SiAlON araştırmaları genel olarak tek katyonlu sistemlerde kompozisyonun ve katyonun etkisini inceleyerek devam etmiştir. Ancak, son yıllarda yapılan incelemelerde Nordberg (1997a) Sm-Nd sisteminde, Mandal ve Hoffmann (1998) ise Nd-Ca ve Ce-Ca ikili sistemlerinde α -SiAlON'un iğnemsi yapılı olarak geliştirilebildiğini ortaya koymuştur. Son olarak Wang ve arkadaşları (2000b) iki değerlikli atomlar arasında büyük ve küçük iyon yarıçapına sahip olan Mg ve Ca atomlarını içeren sistemde α -SiAlON seramiklerinin mekaniksel ve mikroyapısal gelişimini gerçekleştirmişlerdir.

Sönderlund ve Ekström (1990) çalışmalarında tek başına yapıya girebilen büyük yarıçaplı katyon olarak Nd^{+3} 'ü ($r=0,98$) tanımlarken, Mandal ve Thompson (1996a) tarafından yapılan çalışmada Ce^{+3} katyonunun hızlı soğutma ile yapıda tutulabildiği ancak soğuma esnasında $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON dönüşümünün gerçekleştiği belirtilmiştir. Son olarak Xu ve arkadaşları (2003) yaptıkları çalışmalarda hızlı soğutmaya gerek kalmaksızın yapıya sadece ağırlıkça % 1 Y- α -SiAlON çekirdekleri ilavesi ile % 45 oranında Ce- α -SiAlON elde edilebildiğini açıklamışlardır. Elde edilen α -SiAlON'ların da iğnemsi yapılı olduğu tespit edilmiştir.

Literatürde α -SiAlON'da iğnemsi mikroyapı ya oksijen ve alüminyumca zengin bir kompozisyon dizaynyıyla ya da β - Si_3N_4 başlangıç tozu kullanılarak sıcak presleme yoluyla elde edilmiştir. Ancak yüksek oranda alüminyum ve oksijen içeren kompozisyon, iğnemsi tanelerin gelişimine neden olan sıvı faz miktarını arttıracığından, sinterleme sonrası tane sınırlarında kalacak olan bu camsı faz, malzemenin yüksek sıcaklık mekaniksel özelliklerini kötü etkileyecektir. Kuşhan ve arkadaşları (2002) yapmış oldukları çalışmada azotça

zengin α -SiAlON kompozisyonu seçerek eşit mol oranlarında Ce-Y çok katyonlu sisteminde basınçlı sinterleme ile çalışmışlardır. Böylece tane sınırı fazı azaltılarak yüksek aspekt oranına sahip α -SiAlON eldesi amaçlanmıştır. Ancak bu çalışmada da diğer çalışmalarda olduğu gibi eşit mol oranlarında çalışılmıştır.

Bu çalışmada azotça zengin bölgeden seçilen bir kompozisyonda, Ce/Y sisteminde ve daha önce çalışılmamış bir sistem olan Sm/Y sisteminde değişen katyon miktarlarına ve sinterleme koşullarına bağlı olarak α -SiAlON mikroyapısındaki gelişim incelenmiştir.

9.2. Ce-Y α -SiAlON'ların Mikroyapısının Geliştirilmesinde Ce ve Y Atomlarının Oranlarının ve Sinterleme Koşulunun Etkisi

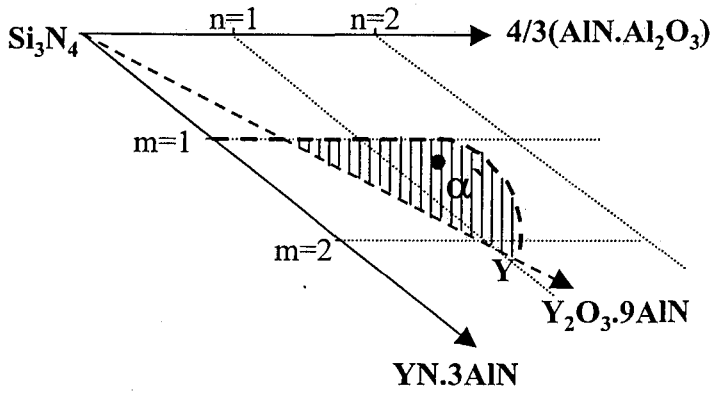
Ce/Y- α -SiAlON sisteminde yapılan daha önceki çalışmada (Kuşhan ve Mandal, 2002) eşit mol oranlarında ikili katyon sisteminde çalışıldığında, tek başına Y^{+3} veya Ce^{+3} sistemlerinde eş eksenli bir α -SiAlON mikroyapısı gözlenirken, iğnemsî yapılı α -SiAlON gelişimi tespit edilmiştir. Kuşhan çalışmasında, Y^{+3} katyonunu α -SiAlON yapısını kararlı kılmak için, Ce^{+3} katyonunu ise sıvı fazı oluşturarak iğnemsî yapıda tane büyümesini sağlamak için kullanmıştır. Bu çalışmada, ise azotça zengin bir bölgeden seçilen kompozisyonda değişen atomsal oranlar da Ce^{+3} ve Y^{+3} katyonlarının ve sinterleme koşullarının mikroyapıya etkisi olmak üzere iki farklı parametre incelenmiştir.

9.2.1. Başlangıç kompozisyonlarının hazırlanması ve sinterlenmesi

Maksimum azot içeriğine sahip olan başlangıç kompozisyonu katkı maddesi olarak kullanılan Ce^{+3} katyonu miktarı molce % 0-100 oranında Y^{+3} katyonu ile yer değiştirilerek Çizelge 9.1'de verilen kompozisyon Bölüm 8.2.1'de bahsedilen yöntemle hazırlanmıştır (Şekil 9.1).

9.2.2. Başlangıç kompozisyonlarının yoğunlaştırılması

Hazırlanan numunelerin sinterleme işlemi 1800°C'de 1 saat olmak üzere, gaz basınçlı fırında Bölüm 8.2.2'de belirtilen yöntemle (tek basamaklı ve iki basamaklı) gerçekleştirilmiştir. İki basamaklı sinterleme diğer bölümden farklı olarak sadece 1600°C'de 20 dakika bekleme için yapılmıştır. Sinterlenen numunelerin yoğunlukları Bölüm 4.2.2'de verilen Arşimet yöntemi ile hesaplanarak Çizelge 9.2.'de verilmiştir.



Şekil 9.1. İğnemsiz yapıdaki α -SiAlON başlangıç kompozisyonları

Çizelge 9.1. Kullanılan hammaddelerin ağırlıkça % miktarları

m=1,25, n=1,30	Kompozisyonu oluşturan hammaddeler ve miktarları (%)					
Kompozisyon	Y ₂ O ₃ / CeO ₂	Si ₃ N ₄	AlN	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	CeO ₂
100Ce	0	71,34	16,10	1,02	-	11,53
75Ce	25	72,06	16,27	1,036	1,91	8,73
CeY	50	72,8	16,43	1,04	3,85	5,87
25Ce	75	73,53	16,60	1,057	5,85	2,96
100Y	100	74,29	16,77	1,06	7,88	-

Her iki sinterleme analiz sonuçlarına göre en yüksek yoğunluk ~% 100 teorik yoğunlukla molce % 25 ve 50 Ce⁺³ içeren kompozisyonlarda tespit edilmiştir. % 75 Ce⁺³ ve % 100 Ce⁺³ içeren numunelerin yoğunlukları hemen hemen aynı değeri gösterirken % 100 Y⁺³ katkılı kompozisyonda ise minimum

teorik yoğunluk görülmektedir. Bu yoğunluk sonuçları α -SiAlON yapısında katyonun kararlılığı ile ilişkili olup kararlılık ne kadar yüksek ise sinterlemede sıvı fazın azalmasına bağlı olarak yoğunlukta azalma gözlenmiştir.

Çizelge 9.2. Sinterleme koşuluna bağlı olarak yoğunluk ve ağırlık kaybındaki değişim

Kompozisyon	Sinterleme Koşulu	d (g/cm ³)	% Teorik Yoğunluk
100Y	1800°C/1saat	2,261	70,25
25Ce	1800°C/1saat	3,284	100
CeY	1800°C/1saat	3,337	100
75Ce	1800°C/1saat	3,334	99,30
100Ce	1800°C/1saat	3,348	98,30
100Y	1600°C/20dk + 1800°C/1saat	-	-
25Ce	1600°C/20dk + 1800°C/1saat	3,241	99,25
CeY	1600°C/20dk + 1800°C/1saat	3,311	100
75Ce	1600°C/20dk + 1800°C/1saat	3,321	98,95
100Ce	1600°C/20dk + 1800°C/1saat	3,332	97,90

9.2.3. Sinterlenmiş numunelerin faz analizleri ve yapının tanımlanması

Sinterlenen numunelerin kesik yüzeylerinden yapılan X-ışınları analizleri sonucunda α -SiAlON fazının oluşumu incelenmiştir. 4. Bölümde anlatılan yöntemle, X-ışınları analizleri sonuçlarına göre hesaplanan α -SiAlON / (α -SiAlON + β -SiAlON) oranları ve X-ışınları analiz sonuçları Çizelge 9.3'de verilmiştir.

Sinterleme ilavelerinin etkisi:

Yapılan X-ışınları analizleri sonucunda iyon yarıçaplarına bağlı olarak küçük iyon yarıçaplı Y⁺³ iyonunca zengin olan numune % 100 α -SiAlON içerirken, yapıya giren Ce⁺³ katyon miktarı arttıkça oluşan α -SiAlON miktarının azaldığı ve yan faz olarak 75Ce numunesinde JEM fazı (CeSi₅Al₂ON₉) ve 21R

politipi ($\text{SiAl}_6\text{O}_2\text{N}_6$), CeY numunesinde ise 21R fazı tespit edilmiştir. JEM fazı 1350°C üzerindeki sıcaklıklarda kararlı bir faz olup, Ce^{+3} 'ca zengin numunelerde görülmektedir.

Çizelge 9.3. Katyon oranına ve sinterleme yöntemlerine bağlı olarak X-ışınları analiz sonuçları

<i>Numune</i>	<i>Sinterleme koşulu</i>	<i>X-ışınları analizi</i>
100Y	1800°C/1saat	100 α'
25Ce	1800°C/1saat	100 α'
CeY	1800°C/1saat	100 α' -21R _(z)
75Ce	1800°C/1saat	87,80 α' -12,20 β' -JEM _(z) -21R _(çk)
100Ce	1800°C/1saat	100 β' -JEM _(çk)
100Y	1600°C/20dk + 1800°C/1saat	100 α'
25Ce	1600°C/20dk + 1800°C/1saat	100 α'
CeY	1600°C/20dk + 1800°C/1saat	100 α' -21R _(z)
75Ce	1600°C/20dk + 1800°C/1saat	83,15 α' -16,85 β' -JEM _(k) -21R _(çk)
100Ce	1600°C/20dk + 1800°C/1saat	100 β' -JEM _(çk)

çk: çok kuvvetli; k:kuvvetli; z: zayıf; JEM fazı: $\text{CeSi}_5\text{Al}_2\text{ON}_9$, 21R fazı: $\text{SiAl}_6\text{O}_2\text{N}_6$

Sinterleme koşulunun etkisi:

Sinterleme koşullarındaki değişikliğe bağlı olarak yapılan faz analiz sonuçlarında gözlenen fazlarda genel olarak bir değişim olmayıp sadece 75Ce numunesinde iki basamaklı sinterleme sonucunda daha az miktarda α -SiAlON fazı oluşmaktadır. Ötektik sıcaklıkları açısından incelendiğinde Y_2O_3 'ün 1500°C'de, CeO_2 'in ise 1450°C'de diğer metal oksitlerle ötektik oluşturduğu bilinmektedir. İkili sistemde ötektik sıcaklık ~1400°C olup bu sıcaklık üzerindeki sıcaklıklarda JEM fazı oluşumu başlamaktadır (Mandal ve Thompson, 1996c). İki basamaklı sinterlemede, 1600°C'de 20 dk bekleme süresince JEM fazı oluşumu artacağından Ce^{+3} iyonun büyük bir çoğunluğu α -SiAlON yapısından çok JEM fazı yapısına girmektedir. Bu da X-ışınları sonuçları ile iki basamaklı sinterleme sonucunda 75Ce numunesindeki α -SiAlON miktarının tek basamaklı sinterlemeye göre daha düşük olmasını desteklemektedir (Çizelge 9.3).

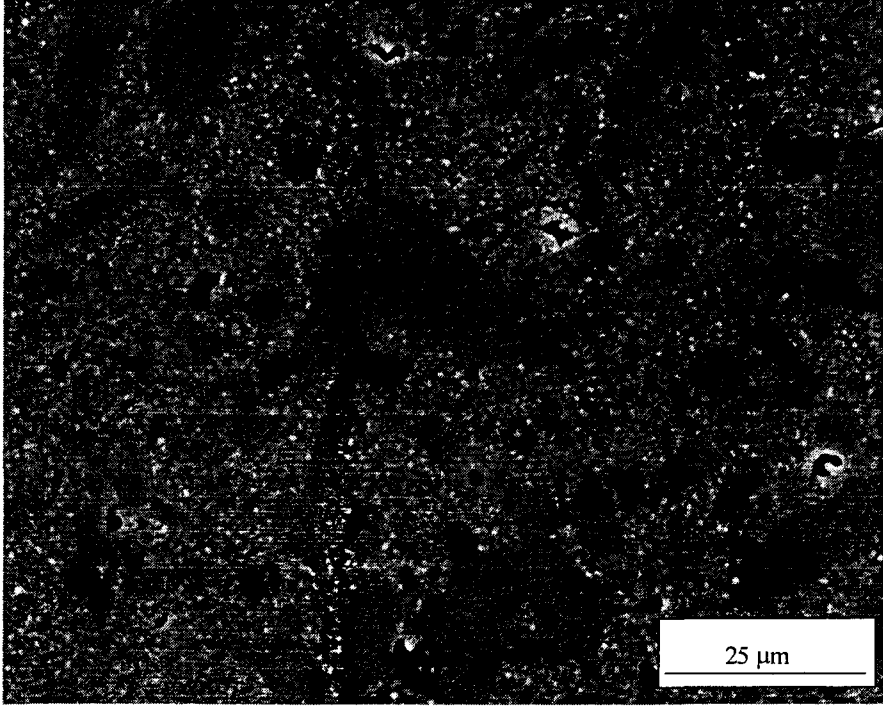
9.2.4. Mikroyapı ve mekanik özelliklerin incelenmesi

Bu bölümde mikroyapının geliştirilmesinde çekirdekleştirici olarak katkı maddesinin etkisi ve sinterleme koşulunun etkisi olmak üzere iki farklı parametre incelenmiştir:

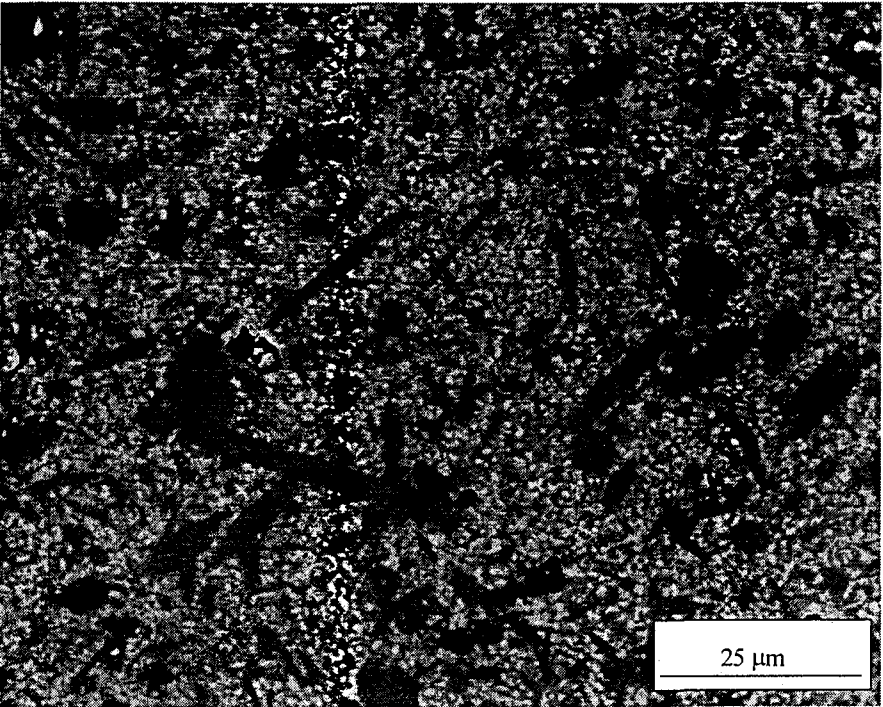
Ce⁺³ ve Y⁺³ katyonlarının etkisi:

Yapılan çalışmalar Ce⁺³ katyonunun ancak Y⁺³ katyonu gibi küçük iyon yarıçaplı katyonlar yardımı ile yapıda kararlı olarak tutulabildiğini göstermiştir (Ekström ve ark., 1991; Söderlund ve Ekström, 1990). Daha sonraları bu görüş yüksek ayırma güçlü elektron mikroskobu çalışmaları ile Olsson (1989) tarafından desteklenmiştir. Bu bölümde molce % 25'lik artışlarla Ce⁺³ katyonunun Y⁺³ katyonu ile yer değiştirilmesi ile hazırlanan kompozisyonlarda yan fazların oluşumuna bağlı olarak α -SiAlON mikroyapısının değişimi incelenmiştir.

Tek basamaklı sinterlenmiş olan numunelerin mikroyapıları Şekil 9.2'de verilmektedir. Teorik yoğunluğu çok düşük olan 100Y numunesi çok poroz bir yapıya sahip olduğu için mikroyapı incelemesi yapılamamıştır. Diğer numunelerin geri yansımali elektron görüntülerinden de anlaşıldığı gibi, kompozisyondaki Ce⁺³ katyonu miktarı arttıkça iğnemsli yapıda bir gelişme görülmektedir. 25Ce numunesi, % 100 teorik yoğunluğa sahip olmasın rağmen mikroyapı fotoğraflarında görülen gözenekler parlatma sırasında tane kopmalarından oluşmaktadır. Bu numunede oldukça kaba ve büyük iğnemsli α -SiAlON taneleri oluşurken, CeY numunesinde optimum iğnemsli yapıli taneler gözlenmektedir. 75Ce numunelerinde ise en yüksek aspekt oranlı taneler oluşmaktadır. Ayrıca bu iki numunenin mikroyapısında ikincil bir faz olan β -SiAlON ve 21R politip fazları siyah ve iğnemsli yapıli olarak görülebilmektedir. Yapıya giremeyen Ce⁺³⁻ iyonu ise beyaz olarak görülen camsi faz yapısında yer almaktadır. 100Ce numunesi ise diğer üç numunenin aksine JEM fazı ve camsi tane sınır fazından oluşmaktadır. Yapıda gözlenen poroziteler de yoğunluğun düşük olduğunun bir kanıtıdır.

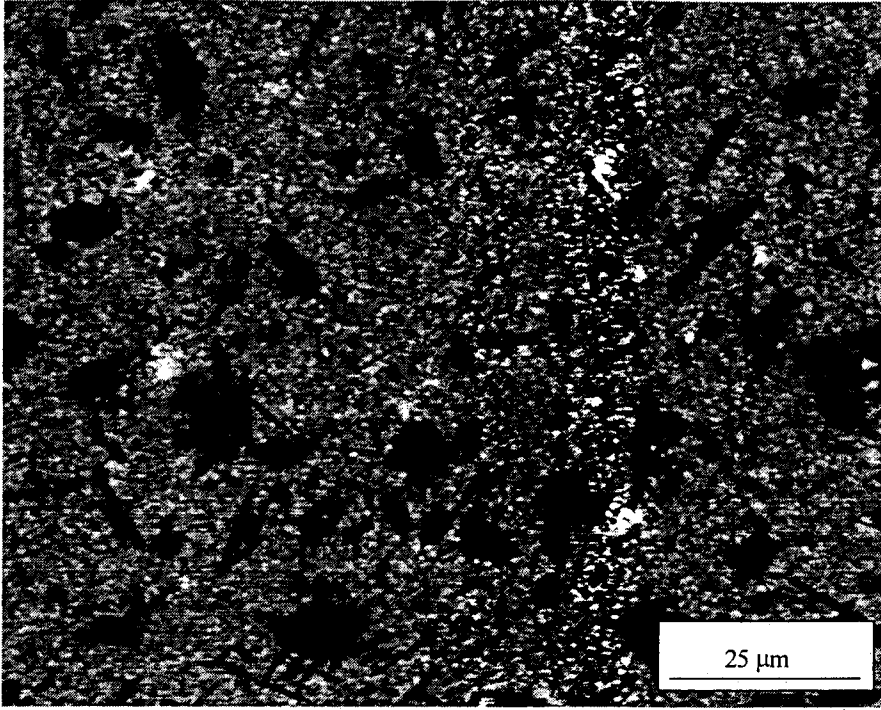


(a)

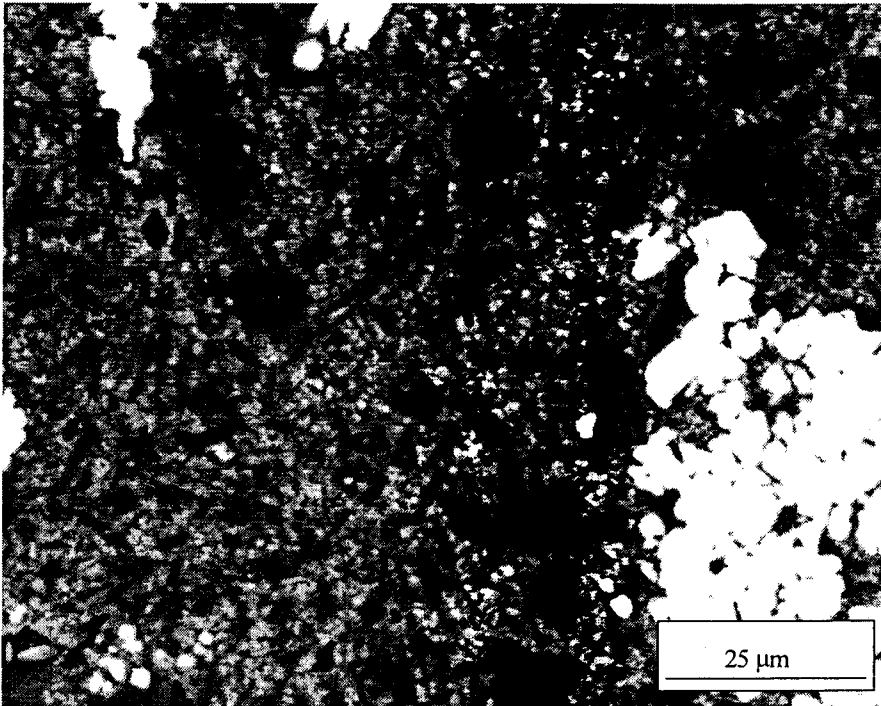


(b)

Şekil 9.2. Tek basamaklı olarak sinterlenen (a) 25Ce ve (b) CeY numunelerinin BEI görüntüleri



(c)



(d)

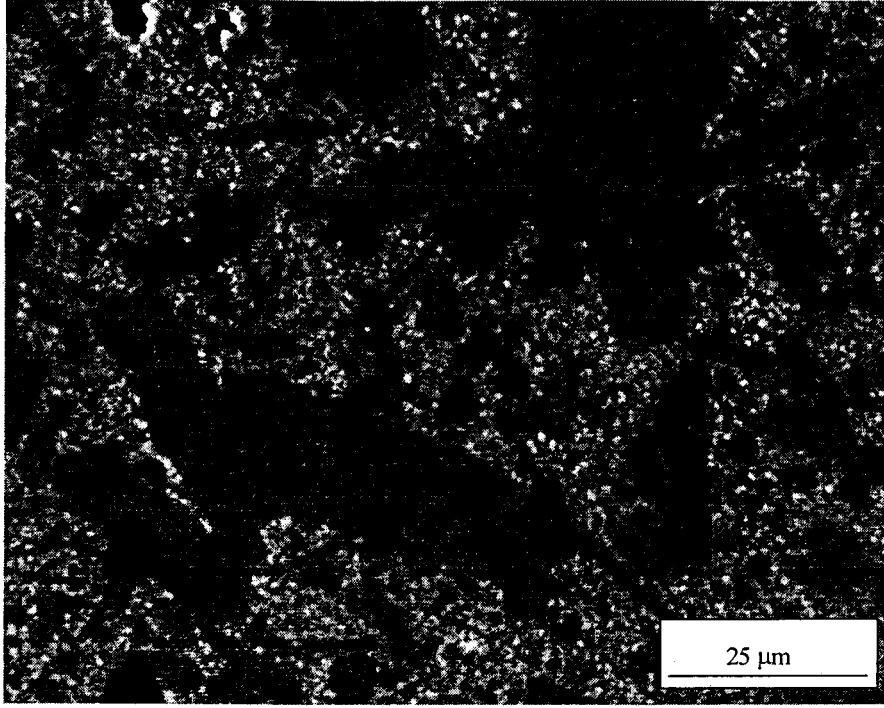
Şekil 9.2. Tek basamaklı olarak sinterlenen (c) 75Ce ve (d) 100Ce numunelerinin BEI görüntüleri

Farklı sinterleme koşullarının etkisi:

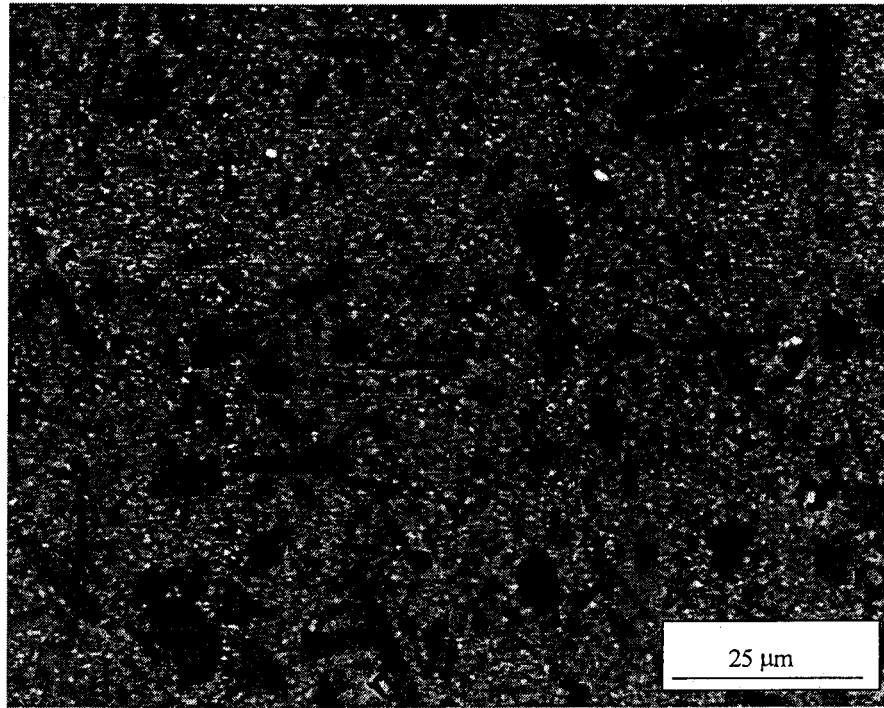
9.2.2. Bölümde anlatılan tek basamaklı ve çift basamaklı sinterleme koşulları ile mikroyapıda meydana gelen değişiklik incelenmiştir. İki basamaklı sinterlemede, ara basamak olarak 1600°C'nin seçilmesinin nedeni katkı maddelerinin ötektik sıcaklıklarının hemen üstünde bir sıcaklık olmasıdır. Böylece, yeterli miktarda sıvı fazın oluştuğu bir ara sıcaklıkta α -SiAlON taneleri için çekirdeklemeye müsaade edilmiş olmaktadır.

İki basamaklı sinterlemede α -SiAlON tane yapısı Şekil 9.3'de görülmektedir. İki basamaklı sinterleme sonuçları incelendiğinde 25Ce numunesindeki α -SiAlON tanelerinin daha büyük olduğu buna paralel olarak da tek basamaklı sinterlemede çok yüksek aspekt oranı veren 75Ce numunelerinin iğnemsiz tanelerinin de büyüdüğü görülmektedir. Bu da, α -SiAlON oluşumuyla açıklanabilmektedir. Bilindiği gibi, α -SiAlON oluşumu çözünme ve yeniden çökeltme işlemine dayanmaktadır. Bu işlemde, α -Si₃N₄ taşıyıcı sıvı faz içerisinde çözünür ve sıvı faz α -Si₃N₄'ce doymun hale geldiğinde α -SiAlON çökeltir. Bu çökeltme prosesi süresince, α -SiAlON taneleri α -Si₃N₄ taneleri üzerinde çekirdeklenmeye başlamakta ve daha sonra 1600°C'deki bekleme süresinde büyüme göstermektedir. Bu işlem sonunda da iğnemsiz yapılı α -SiAlON taneleri oluşmaktadır.

Numunelerin sertlik analizleri Bölüm 3.8'de anlatılan yöntemle göre 10 kg yük uygulanarak yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 9.4'de verilmektedir. Mikroyapı analizlerinde sinterleme etkisi bölümünde tartışıldığı üzere çift basamaklı sinterleme sonucu sertlik analiz sonuçlarında genel olarak bir düşüş görülmektedir.

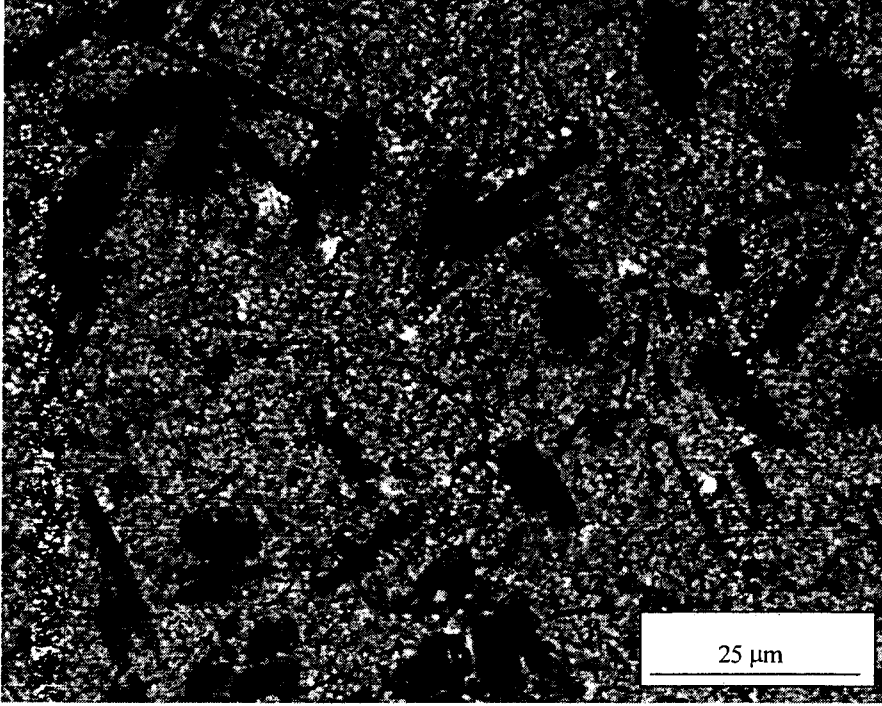


(a)

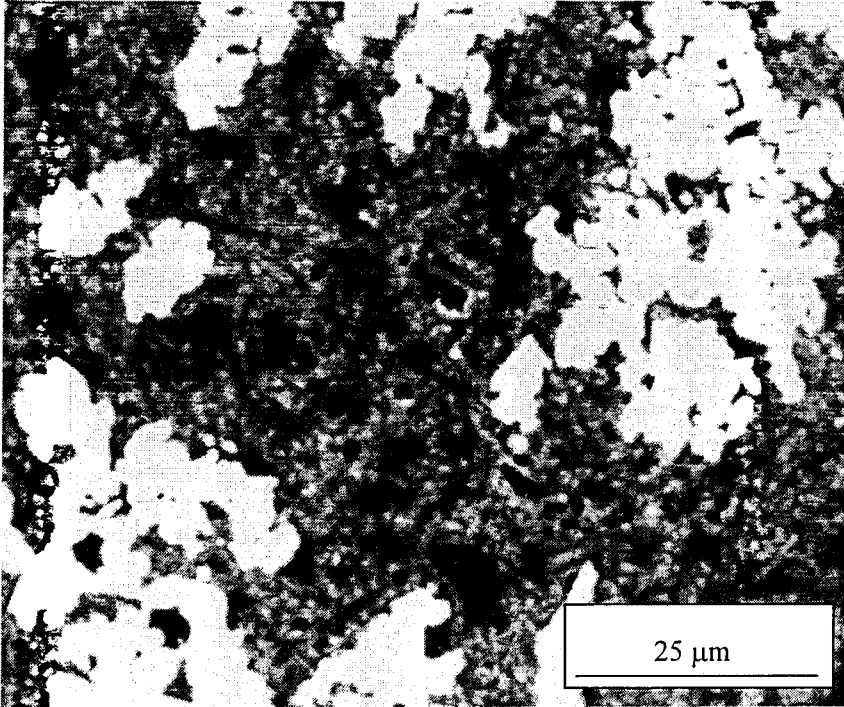


(c)

Şekil 9.3. İki basamaklı olarak sinterlenen (a) 25Ce ve (b) CeY numunelerinin BEI görüntüleri



(c)



(d)

Şekil 9.3. İki basamaklı olarak sinterlenen (c) 75Ce ve (d) 100Ce numunelerinin BEI görüntüleri

Çizelge 9.4. Sinterleme koşuluna bağlı olarak sertlik değerleri değişimi

Numune	Sinterleme koşulu	HV10(GPa)
100Y	1800°C/1saat	-
25Ce	1800°C/1saat	17,90 ± 0,90
CeY	1800°C/1saat	16,60 ± 0,89
75Ce	1800°C/1saat	17,10 ± 0,30
100Ce	1800°C/1saat	15,80 ± 0,20
100Y	1600°C/20dk + 1800°C/1saat	-
25Ce	1600°C/20dk + 1800°C/1saat	16,10 ± 0,36
CeY	1600°C/20dk + 1800°C/1saat	18,20 ± 0,60
75Ce	1600°C/20dk + 1800°C/1saat	16,20 ± 0,80
100Ce	1600°C/20dk + 1800°C/1saat	14,70 ± 0,17

9.2.5. Sonuçların tartışılması

Bu çalışmada azotça zengin bir kompozisyon seçilerek, yüksek sıcaklık uygulamaları için daha verimli olacak bir malzemede α -SiAlON tanelerinin iğnemsisi gelişimini etkileyen iki faktör incelenmiştir. Bunlardan birincisi tek ve iki katyonlu sistemde Ce^{+3} ve Y^{+3} katyonlarının etkisidir. Büyük iyon yarıçaplı katyon olan Ce^{+3} katyonu Y^{+3} katyonu yardımı ile yapıda kararlı kılınarak iğnemsisi α -SiAlON elde edilmiştir. Artan Ce^{+3} miktarı yapıda iğnemsisi tanelerin büyümesine ve 21R fazı ve JEM fazı oluşumuna neden olmaktadır. İkinci faktör ise, çekirdeklenmeyi sağlayan sinterleme koşulunun etkisidir. İki basamaklı sinterleme yapılarak, maksimum sinterleme sıcaklığının altında, ötektik sıcaklığın ise üstünde bir sıcaklıkta çekirdeklenme işlemi uygulanmıştır. Bu sinterleme sonucunda oluşan iğnemsisi tanelerin tek basamaklı sinterleme sonucuna göre çok daha büyük olduğu görülmüştür. Bu da, sistemin çekirdeklenme sıcaklığının yüksek olduğunu göstermiştir. İki basamaklı sinterleme de 1400°C'de ara basamak uygulansaydı böyle bir etki gözlenmeyecekti. Mekanik analizler sonucunda da iki basamaklı sinterleme sonucu yapıda oluşan JEM fazı ve 21R fazlarına bağlı olarak sertlik değerinin daha düşük olduğu bulunmuştur.

9.3. R- α -SiAlON Seramiklerinde Mikroyapı Gelişimi (R=Y, Y+Sm ve Sm)

Sm katkılı α -SiAlON çalışmaları, Sm- α -SiAlON kararlılık alanının Y- α -SiAlON'dan daha küçük olduğunu ortaya koymuştur (Shen ve ark., 1996c; Nordberg, 1997b).

Nordberg ve arkadaşları (1997b) HP ile Sm sisteminde α -SiAlON kararlılık bölgesi ve mikroyapısı ile ilgili çalışmalarında Al_2O_3 'ce zengin bölgeden seçtikleri bir kompozisyonda ($m=1,05$ ve $n=1,7$) az miktarda β -SiAlON içeren (~% 5) matrisi fazı ve iğnemi yapıda α -SiAlON tanelerinin oluşturduğu bir malzeme elde etmişlerdir. Yine aynı çalışmada azotça zengin bölgeden seçilen kompozisyonda ise daha çok β -SiAlON'ca zengin ve eş eksenli α -SiAlON içeren bir mikroyapı gözlenmiştir.

Bu bölümde iki parametre gözönünde tutulmuştur. Birincisi; HP sinterlemenin ekonomik olmadığı düşünüldüğünden ve ayrıca tane yönlenmesine neden olduğundan, bu çalışmada GPS kullanılmıştır. Bu nedenle de azotça zengin olan bir bölge yerine m ve n değeri yüksek bir bölgede çalışılmıştır. İkinci olarak ise; katkı maddelerinin ötektik sıcaklıkları gözönünde tutularak ötektik sıcaklıkları arasında büyük farklılık olan iki sistem olan Sm ve Y sistemi seçilmiştir. Y^{+3} 'e göre katyon yarıçapı büyük olan Sm^{+3} katyonunun ötektik sıcaklığı $\sim 1370^\circ C$ 'de olup, sinterlemede Y^{+3} 'den daha düşük bir sıcaklıkta ilk sıvı fazı oluşturur. Y^{+3} için ise ötektik $\sim 1500^\circ C$ 'de başlamaktadır. Böylece iki farklı sıvı oluşum sıcaklığı arasında, ilk sıvı oluşumu ile çekirdekleşme sağlanırken, ikinci sıvı oluşumunda tane büyümesi gerçekleştirilmektedir.

9.3.1. Başlangıç kompozisyonlarının hazırlanması ve sinterlenmesi

Yüksek miktarda Al_2O_3 içeriğine sahip olan başlangıç kompozisyonunda katkı maddesi olarak kullanılan Sm^{+3} katyonu miktarı molce % 0-100 oranında Y^{+3} katyonu ile yer değiştirilerek Çizelge 9.5'de verilen kompozisyon Bölüm 8.2.1'deki yöntemle hazırlanmıştır (Şekil 9.4).

Çizelge 9.6. Sinterleme koşuluna bağlı olarak yoğunluktaki değişim

Kompozisyon	Sinterleme Koşulu	d (g/cm ³)	% Teorik Yoğunluk
YE	1800°C/1saat	3,254	100
25Sm	1800°C/1saat	3,296	100
SmY	1800°C/1saat	3,321	100
75Sm	1800°C/1saat	3,330	100
100Sm	1800°C/1saat	3,338	100
YE	1600°C/1saat + 1800°C/1saat	3,266	100
25Sm	1600°C/1saat + 1800°C/1saat	3,307	100
SmY	1600°C/1saat + 1800°C/1saat	3,322	100
75Sm	1600°C/1saat + 1800°C/1saat	3,351	100
100Sm	1600°C/1saat + 1800°C/1saat	3,364	100

9.3.3. Sinterlenmiş numunelerin faz analizleri ve yapının tanımlanması

Sinterlenen numunelerin kesik yüzeylerinden yapılan X-ışınları analizleri sonucunda α -SiAlON fazının oluşumu incelenmiştir. 4. Bölümde anlatılan yöntemle, X-ışınları analizleri sonuçlarına göre hesaplanan α -SiAlON / (α -SiAlON + β -SiAlON) oranları ve X-ışınları analiz sonuçları Çizelge 9.3'de verilmiştir.

Sinterleme ilavelerinin etkisi:

Y-Sm ikili sisteminde her iki oksitin de ötektik noktası düşürülerek α -Si₃N₄ ve AlN'ün çözünmesi sağlanmaktadır. Chen ve arkadaşları (2000a) tarafından yapılan AlN- α -SiAlON kompozit çalışmasında Sm katkılı α -SiAlON kompozisyonunda α -Si₃N₄'ün hızla çözünerek 12H fazı (SiAl₅O₂N₅) ile beraber α -SiAlON fazını oluşturduğu, ancak Y katkılı kompozisyon için bu çözünmenin daha az olduğu belirtilmektedir. Bu nedenle de çalışmalarında, α -SiAlON fazının 12H fazından sonra oluştuğunu söyleyerek Sm ve Y katkı maddelerinin

α -SiAlON oluşumuna etkisini ortaya koymuşlardır. Bu sonuca göre, sistemdeki sıvı fazın 12H tarafından kullanılması nedeni ile yoğunluklarda düşüş gözlenmektedir.

Sun ve arkadaşları (1995) yapmış oldukları çalışmalar sonucunda Sm_2O_3 - Si_3N_4 -AlN- Al_2O_3 sisteminde Sm-Melilit, SmAlO_3 , $\text{Sm}_2\text{AlO}_3\text{N}$ ve $\text{SmAl}_{12}\text{O}_{18}\text{N}$ fazlarının oluşabileceğini ortaya çıkarmışlardır. Bizim çalışmamızda ise yapılan X-ışınları analiz sonuçları kompozisyona bağlı olarak, ana fazın tüm numunelerde α -SiAlON fazı olduğunu, ikinci bir faz olarak da refrakterliği yüksek melilit fazının bulunduğunu göstermektedir (Çizelge 9.7). Melilit fazı miktarı numunelerde Sm miktarı ile birlikte artış gösterirken, YE numunesinde hiç rastlanılmamaktadır. Diğer numunelerden farklı olarak 25Sm numunesinde ise yüksek miktarda S fazı (kompozisyonu bilinmeyen) tespit edilmiştir.

Sinterleme koşulunun etkisi:

Tek basamaklı ve çift basamaklı sinterleme işlemleri sonucunda genel olarak faz analiz sonuçlarında bir değişim olmazken, tek basamaklı sinterleme sonrası 25Sm numunesinin yapısında bulunan S fazının miktarı iki basamaklı sinterleme sonrası artış göstermektedir.

Ötektik sıcaklıkları açısından incelendiğinde Y_2O_3 'ün 1500°C 'de, Sm_2O_3 'ün ise 1370°C 'de diğer metallerle ötektik oluşturduğu bilinmektedir. Çekirdekleşmeyi sağlamak için iki basamaklı sinterlemede 1600°C 'de 1 saat süre ile bekleme sonucunda 25Sm numunesinde S fazı oluşumunda bir artış görülmektedir. Bu faza karşılık, tüm numunelerde gözlenen melilit fazının ergime sıcaklığı 1600°C üzerinde olduğundan melilit faz miktarında iki basamaklı sinterleme sonucunda bir değişim görülmemektedir.

Çizelge 9.7. Katyon oranına ve sinterleme yöntemlerine bağlı olarak X-ışınları analiz sonuçları

Numune	Sinterleme koşulu	X-ışınları analizi
YE	1800°C/1saat	100α'
25Sm	1800°C/1saat	100α'-M _(çz) -S _(k)
SmY	1800°C/1saat	100α'-M _(çz)
75Sm	1800°C/1saat	100α'-M _(z)
100Sm	1800°C/1saat	100α'-M _(z)
YE	1600°C/1saat + 1800°C/1saat	100α'
25Sm	1600°C/1saat + 1800°C/1saat	100α'-M _(çz) -S _(çk)
SmY	1600°C/1saat + 1800°C/1saat	100α'-M _(çz)
75Sm	1600°C/1saat + 1800°C/1saat	100α'-M _(z)
100Sm	1600°C/1saat + 1800°C/1saat	100α'-M _(z)

çk: çok kuvvetli; k:kuvvetli; z: zayıf; M fazı: Sm₂Si₃O₃N₄; S fazı: bilinmeyen bir faz

9.3.4. Mikroyapı ve mekanik özelliklerin incelenmesi

Bu bölümde mikroyapının geliştirilmesinde çekirdekleştirici olarak katkı maddesinin etkisi ve sinterleme koşulunun etkisi olmak üzere iki farklı parametre incelenmiştir:

Sm⁺³ ve Y⁺³ katyonlarının etkisi:

Tek basamaklı sinterlenmiş olan numunelerin BEI görüntüleri Şekil 9.5'de verilmektedir. Numunelerin yoğunluklarının düşük olduğu, mikroyapılarda görülen porozitelerle de desteklenmektedir.

Kompozisyondaki Sm⁺³ katyonu miktarındaki artışa bağlı olarak α-SiAlON tane gelişiminde Bölüm 9.2'ye benzer sonuçlar elde edilmektedir. YE numunesi tane sınır fazı az, büyük iğnemsî yapılı α-SiAlON taneleri içeren mikroyapı göstermektedir. Y₂O₃/Sm₂O₃ miktarının molce % 50 olduğu SmY numunesinde ise aspekt oranı yüksek tanelerden oluşan homojen bir yapı elde edilmektedir. Sm miktarındaki artış ile diğer numunelere göre daha yüksek aspekt oranlı ince α-SiAlON taneleri oluşmaktadır.

Farklı sinterleme koşullarının etkisi:

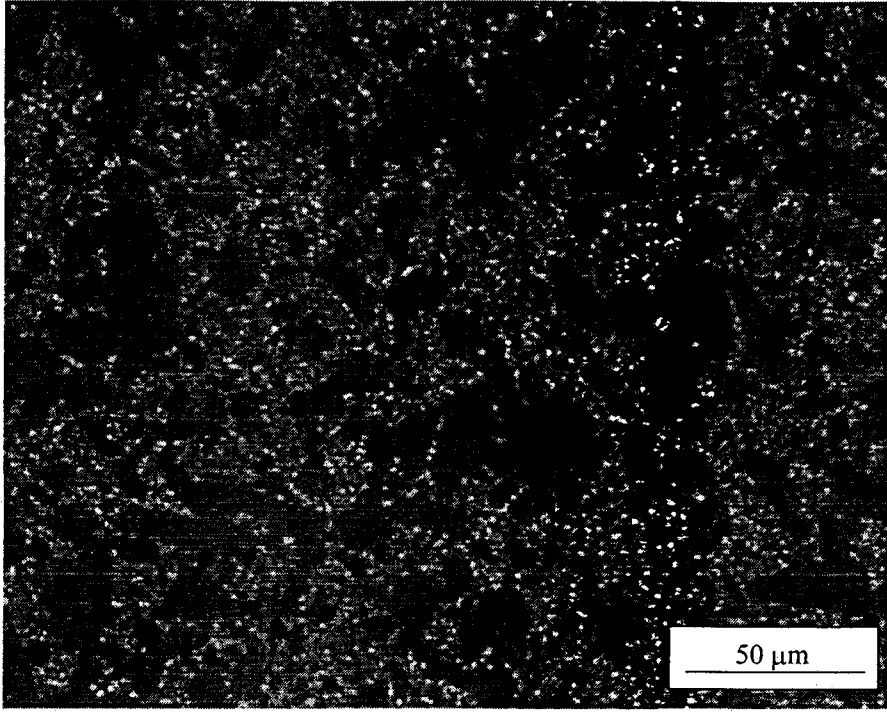
Bölüm 9.2.2’de anlatılan tek basamaklı ve çift basamaklı sinterleme koşulları ile mikroyapıda meydana gelen değişiklik incelenmiştir. İki basamaklı sinterlemede, ara basamak olarak 1600°C’nin seçilmesinin nedeni $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ sisteminin ötektik sıcaklığının hemen üstünde bir sıcaklık olmasıdır. Böylece, yeterli miktarda sıvı fazın olduğu bir ara sıcaklıkta $\alpha\text{-SiAlON}$ taneleri için çekirdekleşme için gerekli ortam oluşturulmuştur.

İki basamaklı sinterlemede $\alpha\text{-SiAlON}$ tane yapısı Şekil 9.6’da görülmektedir. Mikroyapı analizleri incelendiğinde, YE numunesindeki $\alpha\text{-SiAlON}$ tanelerinin daha belirgin iğnemsî yapıda olduğu buna paralel olarak da tek basamaklı sinterlemede 100Sm numunesinden daha yüksek aspekt oranı veren iğnemsî tanelerinin olduğu görülmektedir. Bu da, Bölüm 9.2.4’de verilen çözünme ve çökelme mekanizmasına dayanmaktadır.

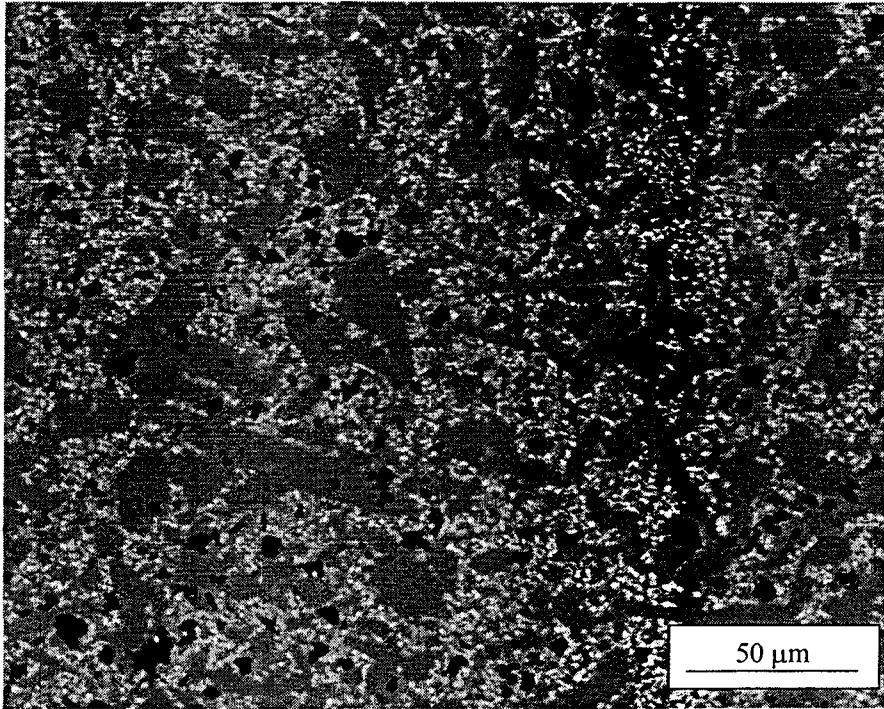
Numunelerin sertlik analizleri Bölüm 3.8’de anlatılan yöntemle göre 10 kg yük uygulanarak yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 9.8’de verilmektedir.

Çizelge 9.8. Sinterleme koşuluna bağlı olarak sertlik değerleri değişimi

Numune	Sinterleme koşulu	HV10 (GPa)
YE	1800°C/1saat	16,70 ± 0,80
25Sm	1800°C/1saat	18,15 ± 0,90
SmY	1800°C/1saat	15,30 ± 0,10
75Sm	1800°C/1saat	16,30 ± 0,75
100Sm	1800°C/1saat	16,30 ± 0,75
YE	1600°C/1saat + 1800°C/1saat	20,10 ± 0,15
25Sm	1600°C/1saat + 1800°C/1saat	13,80 ± 0,90
SmY	1600°C/1saat + 1800°C/1saat	17,70 ± 0,60
75Sm	1600°C/1saat + 1800°C/1saat	18,80 ± 0,10
100Sm	1600°C/1saat + 1800°C/1saat	20,00 ± 0,80

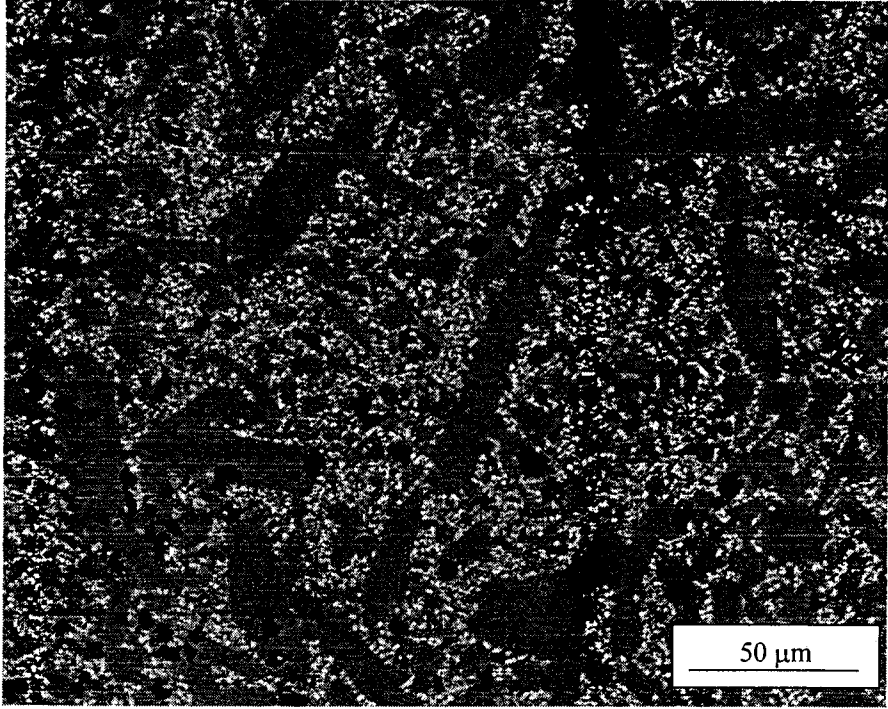


(a)

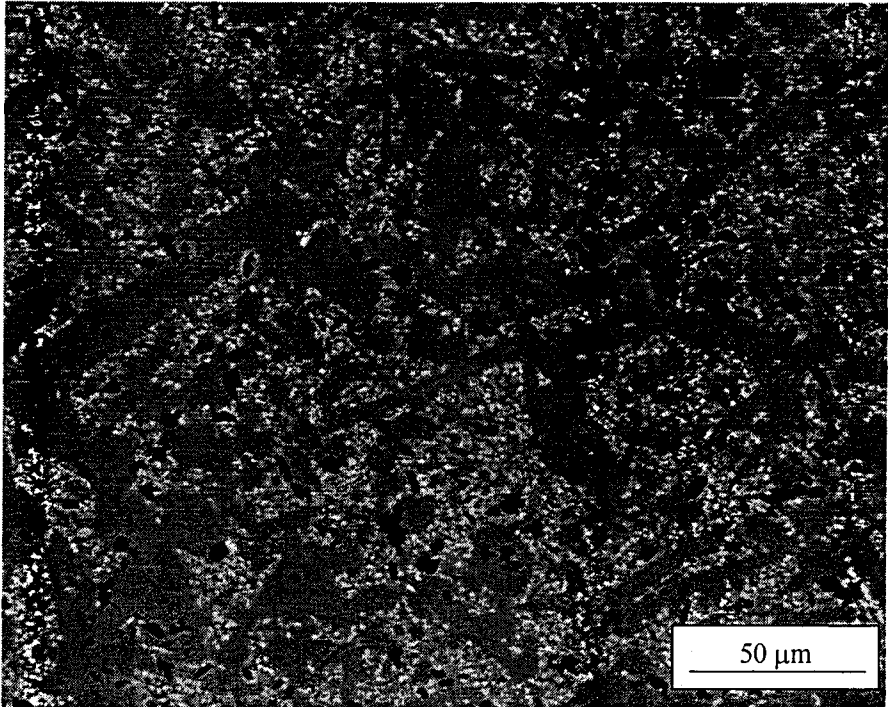


(b)

Şekil 9.5. Tek basamaklı olarak sinterlenen (a) YE ve (b) 25Sm numunelerinin BEI görüntüleri

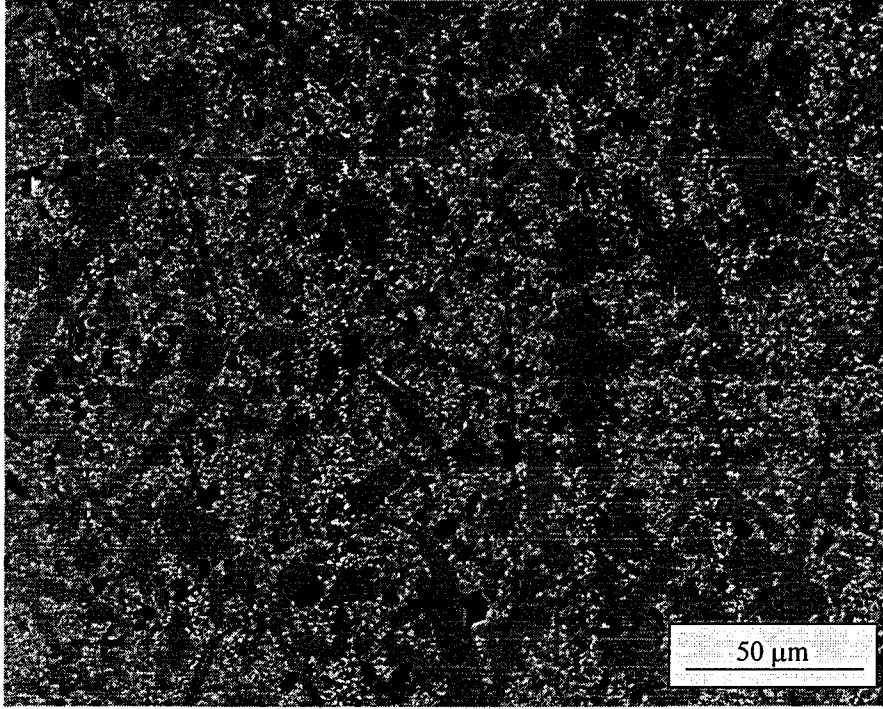


(c)



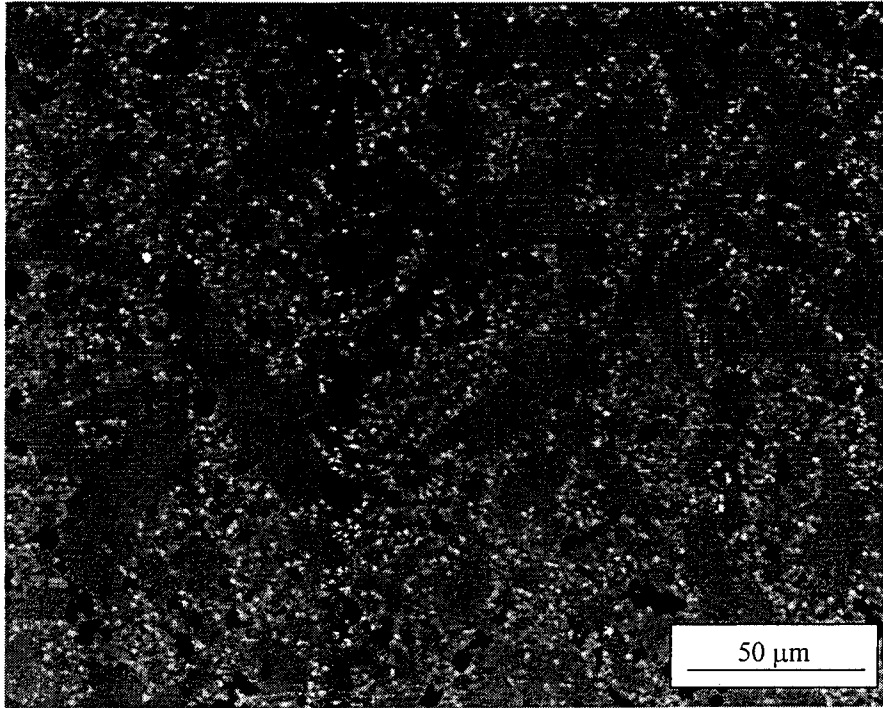
(d)

Şekil 9.5. Tek basamaklı olarak sinterlenen (c) SmY ve (d) 75Sm numunelerinin BEI görüntüleri



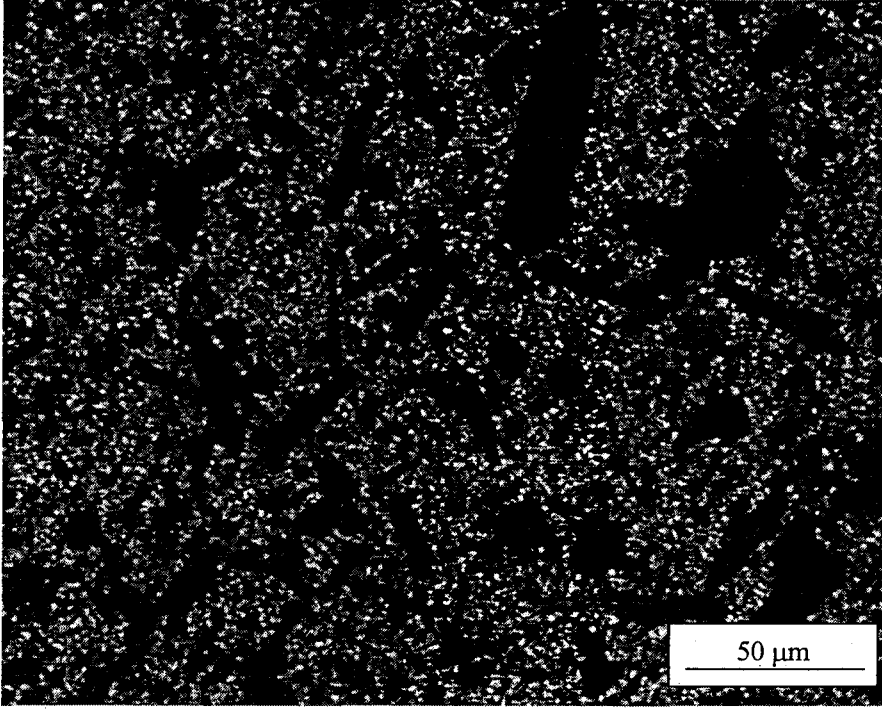
(e)

Şekil 9.5. Tek basamaklı olarak sinterlenen (e) 100Sm numunesinin BEI görüntüsü

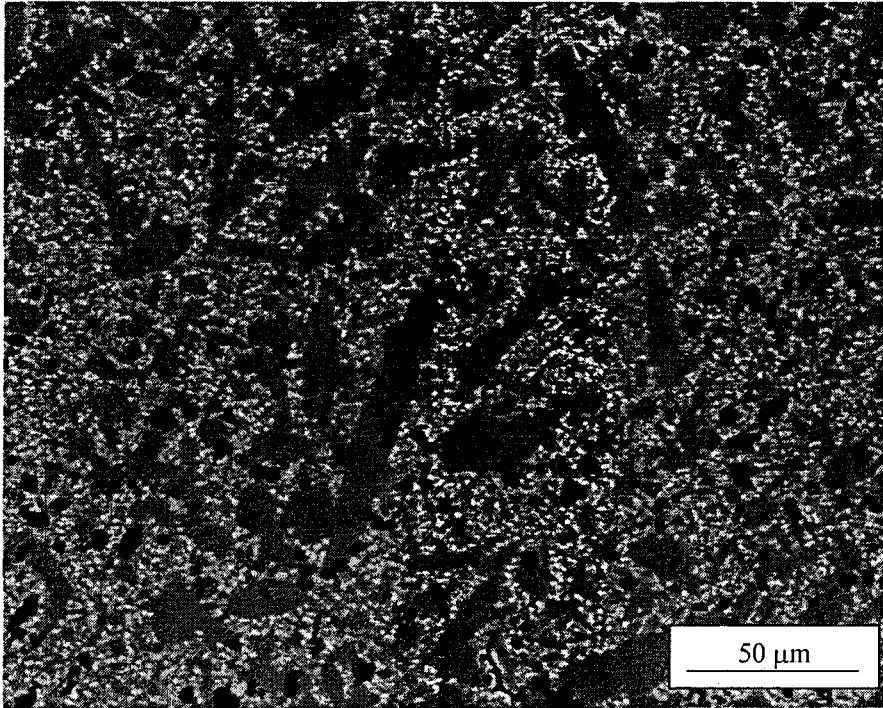


(a)

Şekil 9.6. İki basamaklı olarak sinterlenen (a) YE numunesinin BEI görüntüsü

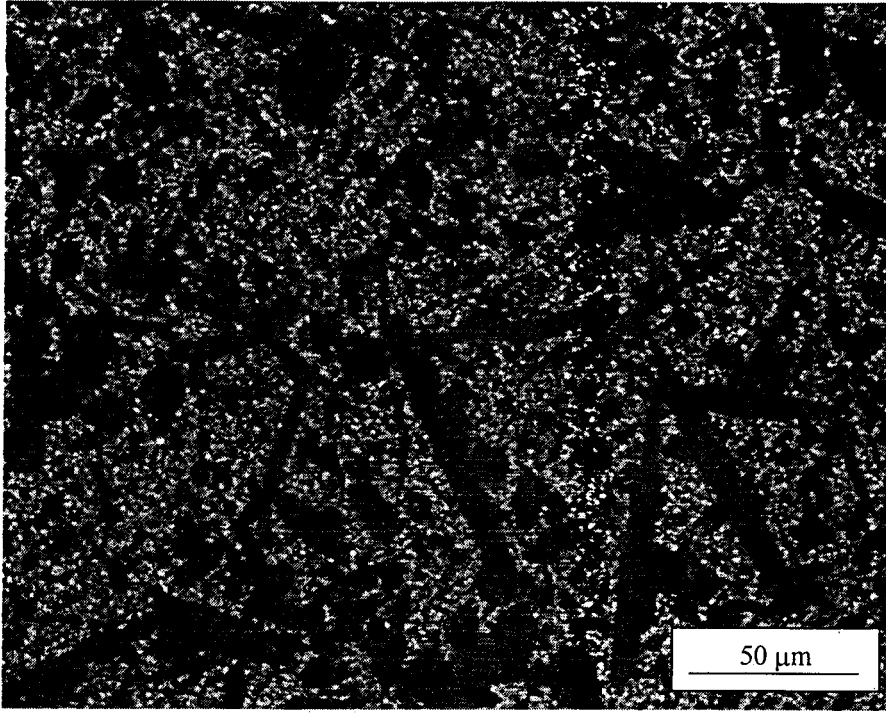


(b)

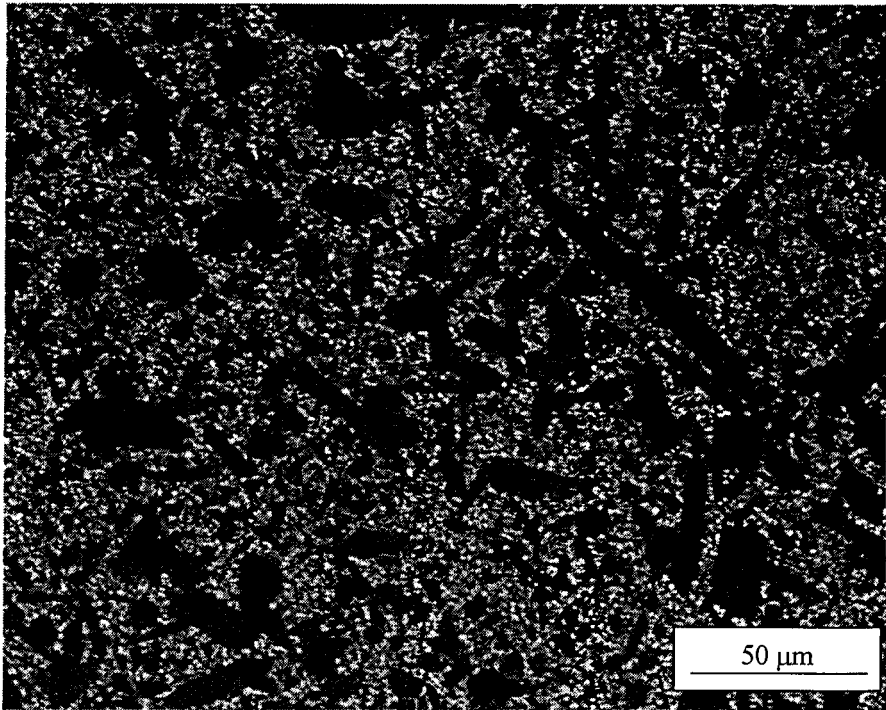


(c)

Şekil 9.6. İki basamaklı olarak sinterlenen (b) 25Sm ve (c) SmY numunelerinin BEI görüntüleri



(d)



(e)

Şekil 9.6. İki basamaklı olarak sinterlenen (d) 75Sm ve (e) 100Sm numunelerinin BEI görüntüleri

9.3.5. Sonuçların tartışılması

Bu çalışmada α -SiAlON tanelerinin iğnemi gelişimini etkileyen iki faktör incelenmiştir. Bunlardan birincisi tek ve ikili sistemde Sm^{+3} ve Y^{+3} katyonlarının etkisidir. Büyük iyon yarıçaplı katyon olan Sm^{+3} katyonu ile $m=1,25$ ve $n=1,7$ kompozisyonunda sistemde β -SiAlON fazı bulunmaksızın iğnemi α -SiAlON elde edilmiştir. Artan Sm^{+3} miktarı yapıda iğnemi tanelerin büyümesine ve melilit fazı oluşumuna neden olmaktadır. Melilit fazı refrakterliği yüksek bir faz olduğundan malzemenin yüksek sıcaklık özelliklerini olumlu yönde etkileyecektir.

İkinci faktör ise, çekirdeklenmeyi sağlayan sinterleme koşulunun etkisidir. İki basamaklı sinterleme yapılarak, maksimum sinterleme sıcaklığının altında, ötektik sıcaklığının ise üstünde bir sıcaklıkta çekirdeklenme işlemi uygulanmıştır. Bu sinterleme sonunda, oluşan iğnemi tanelerin tek basamaklı sinterleme sonucuna göre çok daha yüksek aspekt oranlı olduğu görülmüştür. En iyi mikroyapı SmY ve 75Sm numunelerinde görülmektedir. Ancak tanelerin her iki sinterleme yönteminde de çok büyük iğnemi yapıda olmaları tokluklarında düşmeye neden olacaktır.

10. ÇOK KATYONLU SİSTEMLERDE α -SiAlON SERAMİKLERİNİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

10.1.Giriş

Söderlund ve Ekström (1990) tarafından büyük yarıçaplı katyon olan Ce^{+3} 'ün ($r=1,03\text{Å}$) ancak Y^{+3} ($r=0,89\text{Å}$) ile birlikte α -SiAlON yapısında kararlı tutulabildiği gösterildikten sonra, Hwang ve arkadaşlarının (1995) yapmış olduğu incelemelerde Sr^{+2} ($r=1,12\text{Å}$) katyonunun da Ca^{+2} ve Y^{+3} katyonları kullanılarak yapıda tutulabileceği gösterilmiştir. Diğer bir büyük katyon olan La^{+3} ile ilgili olarak da tek katyonlu ve ikili sistemlerde çalışılmış, bu katyonun tek başına yapıda tutulabilmesinin mümkün olmadığı ancak Ca^{+2} veya Yb^{+3} gibi küçük bir katyonla yapıda kararlı kılınabileceği belirtilmiştir (Dölekçekiç ve ark., 1998; Mandal ve Hoffmann, 1999b).

Son yıllarda üç katyonlu sistemlerde (SmCaY) kesici uç özelliklerine sahip malzeme üretimi için Mandal ve arkadaşları (2001) tarafından performans testleri gerçekleştirilmektedir. Çalışılan bu sistemde büyük katyonlar yapıda tutularak, hem kararlılık bölgesi geliştirilmiş hem de mekanik özellikler iyileştirilmiştir.

Bu bölümde, iki farklı sistemde (LaCaY ve CeCaY) kompozisyon tasarımı yapılmıştır. Bu sistemlerde, α -SiAlON fazının kararlılığını arttırmak için Y^{+3} ve Ca^{+2} katyonları kullanılmıştır. Aynı kompozisyonda Mandal ve arkadaşları (2001) tarafından hazırlanan SmCaY numunesi referans alınarak, bu bölümde hazırlanan numunelerde, La^{+3} veya Ce^{+3} katyonuna bağlı olarak kararlılık ve mekanik özelliklerdeki değişimler incelenmiştir.

10.1.1. Başlangıç kompozisyonlarının hazırlanması ve sinterlenmesi

Molce % 50 α - % 50 β -SiAlON içeren başlangıç kompozisyonları Bölüm 4.2.1'de verilen yöntemle hazırlanmıştır (Çizelge 10.1). Bu kompozisyonda, α -SiAlON'u kararlı hale getirmek için üç farklı katyon kullanılmıştır. Bunlardan Ca^{+2} , en geniş α -SiAlON bölgesi oluşturucusu olarak hem α -SiAlON'u kararlı

kılmak ve sinterleme sonrası soğuma işleminde β -SiAlON'a dönüşümü engellemek hem de taneler arası fazı azaltmak için kullanılmıştır. İtiryum ya da atom numarası 62'den büyük nadir toprak elementleri de α -SiAlON'u kararlı hale getirip, son ürünün sertliğini yükseltmek için ilave edilmiştir. Atom numarası 62'den küçük olan nadir toprak elementleri ise iğnemsiz taneli β ve α -SiAlON yapısının gelişimini sağlamaktadır.

Çizelge 10.1. Kullanılan hammaddelerin ağırlıkça % miktarları

%50 α '-%50 β m=0,795 n=0,95	Kompozisyonu oluşturan hammaddeler ve miktarları (%)						
	Kompozisyon	Si ₃ N ₄	AlN	Al ₂ O ₃	CeO ₂	La ₂ O ₃	CaCO ₃
CeCaY	89,21	5,33	-	1,217	-	0,236	4,00
LaCaY	89,27	5,34	-	-	1,15	0,236	4,00

10.1.2. Başlangıç kompozisyonlarının yoğunlaştırılması

Hazırlanan numunelerin sinterleme işlemi 1830°C'de 1 saat olmak üzere, gaz basınçlı gerçekleştirilmiştir. Sinterlenen numunelerin yoğunlukları Bölüm 4.2.2'de verilen Arşimet yöntemi ile hesaplanarak Çizelge 10.2'de verilmiştir.

Çizelge 10.2. Sinterlenen numunelerin yoğunluk analiz sonuçları

Kompozisyon	Sinterleme Koşulu	d (g/cm ³)	% Teorik Yoğunluk
CeCaY	1830°C/1saat	3,23	100
LaCaY	1830°C/1saat	3,23	100

Her iki numunede de Ce ve La kationları tarafından sağlanan sıvı faz ile % 100 teorik yoğunluğa ulaşılmıştır.

10.1.3. Sinterlenmiş numunelerin faz analizleri ve yapının tanımlanması

Başlangıç kompozisyonu % 50 α -SiAlON + %50 β -SiAlON seçilen numunelere sinterleme işlemi sonrası kesik yüzeylerinden yapılan X-ışınları analizleri sonucunda α ve β -SiAlON faz bileşimi incelenmiştir. Çizelge 10.3'de görülen X-ışınları analiz sonuçlarına göre sinterleme sonrası numunelerde hemen hemen başlangıç kompozisyonu ile aynı bileşim elde edilmiştir. Bu da yapılan sinterleme işleminde seçilen kompozisyonun kararlı olarak kaldığı ve herhangi bir kayma olmadığını kanıtlar.

Çizelge 10.3. Sinterleme sonrası X-ışınları analiz sonuçları

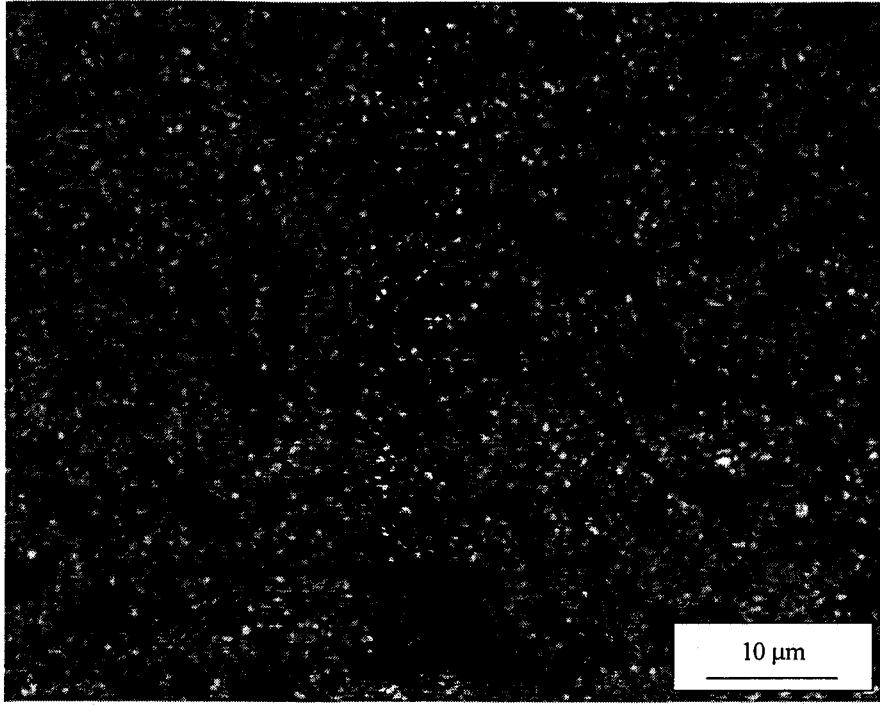
Numune	Sinterleme koşulu	X-ışınları analizi
CeCaY	1830°C/1saat	53,95 α' -46,05 β'
LaCaY	1830°C/1saat	49,45 α' -50,55 β'

α' : α -SiAlON; β' : β -SiAlON

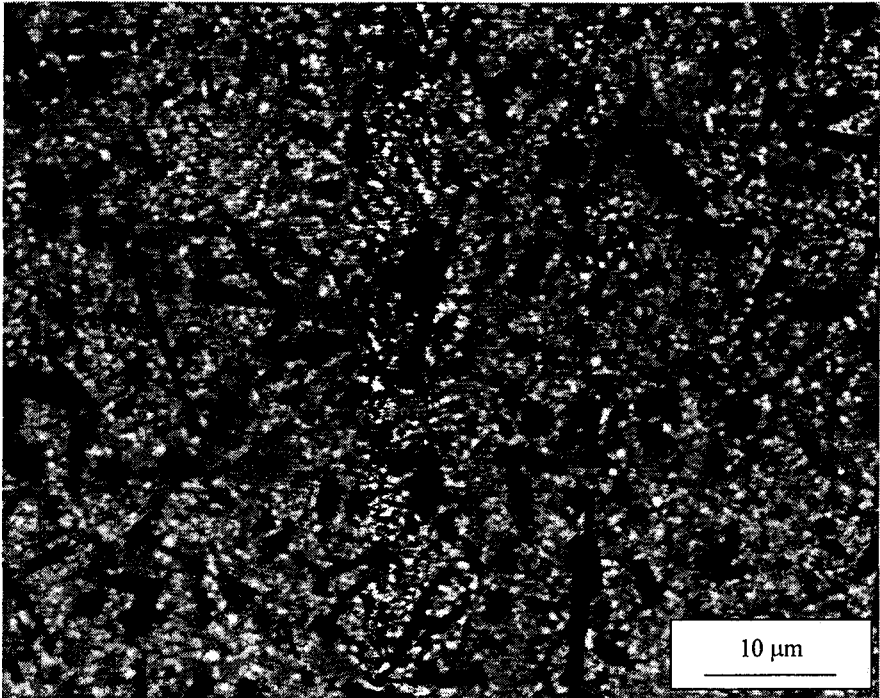
10.1.4. Sinterlenmiş numunelerin mikroyapı incelemeleri

Kesitten hazırlanan parlak yüzeylerin geri yansımali elektron analizleri sonucunda CaY sistemine CeO₂ veya La₂O₃ ilavesi ile mikroyapıdaki değişim ortaya konulmuştur. Atom numarasına göre kontrast veren bu tekniğe göre yüksek oranda metal katyonu içeren faz daha yüksek atom ağırlığına sahip olacağından beyaz renkli olurken, ortalama atom ağırlığı düşük olan α -SiAlON fazı gri renkli, atom ağırlığı en az olan β -SiAlON ve politipler ise siyah renkli olarak görülmektedir.

Şekil 10.1.a'da CeCaY numunesinin mikroyapısı görülmektedir. Üç farklı katyon kombinasyonunun tane sınırı faz miktarını önemli ölçüde düşürdüğü mikroyapıdan açıkça görülmektedir. β -SiAlON taneleri beklenildiği gibi iğnemsî bir yapı gösterirken, α -SiAlON taneleri de genel eş eksenli morfolojisinin aksine iğnemsî yapı tanelerden oluşmaktadır. Bu da başlangıç kompozisyonunda tasarlandığı üzere, Ce⁺³ katyonun oluşturduğu sıvı fazda iğnemsî taneli α -SiAlON gelişiminin gerçekleştiğini göstermektedir.



(a)



(b)

Şekil 10.1. Numunelerin BEI görüntüleri (a) CeCaY ve (b) LaCaY

Şekil 10.1.b'de ise LaCaY numunesinin CeCaY numunesine göre daha fazla tane sınırı fazı içerdiği görülmektedir. Bu numunenin tane morfolojisi incelendiğinde, iğnemsî yapılı α -SiAlON tanelerinin bu numunede daha yüksek aspekt oranında geliştiği tespit edilmiştir. La^{+3} katyonunun oluşturduğu sıvı faz miktarının Ce^{+3} katyonun oluşturduğundan daha fazla olması α -SiAlON tanelerinin daha kolay çekirdeklenecek iğnemsî yapılı olmalarına imkan sağlamıştır.

Her iki numunenin SmCaY numunesi ile mikroyapısı karşılaştırıldığında CeCaY numunesi benzer bir mikroyapı gösterirken, LaCaY numunesinde α -SiAlON tanelerinin daha ince iğnemsî taneler halinde geliştiği görülmüştür. Ayrıca, SmCaY numunesinde hemen hemen yok denecek kadar az olan tane sınırı fazının LaCaY numunesinde her iki numuneye göre daha fazla olması, α -SiAlON faz miktarında azalmaya neden olmaktadır.

Numunelerin sertlik değerleri incelendiğinde LaCaY numunesinin de hem tane sınırı fazının CeCaY numunesine göre daha fazla olması hem de α -SiAlON faz miktarının daha az olması sertlik değerini düşürmüştür.

Çizelge 10.4. Sertlik analiz sonuçları

Numune	HV1 (GPa)
CeCaY	18,00 \pm 0,15
LaCaY	16,00 \pm 0,25

10.2. Sonuçların Tartışılması

Çok katyonlu iki ayrı sistemde yapılan incelemeler sonucunda, iğnemsî yapılı β -SiAlON taneleri ve yapısında katkı maddeleri olarak ilave edilen katyonları içeren iğnemsî yapılı α -SiAlON tanelerinin yanısıra tane sınırı fazı elde edilmiştir.

CeCaY numunesinin, yapısında bulunan Ce^{+3} katyonunun La^{+3} katyonuna göre daha küçük iyon yarıçaplı olması, bu numunedeki α -SiAlON miktarını arttırırken tane sınırı faz miktarının çok daha az olmasını sağlamaktadır.

X-ışınları analiz sonuçlarını destekleyen sertlik analiz sonuçları α -SiAlON faz miktarı az fakat tane sınırı fazı fazla olan LaCaY numunesinin sertlik değerinin daha düşük olduğunu göstermektedir.

11. R₂O₃ (R= Ce⁺³ ve Nd⁺³) VE İTRİYUM KATKILI α-SiAlON'LARIN KARARLILIĞI

11.1.Giriş

α↔β-SiAlON dönüşümü, sadece sıvı faz ve sıcaklık yardımı ile gerçekleşen bir yeniden yapılanma olayıdır. İlk olarak Newcastle ve Stockholm grubu tarafından yapılan araştırmalarda bu dönüşümün geri dönüşümlü olabileceği de gösterilmiştir (Mandal ve ark., 1999e). Newcastle grubu yapmış olduğu bu araştırmalarda, nadir toprak elementlerle yoğunlaştırılmış SiAlON kompozisyonlarının yüksek sıcaklıklarda (1750-1800°C) α-SiAlON fazını oluşturduğunu ancak bu fazın düşük sıcaklıklarda (1500°C) kararsız olup, β-SiAlON'a dönüştüğünü bulmuştur. Bu dönüşümün kinetiği 1200°C altında çok yavaş olup, bu sıcaklığa kadar olan sıcaklıklarda malzemenin optimizasyonuna izin vermektedir. Fakat daha yüksek sıcaklıklarda, (özellikle ötektik sıcaklık üzerinde) α→β dönüşümünden dolayı mekanik özelliklerde değişme başlamaktadır (Mandal ve ark., 1993a). Bu dönüşüm faz bileşimi ve mikroyapısal gelişim açısından optimizasyona imkan sağlamaktadır. Bu yolla istenilen sertlik, tokluk ve mukavemet değerlerini içeren bir ürün eldesi mümkün olmaktadır.

Çeşitli araştırmacılar tarafından α↔β-SiAlON dönüşümü açıklanırken etkin parametreler; yüzey etkisi, sinterleme sırasında kompozisyonda meydana gelebilecek değişim, oluşan tane sınırı fazının ve katkı maddesinin tipi, sinterleme sonrası soğutma hızı olarak sıralanmıştır (Mandal ve ark., 1993a; Camuşcu ve ark., 1997). Farklı katyon sistemlerinde yapılan araştırmalarla α↔β-SiAlON dönüşüm sıcaklıkları incelendiğinde itriyum ve nadir toprak elementi katkılı α-SiAlON sistemleri için dönüşüm sıcaklığının 1000-1600°C (Mandal ve ark., 1993a; Thompson, 1994), Nd-α-SiAlON'un 1650°C altında (Shen ve arkadaşları, 1996d), Yb-α-SiAlON'un 1450°C, Sm-α-SiAlON sisteminin 1450°C'nin altında (Zhao ve ark., 1996a; 1996b) ve Ca-α-SiAlON sisteminin 1450°C (Hewitt ve ark., 1996a; 1996b) olduğu tespit edilmiştir.

Son yıllarda yapılan çalışmalarla termodinamik dengenin sıcaklıkla değiştiği sistemlerde α -SiAlON'un yarı kararlı bir faz olduğu bulunmuştur (Rosenflanz ve Chen, 1999b; Shen ve Nygren, 2000). Ce, La, Eu ve Sr katkılı α -SiAlON sistemlerinin bu sıcaklıklardaki kararlılığı halen büyük tartışmaya neden olmaktadır. 2001 yılında Shen ve Nygren (2001) yapmış oldukları çalışmada hızlı soğutma sistemi kullanarak (spark plasma sintering: SPS) iyon yarıçapı ne olursa olsun bütün kationların α -SiAlON yapısında kararlı tutulabileceğini ortaya koymuşlardır.

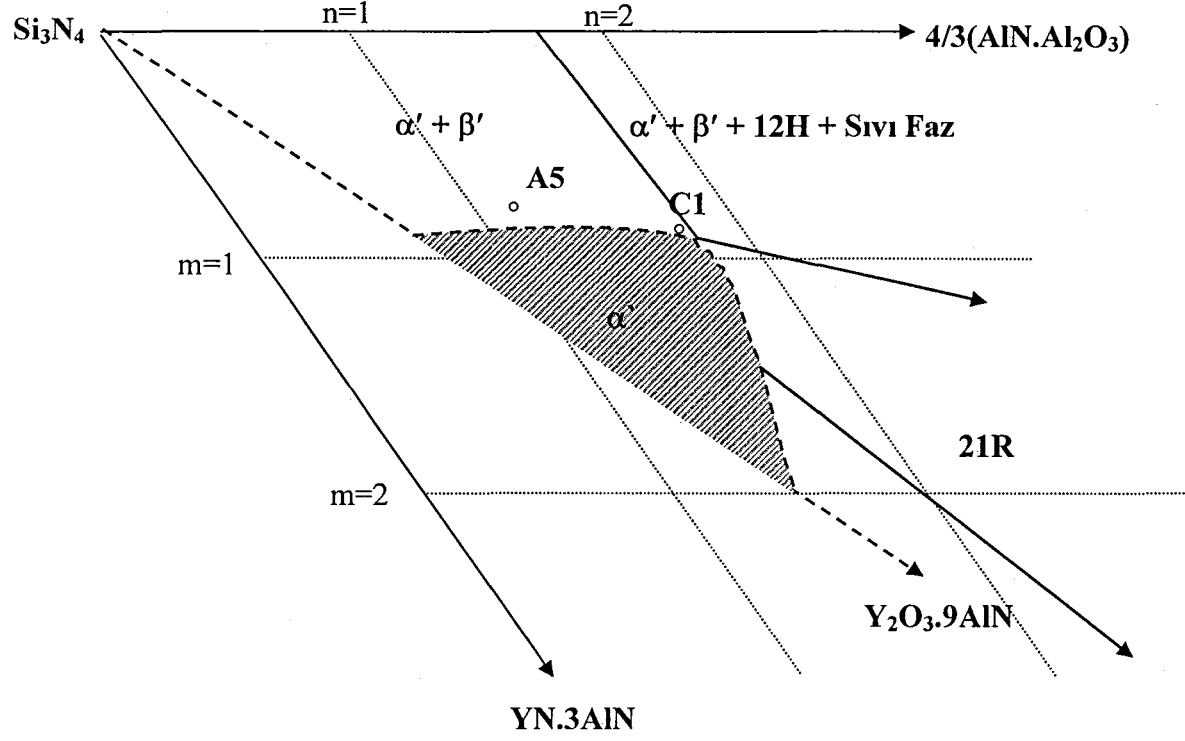
Bu bölümde pahalı bir yöntem olan SPS yöntemi yerine yüksek sıcaklıkta kapağı açılabilen atmosfer kontrollü bir fırın kullanılarak R_2O_3 ve / veya itriya sistemlerinde α -SiAlON veya α/β -SiAlON kompozisyonlarının 1600°C 'de gerçekleştirilen ısı işlem ile $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü incelenmiştir.

11.1.1. Başlangıç kompozisyonlarının hazırlanması ve sinterlenmesi

$\alpha \leftrightarrow \beta$ -SiAlON dönüşümünde başlangıç kompozisyonunun etkisini incelemek üzere α ve α - β SiAlON bölgesinden farklı kompozisyonlar seçilerek Çizelge 11.1'de verilen bileşimlerde Nd_2O_3 , CeO_2 , Y_2O_3 katkı maddelerinin tek ve ikili (eşit mol oranında) kullanımları ile hazırlanmıştır (Şekil 11.1).

Çizelge 11.1. Kullanılan hammaddelerin ağırlıkça % miktarları

Kompozisyon	Kompozisyonu oluşturan hammaddeler ve miktarları (%)					
	Y_2O_3	Nd_2O_3	Ce_2O_3	Si_3N_4	AlN	Al_2O_3
YC1	5,52	-	-	75,57	14,24	4,67
NC1	-	8,01	-	73,58	13,86	4,55
NYC1	2,73	4,06	-	74,32	14,14	4,75
YA5	1,45	-	-	80,47	3,70	0,71
CA5	-	-	7,195	78,48	12,02	2,29
CYA5	2,39	-	3,64	79,46	12,17	2,32



Şekil 11.1. Isıl işlem için seçilen kompozisyonlar

11.2.2. Sinterlenmiş numunelerin ısı işleme

Hazırlanan kompozisyonlar Bölüm 4.1.2'de verilen yöntemle sinterlendikten sonra Arşimet yöntemiyle hesaplanan yoğunluk analizi sonuçları Çizelge 11.2'de verilmiştir.

Çizelge 11.2. GPS'te sinterlenen numunelerin yoğunlukları

Kompozisyon	Y ₂ O ₃ veya R ₂ O ₃	Y ₂ O ₃ /R ₂ O ₃ oranı	Yoğunluk (g/cm ³)	% Teorik Yoğunluk
YC1 (0,86-1,73)	Y ₂ O ₃	100/0	3,250	100
NC1 (0,86-1,73)	Nd ₂ O ₃	0/100	3,350	100
NYC1 (0,86-1,73)	Y ₂ O ₃ + Nd ₂ O ₃	50/50	3,300	100
YA5 (0,75-1,26)	Y ₂ O ₃	100/0	2,095	64,50
CA5 (0,75-1,26)	Ce ₂ O ₃	0/100	3,280	96,40
CYA5 (0,75-1,26)	Y ₂ O ₃ + Ce ₂ O ₃	50/50	3,250	97,75

Kompozisyonun başlangıç noktasına ve kullanılan kation tipine bağlı olarak yoğunlukta değişim görülmektedir. Y⁺³ ve/veya Nd⁺³ katkılı numunelerde % 100 teorik yoğunluğa ulaşılırken, α/β -SiAlON bölgesinde yer alan A5 kompozisyonunda yapıda büyük kation ilavesi ile yoğunluğun arttığı görülmüştür. Bu nedenle, Ce⁺³/Y⁺³ ikili sisteminde ise yoğunluk değeri tek kationlu Y⁺³ sisteminden yüksek bulunmuştur. Bu da büyük iyon yarıçaplı kationun yoğunluğu artırıcı rol oynadığının bir göstergesidir.

Sinterlenmiş numunelerde $\alpha \leftrightarrow \beta$ -SiAlON dönüşüm sıcaklığının kation yarıçapına ve ısı işleme sıcaklığına göre değişimini belirlemek için, numuneler BN pota içerisinde 1300-1600°C arası sıcaklıklarda, grafit ısıtıcı elemanlı atmosferik basınçlı fırında, azot gazı ortamında, farklı sürelerle ısı işleme tabi tutulmuşlardır. Katkı maddesine bağlı olarak, seçilen kompozisyonlardaki α - β SiAlON oranında değişim gözlenmiştir. Ancak, fırının soğutma hızının yavaş olması nedeniyle yapılan ısı işleme olumlu sonuçlar elde edilemediğinden soğutma hızının arttırılabileceği bir yöntem tercih edilmiştir.

Bu yöntemde GPS'te yapılan sinterleme işleminden sonra, hızlı soğutmanın yapılabildiği bir fırında, azot atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızı ile 1600°C'ye çıkılıp bu sıcaklıkta 5 dk bekledikten sonra fırın kapağı açılarak numuneler fırından dışarı çıkartılmıştır. Yüzeylerinde pasif oksitlenme olan numuneler SiC zımparalarla yüzeyleri temizlendikten sonra Arşimet yöntemiyle hesaplanan yoğunluk analizi sonuçları Çizelge 11.3'de verilmiştir.

Çizelge 11.3. 1600°C/5dk ısıtma işlem sonrası numunelerin yoğunlukları

Kompozisyon	Y ₂ O ₃ veya R ₂ O ₃	Y ₂ O ₃ /R ₂ O ₃ oranı	Yoğunluk (g/cm ³)	% Teorik Yoğunluk
YC1 (0,86-1,26)	Y ₂ O ₃	100/0	3,234	100
NC1 (0,86-1,26)	Nd ₂ O ₃	0/100	3,332	100
NYC1 (0,86-1,26)	Y ₂ O ₃ + Nd ₂ O ₃	50/100	3,291	100
YA5 (0,75-1,26)	Y ₂ O ₃	100/0	2,100	64,70
CA5 (0,75-1,26)	Ce ₂ O ₃	0/100	3,263	95,90
CYA5 (0,75-1,26)	Y ₂ O ₃ + Ce ₂ O ₃	50/100	3,232	97,20

Numunelerin 1600°C/5dk ısıtma işlem sonrası yoğunluklarında sinterlenmiş numunelere göre bir değişim olmadığı tespit edilmiştir.

11.2.3. Isıl işlem sonrası faz analizleri

Sinterleme ve ısıtma işlem sonrası numunelerin yüzeylerinden ve kesitlerinden yapılan X-ışınları analiz sonuçları numunelerin dış yüzeylerinin iç kısımlarına göre daha fazla miktarda α-SiAlON içerdiğini, dış yüzeyden içeri doğru α-SiAlON miktarı azalırken β-SiAlON miktarının arttığını göstermiştir. Literatürde yapılan araştırmalar sonucunda, genel olarak yüzeyden yapılan X-ışınları analiz sonuçlarına göre α→β SiAlON dönüşümü incelendiğinden bu bölümde de yüzeyden yapılan X-ışınları analizleri sonuçlarına göre α-SiAlON / (α-SiAlON + β-SiAlON) oranları Çizelge 11.4'de verilmiştir.

Bilindiği gibi, α -SiAlON oluşumu çözünme ve yeniden çökelme prensibine dayanmaktadır. Bu işlemde α -Si₃N₄'ün taşıyıcı sıvı faz içerisinde çözünebilmesi için ortamda sıvı faz oluşumu gerçekleşmelidir. Bu sıvı faz da katkı maddelerinin metal katyonları ile reaksiyonlarına bağlı olarak farklı ötektik sıcaklıklarda oluşur (Çizelge 11.5). Bu sıcaklıklara bakıldığında ısıl işlemin gerçekleştirildiği 1600°C'nin ötekiğin üzerinde bir sıcaklık olduğu görülmektedir. Bu durumda hazırlanan numunelerin bu sıcaklıktan ani olarak oda sıcaklığına soğutulduğunda yapısındaki α -SiAlON fazının oda sıcaklığına taşınabilmesi çok daha fazla olacaktır.

Çizelge 11.4. Sinterleme ve ısıl işlem sonrası X-ışınları analizleri

Kompozisyon	1800°C/ 1 saat	1600°C/ 5 dakika
YC1 (0,86-1,73)	96,15 α -3,85 β -J _(z)	96,15 α -3,85 β -J _(z)
NC1 (0,86-1,73)	63,70 α -36,30 β	71,20 α -28,80 β -J _(k)
NYC1 (0,86-1,73)	80,70 α -19,30 β -J _(z)	87,20 α -12,80 β -J _(cz)
YA5 (0,75-1,26)	86,95 α -13,05 β	84,05 α -10,55 β -J _(k)
CA5 (0,75-1,26)	100 β -JEM _(z)	100 β -JEM _(k)
CYA5 (0,75-1,26)	78,90 α -21,10 β -JEM _(z)	75,65 α -24,35 β -JEM _(cz) -M _(z)

J fazı: R₄Si₂O₇N₂ (R=Y, Nd veya Ce); JEM fazı: CeSi₅Al₂ON₉; M: R₂Si₃O₃N₃ (R=Ce)

Bu görüş ışığında X-ışınları analiz sonuçları incelendiğinde, genel olarak itriyum katkılı YC1 ve YA5 numunelerinin faz bileşimlerinde belirgin bir fark gözlenmemektedir. Nd⁺³ katkılı numunede katyonun yapıda daha fazla kaldığı X-ışınları analizi sonucunda tespit edilmiştir. Bu da Nd-SiAlON sistemi için gerekli $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşüm sıcaklığının ~1600°C'nin altında olduğunun bir kanıtıdır. Bu sıcaklıkta tamamen Nd⁺³'ün yapıda kararlı tutulamamasının nedeni, ısıl işlem sıcaklığının ve süresinin kimyasal dengeyi sağlamak için yetersiz olmasıdır. Sistemde bulunan azotça zengin J fazı (Nd₄Si₂O₇N₂) oluşumunun yüksek olması α -SiAlON oluşumunu sınırlayıcı bir parametre olarak davranmaktadır. (NdY)₂O₃ katkılı SiAlON sisteminde ise soğutma hızının etkisi ile yapıda tutulan Nd⁺³ miktarı çok az bir değişim ile α -SiAlON faz miktarını ~% 80'den ~ % 88'e çıkarmıştır. Bu durumda NYC1 sistemi için dönüşüm sıcaklığının 1600°C altında

olduğu kesin olarak tespit edilmiştir. Bu numunedeki tane sınırı fazındaki azalma da α -SiAlON'un yarı kararlı bir faz gibi davranmasını engellemektedir.

Çizelge 11.5. Katkı maddelerinin metal katyonları ile oluşturdukları ötektik sıcaklıklar

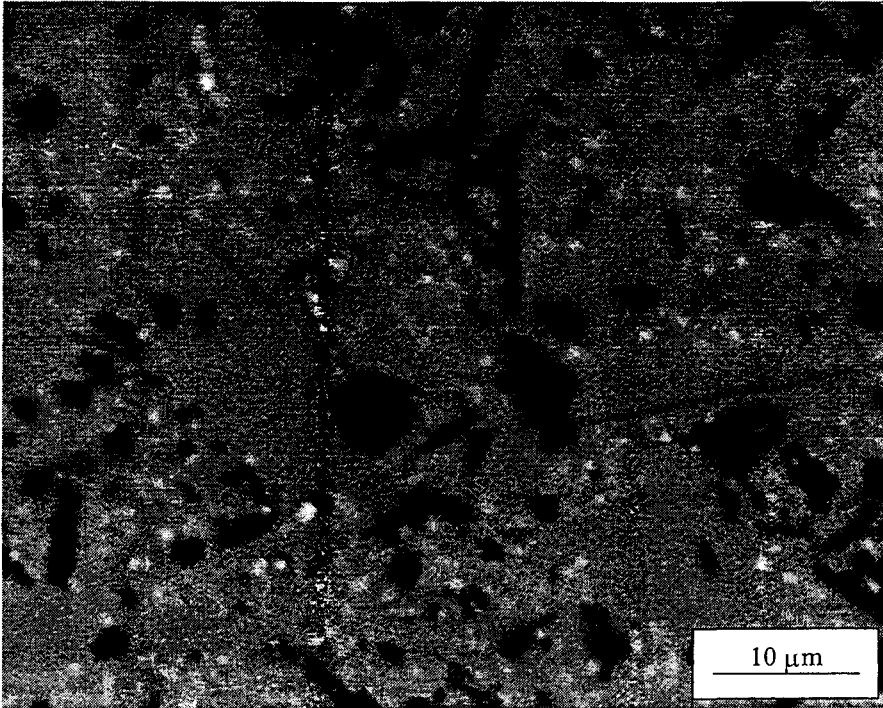
Katkı maddesi	Ötektik Sıcaklık (°C)
Li ₂ O	1050
MgO	1390
CaO	1485
La ₂ O ₃	1480
CeO ₂	1470
Nd ₂ O ₃	1460
Sm ₂ O ₃	1370
Gd ₂ O ₃	1510
Dy ₂ O ₃	1500
Y ₂ O ₃	1500
Yb ₂ O ₃	1460

A5 kompozisyonunda CA5 için yapıda α -SiAlON oluşumunun kararlı kılınabilmesi ancak 1600°C üzerindeki bir sıcaklık için mümkündür. Bu kompozisyonda meydana gelen azotça zengin bir faz olan JEM fazının oluşumu α -SiAlON fazının yarı kararlı olmasına neden olmaktadır. Ancak bu fazın oluşumu geciktirilerek α -SiAlON fazının oluşumu sağlanabilir (Shen ve Nygren, 2000). CYA5 numunesinde 1600°C'de 5 dk bekleme süresinde $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümünün gerçekleştiği, sinterlenmiş numunedeki α -SiAlON fazındaki azalmadan anlaşılmaktadır. Ancak, tane sınırı fazı olan JEM fazının miktarında bir azalma olurken yapıda ikinci bir tane sınır fazı olarak M (Ce₂Si₃O₃N₃) fazının oluşması da α -SiAlON oluşumunu azaltmada etkili bir rol oynamaktadır. Ancak daha yüksek sıcaklıkta yapılacak bir ısıl işlem ile yapıdaki melilite fazı yok olurken oluşan sıvı fazın α -SiAlON fazında artışa neden olması beklenmektedir. Sonuç olarak, CeY-SiAlON sisteminde $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşüm sıcaklığı 1600°C olarak tespit edilmiştir.

11.2.4. Mikroyapı ve mekanik özelliklerin incelenmesi

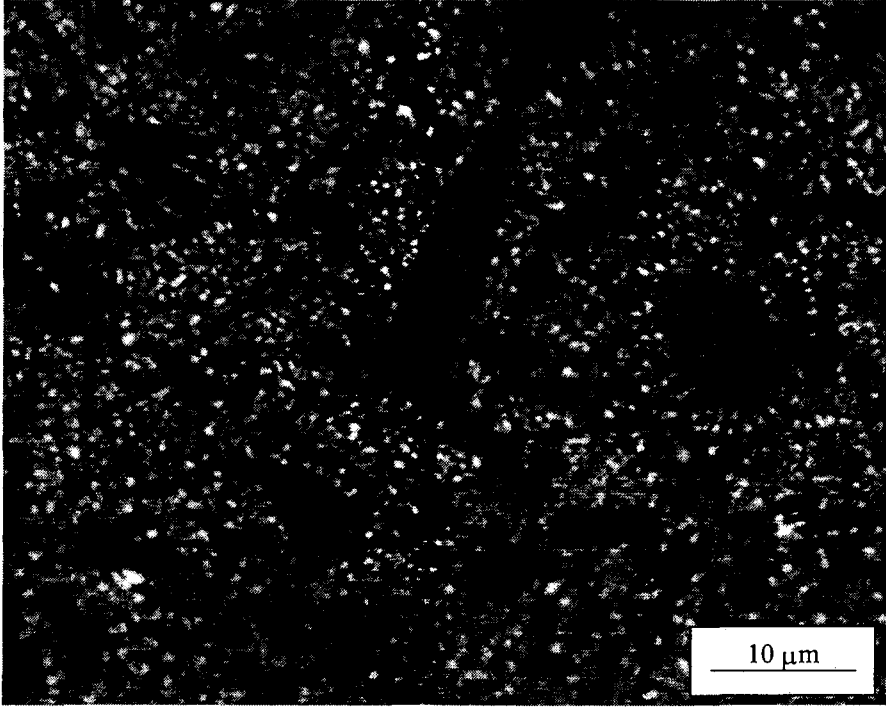
11.2.4.1 Sinterlenmiş numunelerin mikroyapı analizleri

Sinterlenmiş numunelerin kesitlerinden alınan geri yansımali elektron görüntüleri Şekil 11.2 ve 11.3'de verilmiştir. Bölüm 5'de de belirtildiği gibi C1 grubu numunelerde Y_2O_3 yardımı ile Nd_2O_3 katyonlarının da yapıda kararlı tutulabildiği gözlenmiştir. Bu sonuç hem mikroyapıdaki tane sınırı fazının azalması hem de numune sertliğindeki değişim ile desteklenmektedir (Şekil 11.2). Aynı görüş altında yapılan Ce_2O_3 , Y_2O_3 ve $(Ce-Y)_2O_3$ numunelerinde ise amaç daha büyük katyon yarıçapına sahip olan Ce^{+3} katyonunun α -SiAlON yapısındaki kararlılığını incelemektir. Şekil 11.3'deki mikroyapı görüntüleri incelendiğinde Ce_2O_3 katkılı numunede temel faz olarak β -SiAlON ve JEM fazının bulunduğu, $(Ce-Y)_2O_3$ katkılı numunede ise temel fazın α -SiAlON olup, tane sınır fazının da çok daha az miktarda olduğu tespit edilmiştir. İki katyonlu numunenin β -SiAlON tanelerindeki morfolojik değişim tek katyonluya göre yüksek aspekt oranına sahip (daha ince ve uzun) olmasıyla fotoğraflardan açıkça görülmektedir.

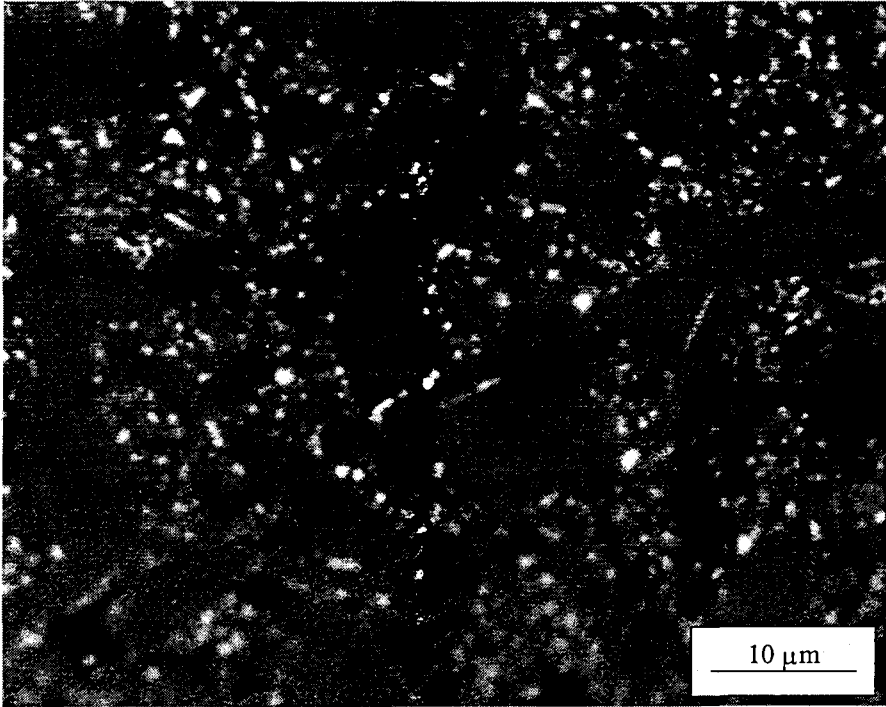


(a)

Şekil 11.2. 1800°C/1 saat sinterlenmiş (a) YC1 kompozisyonunun BEI görüntüsü

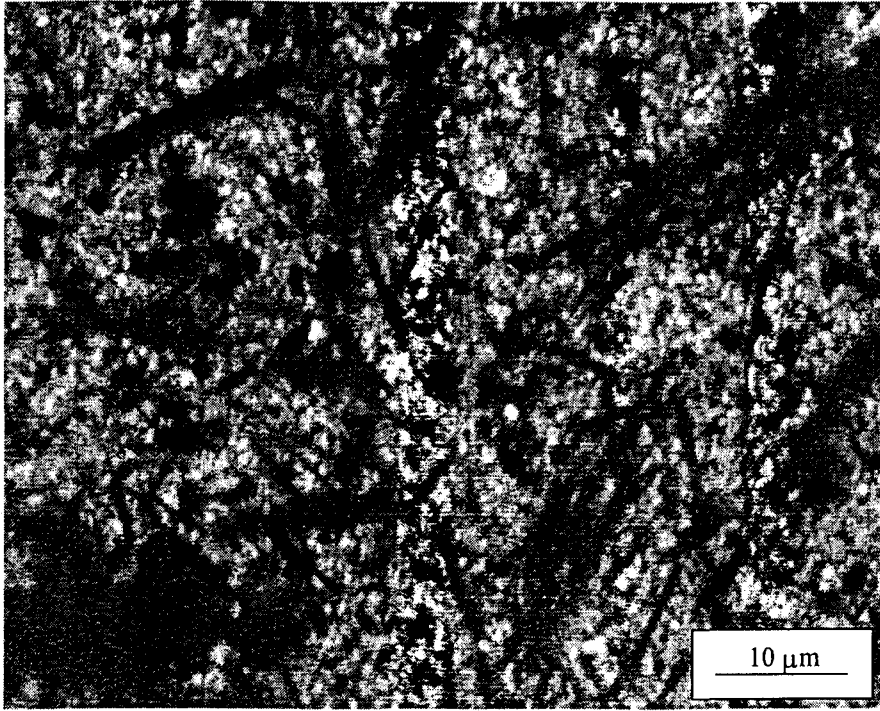


(b)

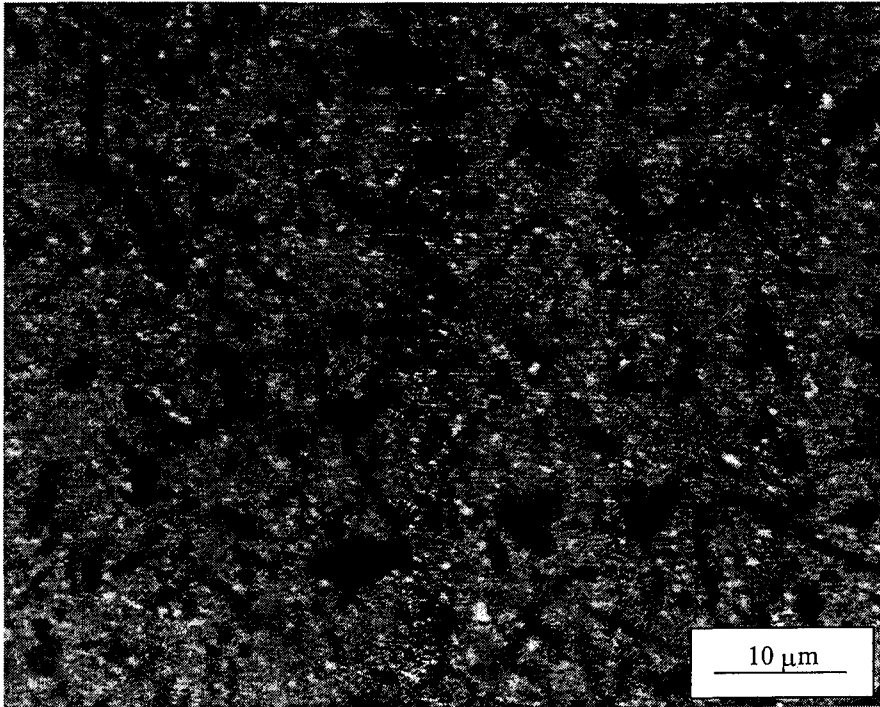


(c)

Şekil 11.2. 1800°C/1 saat sinterlenmiş (b) NCl ve (c) NYC1 kompozisyonlarının BEI görüntüleri



(a)



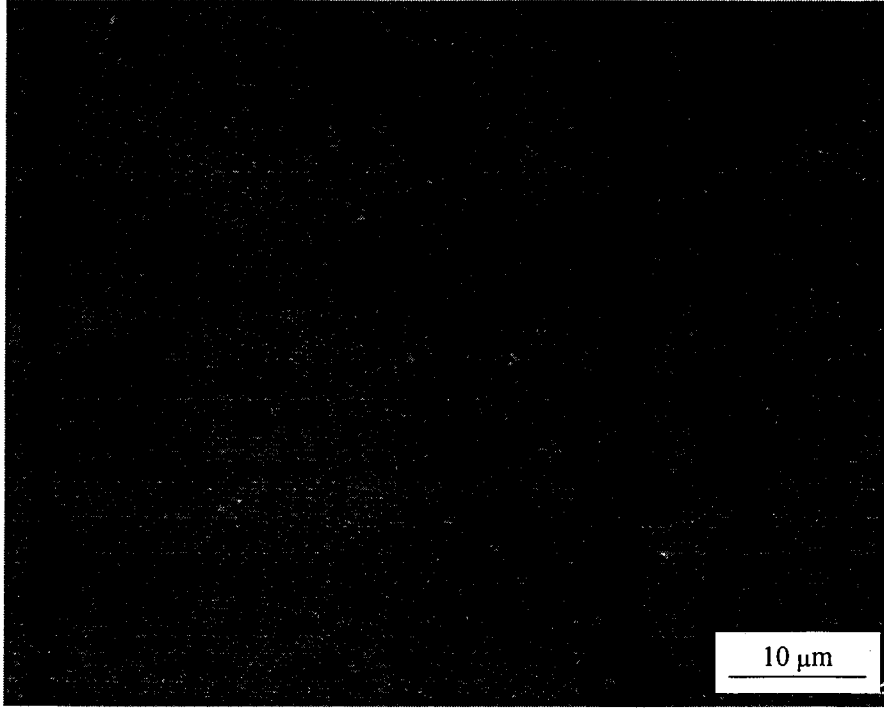
(b)

Şekil 11.3. 1800°C/1 saat sinterlenmiş (a) CA5 ve (b) CYA5 kompozisyonlarının BEI görüntüleri

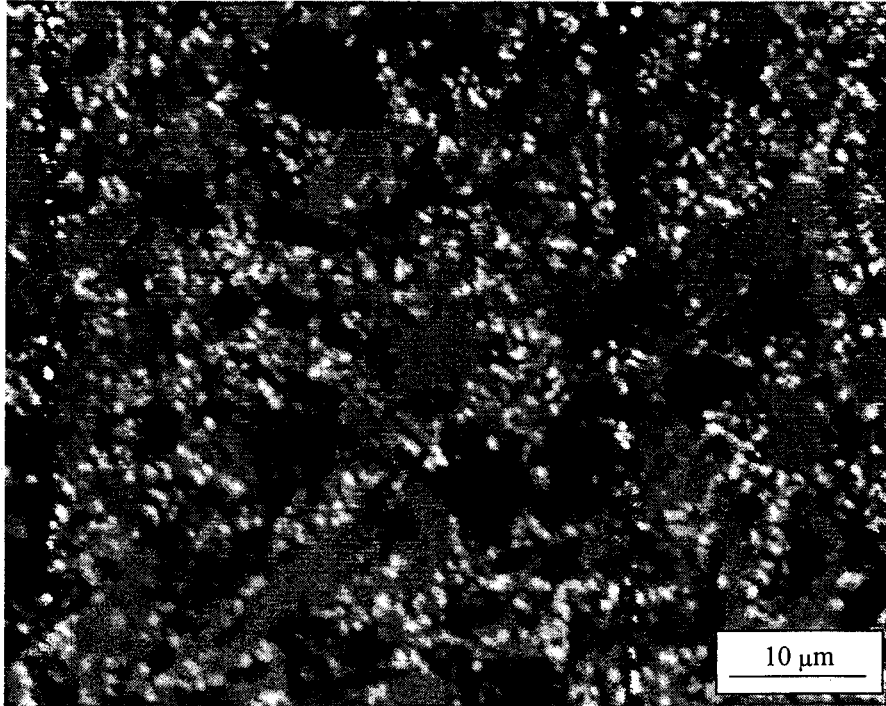
11.2.4.2. Isıl işlem sonrası mikroyapı analizleri

YC1, NC1 ve NY1 numunelerinin 1600°C'de 5 dakika ısıl işlem sonunda oda sıcaklığına alındıktan sonra kesitlerinden hazırlanan geri yansımali elektron görüntüleri Şekil 11.4'de verilmektedir. Sinterlenmiş numune mikroyapıları ile karşılaştırıldığında YC1 numunesinin yapısında ana fazı yine eş eksenli tane yapısında α -SiAlON fazı oluştururken, β -SiAlON tanelerinin çok daha ince iğnemsî yapılı oldukları tespit edilmektedir. Ayrıca bu ısıl işlem sonrasında yapıdaki katyonun daha fazla miktarda α -SiAlON yapısına girmesi sonucunda tane sınırı fazının miktarında azalma görülmektedir. NC1 numunesinin 5 dakikalık ısıl işlem sonrasında yapısındaki α -SiAlON taneleri, büyük iğnemsî taneler şeklinde oluşmaktadır. α -SiAlON tanelerinin aksine β -SiAlON taneleri ise daha çok eş eksenli yapıda oluşum göstermektedir. Bu numunede, tane sınırı fazının sinterlenmiş numuneye göre daha geniş bölgeler halinde dağılmış olması da dikkat çekicidir. Eşit mol miktarların da Y ve Nd katyonlarını içeren NYC1 numunesinin 5 dakikalık ısıl işlemi sonucunda hem yapıdaki α -SiAlON faz miktarında artış olmuş hem de tanelerde büyüme meydana gelmiştir. Bu numunede, yapıdaki β -SiAlON taneleri de daha ince iğnemsî taneler şeklinde gelişme göstermiştir.

Katyon yarıçapı daha büyük olan Ce^{+3} kullanılan CA5 ve CYA5 numunelerinin mikroyapı analizleri de yukarıdaki sonuçları desteklemektedir. Şekil 12.5'den de görüldüğü gibi CA5 numunesinin sinterleme ve ısıl işlemler sonucunda mikroyapısında belirgin bir fark tespit edilmemektedir. Yapı, ana faz olarak β -SiAlON fazı ve JEM fazından oluşmaktadır. CYA5 numunesi ise sinterlenmiş numuneye göre α -SiAlON tanelerinde büyüme ve β -SiAlON tanelerinde ise daha yüksek aspekt oranı göstermektedir. 1600°C'de yapılan bekleme tanelerin büyümesinde bir çekirdekleştirici etki yaratmıştır (bkz. Bölüm 8).

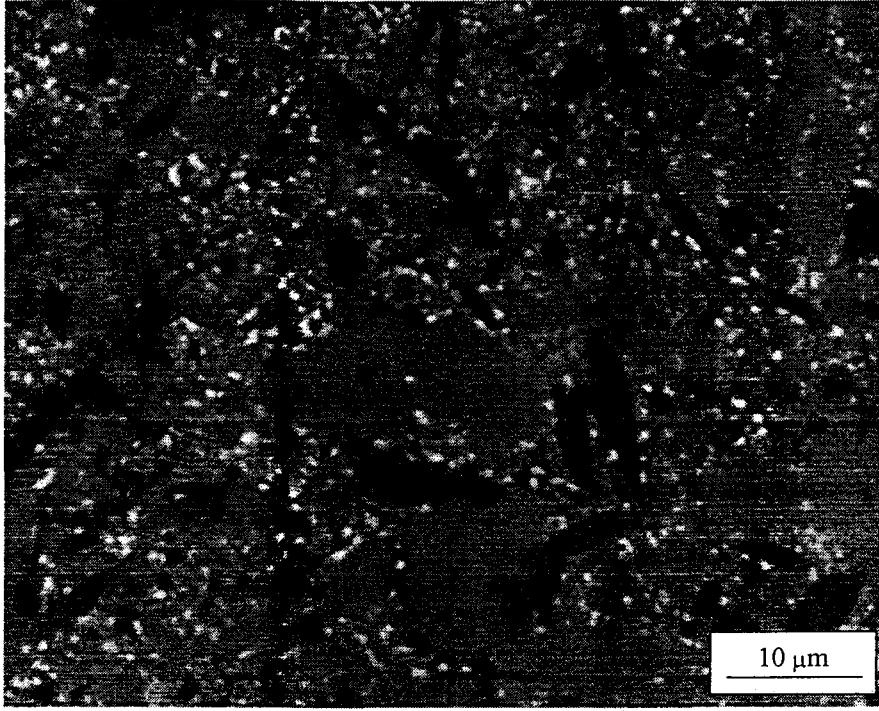


(a)



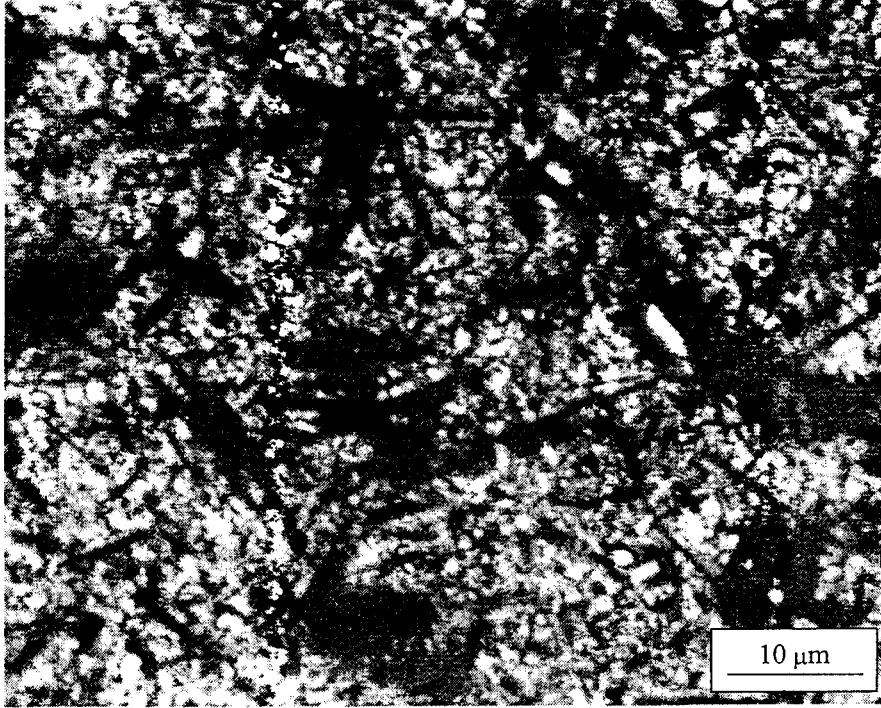
(b)

Şekil 11.4. 1600°C/5 dk ısıt işlemlerini görmüş (a) YC1 ve (b) NC1 numunelerinin BEI görüntüleri



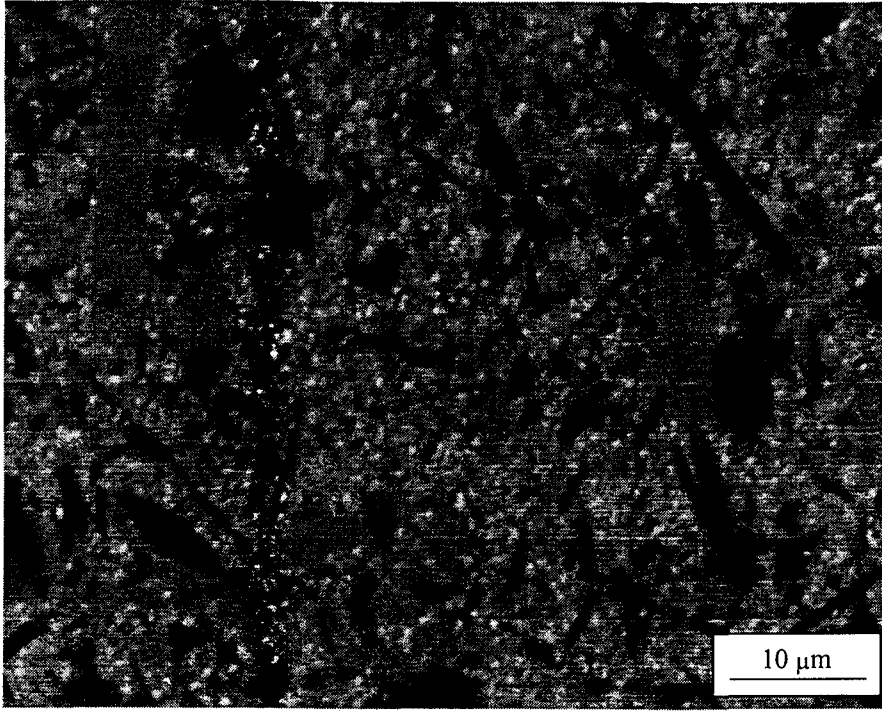
(c)

Şekil 11.4. 1600°C/5 dk ısıt işlem görmüş (c) NYC1 numunesinin BEI görüntüsü



(a)

Şekil 11.5. 1600°C/5 dk ısıt işlem görmüş (a) CA5 numunesinin BEI görüntüsü



(b)

Şekil 11.5. 1600°C/5 dk ısıt işlem görmüş (b) CYA5 numunesinin BEI görüntüsü

Çizelge 11.6. Isıl işlem sonrası yapılan sertlik testleri sonuçları

Numune	Sinterleme Yöntemi	HV1(GPa)
NYC1	1800°C/1saat	17,90 ± 0,50
	1800°C/1saat + 1600°C/5dk	19,10 ± 0,35
CYA5	1800°C/1saat	15,35 ± 0,40
	1800°C/1saat + 1600°C/5dk	18,10 ± 0,60

Numunelerin mikroyapısal gelişimlerinin mekanik özelliklere olan etkisinin incelendiği sertlik analiz sonuçları Çizelge 11.6'da verilmiştir. İkili sistemde çalışılan NYC1 ve CYA5 kompozisyonlarının her ikisinde de sinterlenmiş numuneden daha yüksek sertlik elde edilmiştir. Bu NYC1 numunesinde yapıda artan α -SiAlON fazının etkisini gösterirken, CYA5 numunesinde ise α -SiAlON fazında bir artış olmamasına rağmen tane sınırı fazı olarak ikinci bir faz olan melilit fazının oluşmasının bir etkisi olmaktadır.

11.3. Sonuçların Tartışılması

$\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümünde tane sınırı fazı (sıvı faz) miktarının dışında ısı işlem sonucunda prosesin soğuma hızı da önemli bir parametredir. Çünkü $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümü yaklaşık olarak 1450-1600°C sıcaklık aralığında gerçekleşen bir dönüşüm olup, bu aralığın hızlı bir şekilde geçilmesi ile ancak dönüşüm engellenebilir ya da minimuma indirilebilir. Atmosfer kontrollü fırında yapılan ısı işleminden sonra fırının maksimum soğuma hızı olan 20°C/dk hızla yapılan soğutmalarda dönüşümün etkilenmesi nedeniyle net bir sonuç alınamamıştır. Yapılan araştırmalarda yüksek sıcaklıklarda tüm katyonların (büyük iyon yarıçapına sahip olanlarda dahil olmak üzere) α -SiAlON yapısında kararlı olduğu ancak soğuma hızının yavaş olması nedeniyle dönüşüm sıcaklığından hızlı geçilemediği için bu bölgede $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümünün gerçekleştiği belirtilmektedir. Bu nedenle 1600°C'de ısı işlem sonrası numuneyi hemen oda sıcaklığına almak için hızlı soğutmanın yapılabildiği bir fırında ısı işlem çalışması yapılmıştır.

Isı işlem sonrasında yapılan hızlı soğutma, Nd^{+3} katkılı tekli ve ikili sistemlerde olumlu sonuçlar vererek α -SiAlON yapısında büyük katyonun kararlılığını arttırmıştır. Ancak, daha büyük iyon yarıçaplı olan Ce^{+3} katkılı SiAlON sistemlerinde yapılan çalışmada hızlı soğutma sonunda Ce^{+3} tek başına yapıda tutulamamıştır. Bu da Ce^{+3} katyonunun $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşüm sıcaklığının 1600°C üzerinde olduğu sonucunu ortaya koymuştur. İkili sistemde yapılan ısı işlem sonrasında ise CYA5 numunesinde oluşan ikincil bir tane sınırı fazı olan melilit fazının ortamdaki sıvı fazı kullanarak kristallenmesi sonucunda oluşan α -SiAlON fazı miktarında bir azalma tespit edilmiştir. Sonuçlar, sertlik analizleri ile de doğrulanmıştır.

12. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

α -SiAlON seramiklerinde faz ilişkilerinin, kararlılığın ve mikroyapı gelişimlerinin anlaşılması mühendislik uygulamalarında gündemde olan bu malzemelerin kullanımı açısından büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, α -SiAlON kompozisyonlarının seçilmesinde kullanılan faz diyagramında kararlılık bölgesinin sınırlarının kesinliği son ürünün, kimyasal kararlılığının ve mekanik özelliğinin kontrolü açısından gereklidir.

İlk yapılan araştırmalarla tespit edilen Y- α -SiAlON faz bölgesinin düşük atom numaralı nadir toprak elementlerine göre çok daha geniş bir kararlılık bölgesine sahip olduğu ortaya konulmuştur. Ancak tüm bu analizlerde kullanılan klasik X-ışınları metodu α -SiAlON ve β -SiAlON fazlarının pik şiddetlerinden yola çıkılarak yapılan bir hesaplama yöntemine dayanmaktadır. Oysaki, analizlerde bazen farklı fazların piklerinin üst üste çakışarak pik şiddetlerinde değişime ve yanılmalara neden olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, daha düşük tarama hızlarında ($0,05-0,1^\circ$) yapılan X-ışınları analiz sonuçlarının Rietveld yöntemi ile değerlendirilerek fazların kantitatif analizlerinin yapılması görüşü gündeme gelmiştir.

SiAlON seramiklerinin analizinde daha önceleri kullanılmayan Rietveld yöntemi bu çalışmada kullanılarak α -SiAlON kararlılık sınırları incelenmiştir. Bu yöntemle yapılan hesaplamalar sonucunda Y^{+3} ve Nd^{+3} katkılı sistemler için başlangıç kompozisyonlarının tanımlanmasında kullanılan m değerleri hesaplanmıştır. Literatürde daha önce yapılan çalışmalar sonucunda Y ve nadir toprak elementi katkılı α -SiAlON sistemleri için $(R_xSi_{12-(m+n)}Al_mO_nN_{16-n})$, R= Y, veya Nd, Ce, La) n değeri değişirken, minimum m değerinin 1 olduğu belirtilmektedir. Son olarak EPMA analizi ile Rosenflanz ve Chen, (1999a) tarafından yapılan araştırmada $m=0,90$ olarak verilmiş ancak bu noktada da tek başına bir α -SiAlON fazının olmadığı, 21R fazının da gözleendiği tespit edilmiştir. Yapmış olduğumuz çalışmada, Rietveld yöntemi ile yapılan hesaplamalarla gerçekte minimum m değerinin Y- α -SiAlON sistemi için $m=0,90 \pm 0,03$ ve

$n=1,6-1,7 \pm 0,03$ olduğu tespit edilmiştir. Y^{+3} 'e göre daha büyük iyon yarıçapına sahip olan Nd^{+3} katyonunu içeren α -SiAlON sisteminde yapılan analizler ise α/β -SiAlON bölgesindeki kararlılık sınırlarının $m=0,93$ 'den başladığını ve Y - α -SiAlON'a göre daha küçük bir kararlılık bölgesine sahip olduğunu göstermiştir.

Faz ilişkilerinde katkı maddesinin atom numarasındaki artışa bağlı olarak kararlılık davranışlarında bir değişimin olduğu bilinmektedir. Nitekim, Nd^{+3} 'ünde Y^{+3} kadar α -SiAlON yapısında kararlı tutulamadığı Bölüm 4'te yapılan çalışmalarla ortaya konulmuştur. Ancak, alternatif katkı maddesi kullanımları için yeni arayışlar devam etmektedir. Bu nedenle çalışılan iki katyonlu sistemlerde yapılan araştırmalarda küçük iyon yarıçaplı katyon yardımı ile büyük iyon yarıçaplı katyonun yapıda kararlı tutulması amaçlanmıştır. Dölekçekiç ve arkadaşları (2000) tarafından yapılan çalışmada Nd - Yb sisteminde Nd^{+3} katyonun α -SiAlON yapısındaki kararlılığı X-ışınları yöntemleri ve mikroyapı sonuçları ile desteklenmeye çalışılmış, fakat kesin bir sonuç elde edilememiştir. Bölüm 5'de α/β -SiAlON bölgesinden seçilen kompozisyonda Y - Nd ikili sisteminde Rietveld yöntemi kullanılarak yapılan araştırmalar, tek katyonlu sistemlerde olduğu kadar çok katyonlu sistemlerde de Rietveld yönteminin kullanılabileceğini göstermiştir. Son üründe, α/β -SiAlON fazlarının birarada bulunması sonuçları olumsuz etkilememiştir. Böylece, çok katyonlu α -SiAlON'ların birim hücre parametreleri hesaplanarak yapıda Nd^{+3} katyonunun kararlı tutulabileceği kanıtlanmıştır. Bu şekilde üretilen ürünün mikroyapısı incelendiğinde Nd^{+3} katkılı sisteme göre tane sınırı fazının daha az ve α -SiAlON miktarının daha fazla olduğu gözlenmiştir. Sertlik analizleri sonuçlarında görülen artışta, $(Nd-Y)_2O_3$ katkılı numunenin α -SiAlON fazı miktarının Nd_2O_3 katkılı numuneye göre daha fazla olduğu sonucunu desteklemektedir.

α -SiAlON sistemlerinde genel olarak yapılan çalışmalar incelendiğinde, büyük yarıçaplı katyonların (Nd^{+3} , Ce^{+3} , La^{+3} , vs.) yapıda kararlı tutulması ile ilgili çalışmaların çoğunlukta olduğu görülmektedir. Oysaki, küçük katyonlarla yapılan çalışmalarda yapıda tutulabilen en küçük

katyonun Lu^{+3} (0,85 Å) olduğu belirlenmiş olmasına rağmen bu konuda fazla inceleme bulunmamaktadır. Küçük iyon yarıçaplı katyonlar arasında yer alan Sc^{+3} (0,73 Å) ile ilgili herhangi bir çalışma mevcut değildir. Alternatif bir katkı maddesi olması açısından bu katyonun α -SiAlON yapısındaki kararlılığı 6. Bölümde incelenmiştir. Başlangıç kompozisyonunda molce % 0-75 oranlarında değişen ilave Sc_2O_3 kullanılarak Sc^{+3} katyonunun tek başına yapıda tutulması başarılmıştır. X-ışınları ve mikroyapı analizleri ~% 47 (molce) ekstra Sc_2O_3 ilavesi ile maksimum α -SiAlON faz miktarına ulaşıldığını daha fazla ilave Sc_2O_3 ' in ise $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümüne neden olarak α -SiAlON faz miktarını azaltırken tane sınırı fazı miktarını artırdığı görülmüştür. Numunelere yapılan EDX analiz sonuçları yapıda biri diğerine göre daha az miktarda Sc^{+3} katyonu içeren iki farklı faz olduğunu göstermiştir. Yapılan sertlik sonuçları, sertliği β -SiAlON'a göre yüksek olan α -SiAlON faz miktarındaki değişimi desteklemektedir.

Sc^{+3} gibi α -SiAlON yapısında tek faz oluşturmeyen bir başka katyon da Mg^{+2} (0,72 Å)'dir. Mg- α -SiAlON oluşumunda Mg katyonunun kararlılığı Ca, Y ve nadir toprak elementlerine göre oldukça düşüktür. Tek başına α -SiAlON yapısında kararlılığı düşük olan diğer bir katyon da Ce^{+3} 'dür. Katyon yarıçapı büyük olan Ce^{+3} iyonu yüksek sıcaklıklarda α -SiAlON fazı oluşturmaya rağmen soğuma işleminde soğuma hızının yavaş olmasından dolayı yapıda kararlı kalamayarak β -SiAlON'a dönmektedir. Genel olarak ikili sistemlerde yapılan çalışmalarda amaç α -SiAlON yapısında kararlılığı düşük olan bir büyük iyon yarıçaplı katyonu, α -SiAlON yapısında kararlılığı yüksek küçük iyon yarıçaplı katyon ile tutmaktır. Bölüm 7'de, α -SiAlON yapısında kararlılığı düşük olan Mg ve Ce atomlarının bir arada bulunduğu Mg-Ce-SiAlON sisteminde çalışılmıştır. Yapılan analizler sonucunda Mg-Ce sisteminde tek katyonlu sistemlere göre daha yüksek miktarda α -SiAlON fazı elde edilmiştir. EDX analizleri ve mikroyapı analizleri ile Mg^{+2} ve Ce^{+3} katyonlarının yapıda tutulabildiği tespit edilmiştir. Sonuçlar, Mg^{+2} ve Ce^{+3} katyonlarının

α -SiAlON yapısında kararlı olduğunu göstermiştir. Tek başına α -SiAlON yapısında kararlılığı az olan Mg ve Ce kationlarının Mg-Ce ikili sisteminde yapıda kararlılığının artması, yapıda tutulan büyük iyon yarıçaplı Ce^{+3} kationunun kristal yapıdaki tabakaların daha fazla açılmasına neden olarak diğer kristallerdeki tabakalar arasında Mg^{+2} kationunu sıkıştırması, diğer taraftan sıkışan Mg^{+2} kationunun da alt ve üst tabakalara baskı uygulayarak Ce^{+3} kationunun yapıda kararlılığını arttırması teorisi tarafımızca önerilmektedir. Ce-Mg katkılı α - β SiAlON malzemelerinde gerçekleştirilen mikroyapı ve sertlik testleri, bu malzemenin mekanik özellikler açısından kullanım potansiyelini göstermektedir.

α -SiAlON'un β -SiAlON'a göre yüksek sıcaklık özelliklerinin ve sertliğinin iyi olması, tokluğunun düşük olmasının verdiği olumsuz etkiyi kapatamamıştır. Bu nedenle, α/β -SiAlON kompozitleri gündeme gelmiştir. Fakat, bu kompozitler monolitik olarak her iki kompozisyonun gösterdiği özelliklerden daha düşük değerler göstermektedir. Bu nedenle, α -SiAlON fazının tanelerinin iğnemsî yapıda geliştirilmesi fikri ortaya çıkmıştır. Genelde eş eksenli tane yapısında olan α -SiAlON'ların iğnemsî yapıda geliştirilmesinde başlangıç kompozisyonu, taşıyıcı sıvı faz miktarı, sıvı fazın viskozitesi ve sinterleme yönteminin etkisi bulunmaktadır. 8. Bölümde α -SiAlON ve α/β -SiAlON bölgesinde seçilen kompozisyonlarda, sıvı faz miktarının ve sinterleme yönteminin mikroyapı gelişimine etkisi incelenmiştir.

Wang ve arkadaşları (1996) ve Nordberg ve arkadaşlarının (1997b) seçmiş olduğu oksijence zengin kompozisyonların aksine katkı maddesinin etkisini ortaya koymak amacı ile yapılan çalışmada, azotça zengin bölgede iğnemsî α -SiAlON taneleri elde edilmiştir. Araştırmalar sonucunda, taşıyıcı sıvı fazın artması ile yapıda iğnemsî α -SiAlON oluşumu gözlenirken, aşırı miktarda taşıyıcı sıvı fazın bulunması tane büyümesine neden olmuştur. Bu sonuçlar, Wang ve arkadaşlarının (2000a) aksine çekirdekleştirici ilavesi olmaksızın iğnemsî α -SiAlON tanelerinin azotça zengin bölgeden seçilen kompozisyonlarda Y_2O_3 miktarı arttırılarak elde edilebileceğini göstermiştir. α -SiAlON oluşum hızını yavaşlatarak önce çekirdeklenmeyi başlatmak

amacı ile 1500-1600°C'lerde 1 saat süre ile beklendikten sonra 1825°C'de yapılan sinterleme işleminde sistemde sıvı fazın yetersiz olduğu kompozisyonlarda mikroyapıda bir değişimin olmadığı gözlenmiştir. Ancak ilave sıvı fazın olduğu koşullarda, 1500°C'de aspekt oranı yüksek, ince iğnemsî taneler oluşurken 1600°C'de tanelerin iğnemsî şeklini koruduğu fakat büyüme gösterdiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, genel olarak α -SiAlON yapısında kararlı olmasına rağmen yeterli sıvı faz miktarı sağlandığında Y^{+3} katkılı numunelerde de iğnemsî mikroyapılı α -SiAlON'ların eldesinin mümkün olduğunu ve bu sistemin çekirdeklenme sıcaklığının 1500°C olduğunu göstermiştir.

α -SiAlON faz miktarı yüksek olan ve yapısında iğnemsî taneler bulunan bir ürün eldesi için ikili sistemlerde yapılan çalışmalarda katyon tipine bağlı olarak mikroyapının değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Ce-Y SiAlON sisteminde yapılan iki basamaklı ve tek basamaklı sinterlemede Ce^{+3} ve Y^{+3} katyonları % 0-100 (molce) oranlarında yer değiştirilerek mikroyapı değişimi incelenmiştir. Büyük iyon yarıçaplı katyon olan Ce^{+3} katyonu, Y^{+3} katyonu ile α -SiAlON yapısında kararlı tutularak % 50 Ce^{+3} (molce) içeren CY numunesinde α -SiAlON fazı + 21R politipi elde edilmiştir. Sisteme daha fazla Ce^{+3} ilavesi ise β -SiAlON fazı miktarında artışa neden olmuştur. Tek basamaklı sinterleme sonrasında numunelerin mikroyapı analiz sonuçlarında, % 25 Ce, % 50 Ce içeren numunelerde iğnemsî α -SiAlON tanelerinin olduğu ve optimum yapıyı % 50 Ce kompozisyonlu numunenin gösterdiği tespit edilmiştir. % 75 Ce içeren numunede tanelerde büyüme oluşması, α -SiAlON yapısına girmeyerek sıvı fazı oluşturan Ce^{+3} katyonundan kaynaklanmaktadır. Çekirdeklenmeyi sağlamak amacı ile gerçekleştirilen iki basamaklı sinterleme işlemi sonunda % 75 Ce içeren numunenin tek basamaklı sinterlemenin aksine daha iyi bir mikroyapı sergileyerek homojen dağılımlı iğnemsî yapılı α -SiAlON'lar oluşturduğu gözlenmiştir. Ancak, malzemenin yoğunluğundaki azalma, β -SiAlON ve JEM fazı miktarındaki artış numunenin sertliğinin azalmasında rol oynamaktadır.

Sonuç olarak, iğnemsî yapılı α -SiAlON oluşumunda iki önemli parametre bulunmaktadır. Bunlar; (a) başlangıçta çekirdek oluşması ve (b) tane büyüme kinetiğinin yavaşlatılmasıdır. Bu iki parametre de, α -SiAlON oluşumunu azaltarak veya çekirdeklenme kinetiğinin hızını düşürerek gerçekleştirilebilir. Çekirdeklenme kinetiğini düşürmenin bir yolu da sistemde çekirdeklenmeye izin verecek süre ve koşulların sağlanmasıdır. Bu nedenle, verdikleri ötektik sıcaklık aralıkları geniş olan Sm_2O_3 (1370°C) ve Y_2O_3 (1500°C) katkı maddelerinin bulunduğu bir sistemde çalışılmıştır. Böylece, 1600°C 'ye gelmeden ilk olarak Sm_2O_3 tarafından oluşturulan sıvı fazda α -SiAlON çekirdekleri oluşurken daha sonra Y_2O_3 'ün oluşturacağı sıvı fazla iğnemsî tane oluşumu gerçekleşmektedir. Ana faz olarak % 100 α -SiAlON içeren numunelerde % 75Sm katkılı numunede tek basamaklı sinterleme sonunda iğnemsî α -SiAlON taneleri açısından zengin bir mikroyapı elde edilmiştir. 1600°C 'de 20 dakika ara bekleme yapılarak gerçekleştirilen iki basamaklı sinterleme sonrasında ise % 100 Sm_2O_3 içeren Sm numunesinin bile tamamen iğnemsî α -SiAlON tanelerinden oluştuğu gözlenmiştir. Ancak, her iki sinterleme yöntemi sonunda da iri taneler elde edilmesi mekanik özellikleri olumsuz etkilemektedir.

Şu ana kadar yapılan ikili katyon sistemlerinin dışında üç katyonlu sistemlerde çalışılarak hem mekanik özelliklerin gelişmesi sağlanmıştır. La^{+3} veya Ce^{+3} ve Ca^{+2} - Y^{+3} katyonlarının kullanıldığı sistemlerde % 50 α -SiAlON - % 50 β -SiAlON başlangıç kompozisyonundan yola çıkılmıştır. Bu sistemde, Ca, α -SiAlON kararlılığını arttırmak, Y^{+3} sertliği yükseltmek Ce^{+3} veya La^{+3} ise sinterlemeyi ve mikroyapıyı geliştirmek için gerekli sıvı fazı sağlamak amacı ile kullanılmıştır. Sonuç olarak, elde edilen numunelerde CeCaY numunesinin LaCaY numunesine göre daha fazla α -SiAlON içerdiği ve dolayısı ile sertliğinin de daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Böylece, çok katyonlu sistemlerde çalışılarak malzemenin özelliklerinin iyileştirilmesi mümkün olmuştur.

α -SiAlON'un sinterlenmesinde başlangıç malzemelerinin (Si_3N_4 ve AlN) yüzeylerindeki oksit tabakalarının ve katkı maddesi olarak

kullanılan oksitlerin oluşturduğu taşıyıcı sıvı fazın Si_3N_4 yapısına girerek α -SiAlON fazını oluşturduğu bilinen bir gerçektir. Dolayısıyla, malzemede α -SiAlON oluşumu tane sınırı bölgesinin temizliği ve yüksek sıcaklık özelliklerinin gelişimi açısından avantaj sağlamaktadır. Ancak, sinterleme işlemi süresince oluşan sıvı fazın bir kısmı soğuma sırasında tane sınırlarında amorf olarak kalacağından α -SiAlON yapısına girecek olan yoğunlaştırma katkı maddesi katyonunun miktarı gerçekte olması gerekenden daha az olacaktır. α -SiAlON seramiklerinin yapısında katkı maddesinin kararlı tutulabilmesi için $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümünün gerçekleştiği $1450\text{-}1550^\circ\text{C}$ dönüşüm sıcaklığının hızlı geçilmesi gereklidir. Bu amaçla yapılan çalışmada sinterleme sonrası ısıl işlem uygulanan numuneler 1600°C 'den direk olarak oda sıcaklığına alınarak bu dönüşüm minimuma indirilmiştir. Y^{+3} katkılı numunelerde kompozisyondan bağımsız olarak α -SiAlON faz miktarında bir değişim olmadığı gözlenmiştir. Genel olarak α -SiAlON yapısında kararlı olan bu katyonla $\sim \% 96$ civarında α -SiAlON fazı elde edilmiştir. Dönüşümün azaltılması ile α -SiAlON faz miktarı en çok değişen $\% 100$ Nd içeren numune olmuştur. $\% 50$ Nd içeren numunede ise α -SiAlON fazında azda olsa bir artış tespit edilmiştir.

$\% 100$ Ce veya Y içeren sistemde yapılan çalışmada ise, $\% 100$ Ce içeren numunenin Ce^{+3} katyonunun kararsızlığından dolayı $\% 100$ β -SiAlON fazından oluştuğu ve ısıl işlem sonrasında da bu oranda bir değişimin gerçekleşmediği görülmüştür. $\% 50$ Y - $\% 50$ Ce numunesinde yapıda melilit fazı oluşumu gözlenmiştir. Bu nedenle Ce^{+3} katkılı numunelerin $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşüm sıcaklığının 1600°C üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Bu da katyon tipine bağlı olarak sistemin $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşüm sıcaklığının değiştiğini, katyon yarıçapının artması ile bu sıcaklığın yükseldiğini göstermiştir.

Genel olarak yapılan bu çalışmada, α -SiAlON fazının kararlılığında katyon değerliğinin değil yarıçapının rol oynadığı gözlenmiştir. Ancak, yapılan çalışmalar katyon yarıçapının artışı ile tek başına katyonun α -SiAlON yapısındaki kararlılığının düşmesine rağmen,

ikili ve çok katyonlu sistemlerde büyük katyonunun kristal yapıda genişlemelere neden olmaktadır. Bu genişlemeler, diğer tabakalara baskı yaparak küçük katyonu sıkıştırmakta ve kararlılığının artmasına neden olmaktadır. α -SiAlON yapısındaki kararlılığı etkileyen ikinci bir parametre olan sıcaklık ise, ikili katyon sistemlerinde çalışılarak minimum etkili hale getirilmiştir. Böylece SPS yöntemi ile α -SiAlON yapısında tutulan büyük iyon yarıçaplı katyonların oluşturduğu kararsız bir yapı yerine daha yavaş bir soğutma hızı ile daha kararlı yapıda α -SiAlON fazı elde edilmiştir. Tüm analizler ve sonuçlar, iğnemsiz yapı ve düşük sıcaklıkta kararlılığı yüksek bir α -SiAlON eldesinin mümkün olduğunu göstermiştir.

13. ÖNERİLER

Bu çalışmanın sonuçları göz önüne alındığında yapılması önerilen çalışmalar şu şekilde sıralanabilir:

- İlk olarak bu çalışmada tek katyonlu ve iki katyonlu sistemlerde kullanılan Rietveld yönteminin bundan sonra yapılacak olan çok katyonlu sistemlerde de kullanılarak literatürde şu ana kadar verilen katyonlar için α -SiAlON faz bölgesinin kesin sınırların belirlenmesi,
- Sc_2O_3 katkılı sistemde yapılan çalışmalarda α - Si_3N_4 ve α -SiAlON fazlarının daha net bir şekilde belirlenmesi için çalışmanın sonuçlarının Rietveld yöntemi ile değerlendirilmesi,
- Mg-Ce sisteminde yapılan çalışmaların ısıl işlem uygulamaları ile mikroyapı gelişimlerinin incelenmesi, farklı oranlarda Mg ve Ce ilavesi ile analizlerin tekrarlanması,
- Farklı Mg-Ln katyon sistemlerinde (Ln=La, Sr vs. gibi büyük iyon yarıçaplı katyon) bu tezde Mg-Ce sistemi için ortaya konulan teorinin incelenmesi,
- Ce-Y sisteminde iğnemsî yapılı α -SiAlON oluşum mekanizmasının detaylı olarak incelenmesi,
- Sm-Y sisteminde her iki katkı maddesinin oluşturduğu ötektik sıcaklıklar gözönünde bulundurularak $1450^\circ C$ 'de çekirdeklenme işleminin tekrarlanmasıdır. Ayrıca, bu sistemin azotça daha zengin bir kompozisyon seçilerek daha küçük iğnemsî α -SiAlON taneleri içeren bir mikroyapı eldesi için incelenmesi,
- LaCaY ve CeCaY sistemlerinde % 50 α -SiAlON- % 50 β -SiAlON başlangıç kompozisyonunda α -SiAlON miktarı azaltılarak veya artırılarak başlangıç kompozisyonu etkisinin incelenmesidir.

KAYNAKLAR

ALBINATI, A. ve WILLIS, B.T.M., *The Rietveld Method in Neutron and X-Ray-Powder diffraction*, J. Appl. Cryst., **15**, 361 (1982).

BISH, D.L. ve HOWARD, S.A., *Quantitative phase analysis using the Rietveld method*, J. Appl. Cryst., **21**, 86 (1988).

BJÖRKLUND, H., FALK, L. K. L., WASÉN, J., ADLERBORN, J. E. ve LARKER, H. T., *Quantitative microscopy of β -Si₃N₄ ceramics*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **287**, 423 (1993).

BOWEN, L.J., CARRUTHERS, T.G. ve BROOK, R.J., *Solid-Liquid Equilibria in the System Si₃N₄-AlN-SiO₂-Al₂O₃*, J. Am. Ceram. Soc., **61**, 335 (1978).

BURSTRÖM, M. ADLERBORN, J. ve HERMANSSON, *Hot isostatic pressing-theories and applications*, Proc. the International Conference on Hot Isostatic Pressing, Luleå, 383 (1987).

CAMUŞÇU, N., MANDAL, H. ve THOMPSON, D.P., *21st Century Ceramics*, (Ed: THOMPSON, D.P. ve MANDAL, H.), publ. Institute of Materials, 239 (1995).

CAMUŞÇU, N., THOMPSON, D.P., ve MANDAL H., *Effect of starting composition, type of rare earth sintering additive and amount of liquid phase on $\alpha \leftrightarrow \beta$ SiAlON transformation*, J. Euro. Ceram. Soc., **17**, 599 (1997).

CAO, G.Z., HUANG, Z.K., FU, X.R. ve YAN, D.S., *Int. J. High Ceram.*, **2**, 115 (1986).

CAO, G.Z., METSELAAR, R. ve ZIEGLER, G., *Formation and densification of α -SiAlON ceramics*, *Ceramics Today-Tomorrows Ceramics*, (Ed: Vinzenti, P.), Elsevier, 1285 (1991).

CAO, G. Z., METSELAAR, R. ve ZIEGLER, G., *Microstructure and properties of mixed α - β -SiAlONs*, In 4th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines, (Ed: CARLSSON, E., JOHANSSON, T. VE KAHLMANN, L.), Elsevier Applied Science Publishers, London, 188 (1992).

CHEN, I.-W. ve ROSENFLANZ, A., *A tough SiAlON ceramic based on - Si₃N₄ with a whisker-like microstructure*, Nature **389**, 701 (1997).

CHEN, I.-W. ve ROSENFLANZ, A., *In-Situ toughened alpha prima-Sialon-Based ceramics*, U.S. Patent No. 5,908,798 (1999).

CHEN, W., LI, Y., SUN, W. ve YAN, D.S., *Phase formation and microstructural evolution of R- α -AlN-polytypoid Ceramics (R=Y, Y+Sm and Sm)*, J. Euro. Ceram. Soc., **20**, 1327 (2000a).

CHEN, I.-W. ve ROSENFLANZ, A., U.S. Patent No. 6,139,791 (2000b).

CHEN, I.W., SHUBA, R.A. ve ZENOTCHKINE, M.Y., *Development of though α -SiAlON*, Key Engineering Materials, , **237**, 65 (2003).

CHENG, Y.-B. ve THOMPSON, D.P., *Preparation and grain boundary devitrification of samarium α -SiAlON ceramics*, J. Euro. Ceram. Soc., **14**, 13 (1994).

DEELEY, G.G., HERBERT, J.M. ve MOORE, N.C., *Powder Metallurgy*, **8**, 145 (1961).

DODSWORTH, J. ve THOMPSON, D.P., *Special Ceramics*, **7**, 51 (1981).

DÖLEKÇEKİÇ, E., KURAMA, S., MANDAL, H., OBERACKER, R., HOFFMANN, M. ve THOMPSON, D.P., *Multi-cation doped α -SiAlON ceramics*, IV. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, (Ed: TURAN, S., KARA, F. VE PÜTÜN, E.), Türk Seramik Derneği Yayınları, İstanbul, 395 (1998).

DÖLEKÇEKİÇ, E., *Tane sınırı fazı azaltılmış α - β SiAlON seramikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, (1999).

DÖLEKÇEKİÇ, E., MANDAL, H. ve HOFFMANN, M.J., *Rare earth Doped α - β SiAlON Ceramics*, 10th Proceedings of the International Metallurgy and Materials Congress, Cilt III, İstanbul, 1417-24 (2000).

DREW, P. ve LEWIS, M.H., *J. Mater. Sci.*, **9**, 261 (1974).

EKSTRÖM, T., KALL, P. O., NYGREN, M. ve OLSSON, P. O., *J. Mater. Sci.*, **11**, 1135 (1976).

EKSTRÖM, T. ve INGELSTRÖM, I., *Characterization and Properties of SiAlON Ceramics*, In Proceeding of the International Conference Non-oxide Technical and Engineering Ceramics, (Ed: Hampshire, S.) Elsevier Applied Science Publishers, London, 231 (1986).

EKSTRÖM, T., KALL, P. O., NYGREN, M. ve OLSSON, P. O., *Dense single-phase β -SiAlON ceramics by glass-encapsulated hot isostatic pressing*, J. Mater. Sci., **24**, 1853 (1989a).

EKSTRÖM, T ve OLSSON, P.O., *Pressureless sintering of SiAlON ceramics with mixed Y_2O_3 - La_2O_3 additions*, J. Mater. Sci. Lett., **8**, 1067 (1989b).

EKSTRÖM, T., JANSSON, K., OLSSON, P.O. ve PERSSON, J., *Formation of an Y/Ce-doped α -SiAlON phase*, J.Euro. Ceram. Soc., **8**, 3 (1991).

EKSTRÖM, T. ve NYGREN, M., *SiAlON ceramics*, J. Am. Ceram. Soc., **75**, 2, 259-76 (1992).

EKSTRÖM, T., *SiAlON ceramics sintered with yttria and rare earth oxides*, Materials Research Society Symposium Proceedings, (Ed: Chen, I-W., Becher, P. F., Mitomo, M., Petzow, G. ve Yen, T. S.), MRS, Pittsburg, **287**, 121 (1993).

EKSTRÖM, T ve SHEN, Z. J., *Temperature Stability of Rare Earth Doped α -SiAlON Ceramics*, In 5th Intern. Symp. On Ceramic Materials and Components for Engines, (Ed: Yan, D. S., Fu, X. R. ve Shi, S. X.) World Sci. Publ. Co., 206 (1995).

EVANS, A.G. ve CHARLES, E.A., *Fracture Toughness Determinations by Indentation*, J.Am. Ceram. Soc., **59**, 371 (1976).

FALK, L.K.L. ve DUNLOP, G.L., *Crystallisation of the Glassy Phase in α - Si_3N_4 Material by Post-Sintering Heat Treatments*, J. Mater. Sci., **22**, 4367 (1987).

FALK, L.K.L., SHEN, Z. ve EKSTRÖM, T., *Microstructural Stability of Duplex α - β -Sialon Ceramics*, J. Euro. Ceram Soc., **17**, 1099, (1997).

FREVEL, L.K., PETERSEN, D.R. ve SAHA, C.K., *Polytype distribution in silicon carbide*, J. Mater. Sci., **27**, 1913 (1992).

GARVIE, R., HANNINK, R.H.J. ve PASCOE, R.T., *Nature*, **258**, 703 (1975).

GAUCKLER, L. J., LUKAS, H. L. ve PETZOW, G., *Contribution to the phase diagram Si_3N_4 - SiO_2 - AlN - Al_2O_3* , J. Am. Ceram. Soc., **58**, 346 (1975).

GAUCKLER, L.J., ve PETZOW, G., *Progress in Nitrogen Ceramics*, (Ed: RILEY, F.L.), Noordhoff, Leyden, 41 (1977).

GAUCKLER, L. J., *Representation of multi component silicon nitride based systems*, High-Tech Ceramics, (Ed.: KOSTROZ, G.), 90 (1989).

GAZZA, G.E., *Hot pressed Si₃N₄*, J. Am. Ceram. Soc., **56**, 662 (1973).

GAZZA, G.E., *Progress in Nitrogen Ceramics*, (Ed. RILEY, F.L.), 273, (1983).

GRAND, G., DEMIT, J., RUSTE, J. ve TORRE, J.P., J. Mater. Sci., **14**, 1749 (1979).

GRÜN, R., *The Growth of β -Si₃N₄ Single Crystals*, Acta Crystallogr., **B35**, 800 (1979).

GUGELI, E., PETZENHAUSER, I. ve FICKEL, A., Powder Met. Int., **7**, 66 (1975).

HAMPSHIRE, S., PARK, H. K., THOMPSON, D. P. ve JACK, K. H., *α -SiAlON ceramics*, Nature, 274, 880 (1978).

HAMPSHIRE, S., *The sintering of nitrogen ceramics*, PhD Thesis, University of Newcastle upon Tyne, (1980).

HAMPSHIRE, S. ve JACK, K.H., *The Kinetics of Densification and Phase Transformation of Nitrogen Ceramics*, Special Ceramics 7, (Ed: TAYLOR, D.E. ve POPPER, P.), Proc. Br. Ceram. Soc., **31**, 37 (1981).

HAMPSHIRE, S., O'REILLY, K.P.J., LEIGH, J. ve REDINGTON, M., *Formation of α -SiAlONs with neodymium and samarium modifying cations*, High Tech Ceramics., (Ed: VINCEZINI, P.), Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands, 933 (1987).

HAMPSHIRE, S., *Structure and Properties of Ceramics*, (Ed: SWAIN, M.V.), VCH Publishers Inc., New York, 119 (1994).

HARDIE, D. ve JACK, K.H., *Crystal structure of silicon nitride*, Nature, **180**, 332 (1957).

HATTORI, Y., TAJIMA, Y., YABUTA, K., MATSUO, Y., KAWAMURA, M. ve WATANABE, T., 2nd. Int. Semp. Ceramic Materials and Components for Engines, (Ed: BUNK, W. ve HAUSER, H.), 172 (1986).

HENDERSON, C.M.B. ve TAYLOR, D., Trans. J. Brit. Ceram. Soc., **74** 2, 49, (1975).

HENDRY, A., PERERA, D.S., THOMPSON, D.P. ve JACK, K.H., *Special Ceramics 6*, Brit. Ceram. R.A., Stoke-on Trent, 321 (1975).

HERRMANN, M., KURAMA, S. ve MANDAL, H., *Investigation of the phase composition and stability of the α -SiAlONs by the Rietveld method*, J. Eur. Ceram. Soc., 22, 2997 (2002).

HEWITT, C.L., CHENG, Y.-B. MUDDLE, B.C. ve TRIGG, M.B., *Thermal stability of calcium α -SiAlON ceramics*, Proc. Mater. Res., 1, 101, (1996a).

HEWITT, C.L., CHENG, Y.-B. MUDDLE, B.C. ve TRIGG, M.B., *The effect of glass additions on Ca α - β -SiAlON composites*, Proc. of the 2nd Inter. Meeting of Pac. Rim Ceram. Soc., (1996b).

HEWITT, C.L., CHENG, Y.-B. MUDDLE, B.C. ve TRIGG, M.B., *Thermal Stability of Calcium α -sialon Ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc. 18, 417 (1998).

HIRAO, K., TSUNO, K., SHINDO, D., HIROBAYASHI, M., HAYASHI, S. ve HIRAI, T., *Structure of α - and β - Si_3N_4 observed by IMV electron microscopy*, Phil. Mag., A47, 483 (1983).

HIRAO, K., NAGAOKA, T., BRITO, M.E. ve KANZAKI, S., *Microstructure control of silicon nitride by seeding with rodlike β -silicon nitride particles*, J. Am. Ceram. Soc., 77, 1857 (1994).

HUANG, Z. K., GREIL, P. ve PETZOW, G., *Formation of α - Si_3N_4 solid solution in the system Si_3N_4 -AlN- Y_2O_3* , J. Am. Ceram. Soc., 66, C96 (1983).

HUANG, Z.K., SUN, W.Y. ve YAN, D.S., *Phase relation of the Si_3N_4 -AlN-CaO system*, J. Mater. Sci. Lett., 4, 255 (1985).

HUANG, Z.K., TIEN, T.Y. ve YEN, D.S., *Subsolidus phase relationship in the Si_3N_4 -AlN-rare earth systems*, J. Am. Ceram. Soc., 69, C241-C242 (1986a).

HUANG, Z. K., YAN, D. S. ve TIEN, T. Y., J. Inorg. Mater. 1, 55 (1986b).

HUANG, Z.K., JIANG, Y.Z. ve TIEN, T.Y., *Formation of α -SiAlON with dual modifying cations (Li+Y and Ca+Y)*, J. Mater. Sci. Lett. 16, 747 (1997).

HWANG, C.J., ve CHEN, I-W., *Reaction hot pressing of α - and β -SiAlON ceramics*, J. Am. Ceram. Soc., 77, 165 (1994).

HWANG, L. ve CHEN, I-W., *Nucleation and growth of α -SiAlON on α - Si_3N_4* , J. Am. Ceram. Soc., 77, 7, 1711 (1994).

HWANG, C.J., SUSINTZKY, D.W. ve BEAMAN, D.R., *Preparation of Multication α -SiAlON containing strontium*, J. Am. Ceram. Soc., **78**, 588 (1995).

IJEVSKII, V.A., KOLITSCH, U., SEIFER, H.J., WIEDMANN, I. ve ALDINGER, F., *Aluminum-containing ytterbium nitrogen Woehlerite solid solutions, sythesis, structure and some properties*, J. Euro. Ceram. Soc.,**18**, 543 (1998).

ITURRIZA, I., CASTRO, F. ve FUENTES, M., *Sinter and sinter-HIP of silicon nitride ceramics with yttria and alumina additions*, J. Mater. Sci., **24**, 2047 (1989).

IZIHAWA, K., AYUZAWA, N., SHIRANTA, A., TAKAJ, M., USCHIDA, N. ve MITOMO, M., *Ceramic Materials and Componenets for Engines*, (Ed: BUNK, W. ve HAUSNER, H.), Lübeck-Travenmünde, 511 (1986).

IZUMI, F., MITOMO, M. ve SUZUKI, J., *Structure refinement of yttrium α -SiAlON from X-ray powder profile data*, J. Mater. Sci. Lett., **1**, 533 (1982).

IZUMI, F., MITOMO, M. ve BANDO, Y., *Development of the Microstructure of the Silicon Nitride Based Ceramics*, J. Mater. Sci., **19**, 3115 (1984).

JACK, K. H, ve WILSON, W.I., *Ceramics based on the Si-Al-O-N and related system*, Nature Phys. Sci., **238**, 28 (1972).

JACK, K H, *Nitrogen ceramics*, Trans. J. Brit. Ceram. Soc., **72**, 376 (1973).

JACK, K H; *Review sialons and related nitrogen ceramics*, J. Mater. Sci. **11**, 1135 (1976).

JACK, K. H, ve WILSON, W.I., *The relationship of phase diagrams to research and development of sialons*, Nature, **274**, 880 (1978).

JACK, K.H., *Silicon nitride, sialons and related ceramics*, Sci. Ceram., **11**, 125 (1981).

JACK, K,H “*SiAlON Tool Materials*” Metal Technology, **9**, 297 (1982).

JACK, K.H., *The characterisation of α -SiAlONs and the α - β relationships in SiAlONs and silicon nitrides*, Progress in Nitrogen Ceramics, (Ed: RILEY, F.L.), Nato ASI Series, Series E, Applied sciences-no 65, Martinus Nijhoff Publishers, The Hauge, The Netherlands, 45 (1983).

JACK, K.H., *Non-oxide Technical and Engineering Ceramics*, (Ed: HAMPSHIRE, S.), Elsevier Applied Science, Elsevier, UK, 1 (1986).

JACK, K. H., *SiAlONs: A study in materials development*, Sci. Ceram. **11**, 125, (1987).

JAMA, S.A.B., THOMPSON, D.P. ve JACK, K.H., *Special Ceramics*, (Ed: HAMPSHIRE, S.), Barking, Elsevier Applied Science, 1, UK, (1975).

JÄNECKE, E.Z., *Anorg. Chem.*, **53**, 319 (1907).

JENNINGS, H.M. ve RICHMAN, M.H., *J. Mater. Sci.*, **11**, 2087 (1976).

KALL, P.O. ve EKSTRÖM, T., *SiAlON ceramics made with mixtures of Y_2O_3 - Nd_2O_3 as sintering aids*, J. Euro. Ceram. Soc., **6**, 119 (1990).

KATO, K., INOUE, Z., KIJIMA, K., KAWADA, I., TAMAKA, H. ve YAMANE, T., *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 90 (1975).

KIM, D.J., GREIL, P. ve PETZOW, G., *Formation of silicon nitride-lithium aluminium silicate ceramics I: sintering and microstructure*, Adv. Ceram. Mater., **2**, 817 (1987).

KINGERY, W.D., *Ceramic Fabrication Processes*, (Ed: Kingery, W.D.), 131 (1959a).

KINGERY, W. D., *Densification during Sintering in the Presence of a liquid phase. I. Theory*, J. Appl. Phys. **30**, 301 (1959b).

KOLITSCH, U., IJEVSKII, A., SEIFERT, H., WIEDMANN, I. ve ALDINGER, F., *Formation and general characterisation of a previously unknown ytterbium silicate (A-type Yb_2SiO_5)*, J. Mater. Sci., **32**, 6135 (1997).

KLUG, H.P. ve ALEXANDER, L.E.: *X-ray procedures for polycrystalline and amorphous materials*, John Wiley and Sons, New York, (1974).

KUANG, S.F., HUANG, Z.K., SUN, W.Y. ve YEN, T.S., *Phase relationships in the system MgO - Si_3N_4 - AlN* , J. Mater. Sci. Letters, **9**, 69 (1990).

KURAMA, S., HERRMANN, M. ve MANDAL, H., *Improvement of elongated α -SiAlON ceramics by variation of the processing conditions and amounts of additives*, Key Engineering Materials, **206-213**, 1009 (2001a).

KURAMA, S., HERRMANN, M. ve MANDAL, H., *Katkı maddesi miktarının ve proses koşullarının çubuksu α -SiAlON oluşumuna etkisi*, VI.

Seramik Bildiriler Kitabı, (Ed: GÜNAY, V. ve YÜCEL V.), Türk Seramik Derneği Yayınları, İstanbul, 266 (2001b).

KURAMA, S., HERRMANN, M. ve MANDAL, H., *The effect of processing conditions, amount of additives and composition on the microstructures and mechanical properties of α -SiAlON ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc., 22, 109-119, (2002).

KURAMA, S., HERRMANN, M. ve MANDAL, H., *The Design of Composition for Multi-Cation Doped α - β -SiAlON Ceramics by Rietveld Method*, Key Engineering Materials, 237, 59 (2003).

KUŞHAN, Ş. ve MANDAL, H., *Effect of starting Si_3N_4 powder type and sintering conditions on grain morphology of α -SiAlON ceramics*, British Ceramic Transactions, 101, 1 (2002).

LACKEY, W.J., *Proceedings of the 1st International Symposium on Ceramic Components for Engine*, (Ed.: SOMIYA, S., KANAI, E. ve ANDA, K.), 770 (1986).

LANGE, F.F., *Fracture toughness of Si_3N_4 as a function of the initial-phase content*, J. Am. Ceram. Soc., 62, 428 (1979).

LEE, W.E., ve RAINFORTH, W.M., *Ceramic Microstructure and Processing*, Chapman & Hall, London, 338 (1994).

LEWIS, M.H., POWELL, B.D., DREW, P., LUMBY, R.J., NORTH, B. ve TAYLOR, A.J., *Development of the microstructure of the silicon nitride based ceramics*, J. Mater. Sci., 12, 61 (1977).

LEWIS, M. H. ve LUMBY, R. J., *Microstructural engineering of ceramics for high temperature application*, Powder Met., 26, 73 (1983).

LEWIS, M.H., LENG-WARD, G., ve MASON, S., *Engineering with Ceramics 2*, (Ed: FREER, R., NEWSHAM, S. ve SYERS, G.), Br. Ceram. Proc. 39, 1 (1987).

LEWIS, M.H., *Crystallisation of grain boundary phases in silicon nitride and sialon ceramics*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 287, 159 (1993).

LINDLEY, M.W., ELIAS, D.P., JONES, B.F. ve PITMAN, K.C., J. Mater. Sci., 14, 70 (1979).

MANDAL, H., *Heat-Treatment of SiAlON Ceramics*, PhD Thesis, University of Newcastle upon Tyne, Department of Mechanical, Materials and Manufacturing Engineering, (1992a).

MANDAL, H., THOMPSON, D.P. ve EKSTRÖM, T., *Heat-treatment of Ln-Si-Al-O-N glasses*, Proc. 7th Irish Mater. Forum Conf. IMF7, (Ed: BUGGY, M. ve HAMPSHIRE, S.), Trans. Tech. Publications, Switzerland, 187 (1992b).

MANDAL, H. VE THOMPSON, D.P., Br. Ceram. Soc, **49**, 97, (1992c).

MANDAL, H., THOMPSON, D.P. ve EKSTRÖM, T., *Reversible $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON transformation in heat-treated SiAlON Ceramics*, J. Euro. Ceram. Soc., **12**, 421 (1993a).

MANDAL, H., THOMPSON D.P. VE EKSTRÖM, T., Proceedings of Third Euro-Ceramics, Volume 3, (Ed: DURAN, P. ve FERNANDEZ, J.F), Published by Faenza Editrice Iberica S.L., Spain, 385 (1993b).

MANDAL, H., THOMPSON, D.P., SUN, W.Y. ve EKSTRÖM, T., Proceedings of 5th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines, (Ed: YAN, D.S., FU, X.R. ve SHI, S.X.), World Scientific Publisher, Singapore, 441 (1995a).

MANDAL H., CAMUŞCU, N. ve THOMPSON, D.P., *Comparison of the effectiveness of rare earth sintering additives on the high temperature stability of α -SiAlON ceramics*, J. Mater. Sci. **30**, 5901 (1995b).

MANDAL, H. ve THOMPSON, D.P, *Post-sintering heat-treatment of rare-earth α -SiAlON ceramics*, EcerS 4, (Ed: GLASSI, C.) publ. Gruppo Editoriale Faenza Editrice, **2**, 327 (1995c).

MANDAL, H., THOMPSON, D.P., SUN, W. Y. ve EKSTRÖM, T., *Mechanical property control of rare earth oxide densified α - β SiAlON transformation*, Proc. 5th Int. Symp. "Ceramic Materials and Components for Engines", (Ed:YAN, D.S., FU, X.R.ve SHI, S.X., publ. World Scientific Publications, 441 (1995d).

MANDAL, H. ve THOMPSON, D.P, *CeO₂ doped α -SiAlON ceramics*, J. Mater. Sci. Lett. **15**, 1435 (1996a).

MANDAL, H. ve THOMPSON, D.P., *Vacuum heat treatment of sialon ceramics*, Proceedings of 21st century ceramics, (Ed: THOMPSON, D.P. ve MANDAL, H.), the Institute of Materials, London, 261 (1996b).

MANDAL H., CAMUŞCU, N. ve THOMPSON, D.P., *Effect of starting composition, type of rare earth sintering additive and amount of liquid phase on $\alpha \leftrightarrow \beta$ sialon transformation*, J.Eur. Ceram. Soc., (1996c).

MANDAL, H., THOMPSON, D. P., LIU, Q. ve GAO, L., *High temperature stability of α -Sialon ceramics containing glass additions*, Eur. J. Solid. State. Inorg. Chem., **34**, 179 (1997a).

MANDAL H., CAMUŞCU, N. ve THOMPSON, D.P., *Effect of starting compositions, type of rare earth sintering additive and amount of liquid phase on $\alpha \rightarrow \beta$ sialon transformation*, J.Euro.Ceram.Soc. **17**, 599 (1997b).

MANDAL, H., THOMPSON, D.P. ve JACK, K.H., *$\alpha \leftrightarrow \beta$ phase transformations in silicon nitride and sialons*, Proc. Int. Symp on Novel Synthesis and Processing of Ceramics, Kyushu, October (1997c).

MANDAL, H. ve THOMPSON, D.P., *The driving force for $\alpha \leftrightarrow \beta$ transformation in rare earth α -SiAlON ceramics*, Key Engineering Materials. **132-136**, 798 (1997d).

MANDAL, H. ve HOFFMANN, M., *Hard and tough α -SiAlON ceramics*, II. International Symposium on Nitrides, Limerick, Ireland, 9-11th June, (1998).

MANDAL, H., OBERACKER, R., HOFFMANN, M.J. ve THOMPSON, D.P., Material Forum, 325, (1999a).

MANDAL, H. ve HOFFMANN, M., *Preparation of multiple-cation α -SiAlON ceramics containing lanthanum*, J. Am. Ceram. Soc., **82**, (1), 229 (1999b).

MANDAL, H., *New developments in α -SiAlON ceramics* J. Eur. Ceram. Soc., **19**, 2349 (1999c).

MANDAL, H. ve THOMPSON, D.P., *$\alpha \leftrightarrow \beta$ transformation in calcium-containing α -sialon ceramics*, J.Euro.Ceram.Soc. **19**, 5, 543 (1999d).

MANDAL, H., THOMPSON, D.P. ve JACK, K.H., *$\alpha \leftrightarrow \beta$ phase transformations in silicon nitride and sialons*, Key Engineering Materials **159-160**, 1 (1999e).

MANDAL, H. ve THOMPSON, D.P., *New heat treatment methods for glass removal from silicon nitride and sialon ceramics*, J. Mater. Sci., **35**, 6285 (2000).

MANDAL, H., KARA, F., TURAN, S. ve KARA, A., *Performance of new α - β -SiAlONs in turning operations*, Key Engineering Materials, **206-213**, 1009 (2001).

MARCHAND, R., JAYAWEERA, A., VERDIER, P. ve LANG, J., *Preparation and characterization of new oxynitrides in the lanthanide-sialon-oxide-nitride system*, Acad. Sci. Paris, C.R. **283**, 675 (1976).

MASAKI, H., OYAMA, Y. ve KAMIGAITO, O., Jpn. J. Appl. Phys., **14**, 301 (1975).

MATSUDI M. ve MASUDA, M., *Tailoring of Mechanical Properties of Si_3N_4 Ceramics*, (Eds: Hoffmann, M. J. and Petzow, G.), Kluwer Academic Press, 403 (1994).

MC COLM, I.J., *Ceramic science for materials technologists*, Blackie and Son Ltd., Glasgow, (1983).

MENON, M. ve CHEN, I.W., *Reaction densification of α -SiAlON: I, wetting behavior and acid-base reactions*, J. Am. Ceram. Soc., **78**, 545 (1995).

MITOMO, M., *Silicon nitride I*, J. Mater. Sci., **11**, 1107 (1976).

MITOMO, M., IZUMI, M., HORIUCHI, S. ve MATSUI, Y., *Phase relationships in the system Si_3N_4 - SiO_2 - La_2O_3* , J. Mater. **17**, 2359 (1982).

MITOMO, M., *Advanced Ceramics II*, (Ed: SOMIYA, S.), Elsevier, 147, (1991).

MITOMO, M., WANG, C.M., XU, F.F., HIROSAKI, N. ve BANDO, Y., *Effect of seed addition on the formation of α -sialons*, Key Engineering Materials, **237**, 79 (2003).

MOULSON, A.J., J. Mater. Sci., **14**, 1017 (1979).

NORDBERG, L.O. ve EKSTRÖM, T., *Hot pressed $MoSi_2$ -particulate-reinforced α -SiAlON composites*, J. Am. Ceram. Soc., **78**, 797 (1995).

NORDBERG, L. O., *α -SiAlON Ceramics and Y - α -SiAlON Composites; Composition, Microstructures and Properties*, Doctorial Dissertation Department of Inorganic Chemistry Stockholm University, (1997a).

NORDBERG, L.O., SHEN, Z., EKSTRÖM, T. ve NYGREN, M., *On the extension of the α -SiAlON solid solution range and anisotropic grain growth in Sm doped α -SiAlON ceramics*, J. Euro. Ceram. Soc., **17**, 575 (1997b).

OLSSON, P.O., *Crystal defects and coherent intergrow of α - and β -crystals in Y-Ce doped-SiAlON materials*, J. Mater. Sci., **24**, 3878 (1989).

OLSSON, P.O. ve EKSTRÖM, T., *HIP-sintered β - and mixed α - β sialons densified with Y_2O_3 and La_2O_3 additions*, J. Mater. Sci., **25**, 1824 (1990).

OYAMA, Y. ve KAMIGAITO, D., *Solid solubility of some oxides in Si_3N_4* , J. Appl. Phys., Japan, **10**, 1637 (1971).

OYAMA, Y. ve KAMIGAITO, D., *Yogyo-Kyokai-Shi*, **80**, 327 (1972).

OYAMA, Y., *Yogyo-Kyokai-Shi*, **82**, 351 (1974).

O'REILLY, K.P.J., REDINGTON, M., HAMPSHIRE, S. ve LEIGH, M., *Parameters affecting pressureless sintering of α -SiAlONs with lanthanide modifying cations*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **287**, 393 (1992).

PAULING, L., *Nature of the Chemical Bond*, 97 (1960).

PERSSON, J., EKSTRÖM, T., KÄLL, P. O. ve NYGREN, M., *Oxidation behaviour and mechanical properties of β - and mixed α - β -SiAlONs sintered with additions of Y_2O_3 and Nd_2O_3* , J. Euro. Ceram. Soc. **11**, 363 (1993).

PICKUP, H. ve BROOK, R.J., *Ceramic Materials and Components for Engines*, (Ed: BUNK, W. ve HAUSER, H.), Ceram. Soc., Bad Honenef, Germany, 93 (1986).

POPPER, P., *Progress in Nitrogen Ceramics*, (Ed: RILEY, F.L.), Nato ASI Series, Series E, Applied sciences-no 65, Martinus Nijhoff Publishers, The Hauge, The Netherlands, 187 (1983).

REDDINGTON, M., Ó REILLY, K. ve HAMPSHIRE, S., *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, 1228 (1991).

REDINGTON, M., ve HAMPSHIRE, S., *Multi-cation α -SiAlONs*, Br. Ceram. Soc, **49**, 175 (1992).

RICE, R., *Chem Tech*, **13**, 236 (1983).

RIETVELD, H.M., *Acta Crystallogr.*, **22**, 151 (1967).

RIETVELD, H.M., *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, J. App. Cryst., **2**, 65 (1969).

ROSENFLANZ, A. ve CHEN, I.-W., *Kinetics of phase transformations in SiAlON ceramics: I. Effect of cation size, composition and temperature*, J. Eur. Ceram. Soc., **19**, 2325 (1999a).

ROSENFLANZ, A. ve CHEN, I.-W., *Phase relationships and stability of α -SiAlON*, J. Am. Ceram. Soc., **82**, 4, 1025 (1999b).

ROSENFLANZ, A. ve CHEN, I.-W., *Kinetics of phase transformations in SiAlON ceramics: II. Reaction paths*, J. Eur. Ceram. Soc., **19**, 2337 (1999c).

RUSKA, J., GAUCKLER, L.J., LORENZ, J., ve REXER, H.U., J. Mater. Sci., **14**, 2013, (1979).

SHEN, Z., EKSTRÖM, T. ve NYGREN, M., *Homogeneity region and thermal stability of neodymium-doped α -SiAlON ceramics*, J. Am. Ceram. Soc., **79**, 721 (1996a).

SHEN, Z., EKSTRÖM, T. ve NYGREN, M., *Yttrium stabilized α -SiAlON ceramics*, J. Phys. D: Appl. Phys. **296**, 893 (1996b).

SHEN, Z., EKSTRÖM, T. ve NYGREN, M., *Temperature Stability of Samarium-doped α -SiAlON Ceramics*, J. Euro. Ceram. Soc., **16**, 43 (1996c).

SHEN, Z., EKSTRÖM, T. ve NYGREN, M., *Reactions occurring in post heat-treated alpha/beta sialons-on the thermal -stability of alpha-sialon*, J. Euro. Ceram. Soc., **16**, 873 (1996d).

SHEN, Z., NORDBERG, L. O., EKSTRÖM, T. ve NYGREN, M., *Engineering Ceramics '96-Higher Reliability through Processing*, (Ed: BABINI, G. N.), Kluwer Academic Publishers, 169 (1997a).

SHEN, Z. EKSTRÖM, T. ve NYGREN, M., *α -SiAlON grains with high aspect ratio-utopia or reality?*, J.Phys.D (1997b)

SHEN, Z. ve NYGREN, M., *On the extension of the α -SiAlON phase area in yttrium and rare-earth doped systems*, J. Eur. Ceram. Soc.,**17**, 1639 (1997c).

SHEN, Z., NYGREN, M. ve HALENIUS, U., *Absorption spectra of rare earth doped α -SiAlON ceramics*, J. Mater. Sci. Lett., **16**, 263 (1997d).

SHEN, Z., NORDBERG, L.-O., EKSTRÖM, T. ve NYGREN, M., *On the extension of the α -sialon solid solution range and anisotropic grain growth in Sm-doped α -sialon ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc., **17**, 575 (1997e).

SHEN, Z., NYGREN, M., WANG, P., ve FENG, P., *Eu-doped α -SiAlON and related phases*, J. Mater. Sci. Letters, **17**, 1703 (1998).

SHEN, Z., GRINS, J., ESMAEILZADEH, S. ve NYGREN, M., 6th Conference and Exhibition of the European Ceramic Soc. Extended abstracts, **2**, No. 60, 20-24 June, England, (1999).

SHEN, Z. ve NYGREN, M., *Nd-doped α -SiAlON and related phases: stability and compability*, Mater. Sci. Forum, **325-326**, 191 (2000).

SHEN, Z. ve NYGREN, M., *Implications of kinetically promoted formation of metastable α -SiAlON phases*, J. Euro. Ceram. Soc., **21**, 611 (2001).

SIENKO, M.J., ve PLANE, R.A., *Chemistry: Principles and Properties*, (1984).

SLASOR, S., LIDDELL, K. ve THOMPSON, D.P., The role of Nd_2O_3 as an additive in the formation of α - and β -sialons, Br. Ceram. Proc., **37**, 51 (1986).

SLASOR, S. ve THOMPSON, D.P., *Preperation and chracterization of yttrium α -sialons*, J. Mat. Sci. Lett., **6**, 315 (1987).

SÖDERLUND, E. ve EKSTRÖM, T., *Pressureless sintering of Y_2O_3 - CeO_2 doped sialons*, J. Mater. Sci., **25**, 4815 (1990).

STUTZ, D., GREIL, P. ve PETZOW, G., *Two-dimensional solid-solution formation of Y-containing α - Si_3N_4* , J. Mat. Sci. Lett., **5**, 335 (1986).

SUN, W.Y., TIEN, T.S. ve YEN, T.S., *Solubility limits of α -SiAlON solid solutions in the system Si, Al, Y/N, O*, J. Am. Ceram. Soc., **74**, 2547 (1991a).

SUN, W.Y., TIEN, T.S. ve YEN, T.S., *Solidus phase relationships in part of the system Si, Al, Y/N, O: the system Si_3N_4 -AlN-YN- Al_2O_3 - Y_2O_3* , J. Am. Ceram. Soc., **74**, 2753 (1991b).

SUN, W.Y., TIEN, T.S. ve YEN, T.S., *Subsolidus phase relationships in the system RE-Al-O-N (where R= rare earth elements)*, J. Solid State Chem., **95**, 424 (1991c).

SUN, W.Y., HUANG, Z.K., TIEN, T.S. ve YEN, T.S., *Phase relationships in the system Y-Al-O-N*, Mater. Sci. Lett., **11**, 67 (1991d).

SUN, W.Y., YAN, D.S., GAO, L., MANDAL, H., LIDDLE, K. ve THOMPSON, D.P., *Subsolidus phase relationships in the systems Ln_2O_3 - Si_3N_4 -AlN- Al_2O_3 (Ln=Nd, Sm)*, J. Euro. Ceram. Soc., **15**, 349 (1995).

SUN, W.Y., YAN, D.S., GAO, L., MANDAL, H. ve THOMPSON, D.P., *Subsolidus phase relationships in the systems Dy₂O₃-Si₃N₄-AlN-Al₂O₃*, J. Euro. Ceram. Soc., **16**, 1277 (1996).

TANAKA, I., BRULEY, J., GU, H., HOFFMANN, M.J., KLEEBE, H.-J., CANNON, R.M., CLARKE, D.R. ve RÜHLE, M., *Tailoring of Mechanical Properties of Si₃N₄ Ceramics*, (Eds: HOFFMANN, M. J. ve PETZOW, G.), Kluwer Academic Press, 275 (1994).

THOMPSON, D.P., KORGUL, P. ve HENDRY, A., *Sialon X phase*, *Progress in Nitrogen Ceramics*, (Ed: RILEY, F.L.), 375 (1983).

THOMPSON, D.P., *The structural characterization of sialon polytypoids*, Mater. Sci. Res., **20**, 79 (1986a).

THOMPSON, D.P., *Phase relationship in Y-Si-Al-O-N ceramics*, Proceedings of the 21st University Conference on Ceramic Science, Tailoring Multiphase and Composite Ceramics, (Ed: TRESSLER, R.E.), Plenum press, New York, 79 (1986b).

THOMPSON, D.P., *The crystal chemistry of nitrogen ceramics*, Mater. Sci. Forum., **47**, 21 (1989).

THOMPSON, D.P., *New grain boundary phases for nitrogen ceramics*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **79**, 287 (1993).

THOMPSON, D.P., *$\alpha \leftrightarrow \beta$ SiAlON transformation*, Tailoring of Mechanical Properties of Si₃N₄ Ceramics, (Ed: HOFFMAN, M.J., ve PETZOW, G.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 125 (1994).

TIEN, T.Y., PETZOW, G., GAUCKLER, L.J. ve WEISS, J., *Progress in Nitrogen Ceramics*, (Ed: RILEY, F.L.), Martinus Nijhoff Publ., The Hauge, 89 (1983).

TSUGE, A. ve NISHIDA, K., Am. Ceram. Soc. Bull., **57**, 424, (1978).

TURAN, S., MANDAL, H. VE KARA, F., *Transmission electron microscopy studies of La₂O₃-doped α -SiAlON ceramics*, Inst. Phys. Conf. Ser., **161**, 417 (1999).

TURAN, S., MANDAL, H. VE KARA, F., *Transmission electron microscopy of SrO containing multi-cation doped α -SiAlON ceramics*, Materials Science Forum, **383**, 37 (2002).

UENO, K., *Yogyo Kyokai-Shi*, **97**, 85, (1989).

UKYO, Y., SUGIYAMA, N. ve WADA, S., *Thermal Stability of Y - α -SiAlON coexisting with β -SiAlON*, Proceedings of the 1st International Symposium on the Science and Engineering of Ceramics, (Ed: KIMURA, S. VE NIIHARA, K.), Ceramic Society of Japan, Tokyo, Japan, 141 (1991).

VALVODA, V., CHLÁDEK, M. ve CERNÝ, R., *Joint texture refinement*, *J. Appl. Cryst.*, **29**, 48 (1996).

WANG, P.L., LI, Y.W., SUN, W.Y., ve YAN, D.S., *Formation and densification of R' - α -SiAlONs (R =Nd, Sm, Gd, Dy, ER and Yb)*, Silicon Nitride Ceramics: Scientific and Technological Advances, (Ed: CHEN, I.W., BECHER, P.F., MITOMO, M., PETZOW, G. ve YEN, T.S.), Materials Research Society, **287**, 387 (1993).

WANG, H., CHENG, Y.B., MUDDLE, B.C., GAO, L. ve YEN, T.S., *Preferred orientation in hot-pressed Ca alpha-SiAlON ceramics*, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 447 (1996).

WANG, P.L., LI, Y.W., SUN, W.Y., ve YAN, D.S., *Effect of dual elements (Ca, Mg) and (Ca, La) on cell dimension of multi cation α -SiAlONs*, *J.Euro.Ceram.Soc.*, **20**, 1333 (2000a).

WANG, P.L., LI, Y.W., SUN, W.Y., ve YAN, D.S., *Effect of amount and atomic ratio of dual modifiers Ca and Mg on phase formation and mechanical properties of Ca, Mg- α -SiAlONs*, *J. Mater. Sci.*, **35**, 1585 (2000b).

WANG, C.M., MITOMO, M., XU, F.F., HIROSAKI, N. ve BANDO, Y., *Synthesis of cerium alpha-sialon with nuclei addition*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 1389, (2001).

WANG, P.L., CHEN, W., ZHANG, C. ve YAN, D.S., *Compositional design of multi-cation α -sialon ceramics containing calcium*, *Key Engineering Materials*, **237**, 21 (2003).

WASHBURN, M.E., *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **46**, 667 (1967).

WIE, G.C. ve BECHER, P.F., *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 571 (1984).

WIEDERHORN, S.M., QUINN, G. D. ve KRAUSE, R., *Silicon Nitride 93*, *Key Eng. Materials, Trans Tech Publications Switzerland*, **89-91**, 575 (1994).

WILD, S., GRIEVESON ve P.JACK, K.H., *Special ceramics 5*, (Ed: POPPER, P.), Stoke-on Trent, Br. Ceram. Res. Assoc., 271 (1972).

WOOD, C.A., ZHAO, H. ve CHENG, Y.B., *Microstructural development of calcium α -SiAlON ceramics with elongated grains*, J. Am. Ceram. Soc., **82**, 2, 421 (1999).

XU, F.F., BANDO, C.M. VE MITOMO, M., *Incorporation of cerium ions into α -sialon*, Key Engineering Materials, **237**, 31 (2003).

YAMADA, T., TAKAHASHI, T., YAMANA, T. ve KOHOTO, T., 4th International Symposium an Ceramic Materials for Engines, (Ed: CARLSSON, R., JOHANSSON, T. ve KAHLMAN, L.), 672, Elsevier, (1991).

YANO Research Institute Ltd., *Fine Ceramics Edition*, Yano Research Institute, (1984).

YOUNG, R.A., *The Rietveld Method, International Union of Crystallography Monographs on Crystallography*, **5**, Oxford Press, Oxford, (1993).

YU, Z.B., THOMPSON, D.P. ve BHATTI, A.R., *Alpha double left right arrow beta transformation in lithium alpha-sialon ceramics*, Materials Science Forum, **325-326**, 185, Trans Tech Publications, Switzerland, (2000).

ZERNIKE, J., *Chemical phase theory*, Kluwer, Deventer, Netherlands, (1955).

ZHAO, R. ve CHENG, Y. B., *Pyhase transformation in Sm ($\alpha+\beta$)-SiAlON ceramics during post-sintering heat treatments*, J.Eur..Ceram.Soc. **15**, 1221 (1995).

ZHAO, R. ve CHENG, Y.-B, *Decomposition of Sm -SiAlON phases during post-sintering heat treatment*, J. Eur. Ceram. Soc., **16**, 1001 (1996a).

ZHAO, R., CHENG, Y. B. ve DRENNAN, *Microstructural Features of the to -SiAlON Phase Transformation*, J.Eur.Ceram.Soc., **16**, 529 (1996b).

ZHAO, H., WOOD, C. ve CHENG, Y.-B., *The effect of processing conditions on the microstructures of alpha-SiAlON ceramics*, Mater. Sci. Forum, **325-326**, 213 (2000).

ZIEGLER, G., HEINRICH, J. ve WOTTING, G., *Review : relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride*, J., Mater. Sci., **22**, 3041 (1987).