

**TRİBOLOJİK UYGULAMALARA YÖNELİK
SİALON SERAMİKLERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ**

Nurcan ÇALIŞ AÇIKBAŞ
Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Temmuz-2009

Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı (Proje No: 070209), San-Tez Programı kapsamında Sanayi ve Ticaret Bakanlığı (Proje No: 00103.STZ.2007-1) ve TÜBİTAK-Hindistan Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Konseyi İkili İşbirliği Programı kapsamında TÜBİTAK tarafından (Proje No: TBAG-U/193 (106T757)) desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Nurcan ÇALIŞ AÇIKBAŞ'ın "Tribolojik Uygulamalara Yönelik SiAlON Seramiklerinin Geliştirilmesi" başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki Doktora Tezi 14.07.2009 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	: Prof. Dr. FERHAT KARA
Üye	: Doç. Dr. ALİ OSMAN KURT
Üye	: Doç. Dr. ENDER SUVACI
Üye	: Doç. Dr. NECİP CAMUŞCU

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

Bu tezi kızım Asya ve eşim Gökhan'a adıyorum

*Eğitim ve öğretimde uygulanacak yöntem:
Bilgiyi insan için fazla bir süs, bir baskı aracı ya da uygar bir zevkten çok maddi hayatta
başarılı olmayı sağlayan uygulanabilir ve kullanılabilir bir araç haline getirmektir.*

Mustafa Kemal ATATÜRK

*TBMM, 4. Açılış Yılı Konuşması'ndan
1 Mart 1923*

ÖZET
Doktora Tezi

**TRIBOLOJİK UYGULAMALARA YÖNELİK SiAlON
SERAMİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

Nurcan ÇALIŞ AÇIKBAŞ

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Hasan MANDAL
2009, 255 sayfa

SiAlON seramikleri yüksek mekanik ve kimyasal özelliklerinden dolayı tribolojik uygulamalarda kullanılmak üzere potansiyel malzemeler olmalarına rağmen bu uygulama alanında kullanımları sınırlıdır.

Bu problemi çözmek amacıyla mevcut doktora çalışmasında, aşınma direnci - mikroyapı - mekanik özellik ilişkileri araştırılmıştır. Aşınma mekanizmaları ve etkileyen parametreler tartışılmıştır. Sonuç olarak mevcut test koşulları altında tribolojik davranışa en etkin parametrenin kırılma tokluğu, tane sınır fazı kimyası ve tane boyutu olduğu bulunmuştur. SiAlON seramiklerinin aşınma mekanizmalarının sürtünme katsayısına, tane sınırı kimyasına ve kırılma tokluğuna bağlı olarak değiştiği görülmüştür.

Çalışma sonrasında yeni geliştirilen SiAlON seramiklerinin performans testleri yapılmış ve mevcut ticari seramik malzemeler ile teknolojik açıdan karşılaştırılmıştır. SiAlON seramiklerinin tribolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan alümina seramiklerine göre daha dayanıklı ve benzer maliyette ve silisyum nitrür seramiklerine eşdeğer performansta ve daha ekonomik olduğu bulunmuştur. Bu yönüyle yapılan çalışma evrensel bilime katkıda bulunmanın yanı sıra tribolojik problemlere de çözüm üretici nitelik taşımaktadır.

Anahtar Kelimeler: Triboloji, Si₃N₄, SiAlON, aşınma mekanizmaları, performans testi

ABSTRACT
PhD Dissertation

**DEVELOPMENT OF SiAlON CERAMICS FOR TRIBOLOGICAL
APPLICATIONS**

Nurcan ÇALIŞ AÇIKBAŞ

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Ceramics Engineering Program**

Supervisor: Prof. Dr. Hasan MANDAL
2009, 255 pages

Although SiAlON ceramics are potential materials due to good mechanical and chemical properties to be used in tribological applications, their use has been limited so far.

In order to solve this problem, wear resistance – microstructure - mechanical properties correlation was investigated. Wear mechanisms and affecting parameter of tribology were discussed. Consequently, fracture toughness, intergranular phase chemistry and grain size have been found the most important parameters on tribological behavior under existing test conditions. Wear mechanisms of SiAlONs are observed to be changed in according to friction coefficient, intergranular phase chemistry and fracture toughness.

Performance tests were carried out for novel developed SiAlON ceramics and the results were compared with available commercial ceramic materials which used in tribological applications. Results showed that novel SiAlON ceramics are more durable and similar cost compared to alumina ceramics and similar performance with silicon nitride and more economic then silicon nitride ceramics. In this respect, the study attributes to solve the tribological problems besides contribute to universal science.

Keywords: Tribology, Si₃N₄, SiAlON, wear mechanisms, performance test

TEŞEKKÜR

Çok yoğun iş temposuna rağmen değerli tavsiye ve desteklerini esirgemeyen, kişisel ve mesleki gelişimimde çok önemli katkısı olan danışman hocam Prof. Dr. Hasan Mandal'a en derin şükranlarımı sunarım.

Bilim ve hayat hakkında değerli tecrübelerini paylaşan, olaylara ve sorunlara karşı pozitif yaklaşan ve etkili çözümler sunan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Ferhat Kara'ya derinden minnettarlığımı sunarım. Çalışmalarım esnasında göstermiş oldukları yakın ilgi ve bilimsel desteklerinden dolayı Prof. Dr. Servet Turan ve Doç. Dr. Alpagut Kara'ya teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında değerli görüşlerini benimle paylaşan, tez jürimdeki hocalarım Doç. Dr. Ali Osman Kurt, Doç. Dr. Ender Suvacı ve Doç. Dr. Necip Camuşcu'ya ve San-Tez izleme jürisi Prof. Dr. Lütfü Öveçoğlu'na teşekkür ederim.

Performans testlerinin gerçekleştirilmesinde destek sağlayan ve verimli tartışmalarıyla çalışmama katkısı olan Dr. Bernd Bitterlich'e (CeramtecAG, Plochingen, Almanya), triboloji testlerinin yapılmasında katkısı olan Dr. Bikram Basu, Ravi Kumar (IITK-Hindistan Teknoloji Enstitüsü, Kanpur, Hindistan) ve Awadesh Kumar Mallik'e (CSIR-Cam ve Seramik Araştırma Enstitüsü, Kolkata, Hindistan) teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım esnasında deneysel çalışmalarına katkısı olan meslektaşlarım Gökhan Açıkbaş, Hilmi Yurdakul, Ali Çelik, Elif Eren, Alper Uludağ, Dr. G. Brahma Raju, Ummethala Raghu'ya teşekkür ederim. Çalışmama teknik destek sağlayan MDA İleri Teknoloji Seramikleri San. Tic. Ltd. Şti. ve Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü çalışanlarına teşekkür ederim. Pilot ölçekte çalışmalarımı gerçekleştirdiğim ve çalıştığım firma olan MDA İleri Teknoloji Seramikleri San. Tic. Ltd. Şti.'ne, maddi destek sağlayan Sanayi ve Ticaret Bakanlığı'na, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK), Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na, triboloji testlerinin gerçekleştirildiği Hindistan Teknoloji Enstitüsü'ne, performans testlerinin gerçekleştirildiği Röchling Leripa firmasına (Avusturya) ve performans testleri için test numunelerini şekillendiren CeramtecAG (Almanya) firmasına teşekkür ederim.

Tüm hayatım ve doktora çalışmalarım esnasında da büyük desteğini gördüğüm ailemin her ferdine ve özellikle annem Saliha Çalış ve babam Mümin Çalış'a şükranlarımı sunarım.

Son olarak, hayatımda çok önemli yeri olan uzun süreli arkadaşım, hayat arkadaşım ve meslektaşım Gökhan Açıkbaş'a desteği, sabrı, seramik ve yaşam hakkındaki paylaşımlarından dolayı sonsuz teşekkürler...

Nurcan ÇALIŞ AÇIKBAŞ
Temmuz-2009

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa:</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİSİ	3
2.1. Triboloji ve Endüstriyel Önemi	3
2.2. Seramik Malzemelerin Tribolojisi	9
2.3. Tribolojik Uygulama Alanları.....	14
2.4. Si ₃ N ₄ ve SiAlON Seramikleri	19
2.4.1. Kristallografi ve Faz İlişkisi.....	20
2.4.2. Mikroyapı Gelişimi	25
2.4.3. Sinterleme ve Üretim Teknikleri.....	27
2.4.4. Uygulama Alanları	33
2.4.5. Tribolojik Davranışları.....	33
3. AMAÇ VE ÖNEM	43
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	44
4.1. Çalışmada Kullanılan Si ₃ N ₄ Tozları.....	44
4.2. Si ₃ N ₄ Tozlarının Karakterizasyonu	45
4.2.1. Faz Analizi	45
4.2.2.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Partikül Şekli ve Boyutunun İncelenmesi.....	49

4.2.4. X-Işınları Floresans (XRF) Tekniği ile Elementel Analiz	61
4.2.5. Enerji Saçınımlı X-Işınları (EDX) Tekniği ile Elementel Analiz	61
4.3. Çalışmada Kullanılan Diğer Tozların Spesifikasyonları.....	64
4.4. Kompozisyonların Hazırlanması.....	65
4.5. Şekillendirme	66
4.6. Bağlayıcı Uzaklaştırma İşlemi	67
4.7. Sinterleme	68
4.8. Sinterlenmiş Malzemelerin Karakterizasyonu	69
4.8.1. Yoğunluk Ölçümü.....	69
4.8.2. Faz Analizi	69
4.8.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mikroyapı Karakterizasyonu.....	70
4.8.4. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ile Mikroyapı Karakterizasyonu.....	71
4.8.5. Sertlik ve Kırılma Tokluğu Ölçümü	72
4.8.6. Elastik Modül Ölçümleri.....	73
4.8.7. Isıl Geçirgenlik Ölçümleri.....	74
4.8.8. Triboloji Testleri	75
4.8.9. Mukavemet Ölçümleri	77
4.9. Performans Testleri	77
5. MALZEME GELİŞTİRİLMESİ.....	79
5.1. Başlangıç Si_3N_4 Tozunun Polimorf Tipinin Mikroyapı Gelişimine ve Mekanik Özelliklere Etkisi	79
5.1.1. Kompozisyonların Hazırlanması.....	82
5.1.2. Sonuçlar ve Tartışma.....	84
5.1.2.1. Yoğunluk ve Faz Karakterizasyonu Sonuçları.....	84
5.1.2.2. Mikroyapısal Karakterizasyon	86
5.1.2.3. Mekanik Özellikler.....	97

5.1.3. Özet	108
5.2. Başlangıç Si_3N_4 Tozu Partikül Boyutunun Mikroyapı Gelişimi ve Mekanik Özellikler Üzerine Etkisi.....	110
5.2.1. Kompozisyonların Hazırlanması.....	110
5.2.2. Öğütme.....	112
5.2.3. Sonuçlar ve Tartışma.....	113
5.2.3.1. Yoğunluk ve Faz Karakterizasyonu Sonuçları.....	113
5.2.3.2. Mikroyapısal Karakterizasyon	118
5.2.3.3. Mekanik Özellikler.....	124
5.2.4. Özet	129
5.3. Başlangıç Si_3N_4 Tozu Partikül Boyut Dağılımının Mikroyapı Gelişimi ve Mekanik Özellikler Üzerine Etkisi.....	131
5.3.1. Kompozisyonların Hazırlanması.....	132
5.3.2. Sonuçlar ve Tartışma.....	132
5.3.2.1. Yoğunluk ve Faz Karakterizasyonu Sonuçları.....	132
5.3.2.2. Mikroyapısal Karakterizasyon	133
5.3.2.3. Mekanik Özellikler.....	136
5.3.3. Özet	137
5.4. Başlangıç Sinterleme Sonrası Isıl İşlemin Mikroyapı Gelişimi ve Mekanik Özellikler Üzerine Etkisi.....	138
5.4.1. Kompozisyonların Hazırlanması.....	138
5.4.2. Sonuçlar ve Tartışma.....	140
5.4.2.1. Mikroyapısal Karakterizasyon	140
5.4.2.2. Mekanik Özellikler.....	149
5.4.3. Özet	152
5.5. Sinterleme İlave Türlerinin Mikroyapı Gelişimi ve Mekanik Özellikler Üzerine Etkisi.....	154
5.5.1. Kompozisyonların Hazırlanması.....	155
5.5.2. Sonuçlar ve Tartışma.....	155
5.5.2.1. Yoğunluk ve Faz Karakterizasyonu Sonuçları.....	155
5.5.2.2. Mikroyapısal Karakterizasyon	158
5.5.2.3. Mekanik Özellikler.....	162

5.5.3. Özet	163
5.6. SiC İlavесinin Mikroyapı Gelişimi ve Mekanik Özellikler	
Üzerine Etkisi	164
5.6.1. Kompozisyonların Hazırlanması	164
5.6.2. Sonuçlar ve Tartışma	165
5.6.2.1. Yoğunluk ve Faz Karakterizasyonu Sonuçları	165
5.6.2.2. Mikroyapısal Karakterizasyon	166
5.6.2.3. Mekanik Özellikler	167
5.6.3. Özet	167
6. MALZEMELERE UYGULANAN TESTLER	168
6.1. Triboloji Testleri	168
6.1.1. Malzemelerin Hazırlanması	171
6.1.2. Sonuçlar ve Tartışma	173
6.1.2.1. Sürtünme Davranışı	173
6.1.2.2. Aşınma Davranışı	178
6.2. Performans Testleri	209
6.3. Özet	217
7. TARTIŞMA	221
8. GENEL SONUÇLAR	229
9. GELECEĞE YÖNELİK ÖNERİLER	237
KAYNAKLAR	238

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Amontons sürtünme kuramı	5
2.2. Sürtünme kuvvetine karşılık, sürtünme katsayısındaki değişim	8
2.3. Seramiklerin aşınma mekanizmaları	11
2.4. Aşınma parçaları (a) Rüzgar türbinlerindeki rulmanlar, (b) nozüller, (c) atritör kolları, (d) kağıt endüstrisinde kullanılan parçalar, (e) kaynaklam işleminde kullanılan parçalar, (f) conta ve valfler ...	17
2.5. Kristal yapı modelleri (a) α - Si_3N_4 , (b) β - Si_3N_4 , (c) γ - Si_3N_4	20
2.6. Si_3N_4 -AlN-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ sisteminin 1700°C'deki faz diyagramı	22
2.7. Me-Si-Al-O-N sistemi gösteren Jänecke Prizması	23
2.8. SiAlON sistemlerindeki reaksiyonların şematik enerji diagramları	25
4.1. R kodlu α - Si_3N_4 tozunun faz analizi spektrumu	46
4.2. A2 ve A1 kodlu α - Si_3N_4 tozlarının faz analizi spektrumu	46
4.3. B, B3, B2, B1 ve B0.5 kodlu β - Si_3N_4 tozlarının faz analizi spektrumu ...	47
4.4. C2 ve C1 kodlu α - Si_3N_4 tozlarının faz analizi spektrumu	47
4.5. D kodlu β - Si_3N_4 tozunun faz analizi spektrumu	48
4.6. R kodlu α - Si_3N_4 tozunun temsili ikincil elektron SEM görüntüleri	50
4.7. A2 kodlu α - Si_3N_4 tozunun temsili ikincil elektron SEM görüntüleri	51
4.8. A1 kodlu α - Si_3N_4 tozunun temsili ikincil elektron SEM görüntüleri	51
4.9. B kodlu β - Si_3N_4 tozunun temsili ikincil elektron SEM görüntüleri	52
4.10. B3 kodlu β - Si_3N_4 tozunun temsili ikincil elektron SEM görüntüleri	52
4.11. B2 kodlu β - Si_3N_4 tozunun temsili ikincil elektron SEM görüntüleri	53
4.12. B1 kodlu β - Si_3N_4 tozunun temsili ikincil elektron SEM görüntüleri	53
4.13. B0.5 kodlu β - Si_3N_4 tozunun temsili ikincil elektron SEM görüntüleri ..	54
4.14. C2 kodlu α - Si_3N_4 tozunun temsili ikincil elektron SEM görüntüleri	54
4.15. C1 kodlu α - Si_3N_4 tozunun temsili ikincil elektron SEM görüntüleri	55
4.16. D kodlu β - Si_3N_4 tozunun temsili ikincil elektron SEM görüntüleri	55
4.17. A2 kodlu α - Si_3N_4 tozunun partikül boyutu dağılım grafiği	57
4.18. A1 kodlu α - Si_3N_4 tozunun partikül boyutu dağılım grafiği	58
4.19. B kodlu β - Si_3N_4 tozunun partikül boyutu dağılım grafiği	58

4.20. B3 kodlu β - Si_3N_4 tozunun partikül boyutu dağılım grafiği	58
4.21. B2 kodlu β - Si_3N_4 tozunun partikül boyutu dağılım grafiği	59
4.22. B1 kodlu β - Si_3N_4 tozunun partikül boyutu dağılım grafiği	59
4.23. B0.5 kodlu β - Si_3N_4 tozunun partikül boyutu dağılım grafiği	59
4.24. C2 kodlu α - Si_3N_4 tozunun partikül boyutu dağılım grafiği	60
4.25. C1 kodlu α - Si_3N_4 tozunun partikül boyutu dağılım grafiği	60
4.26.. D kodlu β - Si_3N_4 tozunun partikül boyutu dağılım grafiği	60
4.27. B0.5 tozunun EDX analizi spektrumları	62
4.28. Püskürtmeli kurutucudan elde edilen granüllerin TG-DTA eğrileri	67
4.29. Sinterleme rejiminin şematik gösterimi	68
4.30. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) için şematik numune hazırlama kademeleri ve herbir kademe için hedeflenen kalınlıklar	71
4.31. Vickers indentinin ve oluşan çatlakların şematik gösterimi	72
4.32. (a) Triboloji cihazının şematik gösterimi, (b) Test esnasındaki temasların şematik gösterimi	75
5.1. $30\alpha:70\beta$ SiAlON kompozisyonun faz diyagramı üzerinde gösterimi	83
5.2. R▲ kompozisyonunun geri yansıyan taramalı elektron mikroskobu görüntüleri	87
5.3. 30A/Y-Sm-Ca kompozisyonda farklı başlangıç Si_3N_4 tozlarının kullanılmasıyla elde edilen temsili mikroyapı görüntüleri(a)A1,(b)50B1:50A1,(c)B1	90
5.4.B1▲ malzemesinde β - Si_3N_4 çekirdek üzerinde gelişen α -SiAlON taneleri	91
5.5.(a)B1, β - Si_3N_4 tozu, (b)B1 tozundan üretilen B1▲ malzemesinin mikroyapı görüntüsü	91
5.6. (a) A1, (b) 50A1:50B1, (c) B1 tozu kullanıldığında SiAlON tane gelişiminin modellenmesi (gri renkli taneler α -SiAlON'u, siyah taneler β -SiAlON'u temsil etmektedir)	93
5.7. Y-Sm-Ca-Ce 30A kompozisyonda farklı başlangıç Si_3N_4 tozlarının kullanılmasıyla elde edilen temsili mikroyapı görüntüleri (a) 85B1:15A2, (b) 75B1:25A2 ve (c) 50B1:50A2 ..	95

5.8. Y-Sm-Ca-Ce 30A kompozisyonda farklı başlangıç Si_3N_4 tozlarının kullanılmasıyla mikroyapı gelişimlerinin modellenmesi	96
5.9. Geliştirilen malzemelerin çatlak ilerleme profilleri (a) R▲, (b) B1▲, (c) 50A1:50B1▲	99
5.10. B1▲ malzemesinde β -SiAlON tanelerinin geri yansıyan elektron görüntüsü.....	101
5.11. (a,b,c) STEM-HAADFBF ve (d,e) STEM- BF görüntüleri	102
5.12. EFTEM-3 Window Elementel Analizi	103
5.13. B1▲ malzemesinde β -SiAlON tanesinden alınan EDX alan analizi	105
5.14. B1▲ malzemesinde kristal tane sınır fazından alınan EDX alan analizi	106
5.15. Melilit'in kristal yapısı ve atomların olası pozisyonları	107
5.16. Tasarlanan SiAlON kompozisyonlarının faz diyagramı üzerinde gösterimi.....	111
5.17. SiAlON faz diyagramı.....	115
5.18. (a) 25A-R■, (b) 25A-A1■ ve (c) 25A-C1■ malzemelerinin temsili mikroyapı görüntüleri.....	119
5.19. (a) 30A-R▲ ve (b) 30A-A1▲ malzemelerinin mikroyapı görüntüleri ..	120
5.20. Y-Sm-Ca 30A kompozisyonda farklı boyuttaki β - Si_3N_4 tozlarından hazırlanan kompozisyonların temsili mikroyapı görüntüleri (a) B2, (b) B1, (c) B0.5	122
5.21. 30A-D▲ malzemesinin temsili geri yansıyan elektron görüntüleri	123
5.22. (a) B0.5▲ ve (b) R▲ malzemelerinin temsili mikroyapı görüntüleri....	124
5.23. 30A-R▲ malzemesinin çatlak ilerleme profili	126
5.24. 30A-B0.5▲ malzemesinin çatlak ilerleme profili	126
5.25. Başlangıç β - Si_3N_4 tozu partikül boyutuna bağlı olarak kırılma tokluğu ve sertlik değişimi	128
5.26. (a) B1▲ ve (b) B1+%1B3▲ malzemelerinin temsili mikroyapı görüntüleri	134
5.27. (a) A1:B1▲ ve (b) A1:B1+%1B3▲ malzemelerinin temsili mikroyapı görüntüleri.....	135

5.28. (a) B0.5▲ ve (b) B0.5+%5B3▲malzemelerinin temsili mikroyapı görüntüleri.....	135
5.29. B2 tozundan hazırlanan (a) sinterlenmiş ve (b) ısıtılmış malzemenin temsili mikroyapı görüntüsü.....	141
5.30. B1 tozundan hazırlanan (a) sinterlenmiş ve (b) ısıtılmış malzemenin temsili mikroyapı görüntüsü.....	141
5.31. B0.5 tozundan hazırlanan (a) sinterlenmiş ve (b) ısıtılmış malzemenin temsili mikroyapı görüntüsü.....	142
5.32. B0.5+5B3 tozundan hazırlanan (a) sinterlenmiş ve (b) ısıtılmış malzemenin temsili mikroyapı görüntüsü.....	143
5.33. B1+%1B3 tozundan hazırlanan (a) sinterlenmiş ve (b) ısıtılmış malzemenin temsili mikroyapı görüntüsü.....	144
5.34. 50B1:50A1 tozundan hazırlanan (a) sinterlenmiş ve (b) ısıtılmış malzemenin temsili mikroyapı görüntüsü.....	144
5.35. (a) Basıncısız sinterlenmiş ve (b) ısıtılmış B0.5-30A/Y-Sm-Ca.....	145
5.36. G-R▲ malzemesinin (a) sinterleme sonrası, (b) 22 barda, 5 saat ve (c) 100 barda, 2 saat ısıtılmış malzemenin elde edilen mikroyapı görüntüleri.....	147
5.37. 50A1:50B1▲ malzemesinin (a) sinterleme sonrası, (b) 22 barda ısıtılmış malzemenin ve (c) 100 barda ısıtılmış malzemenin elde edilen mikroyapı görüntüleri.....	148
5.38. Basıncısız ısıtılmış B0.5 malzemesinin çatlak ilerleme profilleri.....	151
5.39. (a) R, (b) 50B1:50A1 kompozisyonlarının 100 bar azot gaz basıncı altında ısıtılmış malzemenin çatlak ilerleme profilleri.....	151
5.40. (a) B2● ve (b) B2▲malzemelerinin temsili mikroyapı görüntüleri.....	159
5.41. (a) B1◆ ve (b) B1▲ kompozisyonlarının temsili mikroyapı görüntüleri.....	160
5.42. B1▲ sisteminde (a) CaO ve (b) CaF ₂ ilavesi ile mikroyapı gelişimi.....	161
5.43. B1◆ sisteminde (a) CaO ve (b) CaF ₂ ilavesi ile mikroyapı gelişimi.....	161

5.44. (a) 1850°C’de sinterlenmiş B0.5 ve (b) 100 barda sinterlenmiş B0.5+18SiC malzemelerinin mikroyapı görüntüleri.....	166
6.1. Çevrim sayısına bağlı olarak sürtünme katsayısının değişimi	174
6.2. Sürtünme katsayısı- α :SiAlON fazı miktarı ilişkisi.....	176
6.3. Sürtünme katsayısı-sertlik ilişkisi	176
6.4. Sürtünme katsayısı-mikroyapı ilişkisi.....	177
6.5. Aşınma testi sonrasında lazer yüzey profilometresi ile ölçülmüş SiAlON seramiklerinin 2-D yüzey profilleri (a) S6, (b) S7 ve (c) S8	179
6.6. Sertlik- aşınma oranı ilişkisi	181
6.7. Kırılma tokluğu- aşınma oranı ilişkisi.....	181
6.8. Matris tane boyutu-aşınma hacmi ilişkisi	184
6.9. β -SiAlON miktarı- aşınma oranı ilişkisi	187
6.10. Isıl iletkenlik- aşınma oranı ilişkisi.....	187
6.11. Katı çözünürlük- aşınma oranı ilişkisi	188
6.12. SEM-SE moduyla alınan aşınma izleri (a) S1, (b) S2, (c) S3, (d) S4, (e) S5, (f) S6, (g) S7, (h) S8, (i) S9 ve (j) S10	190
6.13. S1 malzemesine ait aşınma izi görüntüleri (a) ve (b).....	191
6.14. S2 malzemesine ait (a) ve (b) aşınma izi, (c) reaksiyon tabakasının SE görüntüsü, (d) malzemenin yüzeyindeki reaksiyon tabakasından alınan EDS spectrumu (ok ile gösterilen bölge).....	191
6.15. S3 malzemesine ait (a) ve (b) aşınma izi, (c) ve (d) reaksiyon tabakasının SE görüntüsü.....	192
6.16. S4 malzemesine ait (a) ve (b) aşınma izi, (c) ve (d) reaksiyon tabakasının SE görüntüsü.....	193
6.17. S5 malzemesine ait (a) ve (b) aşınma izi, (c) reaksiyon tabakasından alınan EDS spektrumu, (d) malzemedan alınan EDS spectrumu (ok ile gösterilen bölgeler)	194
6.18. S6 malzemesine ait (a) ve (b) aşınma izi, (c) BSE görüntüsü ve (d) reaksiyon tabakasının SE görüntüsü.....	195
6.19 S7 malzemesine ait (a) ve (b) aşınma izi, (c) ve (d) reaksiyon tabakasının SE görüntüsü.....	196

6.20. S8 malzemesine ait (a) aşınma izi, (b) reaksiyon tabakasının SE görüntüsü, (c) malzemenin yüzeyinden alınan EDS spectrumu (ok ile gösterilen bölge), (d) malzemenin yüzeyindeki reaksiyon tabakasından alınan EDS spectrumu (ok ile gösterilen bölge).....	197
6.21. S9 malzemesine ait (a) aşınma izi, (b) reaksiyon tabakasının BSE görüntüsü, (c) reaksiyon tabakasının SE görüntüsü (ok ile gösterilen bölge), (d) malzemenin yüzeyindeki reaksiyon tabakasından alınan EDS spectrumu (ok ile gösterilen bölge).....	198
6.22. S10 malzemesine ait (a,b) aşınma izi, (c) malzeme yüzeyinden (d) reaksiyon tabakasından alınan EDS spektrumu, (e) reaksiyon tabakasında oluşan aşındırıcı tanecikler, (f) reaksiyon tabakasında oluşan silika rulosu.....	199
6.23. β parametresi-aşınma hacmi ilişkisi.....	204
6.24. Farklı geometrilere sahip yüzeylere küre tarafından uygulanan basınç	205
6.25. Performans testi sonrasında malzemelerin aşınma hacimleri	211
6.26. Farklı tane boyutundaki alümina seramiklerinin mikroyapı görüntüleri (a) 0.45 μm , (b) 0.95 μm , (c) 4 μm	213
6.27. Farklı tane boyutundaki alümina seramiklerinin aşınmış yüzeylerinin mikroyapı görüntüleri (a) 0.45 μm , (b) 0.95 μm , (c) 4 μm	213
6.28. Alümina seramiklerinin aşınma mekanizmaları (a) taneler arası kırılma ve tane çıkması, (b,c) mikroçatlakların oluşumu	213
6.29. Arayüzey bağ mukavemeti yüksek Si_3N_4 seramiği ve tane içi kırılma (a), arayüzey mukavemeti düşük Si_3N_4 seramiği ve taneler arası kırılma.....	214
6.30. Performans testi sonrasında malzemelerin aşınmış yüzeylerinin mikroyapı görüntüleri (a,b) Robaceram, (c,d) S9, (e,f) S10	21

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Seramik malzemelerin aşınma haritası verilerinin sınıflandırılması.....	11
2.2. Tribolojik uygulamalarda kullanılan mevcut ticari seramik malzemeler ve özellikleri.....	12
2.3. Mühendislik seramiklerinin sürtünme ve aşınma katsayıları.....	12
2.4. Seramik malzemelerin farklı koşullar altındaki aşınma mekanizmaları ...	13
2.5. Yağlayıcı özellikteki bazı katı malzemelerin sürtünme katsayıları	15
2.6. Başlıca triboloji uygulama alanları, istenen özellikler, örnek parçalar ve mevcut ticari seramik malzemeler.....	18
2.7. Si_3N_4 toz üretim yöntemleri	26
2.8. Çeşitli proses teknikleriyle üretilen Si_3N_4 tozlarının karakteristik özellikleri.....	26
2.9. Sinterleme ilavesi olarak kullanılan oksitlerin pH değerleri.....	31
2.10. Si_3N_4 'ü yoğunlaştırmak için kullanılan oksit ilaveleri ve sıvı oluşum sıcaklıkları	31
2.11. Si_3N_4 üretim yöntemi ve malzeme özelliklerini kıyaslanması	32
4.1. Çalışmada kullanılan Si_3N_4 tozlarına ait açıklamalar.....	44
4.2. Si_3N_4 tozlarının faz analizi sonuçları	48
4.3. R ve B0.5 tozlarının XRF analizleri.....	61
4.4. Çalışmada kullanılan Si_3N_4 tozları ve özellikleri.....	63
4.5. Hammadde spesifikasyonları	65
4.6. Test parametreleri.....	78
5.1. Hazırlanan kompozisyonlar ve kodları	84
5.2. Sinterlenen numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları	85
5.3. 30A/Y-Sm-Ca sisteminde farklı Si_3N_4 polimorf tipinin tane gelişimine etkisi	92
5.4. Malzemelerin mekanik özellikleri ve tane gelişimleri	98
5.5. Atom ve katyonların çapları ve elektronegativite değerleri.....	105
5.6. Hazırlanan kompozisyonlar ve kodları	111
5.7. Sinterlenen numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları	113
5.8. Malzemelerin mekanik özellikleri.....	125

5.9. Hazırlanan kompozisyonlar ve kodları	132
5.10. Sinterlenen numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları	133
5.11. Malzemelerin mekanik özellikleri.....	136
5.12. Hazırlanan kompozisyonlar ve kodları	139
5.13. Sinterleme sonrası ısıtıl işlem ile mekanik özelliklerdeki değişim	149
5.14. Hazırlanan kompozisyonlar ve kodları	155
5.15. Farklı katyon sistemi içeren malzemelerin yoğunlaşma ve faz analizi sonuçları	156
5.16. Farklı katyon sistemi içeren malzemelerin mekanik özellikleri	162
5.17. Sinterlenen numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları	165
5.18. SiC içeren B0.5 kompozisyonlarının sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.....	167
6.1 Triboloji testi yapılan SiAlON seramiklerinin özellikleri.....	172
6.2. SiAlON malzemelerin μ -sertlik-faz-mikroyapı ilişkisi.....	174
6.3. SiAlON seramiklerin aşınma hacmi ve aşınma oranı değerleri	179
6.4. Geliştirilen SiAlON seramiklerinin mikroyapısal özellikleri	185
6.5. Seramik malzemelerin aşınma haritası verilerinin sınıflandırılması.....	
6.6 Hertzian temas basınçları ve temas sıcaklığı artışı	208
6.7. Performans testi yapılan malzemelerin özellikleri.....	210
6.8. Mikroyapı-mekanik özellik-aşınma direnci ilişkisi	218
7.1. Başlangıç Si ₃ N ₄ tozu özellikleri, ilave kompozisyonları ve sinterleme koşullarının mikroyapı gelişimi, kırılma tokluğu ve sertliğe etki dereceleri	222
7.2. Aşınma direncini etkileyen parametreler, etki dereceleri ve parametrelerin kontrolü.....	224
7.3. Malzeme özelliğine bağlı olarak aşınma mekanizmaları	226

SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

- PLS: Basınçsız sinterleme
HP: Sıcak presleme
HIP: Sıcak izostatik presleme
GPS: Gaz basınçlı sinterleme
RBSN: Reaksiyon bağlamalı Si_3N_4
HPSN: Sıcak preslenmiş Si_3N_4
SSN: Basınçsız sinterlenmiş Si_3N_4
HIPSN: Sıcak izostatik preslenmiş Si_3N_4
TLPS: Geçici sıvı faz sinterlemesi
CMC: Seramik matrisli kompozitler
SPS: Spark plazma sinterleme
HT: sinterleme sonrası ısıl işlem
A.K. : ağırlık kaybı
A.P.: açık porozite
T.Y.: teorik yoğunluk
LSP: lazer yüzey profilometresi

1. GİRİŞ

Malzemelerin tribolojik davranışları çoğunlukla dış etkenlere (test koşullarına ve temas geometrisine) bağlı olmakla birlikte iç etkenleri yani malzeme parametrelerini (mikroyapı, sertlik, tokluk, ısıl iletkenlik, kimyasal dayanım, mukavemet vb.) kontrol ederek de istenen aşınma ve sürtünme seviyelerine ulaşmak mümkündür. Aşınma direncinin önemli olduğu endüstriyel uygulamalarda en çok tüketilen seramik malzeme alümina olmakla birlikte alüminayı sırasıyla SiC, ZrO₂, Si₃N₄, B₄C ve BN izlemektedir.

Si₃N₄ türevi seramikler (Si₃N₄ ve SiAlON) mükemmel özellikleri nedeniyle tribolojik uygulamalarda ve birçok uygulama alanında potansiyel malzeme olmalarına rağmen, başlangıç tozlarının pahalı olması, yüksek sıcaklıklarda ve gaz basınçları altında sinterleme gerekliliğinden ve bu tarz sinterleme sistemlerinin yatırım maliyetinin oldukça pahalı olmasından dolayı kullanım alanları sınırlıdır. Bu nedenle ekonomik başlangıç tozları ile başlayarak ve üretim proseslerinin kontrolü ile tribolojik uygulamalarda kullanılmak üzere ekonomik ve uygun özellikte malzeme geliştirilmesine gereksinim duyulmaktadır.

SiAlON seramiklerinin tribolojik özelliğini etkileyen malzeme parametrelerinin kontrolü ile tribolojik uygulamalar için uygun özellikte malzeme geliştirilmesi ve aşınma mekanizmalarının açıklanması bilimsel açıdan oldukça önemlidir. Literatürde buna yönelik ayrıntılı bir çalışma henüz mevcut değildir. Seramiklerin aşınma mekanizmaları oldukça karmaşık olduğundan tribolojik uygulamalarda aşınma mekanizması hakkında bilgi elde edilmesi istenmeyen hasarların engellenmesi açısından oldukça büyük önem arz etmektedir.

Gerçekleştirilen doktora tez çalışmasında farklı başlangıç tozları kullanılarak ve farklı üretim teknikleri ile mikroyapıda uygun modifikasyonlarla farklı mekanik özelliklerde SiAlON seramikleri geliştirilmiştir. Bu tarz mikroyapısal modifikasyonlar ve mekanik özelliklerdeki değişiklikler malzemenin tribolojik performansı ile ilişkilendirilmiş ve spesifik uygulama alanı için yeni geliştirilen SiAlON seramiklerinin potansiyeli araştırılmıştır. Ayrıca geliştirilen ürün hem performans hem de maliyet açısından mevcut ticari malzemeler ile karşılaştırılmıştır.

Bu çalışmada tez akışı aşağıdaki şekilde sıralanmıştır. Bölüm 2’de literatür bilgisi ve problemin tanımlanması, bölüm 3’de çalışmanın amacı ve önemi, bölüm 4’de deneysel çalışmalar (toz karakteristikleri ve uygulanan test-analiz prosedürleri), bölüm 5’de başlangıç Si_3N_4 tozu özellikleri ve üretim süreçlerinin kontrolü ile mikroyapı gelişimi ve bunlara bağlı olarak mekanik özelliklerin değişimi araştırılmıştır. Bölüm 5’de yapılan çalışmalar bölüm 6’da yapılan triboloji testleri ile ilişkilendirilmiştir. Bölüm 7’de mikroyapı-mekanik özellik-aşınma ilişkileri irdelenmiş ve geliştirilen ürünlerin teknolojik olarak değerlendirilmesi yapılmıştır. Bölüm 8 ve 9 ise sırasıyla genel sonuçları ve geleceğe yönelik önerileri içermektedir.

2. LİTERATÜR BİLGİSİ

2.1. Triboloji ve Endüstriyel Önemi

Sürtünme, yağlama ve aşınma konularını inceleyen bilim ve teknoloji dalına “triboloji” denilmektedir. Triboloji sözcüğü eski Yunan dilindeki Tribos (Sürtünme) sözcüğünden türetilmiştir. Türkçe'de sürtünme bilimi adıyla da anılır [1-4].

Bu önemli bilim dalının kökeni insanlık çağının başlangıcına dayanır. Ateşin keşfinde odun ve/veya taşlar arasındaki sürtünme, triboloji kavramından ilk faydalandığı zaman olarak düşünülmektedir. Eski çağlarda tribolojinin kullanımına yönelik diğer önemli bir örnek ise ağır yükleri taşımak için kızakların ve delme işlemi için matkap kullanımı, örnek olarak verilebilir. Özellikle Mısır uygarlığında dev piramitlerin yapımında sürtünmenin, aşınmanın ve yağlamanın öneminin anlaşıldığına yönelik kayıtlar mevcuttur [5].

Triboloji; fizik, kimya, malzeme bilimi, matematik, mekanik ve reoloji dallarının disiplinler arası çalışmalarını gerektirir. Triboloji ilk kez 1966 yılında İngiltere Hükümeti Komitesi'nde “etkileşim halinde olan yüzeylerin relatif hareketi ile ilişkili bilim ve teknoloji dalı” olarak tanımlanmıştır [5].

Triboloji kayma ve yuvarlanma hareketi yapan makinelerin yüzeylerinde hayati öneme sahiptir. Rulmanlar, mekanik contalar, tıbbi protezler, kesici uçlar, motor parçaları ve nano teknoloji uygulama alanlarında oldukça önemli rol oynamaktadır [1].

Her ne kadar tribolojinin en çok makinelerin çalışmasında rol oynadığı düşünülürse de, aslında günlük yaşamımızı her düzeyde etkiler. Otomobil tekerleklerinin aşınması, elbiselerin yıpranması, bıçakların ve diğer keskin aletlerin körleşmesi, bilgisayar sabit disklerinin ömürlerinin kısalması, toprağın erozyona uğraması, metallerin paslanması (korozyon), asfalt yolların aşınmaya uğraması ve insan vücudu gibi triboloji biliminin kapsamına giren gündelik sorunlar ulusal gelirimize çok büyük bir yük getirmektedirler. İnsanların kaygan bir zeminde dengelerini kaybedip düşmeleri, karlı veya ıslak yollarda arabaların

kumandalarını yitirerek kazalara neden olmaları da bu bilim dalının konu alanları içindeki gündelik sorunlardır [1].

Triboloji dalındaki araştırmalar genellikle sürtünme katsayısının ve aşınma oranlarının belirlenmesi, sürtünmeyi ve aşınmayı etkileyen doğal mekanizmaların bulunması (atmosfer, yük miktarı, hız, vb.), sürtünmeyi ve aşınmayı azaltacak malzemelerin veya makine yağlarının bulunması gibi konuları içerir [1].

Sürtünme ve aşınmanın derecesi parçaya bağlıdır. Sürtünme ve aşınma malzemenin kendine özgü özelliği olmadığı için, triboloji mühendislik sistem özelliği olarak düşünülmektedir. Sürtünme ve aşınmanın kontrolü uygun parça tasarımı ve üretim ile kontrol edilebilir. Mekanik tasarımın yanısıra malzeme özelliklerinin kontrolü ile de istenen aşınma ve sürtünme seviyeleri elde edilebilir. Bu açıdan malzeme bilimcilerin amacı parça özelliklerinin üretim süreci, kompozisyon ve mikroyapı ile kontrolüdür [6].

Triboloji, enerji tasarrufu stratejileri gelişimi ve makinelerdeki sürtünmeyi azaltma konuları üzerine çalışır. Tribolojinin ülkelerin ekonomik kayıplarına etkisi büyüktür. Bazı tahminlere göre Amerika'da tribolojiden kaynaklanan kayıplar gayri safi milli hsılanın %6'sını teşkil etmektedir. Bu değer 1966 yılında yaklaşık 200 milyar dolara karşılık gelmekte ve dünyanın enerji kaynaklarının yaklaşık üçte biridir. Bu nedenle sürtünmenin azaltılmasının önemi ve aşınmanın kontrolü, ekonomi ve uzun dönem güvenilirlik için önemle vurgulanmaktadır. Jost'a göre triboloji alanında iyileşmeler yaparak Birleşik Kırallık yıllık 500 milyon pound ve Birleşik Devletler 16 milyar dolar kazanç sağlanmıştır [7]. Türkiye'de ise sürtünme ve aşınmanın neden olduğu toplam ekonomik kayıplar gayri safi milli hasıla (GSMH)'nin %4'ne erişmektedir. Türkiye'nin 2004 yılı GSMH 269 Milyar \$ olduğuna göre bu kayıp 11 Milyar \$'dır [8].

Bu bilimin ilgi alanları başlıca üç gruba ayrılır:

- a) Sürtünme
- b) Aşınma
- c) Yağlama

a) **Sürtünme:**

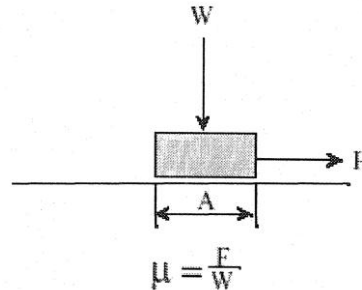
Sürtünme, birbirine yüzeysel olarak temas eden ve birbiri üzerinde kaydırılmaya çalışınca iki cisim arasında ortaya çıkan direnç kuvvetidir. Menteşe, perçin çivisi, rulmanlar, protez vb. uygulama alanlarında düşük sürtünme katsayısı istenirken, fren, debriyaj pedalı, araba lastiği vb. parçalarda yüksek sürtünme katsayısı istenmektedir [1,4].

Hareketi başlatmak için uygulanan kuvvet, sıfırdan itibaren artırıldığı zaman buna karşı koyan eşit miktardaki statik sürtünme kuvveti, kayma hareketi başlamadan hemen önce en yüksek sınır değere ulaşır. Hareket başladıktan sonra oluşan kinetik sürtünme ise sınırlayıcı sürtünmeden daha küçüktür. Genel olarak sürtünme kuvveti, yüzeyleri birbirine bastıran kuvvetle aynı yönlü artar. Ancak, temas yüzeyinin alanı sürtünmeden bağımsızdır. Sürtünme direncinin (yani sınırlayıcı sürtünmenin), yüzeye dik etki eden kuvvete oranı sürtünme katsayısı adı verilen boyutsuz bir sabite karşılık gelir [1].

Sürtünme kuvvetinin özellikleri aşağıdaki şekildedir:

- i) Daima hareket yönüne zıt yönde etki eder.
- ii) Cismi hareketsiz tutabilmek için belli bir maksimum değere kadar uygulanan kuvvete eşit şiddette değerler alır.
- iii) Cismin ve yüzeyin kayganlığına göre maksimum değeri değişir.

Sürtünme üzerine ilk bilimsel çalışma 1699 yılında Amontons tarafından yayınlanmış ve temel sürtünme kuralları bildirilmiştir (Şekil 2.1) [9].



Şekil 2.1 Amontons sürtünme kuramı [9]

Yağlayıcı kullanmaksızın oluşan sürtünme için geçerli kuramlar aşağıdaki şekilde sıralanmaktadır:

- 1) sürtünme kuvveti direkt uygulanan yük ile orantılıdır (Amontons 1. kuralı),
- 2) sürtünme kuvveti görünen temas alanından bağımsızdır (Amontons 2. kuralı),
- 3) kinetik sürtünme kayma hızından bağımsızdır (Coulomb kuralı) [9].

Yağlayıcı kullanıldığında oluşan sürtünme için; Reynold'ın durağan hal (steady state) eşitliği kullanılmaktadır:

$$F \propto \frac{v\eta}{D} \quad (2.1)$$

Sürtünme kuvveti (F), hem kayma hızı (v) hem de sıvı vizkozitesi (η) ile doğru orantılı ve film yağlayıcı kalınlığı (D) ile ters orantılı olarak değişir [9].

b) Aşınma:

Aşınma genel olarak katı nesnelere yüzeylerinden parçacıkların kopması sonucu kütlelerinde olan azalmaya verilen isimdir. Aşınma harici (extrinsic) malzeme özelliği olup temas geometrisi, yağlayıcı özelliği, test koşulları ve malzeme özelliğine bağlıdır [1,3,4].

Literatürde çok sayıda aşınma mekanizması tanımlanmıştır. Seramikler gibi kırılma katılar için temel aşınma mekanizmaları, kırılma, abrazyon aşınma, tribokimyasal aşınma, tane çıkması, tane içi kırılma, yorulma ve korozyon olarak tanımlanabilir. Aktif aşınma mekanizması sürtünmeden kaynaklı ısınma, kimyasal film oluşumu ve aşınmanın sebep olduğu malzemenin yüzey özelliklerinin değişimine göre farklılık gösterir. Genellikle birkaç aşınma mekanizması birlikte gerçekleşmekte ve bu mekanizmaların aşınmaya katkılarının oranlarını tahmin etmek oldukça zordur. Aşınmayı temas türüne göre kayma aşınması, yuvarlanma aşınması, çarpma aşınması ve fretting aşınması olarak ayırmak da mümkündür. Aşınma mekanizmaları hakkında bilgi elde edilmesi, istenen hasarların önlenmesi için hayati öneme sahiptir [10,11]. Temel aşınma mekanizmaları aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır: [1,3,4,10]

Adezyon (Yapışma): İki nesne birbirlerine bir kuvvet altında sürtünürlerken yüzeydeki pürüzleri oluşturan küçük tepecikler geçici olarak birbirlerine yapışıp kaynak olurlar. Kaynak olmuş bu tepecikler iki nesnenin hareketlerine devam etmesi sonucu koparlar ve küçük parçacıklar serbest kalırlar. Böylece aşınma gerçekleşmiş olur.

Abraziv aşınma : Abrazyon, birbirine sürtünen nesnelere daha sert olanının yumuşak olan diğer nesnenin yüzeyini kazıyarak parçalar koparması temeline dayanır.

Erozyon: Erozyon, bir yüzeye hızla püskürtülen katı parçacıklarının, sıvı veya gaz jetlerinin o yüzeyi aşındırarak kütle kaybetmesine yol açmasıdır. Toprak erozyonu sınırlar (sel veya yağmur suları) tarafından neden olunan bir çeşit erozyon örneğidir. Çöl ortamlarında rüzgâr tarafından savrulan kum taneciklerinin araçları, yapıları ve makineleri aşındırdıkları görülür. Bu da katı taneciklerinin ve gazların yaptığı erozyona örnektir.

Korozyon: Korozyon, kimyasal maddelerin (katı, sıvı veya gaz) katı nesnelere yüzeyleriyle kimyasal etkileşim sonucu kütle yitirmesine neden olmasıdır. Paslanma ve eriyip yok olma bunun örnekleri olarak gösterilebilir.

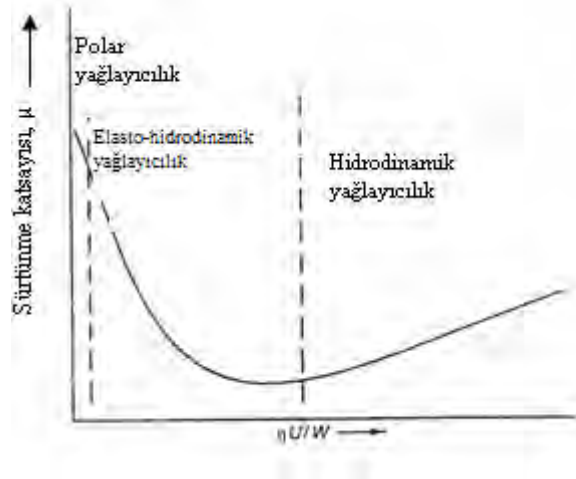
Delaminasyon (Kavkıma): Bir nesnenin başka bir nesne üzerine uyguladığı yükün yüzey altında oluşturduğu gerilmeler o nesnenin gerilme direncinin üzerine çıkarak yüzey altında çatlakların oluşumudur. Bu çatlaklar yüzey altında ilerleyip yüzeye ulaştıklarında yüzeydeki parçacıklar kavkıma görünümünde serbest kalırlar. Bu aşınma şekli "delaminasyon" olarak bilinir.

Yüzeysel yorgunluk: Katı malzemeler etkisi altında buldukları gerilmelerin sürekli olarak periyodik bir şekilde artıp azalması sonucu oluşan gerilme dirençlerinden daha az bir gerilme ortamında dahi zayıflayıp parçalanmaya başlayabilirler. Bu aşınma türüne "yüzeysel yorgunluk" denir.

c) Yağlama

Hareket eden parçalar arasına sürtünmeyi azaltmak ve ısıyı dağıtmak amacıyla yağlayıcı uygulanır. Yağlayıcı olarak gaz, sıvı ve/veya katılar kullanılarak mekanik cihazların kolay hareket etmesi sağlanarak aşınması

engellenir. Sürtünme kuvvetine karşılık, sürtünme katsayısı grafiği Şekil 2.2’de verilmektedir [12].



Şekil 2.2. Sürtünme kuvvetine karşılık, sürtünme katsayısındaki değişim [12]

Hidrokinamik yağlayıcılıkta, yağlayıcı madde sadece sahip olduğu viskoziteden dolayı iki yüzey arasında bir film tabakası oluşturarak yüzeylerin temas etmesini, dolayısıyla sürtünmeyi engeller. Bu yağlayıcılıkta oluşan film tabakası son derece zayıftır ve çok kolaylıkla bozulabilir. Bu nedenle, bu tür yağlayıcılık çok az miktarda kaymanın gerektiği durumlarda kullanılır.

Polar yağlayıcılık sıvının sahip olduğu polar ilavelerle olur. Sıvının içindeki polar ilaveler metal yüzeyinde toplanırlar. Bu ilavelerin polaritelerinden dolayı birbirlerini ittikleri için metal yüzeylerinin birbirlerine temaslarını engelleyerek sürtünmeyi minimumda tutarlar ve yağlayıcı etki yaparlar. Yağlayıcılık hidrokinamik yağlayıcılığa göre daha yüksektir. Seçilen polar ilavelerin cinsi ve miktarı da yağlayıcılık derecesini etkiler. Çok aşırı basınç altında yapılan çalışmalarda ilavelerin polariteleri bozulduğundan bu yağlayıcılık istenen sonuçları vermez.

Elasto-hidrokinamik yağlama, viskozite-basınç-sıcaklık ve malzemelerin elastik eşitliği göz önüne alınarak genellikle farklı yapılarıdaki temas yüzeyleri arasındaki sıvı veya gres gibi yağlayıcılarla yapılan yağlamadır.

2.2. Seramik Malzemelerin Tribolojisi

Seramikler, inorganik metalik olmayan katı malzemeler olarak tanımlanır. Seramikler yüksek sıcaklıklarda yüksek sertlik, mukavemet, kimyasal kararlılık, düşük yoğunluk, yüksek elastik modülü gibi benzersiz özelliklerinden dolayı endüstriyel uygulamalarda büyük öneme sahiptirler. Triboloji uygulamalarında seramiklerin tercih edilmesinin nedeni hafif, sert ve kimyasal dayanıklılıklarının iyi oluşudur. Ancak kırılma özelliklerinden dolayı zamansız katastrofik hasar gözlenmesi, başlangıç tozlarının ve üretim metotlarının pahalı olması nedeniyle dezavantajlara sahiptirler [11].

Seramik malzemeler için bildirilen sürtünme katsayısı değerleri değişkenlik göstermektedir. Çevresel faktörler bu olayın temel nedenidir. Statik durumlarda kimyasal inörtlüklerine rağmen, birçok seramik malzemenin yüzeyi tribokimyasal reaksiyonlara hassastır. Sonuçta yüzey filmi oluşur ve sürtünme davranışı modifiye edilir [4]. Genellikle sürtünme ve aşınma özellikle yağlayıcı kullanıldıysa ilişkilendirilemez. Hatta yağlayıcı kullanılmadığı durumlarda bile sürtünme katsayısı değişmezken aşınma katsayısı birkaç kat artış/azalış gösterebilir.

Seramiklerin aşınma davranışı temas geometrisi, yüzey pürüzlülüğü, mikroyapı, kırılma tokluğu, sertlik, malzeme özellikleri, sıcaklık, test koşulları vb. bağlıdır. Seramikler kırılma yoluyla aşınırlar. Uygulanan mekanik gerilmeler katı yüzeyin kırılma mukavemetini aşarsa kırılma gözlenir. Kırılma mukavemeti, kompozisyon, tane sınırı enerjisi yayılma hızı, tane kırılma enerjisi yayılma hızı, hatalar ve yüzeydeki artık gerilmelerin fonksiyonudur [13].

Seramikler kırılma malzemeler oldukları için mikroyapının aşınma davranışına etkisi oldukça büyüktür. Polikristal seramiklerde tane boyutu, tane sınırı mukavemeti, gözenek, yönelme vb. aşınmayı etkileyen mikroyapı parametreleridir. Gözenekler çatlak olarak davranır ve yeterli gerilme altında ilerler ve kırılma gerçekleşir. Tane boyutuna bağlı olarak da aşınma davranışı değişmekte ve azalan tane boyutu ile aşınma dayanımı artmaktadır. Faz dönüşümleri de seramiklerin aşınma davranışını değiştiren diğer bir parametredir. Zirkonya, seramikler arasında en düşük ısıl iletkenliği olan malzemedir ve aşınma

davranışı diğer seramiklerden farklıdır. Temas sıcaklığı 520°C'ye ulaştığında tetragonalden monoklinik faza dönüşüm ile hacim değişimi gözlenir. Hacimsel değişim ile birlikte gerilmeler artar ve bazen termal şok kırılması gözlenir [14].

Hız ve yük gibi test koşulları da aşınma davranışını etkiler. Uygulanan yük ile gerilme oluşur ve hız yüzey sıcaklığına etki eder. Aşınma genellikle hız arttıkça artar (polar yağlayıcılık hariç). Kayma mesafesi ile aşınma arasında genelde doğrusal bir ilişki vardır. Ancak birçok seramik malzemede bazı koşullar altında süreye ve kayma mesafesine bağlı olarak aşınma geçişleri gözlenebilir. Aşınma yağlayıcı kullanıldığında azalırken asal gaz olduğunda artmaktadır. Su ya da nem birçok seramiğin aşınma davranışını etkiler. Temas sıcaklığı arttıkça genelde aşınma artmaktadır. Tribokimyasal reaksiyonların yanı sıra kayma yüzeylerinde kırılma faktörü önemli olabilir. Bazı koşullar altında temas bölgelerinde genellikle taneler arası gevrek kırılma olur. Şiddetli koşullar altında tane içi kırılma da gözlenir. Temas yüzeyindeki tribokimyasal reaksiyonlar plastik akışı kolaylaştırır. Si₃N₄ kayma aşınması gözlenen bir seramiktir. Kayma hızı arttıkça ara yüzey sıcaklığı artar ve tribokimyasal reaksiyona uğramış tabakayı etkiler. Yüksek kayma hızlarında temas yüzeyindeki koruyucu tabaka kaybolur. Bu durum hafif aşınma rejiminden şiddetli aşınmaya geçmeye neden olur. Şiddetli aşınma sonucunda mikro çatlaklar oluşur ve yüzey pürüzlülüğü artar. Bu durum sürtünme katsayısının artmasına neden olur [4].

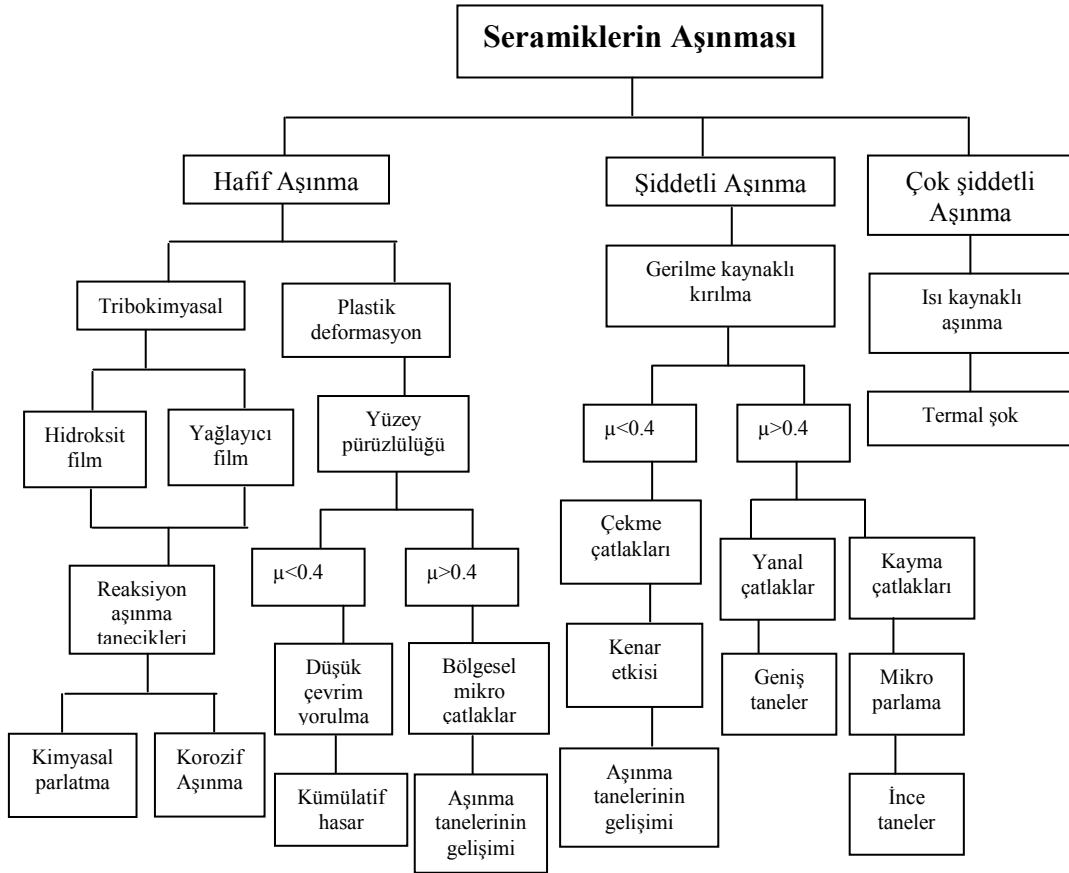
Aktif aşınma mekanizması farklı rejimlerde farklılık göstermektedir. Bu mekanizmalar Çizelge 2.1'de özetlenmektedir. Temas noktasındaki gerilme şiddeti faktörü farklı aşınma rejimlerinin oluşmasında kritik parametredir. Hafif aşınma rejiminde, gerilme şiddeti faktörü makroskopik kırılma oluşturmak için yetersizdir. Aşınma mekanizması bu nedenle pürüzlülük boyutunda abrazyon ve mikro kırılmadır. Mikro-abrazyon mikron boyutta yüzey altı kırılmalara sebep olur. Bölgesel gerilme şiddeti faktörü K_{ic} 'yi aştığında mikro kırılma ve taneler arası çatlaklar gözlenir ve sonrasında tane çıkması ile sonuçlanır. Şiddetli aşınmada gerilme şiddeti faktörü K_{ic} 'yi aşar ve çekme çatlakları gibi makroskopik kırılma gözlenir. Çekme çatlakları aşınma sonrası oluşan taneciklerden kaynaklanmaktadır. Temas bölgesindeki bu tanecikler (üçüncü bünye) bölgesel kırılmaya ve tane çıkmasına sebep olurlar. Aşırı şiddetli aşınma rejiminde tane içi

(intragranular) kırılma gözlenir. Ağır yükler, yüksek kayma hızları ve/ya da bunların birleşimi gerilme şiddeti faktörünün K_{ic} 'yi aşmasına neden olur. Sonuçta fazla miktarda aşınma sonucu oluşan tanecikler gözlenir [11].

Çizelge 2.1. Seramik malzemelerin aşınma haritası verilerinin sınıflandırılması [11]

Aşınma Rejimi	Aşınma Hacmi (mm^3)	Aşınma Mekanizmaları
Hafif şiddetli aşınma (gerilme şiddeti $< K_{ic}$)	10^{-7} ile 10^{-4}	Abraziv aşınma, taneler arası kırılma, yüzeyaltı çatlak oluşumu, tane çıkması, tribokimyasal aşınma
Şiddetli aşınma (gerilme şiddeti $> K_{ic}$)	10^{-5} ile 10^{-2}	Mekanik aşınma, çekme gerilmesi çatlaklarının oluşumu, tane çıkması
Çok şiddetli aşınma (gerilme şiddeti $\gg K_{ic}$)	10^{-3} ile 10^1	Termal şok, büyük oyukların oluşumu, delaminasyon çatlakları

Ying [15] aşınma deneyleri yaparak seramik malzemelerin sürtünme, malzeme deformasyonu ve aşınma arasındaki temel ilişkiyi araştırmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 2.3'de verilmektedir.



Şekil 2.3. Seramiklerin aşınma mekanizmaları [15]

Tribolojik uygulamalarda kullanılan mevcut ticari seramik malzemeler ve özellikleri Çizelge 2.2’de ve aşınma verileri Çizelge 2.3’de verilmektedir. Malzeme özellikleri karşılaştırıldığında SiC en sert ve ZrO₂ en tok olan malzemedir. Malzeme özelliklerindeki bu farklar sürtünme ve aşınma karakteristiklerine yansımamıştır. Sürtünme katsayısı oda sıcaklığında ya da yüksek sıcaklıkta kuru ve nemli havada dört malzeme için de 0.3-1 arasında değişmekte ve oldukça yüksektir. Sürtünme katsayıları oldukça benzerdir ve malzeme özelliğine bağlı olarak değişmemektedir. Sürtünme katsayısı sadece yağlayıcı kullanıldığı durumda 0.1’in altına düşmektedir. Malzemelerin aşınma seviyeleri farklı çevre koşullarına bağlı olarak 10⁻³-10⁻⁷ arasında değişmektedir. Nemli havanın yağlayıcı kadar etkili olduğu dikkati çekmektedir. Sonuç olarak verilerdeki geniş saçılım sürtünme ve aşınmanın sadece malzeme özelliğine ve test koşullarına bağlı olmadığını aynı zamanda temas geometrisinin de etkili olduğunu göstermektedir.

Çizelge 2.2. Tribolojik uygulamalarda kullanılan mevcut ticari seramik malzemeler ve özellikleri [16]

	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Si ₃ N ₄	SiC
Yoğunluk (gr/cm ³)	3.9	6.1	3.2	3.1
Eğilme Muk.(MPa, Oda Sıc.)	300-600	900-1200	800-1100	400-600
Kırılma Tokluğu (MPam ^{1/2})	3-4	6-10	5-7	3-4
Isıl genleşme katsayısı (x10 ⁻⁶ /K)	7-8	9-11	2-3	4-5
Sertlik (HV10)	15-18	11-13	15-17	25-27
Isıl şok direnci	Kötü	Kötü	Çok İyi	Çok İyi

Çizelge 2.3. Mühendislik seramiklerinin sürtünme ve aşınma katsayıları [14]

	Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄	SiC	ZrO ₂
Sürtünme Katsayısı				
Oda Sıc.	0.4 (0.16-0.7)	0.5 (0.1-1.2)	0.5 (0.2-1.4)	0.4 (0.2-0.8)
Nemli ortamda	0.4 (0.2-0.8)	0.3 (0.06-0.6)	0.4 (0.2-0.7)	0.4 (0.2-0.7)
Yağlayıcıda	0.3 (0.08-0.6)	0.3 (0.06-0.6)	0.3 (0.08-0.6)	0.3 (0.09-0.6)
300-1200°C	0.8 (0.6-1.08)	0.6 (0.3-0.9)	0.3 (0.08-0.6)	0.7 (0.3-0.9)
İnört gazda	0.8 (Ar), 0.68 (N ₂)	0.85 (Ar)		
Aşınma Katsayısı k=Hv*V/D*L				
Oda Sıc.	10 ⁻⁵ (10 ⁻⁹ -10 ⁻³)	10 ⁻⁴ (10 ⁻⁵ -10 ⁻⁴)	10 ⁻³ (10 ⁻⁶ -10 ⁻²)	10 ⁻⁴ (10 ⁻⁷ -10 ⁻⁴)
Nemli ortamda	10 ⁻⁷ (10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶)	10 ⁻⁵ (10 ⁻⁹ -10 ⁻⁴)	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶
Yağlayıcıda	10 ⁻³ (10 ⁻⁷ -10 ⁻²)	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷ (10 ⁻⁸ -10 ⁻⁶)
İnört gazda	10 ⁻³ (10 ⁻⁴ -10 ⁻³)	10 ⁻³ (10 ⁻⁴ -10 ⁻³)	10 ⁻³	10 ⁻⁸
425°C (N ₂)	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻⁴

*k: aşınma katsayısı, Hv:sertlik, V:aşınma hacmi, D: kayma mesafesi, L: yük

Seramik malzemeler kırılğan olduklarından dolayı aşınma mekanizması literatürde genellikle kırılma olarak geçmektedir [14]. Kırılma mekanizmaları spesifik malzemeler ve koşullar için kategorize edilebilir. Sert tanecikler ya da yüksek temas basıncı varsa radyal ve yanal çatlaklardan kaynaklı kırılma üstün aşınma mekanizmasıdır. Polikristal katılar için tane sınırı çatlaması sonucu taneler arası kırılma ile sonuçlanır. Seramikler kırılğan malzemeler olmalarına rağmen aşınma mekanizmalarından birisi de “plastik deformasyon”dur. Kırılğan malzemeler bazen yüksek sıcaklıklarda plastik deformasyona uğrarlar. Temas sıcaklığının (flaş sıcaklığı) bu mekanizmayı aktif hale getirdiği düşünülmektedir. Bir diğer aşınma mekanizması ise yorulma kaynaklı aşınma, kimyasal reaksiyon ve adezyon yoluyla aşınmadır. Tribolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan seramiklerin farklı koşullardaki aşınma mekanizmaları Çizelge 2.4’de verilmektedir.

Çizelge 2.4. Seramik malzemelerin farklı koşullar altındaki aşınma mekanizmaları [14]

	Al_2O_3	Si_3N_4	SiC	ZrO_2
Oda koşulları	*kırılma *delaminasyon *plastik deformasyon *yorulma *tanesınırı çatlağı	*kırılma *delaminasyon *plastik deformasyon *yorulma *tanesınırı çatlağı	*kırılma *deformasyon *tanesınırı çatlağı	*kırılma *delaminasyon *ısı gerilmeler *tanesınırı kırılması *yorulma
Yağlayıcı ya da nemli ortamda	*plastik deformasyon *kırılma *tribokimya	*plastik deformasyon *kırılma *tribokimya	*plastik deformasyon *kırılma	*ısı şok *tribokimya
Vakum ya da ağır yükler altında	*adezyon *kırılma	*kırılma	*kırılma	*kırılma *termal şok
Yüksek sıcaklıkta	*plastik deformasyon *ısı gerilmeler	*kırılma *ısı gerilmeler *tribokimya	*kırılma *ısı gerilmeler	*kırılma *termal şok

Dört malzemede de hıza ve yüke bağı aşınma geçişleri gözlenmektedir. Alüminada hıza bağı değışim değışlerine göre daha fazladır. Bu durumun hava ile reaksiyondan kaynaklandığı düşünülmektedir. Zirkonyada hıza ve yüke bağı olarak aşınma geçişleri daha hassastır. Si_3N_4 ve SiC, Al_2O_3 ve ZrO_2 ile

karşılaştırıldığında hıza ve yüke bağlı değişimlere karşı daha dayanıklıdırlar. Mikroyapısal özelliklerin de (tane boyutu, tane boyut dağılımı ve tane şekli) aşınmaya önemli etkisi vardır. Si₃N₄ ve SiC bimodal tane boyut dağılımı (ince eşeksensli taneler içinde büyümüş iğnemsli taneler) sergilemektedirler. Bu malzemeler hafif yükler altında yüksek aşınma ve ağır yükler altında az aşınma gösterirler. Zirkonya en küçük eşeksensli tanelere sahiptir ve bu malzeme hafif yükler ve düşük hızlarda en az aşınmayı göstermiştir. Si₃N₄ ve SiC hafif yükler ve düşük hızlarda aşınma oranları alümina ve zirkonyaya göre fazladır. Ek olarak ağır yükler ve yüksek hızlarda da alümina ve zirkonya Si₃N₄ ve SiC ile kıyaslandığında şiddetli aşınma koşullarına daha hızlı geçiş gösterirler. Alümina için aşınma geçişleri uygulanan yüke bağlıdır. Bu durum genelde kaba tane boyutundan kaynaklanmaktadır. Zirkonya için hem hız hem de yüke bağlı geçişler mevcuttur. Si₃N₄ ve SiC'de ise diğer malzemelerle karşılaştırıldığında aşınma geçişleri sınırlıdır [11].

Atomlar arası bağlanma davranışı, seramik malzemelerin aşınma ve sürtünme davranışını metallere farklı kılar. İyonik ve kovalent bağlı seramikler oda sıcaklığında sınırlı plastik deformasyon gösterirler. Dolayısıyla seramiklerin temas noktaları metallere daha elastiktir. Seramik malzemeler arasında temas noktalarında adeziv güçler vardır ve bu nedenle asla sürtünme katsayısı metallere ki kadar yüksek olamaz. Seramik ve metaller arasında benzer aşınma mekanizmaları gözlemlenebilir. Tribokimyasal reaksiyonlar hem seramik hem de metallere ara yüzeyi modifiye eder ve arayüzeyde film oluşumuna neden olur [4]. Seramik malzemelerin aşınma seviyesi 10⁻³-10⁻⁷ arasında değişirken, metallere 10⁻⁸-10⁻¹² arasında değişmektedir [14].

İleri teknoloji seramikleri şiddetli koşullar altında şuan ki ve gelecekteki triboloji problemlerini çözebilecek potansiyele sahiptir. Ancak seramiklerin aşınma direnci her zaman tatmin edici olmamakla birlikte sürtünme katsayıları genelde yüksektir. Bu nedenle aşınma ve sürtünmeyi azaltmak için yeni teknikler geliştirilmesine gereksinim vardır. Özellikle mikrokırılma problemi çözümlenmelidir [4].

Seramiklerin tribolojik davranışı iyileştirme yöntemlerinden birisi, ince film kaplamalardır ki böylece temas yüzeyleri arasındaki kayma mukavemeti ve

pürüzlülük etkileşimi azalır. Yağlayıcılar kullanıldığı durumda, sürtünme katsayısı azalır. Sıvı yağlayıcılar sadece düşük sıcaklıklarda etkilidir. 300°C üzerinde kullanıldıklarında bozulurlar ve istenmeyen tribokimyasal reaksiyonlar oluşabilir [4].

Şiddetli tribokimyasal uygulamalarda (yüksek sıcaklık, korozif ortam, vakum, ağır yük, yüksek hız vb.) düşük sürtünme katsayısına sahip katı yağlayıcıların kullanımı en pratik ve güvenilir yöntemdir. Grafit ve MoSi₂, en çok bilinen katı yağlayıcılardır. Her iki malzeme de anizotropiktir ve taban (basal) düzlemde kayma gerilmesine karşı direnç diğer yönlere kıyasla daha azdır. Düşük sürtünme katsayıları lamellar yapılarından ve zayıf bağlanmadan kaynaklanmaktadır. Bu durum bu tür yapıda olan malzemelerin hepsinin aynı özellik göstereceği anlamına gelmemektedir. Erdemir ve ark. [17] borik asidin (H₃BO₃) yağlayıcı etkisi olduğunu bulmuşlardır ve düşük sürtünme katsayısını lamellar yapıdan kaynaklandığı sonucuna varmışlardır. Ancak H₃BO₃ seramikleri yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanımı için önerilen bir yağlayıcı değildir. Çünkü 170°C üzerinde H₃BO₃ ayrışır ve B₂O₃'e dönüşür. ~450°C üzerinde B₂O₃ viskozlaşır, tabakalı yapısını ve dolayısıyla yağlayıcı özelliğini kaybeder. Bazı lamellar katı yağlayıcılara ait sürtünme katsayıları Çizelge 2.5'de gösterilmektedir [9].

Çizelge 2.5. Yağlayıcı özellikteki bazı katı malzemelerin sürtünme katsayıları [9]

Malzeme	Sürtünme katsayısı aralığı
MoSi ₂	0.002-0.25
WS ₂	0.01-0.2
h-BN	0.15-0.7
Grafit	0.07-0.5
H ₃ BO ₃	0.02-0.2
GaS, SnSe	0.15-0.25

2.3. Tribolojik Uygulama Alanları

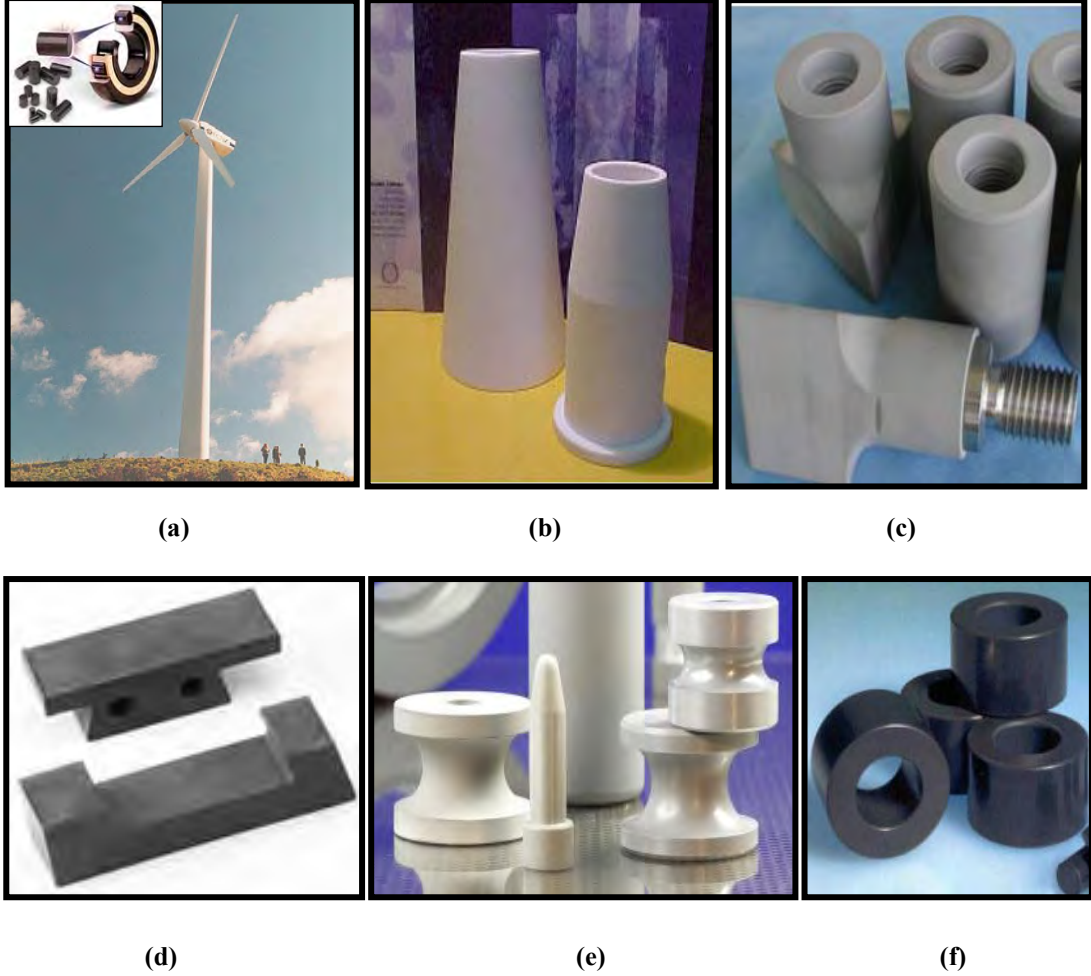
Triboloji uygulamalı bir bilim olup, birçok endüstriyel bileşenler tribolojik prensiplere göre tasarlanmaktadır. Tribolojik endüstriyel parçalar için güvenilirlik ve dayanıklılık iki önemli kısıttır. Tribolojik uygulamalarda malzemeden istenen özellikler malzemenin maruz kalacağı koşullara göre değişmekle birlikte başlıca aşınma dayanımı, kırılma tokluğu, mukavemet, sürtünme katsayısı, yoğunluk, ısı iletkenlik, kimyasal kararlılık ve korozyon direncidir. Bu özellikler dışında kolay üretim ve maliyet de ön plana çıkmaktadır [18].

Tribolojik malzemeler parça türüne göre sınıflandırılacağı gibi endüstriyel uygulama alanına göre de sınıflandırılabilirler. Bu durumda temel olarak aşağıdaki şekilde bir sınıflandırma yapılabilir [18].

- Rulman yatakları
- Biomedikal uygulamalar
- Üretim tribolojisi
- Otomotiv tribolojisi
- Kâğıt endüstrisi
- Tekstil endüstrisi

Uygulama alanı, istenen özellikler, parçalar ve kullanılan ticari seramik malzemeler Çizelge 2.6'da özetlenmektedir. Bu malzemelerin özelliklerini kıyasladığımızda Si_3N_4 en uygun malzeme olarak görülmesine rağmen en yaygın olarak kullanılan malzeme ekonomik oluşu nedeniyle alümina seramikleridir. Amerika ve Avrupa'da tüketilen mühendislik seramiklerinin toplam miktarı ~225,000 ton olup bunun ağı. >%90 alumina ve Al_2O_3 seramiklerinden (kordierit gibi) yapılmaktadır [19]. Kuzey Amerika'da aşınma dirençli ve endüstriyel uygulamalarda tüketilen seramik malzemeler piyasasına göre en fazla alümina ve türevi malzemeler ve sırasıyla SiC , ZrO_2 , Si_3N_4 , B_4C , BN gelmektedir [20]. Si_3N_4 esaslı seramiklerden yapılan parçaların pahalı olmasının nedeni başlangıç Si_3N_4 tozu maliyetinin yüksek oluşu ve yüksek kovalent bağlara sahip olduklarından

tamamen yoğun malzeme eldesi için yüksek sıcaklıklarda ve basınçlarda sinterleme gerekliliğidir. Özellikle büyük parçaların (Şekil 2.4) üretiminde başlangıç Si_3N_4 tozu maliyeti ön plana çıkmaktadır. Bu tür problemler aşıldığı takdirde hem ekonomik hem de tribolojik uygulamalarda kullanılmak üzere uygun malzeme gelişimi sağlanabilir.



Şekil 2.4. Aşınma parçaları (a) rüzgar türbinlerindeki rulmanlar, (b) nozüller, (c) atritör kolları, (d) kağıt endüstrisinde kullanılan parçalar, (e) kaynaklama işleminde kullanılan parçalar, (f) conta ve valfler

Çizelge 2.6. Başlıca triboloji uygulama alanları, istenen özellikler, örnek parçalar ve mevcut ticari seramik malzemeler [18,21,9,22-29]

Uygulama Alanı	İstenen Özellikler	Parçalar	Ticari Seramik Malzemeler
Rulman yatakları	Mukavemet, düşük yoğunluk, yüksek elastik modülü, düşük sürtünme katsayısı, düşük ısıl genişleme katsayısı, iyi yüksek sıcaklık sertliği, korozyon direnci, yüksek elektrik direnci	Parça işleme milleri, Tekerlek ve vites kutusu (yarış arabalarında), dental hava turbin mil yatakları, turbo moleküler pompalar, merkezkaç pompaları, vakum pompaları, Bisiklet tekerlekleri, patenler, rüzgar türbinleri Vb.	Si ₃ N ₄ , Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiC, B ₄ C
Biyomedikal uygulamalar	Aşınma dayanımı, korozyon direnci, yorulma dayanımı, sürtünme direnci	Kemikler, eklem yuvası, kemik eklem kaplaması, Biyo uyumlu kaplamalar	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Si ₃ N ₄ , SiC, B ₄ C, kuvars, biocamlar, hidroksi apatit
Üretim tribolojisi	Yüksek aşınma direnci, sıcak sertlik, kimyasal dayanım, yüksek tokluk, yüksek mukavemet, yüksek ısıl şok direnci, erozyon dayanımı, ısıl ve mekanik yorulma ve plastik deformasyona dayanıklılık	Kesici uçlar, metallerin şekillendirilmesi (forging), ekstrüzyon	Si ₃ N ₄ , Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiC
Otomotiv tribolojisi	Yüksek aşınma direnci, sertlik, kimyasal dayanım, yüksek tokluk, yüksek mukavemet	pistonlar, tekerlekler, rulmanlar, transmistörler	Si ₃ N ₄ , SiC, Al ₂ O ₃ ,
Kâğıt endüstrisi	Yüksek tokluk, aşınma direnci, korozyon dayanımı	Kağıt hamurundan suyu uzaklaştırmak için kullanılan parçalar, Temizleme konileri, Kesiciler, şekillendirme parçaları, bıçaklar,	Al ₂ O ₃ , Si ₃ N ₄ , SiC, ZrO ₂ , WC
Tekstil endüstrisi	Yüksek tokluk, aşınma direnci, korozyon dayanımı	hava jetleri, jet uçlar, sürtünme diskleri, iplik kılavuzu, silindirler, bıçaklar	Al ₂ O ₃ , Si ₃ N ₄ , sermet, safir, ZrO ₂
Yüzey İşlemleri	Yüksek sertlik, tokluk, erozyon dayanımı, korozyon dayanımı	Nozüller	Si ₃ N ₄ , SiAlON, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , WC, B ₄ C

2.4. Si₃N₄ ve SiAlON Seramikleri

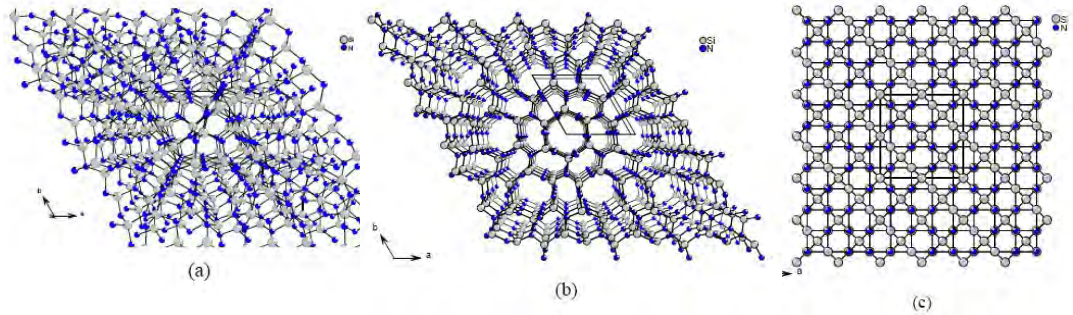
Silisyum nitrür (Si₃N₄) esaslı seramikler yüksek sıcaklık mekanik ve termal özelliklerinden dolayı 1955 yılından itibaren yapısal ileri teknoloji seramikleri alanında sürekli bir ilgi alanı uyandırmaktadırlar [30]. Başlangıçta Si₃N₄ seramikleri sadece reaksiyon bağlamalı sinterleme tekniği ile üretilmekte ve tamamen yoğun malzeme üretimi sağlanamamaktaydı [31]. Si₃N₄'ün özelliklerden faydalanmak için tamamen yoğun malzeme üretmek gerekmektedir. Yüksek yoğunluktaki malzemeler ilk kez 1960'lı yıllarda sıcak presleme (HP) yöntemiyle az miktarda sinterleme ilavesi kullanılarak üretilmiştir [32]. Ancak bu teknik sadece basit parçaların üretimine imkân sağlamaktaydı. 1970'li yılların başında Si₃N₄'ün gaz tribünü olarak kullanımına yönelik çalışmalara odaklanılmıştı [33]. Bu kapsamda basınçsız sinterleme [34] ve gaz basınçlı sinterleme tekniği [35] ile üretim gündeme gelmiştir. Bu teknikler karmaşık şekilli ve tamamen yoğun malzemelerin üretimini mümkün kılmıştır.

Si₃N₄'ün sinterleme davranışı incelenirken, bazı oksitlerin (Al₂O₃ ve BeO) Si₃N₄ yapısı içinde çözündüğü görülmüştür [36-37]. Bu malzemeler „*silisyum nitrür esaslı seramikler*“ olarak adlandırılmıştır. BeO zehirli olması nedeniyle pratik olarak kullanımı mevcut değildir. Al₂O₃ ile yapılan katı çözelti sonrasında 1970'li yılların başında SiAlON seramikleri ortaya çıkmıştır. SiAlON seramikleri genel olarak Si₃N₄'de Si ve N ile O ve Al'un kısmi yer değiştirmesi sonucu oluşmaktadır.

SiAlON seramikleri katı çözelti olduklarından ve Si₃N₄'e göre daha az tane sınır fazı içerdiklerinden dolayı daha yüksek sürünme, korozyon ve oksidasyon direncine sahiptirler [38]. Ayrıca sert faz olan α ve tok faz olan β -SiAlON fazları termodinamik olarak aynı anda kararlı olabildiğinden hem sert hem tok malzeme eldesine imkân tanımaktadırlar. Si₃N₄ ile kıyaslandığında geniş kompozisyon tasarımı imkânı ve daha kolay sinterleme ile avantajlara sahiptirler.

2.4.1. Kristallografi ve Faz İlişkisi

Si_3N_4 'ün α , β ve γ olmak üzere üç polimorfu vardır. α ve β - Si_3N_4 'ün hekzagonal yapıda ($a=b \neq c$, $\alpha=\beta=90^\circ$ ve $\gamma=120^\circ$) ve γ - Si_3N_4 'ün ise kübik kristal yapıda olduğu ($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) bulunmuştur [39-40]. α - Si_3N_4 için belirtilen kafes parametreleri $a=0.7749$ - 0.7757 nm ve $c=0.5616$ - 0.5622 nm olup P31c boşluk grubudur. β - Si_3N_4 için ise $a=0.7605$ - 0.7608 nm ve $c=0.2907$ - 0.2911 nm, P63/m boşluk grubudur. γ - Si_3N_4 , Fd-3m boşluk grubunda olup, kafes parametresi $a=0.7738(1)$ nm'dir. α ve β kristal yapılarında, SiN_4 tetrahedral ünitelerinin bağlanmasından oluşan bir ağ yapısı vardır ancak bu ünitelerin [0001] yönündeki dizilimi farklıdır. α yapısı (Şekil 2.5a) ABCDABCD... şeklinde dizilim göstermekte bu dizilim sonrasında $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ birim hücrelerinde $2/3$, $1/3$, $3/8$ ve $1/3$, $2/3$, $7/8$ 'de yer alan iki büyük arayer boşluğu bulunmaktadır. β yapısı (Şekil 2.5b) bir birim hücrelerinde Si_6N_8 atomlarını içerir ve ABAB... dizilimi gösterip c eksenine paralel $x=2/3$ $y=1/3$ birim hücre pozisyonunda uzun kanallar vardır. γ - Si_3N_4 spinel yapısında olup iki Si atomunun altı N atomuyla oktahedral olarak bağlanması ve bir Si atomunun dört N atomuyla tetrahedral olarak bağlanmasıyla oluşur (Şekil 2.5c). α ve β - Si_3N_4 normal azot basınçlarında oluşabilmelerine rağmen kübik γ - Si_3N_4 'ün oluşumu için yüksek sıcaklık ve yüksek basınçlara ihtiyaç vardır. Bu durum ticari olarak kullanımını kısıtlamaktadır.



Şekil 2.5. Kristal yapı modelleri (a) α - Si_3N_4 , (b) β - Si_3N_4 , (c) γ - Si_3N_4 [41].

SiAlON, Si₃N₄ kristal yapısı üzerine kurulmuş bir malzemedir. Si₃N₄'ün en iyi bilinen α ve β modifikasyonları SiAlON malzemelerinde aynı isim ile anılır. β -SiAlON'un genel formülü:



şeklindedir. Burada z, Al ve O'in yer değiştirme miktarlarını (Si₃N₄ yapısı içinde çözünme miktarını) göstermektedir. z değeri 0-4.2 arasında değişmektedir [38]. β -Si₃N₄ yapısında Al³⁺, Si⁴⁺'nin yerine girer ve O²⁻'nin N³⁻'un yerine girmesiyle yük dengesi sağlanır. Al-O ve Si-N bağ uzunlukları benzer olduğu için (0.175 ve 0.174 Å) yüksek çözünürlük mümkündür. Yer değiştirme sonrasında çok az kafes deformasyonu oluşur ve birim hücre boyutu çok az genişler.

α -SiAlON ise aşağıdaki formülle ifade edilir:



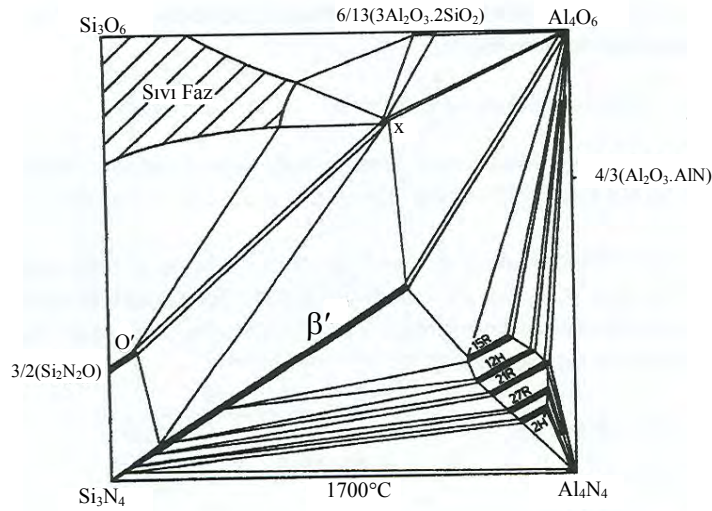
α -SiAlON'da Si⁴⁺'un yerine Al³⁺'un girmesiyle oluşan yük dengesizliği birim hücrede iki tane arayer boşluğu olduğu için iki yolla sağlanabilir: birincisi, β -SiAlON'daki gibi N³⁻'un yerine O²⁻'in girmesi ve ikinci olarak da metal katyonlarının arayer boşluklarına girmesidir. Burada Me; Li, Na, Mg, Ca, Sr, Y ya da bir nadir toprak iyonu olabilir ki bu iyon yük dengesini sağlaması yanında α -SiAlON yapısını kararlı da kılmalıdır. Bu boşlukların boyutu 0.13 nm olup yapıyı kararlı kılacak katyonlara bir sınırlama getirmektedir. Dolayısıyla yapıya girebilecek iyon boyutu da önemlidir. α -SiAlON yapısında tespit edilmiş olan ilk iyonlar, Li¹⁺ ve Mg²⁺'dur. Daha sonra Na¹⁺, Ca²⁺ ve Y³⁺ denenmiş ve nadir toprak elementlerinin (Z \geq 60) çoğunun da kafese girebilecek özellikle olduğu saptanmıştır. Genel kompozisyonda m ve n yer değiştirme katsayılarıdır. m (Si-N), m(Al-N) ile yer değişimi ve n(Si-N), n(Al-O) ile yer değişimi ifade eder [38].

Al-N bağ uzunluğu (0.187 Å), Si-N (0.174 Å) ve Al-O (0.175 Å) bağ uzunluğundan bir hayli farklı olması nedeniyle kafes distorsiyonuna sebep olur. Ancak metal katyonu arayer boşluklarına girdiğinde 3 Me(N-O)₃ bağlarını

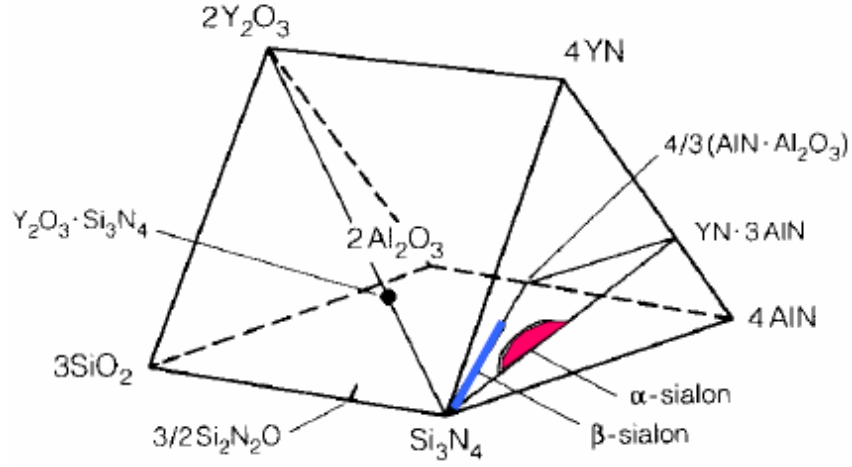
kuvvetlendirir ve güçlü $\text{Me}(\text{N-O})_2$ bağlarını oluşturur ve böylece gerekli yapısal kararlılık sağlanır. Dolayısıyla birim hücre β -SiAlON yapısından daha fazla genişler [38].

Katyonun türü ve boyutundan farklı olarak kristal yapıya girebilen metal katyonu miktarı da önemlidir. α -SiAlON yapısını yeteri kadar kararlı yapmak için minimum katyon miktarı Me^{1+} için $x=1$ ve Me^{2+} için $x=0.5$, Me^{3+} için $x=0.33$ 'tür. Teorik olarak üst çözünürlük limiti $x=2$ 'dir. Ancak arayer boşluklarının tamamen dolduğu oksijen içermeyen α -SiAlON üretimi oldukça güç olduğu için şimdiye kadar $x=2$ değeri gözlenmemiştir. Oksijen yapıda olduğunda kısmi yük dengesini sağlar ve böylece gerekli arayer metal katyonlarının miktarını azaltır. Maksimum giren arayer atom sayısı Ca^{2+} ve Yb^{3+} için 1.6 olarak bulunmuştur [38,42].

SiAlON seramikleri genelde 4'lü faz diyagramları ile ifade edilmektedir. Si_3N_4 -4AlN-2Al₂O₃-3SiO₂ köşelerde yer alır [38] (Şekil 2.6). β -SiAlON'un kararlılık alanı, çizgi şeklinde görülmektedir. β -SiAlON, Si_3N_4 -AlN:Al₂O₃ çizgisi üzerinde oluşup, Al ve O miktarı oldukça fazladır. α -SiAlON sistemlerindeki faz ilişkileri sinterleme ilavelerinin yapıya girmesiyle üç boyuta taşır ve biraz daha karmaşık olup Jänecke Prizması ile açıklanabilir (Şekil 2.7). Prizmadaki taban düzlem, β -SiAlON'un açıklandığı Şekil 2.6'deki kesittir. α ve β -SiAlON fazları termodinamik açıdan dengede bulunabildiklerinden (Şekil 2.7) her iki fazın kombinasyonu ile optimum mikroyapının ve mekanik özelliklerin elde edilebilmesi mümkündür.



Şekil 2.6. Si_3N_4 -AlN-SiO₂-Al₂O₃ sisteminin 1700°C'deki faz diyagramı [38]



Şekil 2.7. Me-Si-Al-O-N sistemi gösteren Jänecke Prizması [41]

Si_3N_4 'deki $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümü bağların kopması ve yeniden yapılanması ile gerçekleşir. Dönüşümdeki etkin parametre sıvı fazdır. β formu termodinamik olarak $\sim 1410^\circ\text{C}$ üzerinde kararlı olup $\beta \rightarrow \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'e dönüşüm gerçekleşmemektedir. α ve $\beta\text{-SiAlON}$ 'lar farklı kompozisyonda oldukları için dönüşüm sadece yeniden yapılanma değil aynı zamanda kimyasal kontrollüdür. Si_3N_4 'de dönüşüm tek yönde ($\alpha \rightarrow \beta$) gerçekleşirken, SiAlON 'da geri dönüşümlüdür ($\alpha \leftrightarrow \beta$). Dönüşüm, başlangıç kompozisyonu, sinterleme ilavesi türü, sıvı fazın viskozitesi ve miktarına bağlıdır [43].

Sinterleme esnasında SiAlON seramiklerin oluşumunda bir ya da bir kaç faz dönüşümü gerçekleşir [44-45]

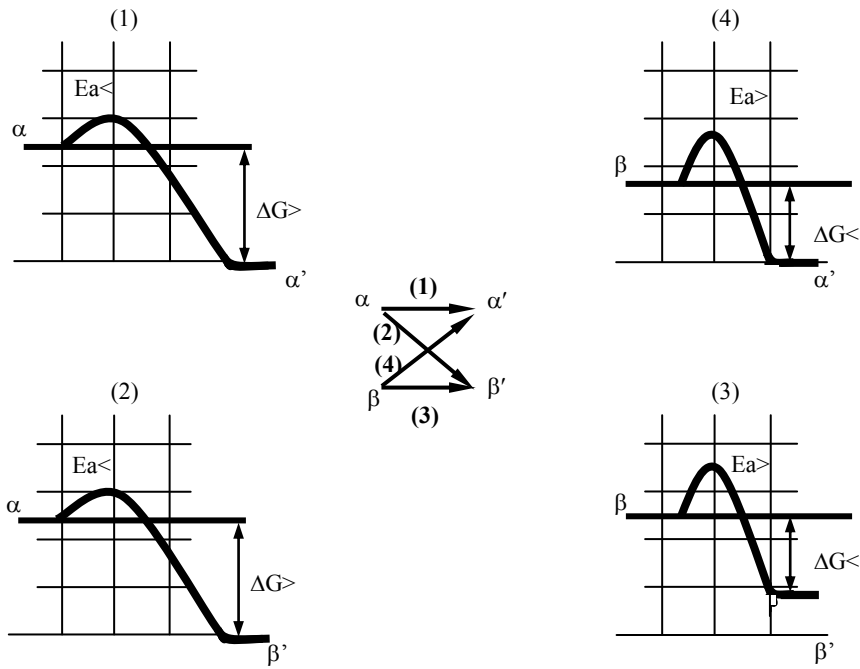


Bu dönüşümler yeniden yapılanmadır. Faz dönüşümleri başlangıç α/β Si_3N_4 tozunun oksit eriyiği içinde çözünmesini gerektirir ve böylece SiN_4 tetrahedrasındaki atomik bağlar kırılır ve çözünmeden sonra çökeltme esnasında

termodinamik olarak kararlı faza dönüşerek bağlar yeniden oluşur. Bu reaksiyonların kinetiğindeki değişimler sıvı fazın viskozitesi ve miktarının değişmesini sağlar.

Rozenflanz ve Chen tarafından yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar doğrultusunda Si_3N_4 ve SiAlON seramiklerinin faz dönüşüm kinetiği şu sıradadır: (1)>(2)>(3)>(4). Bu sıralama, çeşitli kompozisyonların karşılaştırılmasıyla 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. Rozenflanz ve Chen tarafından yapılan çalışmada bu itici güç ΔG olarak tanımlanmış ve başlangıç durumu referans alınarak son durum termodinamiğini ifade etmekte ve kompozisyona, çoğunlukta bulunan Si_3N_4 başlangıç 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 dönüşümler, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \alpha\text{-SiAlON}$ (1) ve $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta\text{-SiAlON}$ (3) gibi, benzer yapıya sahip tanecikler üzerinde heterojen çekirdekleşmenin avantajını kullanacaklardır. Böylece teoride, 1. ve 3. reaksiyonların, farklı yapılar içerenlere göre, 2. ve 4. reaksiyonlar, avantajlı olacaktır. Tabiki itici gücün, 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, itici güç 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. Yukarıda bahsedilen bu ilişkilendirme Şekil 2.8'de de açıkça görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, daha büyük ΔG 'ye sahip olmaları nedeniyle, (1). ve (2). reaksiyonlar, (3). ve (4). reaksiyonlara göre hem daha küçük çekirdekleşme bariyeri hem de daha büyük büyüme kuvveti nedeniyle avantajlıdır. Ancak (1). ve (2). reaksiyonlar arasında temel bir farklılık bulunmaktadır; (1). reaksiyonda (2).ye göre çekirdekleşme için çok daha fazla alan mevcuttur. Benzer şekilde (3). reaksiyonda da (4).ye göre

çekirdekleşme için çok daha fazla alan mevcuttur. 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 çoğunluktaysa, yapısal olarak ona benzeyen SiAlON fazı önce oluştuğu yine aynı çalışmada saptanmıştır. Sonuç olarak sisteme ilave edilen çekirdeğin kinetik davranışı, elde edilen malzemenin mikroyapısını da etkileyeceğinden büyük önem taşımaktadır [44-45].



Şekil 2.8. SiAlON sistemlerindeki reaksiyonların şematik enerji diyagramları [44]

2.4.2. Mikroyapı Gelişimi

Mikroyapı gelişimini etkileyen faktörler: i) hammadde özellikleri, ii) proses koşulları, iii) malzeme kompozisyonudur. Hammadde yani başlangıç tozlarının üretim yöntemi ve kompozisyonları nihai malzeme özelliklerini belirler. Çizelge 2.7 ve 2.8'de kimyasal proses ve toz özellikleri sunulmuştur. Farklı başlangıç tozlarının, partikül boyutu, partikül boyut dağılımı, partikül şekli, yüzey alanı, aglomerasyon derecesi, toz akışkanlığı, yaş yoğunluğu ve reaktivitesi

farklıdır. Toz karakteristikleri, yoğunlaşma derecesini belirleyen faktörlerden birisidir. Örneğin, tane boyut dağılımı optimum paketleme sağlıyorsa yüksek yaş yoğunluk eldesi ve az çekme gözlenir. Benzer şekilde, yüksek yüzey alanına sahip tozların reaktivitesi fazla ve daha kolay yoğunlaşırlar. Başlangıç silisyum nitrür tozunun $\alpha:\beta$ faz oranı da mikroyapı gelişimine önemli derecede etkisi olup yoğunlaşma ve tane büyümesini etkiler. Diğer önemli başlangıç malzemesi özelliği, kullanılan tozların kimyasıdır. Safsızlıklar kompozisyon tasarımında ekstra hammadde olarak hesaplanır ve nihai mikroyapı ve kompozisyona etkileri vardır. Proses değişkenleri de mikroyapı gelişimini önemli derecede etkilerler. Öğütme şekli, yeterli tane boyutu ve tane boyut dağılımı sağlamalı ve kirlilikleri minimuma indirmelidir. Yüksek yaş yoğunluklar sinterleme esnasında çekmeyi azaltır ve dolayısıyla şekillendirmede maksimum yaş yoğunluk eldesi istenir. Sinterleme aşaması malzeme üretim sürecinin bir parçası olup, mikroyapı eldesinde önemli bir yeri vardır [46].

Çizelge 2.7. Si_3N_4 toz üretim yöntemleri [47]

Metod	Kimyasal Proses
Direkt Nitridasyon	$3 \text{ Si} + 2 \text{ N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$ (1100-1400°C)
Karbotermal Nitridasyon	$3 \text{ SiO}_2 + 6 \text{ C} + 2 \text{ N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6 \text{ CO}$ (1450-1600°C)
Diimide sentezi	$\text{SiCl}_4 + 6 \text{ NH}_3 \rightarrow \text{Si}(\text{NH}_2) + 4 \text{ NH}_4\text{Cl}$ $3 \text{ Si}(\text{NH}_2) \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 2 \text{ NH}_3$ (900-1200°C) $\text{Si}_3\text{N}_4 (\text{amorf}) \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 (\text{kristal})$ (1300-1500°C)
Buhar Faz Sentezi	$3 \text{ SiCl}_4 + 4 \text{ NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12 \text{ HCl}$ (300-1600°C) $\text{Si}_3\text{N}_4 (\text{amorf}) \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 (\text{kristal})$ (1300-1500°C)
Yanma Sentezi	$3 \text{ Si} + 2 \text{ N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$ (>1400°C)

Çizelge 2.8. Çeşitli proses teknikleriyle üretilen Si_3N_4 tozlarının karakteristik özellikleri [47]

Teknik	Direk nitridasyon	Buhar faz sentezi	Karbotermal nitridasyon	Dimide sentezi
Spesifik yüzey alanı (g/cm^2)	8-25	3.7	4.8	10
Oksijen miktarı	1-2	1	1.6	1.4
Karbon Miktarı Ağ.%	0.1-0.4	-	0.9-1.1	0.1
Metal İmpuritelere ağ.%	0.07-0.15	0.03	0.06	0.005
Kristallik (%)	100	60	100	100
$\alpha/\alpha+\beta$ oranı (%)	95	95	95	85
Morfoloji	Eşeksenli	Eşeksenli +İğnemsli	Eşeksenli+İğnemsli	Eşeksenli

2.4.3. Sinterleme ve Üretim Teknikleri

Si_3N_4 yüksek kovalent bağlı (~%70) bir bileşik olup azot atomlarının (1400°C 'de ki difüzyon katsayısı $6.8 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$) ve silisyum atomlarının (1400°C 'de ki difüzyon katsayısı $0.5 \times 10^{-19} \text{m}^2/\text{s}$) difüzyon katsayısı oldukça düşüktür [48]. Kovalent bağlı malzemelerde iyonların düşük mobilitesi difüzyon hızını azaltır. İyonların hareketleri yüksek sıcaklıkta artmasına rağmen Si_3N_4 yaklaşık 1 atmosfer azot basıncında 1877°C 'de ayrışır [49]. Sinterleme ilavesi kullanılmaksızın Si_3N_4 'ün yoğunlaştırılması neredeyse imkânsızdır. Bu nedenle sıvı faz sinterlemesine gereksinim vardır.

Başlangıç nitrür tozlarının yüzeyindeki oksit tabakası, sinterleme ilaveleriyle (genelde oksitlerdir) reaksiyona girer ve ötektik sıvısını oluşturur. Ötektik sıvı oluşumu kompozisyona bağlı olarak $1100\text{-}1500^\circ\text{C}$ arasında gerçekleşir. Sıvının hacmi sinterleme ilave miktarı arttıkça artar. Sinterleme ilave miktarı genelde hacimce %7-15 arasında sıvı faz oluşumuna sebep olur. Birden fazla oksit sinterleme ilavesi kullanıldığında düşük ötektik sıcaklığına sahip ve düşük viskoziteli sıvıların oluşumu mümkündür. Sıvı ayrıca başlangıç nitrür tozlarının çözünmesiyle azotta içerir. Sıvı faz içerisinde bulunan azot ötektik sıcaklığını azaltır ancak sıvının viskozitesini artırır. Azotun ötektik sıvısındaki çözünürlük limiti sıvı kompozisyonuna bağlıdır [46]. Sıvı faz kompozisyonu ve yoğunlaşma arasında dolaylı ilişki kurulmuştur. Fazla miktarda ve düşük viskoziteli sıvı faz varsa sinterleme kolaylaşmaktadır. Bu nedenle, artan oksijen miktarı (sinterleme ilavelerinden gelen oksijen) sıvının miktarını artırır ve sıvının viskozitesini azaltır. Sıvı içinde azotun çözünürlüğü sıvının viskozitesini artırarak sinterleme kinetiklerini yavaşlatır. Genelde kullanılan ilave miktarı yetersiz sıvı hacmi oluşturduğu için tanelerin yeniden düzenlenmesi ile tamamen yoğun malzemelerin eldesi mümkün değildir. Bu nedenle çözünme-yeniden çökme aşamasında çekme gözlenir [46].

Sıvı/tane ara yüzeyi karakteristikleri sıvı kompozisyonuna bağlı olmasına rağmen, sıvı kompozisyona bağlı olmaksızın silisyum nitrür tanelerini ıslatır. Yeterli miktarda sıvı faz olması şartıyla, sabit kalınlıktaki, amorf ince film SiAlON tanelerinin yüzeyini kaplar. Amorf filmin kalınlığı sıvı fazın miktarına

değil kompozisyonuna bağlıdır. Denge film kalınlığı teorisi Clarke'ın bulgularıyla desteklenmektedir. Kuvvet dengesi (balance of force) yaklaşımını ve geleneksel difüz arayüzey teorisini kullanarak, Clarke tane sınır fazının termodinamik olarak kararlı denge durumuna kompozisyona bağlı olarak ulaştığını göstermiştir [46].

Çözünme-yeniden çökme aşamasında, taneler önce ıslatılır sonrada sıvı faz tarafından çözünür. α : β SiAlON kompozitleri için, Hwang ve Chen [49], AlN'ün Si₃N₄'e göre daha iyi ıslatıldığını ve Y-Si-Al-O sıvısında daha iyi çözüldüğünü belirtmişlerdir. Hewett ve ark. [51] Ca- α -SiAlON'ların oluşumunda benzer davranışa şahit olmuşlardır. Diğer gruplar, [52-55] SiAlON oluşumu reaksiyon sırası için hem Si₃N₄'ün hem de AlN'ün 1300°C civarında çözünmeye başladığını göstermişlerdir [46]. Nitrür tozları çözüldükçe, sıvının azot miktarı çözünürlük limitine yaklaşır. Çözünürlük limiti sıvı kompozisyonuna bağlıdır. Y-Si-Al-O-N camlarında azotun çözünürlük limiti ~%15 atom'dur. Nd-Si-Al-O-N camlarında bu seviye %25 olduğu bulunmuştur. Aşırı doymunluk (super saturation) durumuna ulaşıldığında nitrür tozlarının çözünürlüğü sıvının azot miktarı azalmazsa son bulur [46].

Nitrür tozların yeniden çökmesi çözünme prosesinin devam etmesine izin verir. Sıcaklık, sıvı kompozisyonu ve başlangıç kompozisyonu yeniden çökelen fazın miktarını ve türünü belirler. α -SiAlON oluşumu için kararlı yapıcı katyon gereklidir. α - β SiAlON kompozitlerinde, α -SiAlON'un yeniden çökmesi, 1250-1400°C'lerde başlar. Sıvıdan çökelen diğer kristal fazlar YAM (Y₄SiAlO₈N) ve YAG (Y₃Al₅O₁₂) (Y-Si-Al-O-N sisteminde), gehlenit (Ca₂Al₂SiO₇) ve CaSiO₃ (Ca-Si-Al-O-N sistemi), J-fazı (Ln₄Si₂O₇N₂) ve melilit (Ln₂Si_{3-x}Al_xO_{3+x}N_{4-x}) (Ln-Si-Al-O-N sistemi) ve çeşitli AlN politipleridir. Bu fazlar geçici oluşan fazlardır. Sıcaklık artıkça bu ara fazlar sıvı içinde yeniden çözünür. β -SiAlON'un oluşumu 1500°C'ler de gözlenir. AlN'ün tercihli çözünmesi geçici β -SiAlON fazının düşük sıcaklıkta (1400°C) oluşumunu sağlar. α -SiAlON yapısında metal katyonun çözünürlük seviyesi başlangıçta oldukça yüksektir ve sinterleme ilerledikçe azalır. Van Rutten ve ark. [53] bu durumun başlangıç α -SiAlON'un yeniden çözünmesi nedeniyle oluştuğunu iddia etmişlerdir.

Birçok geçici fazın çökme ve çözünme davranışları sıvıyı dinamik varlık yapar. Sürekli olarak değişen sıvı kompozisyonu ve miktarı kompozisyonun

mikroyapı üzerine etkilerinin değerlendirmesini karmaşıktırır. Beklenildiği üzere, fazların çökmesi ile sıvı miktarı azaldığı için yoğunlaşma engellenir. Ayrıca fazların çökmesi, sıvı içindeki cam modifiye edici katyonların silisyuma oranlarını azaltır. SiO₂'ce zengin sıvı daha yüksek viskoziteye sahiptir ve yoğunlaşmayı daha da zorlaştırır. Yeniden çözünme, sıvının miktarını arttırıp, viskozitesini azalttığı için yoğunlaşma davranışını iyileştirir. Sonuçta, çökmeye başlamak için nihai numunede taneler oluşacaktır. Sinterleme sıcaklığı 1700°C'yi geçtiğinde başlangıç malzemeleri ya da ara fazlar malzemedeki yoktur. Sıcaklık arttıkça tek değişim nihai fazların oranlarıdır. Kompozisyona bağlı olarak, nihai fazlar ya da yeniden çözünmeye direnen taneler α -SiAlON, β -SiAlON ya da α - β SiAlON kompozit seramiklerdir. Nihai SiAlON taneleri oluştuğunda sıvı fazın miktarı azalır ve sıvı kompozisyonu değişir ve genelde yüksek viskozitelidir [46].

Geçici sıvı faz sinterlemesi (TLPS), ilk kez Layden [56] tarafından önerilmiştir. Al ve O in β -SiAlON içindeki çözünürlüğü ve Me, Al, O in α -SiAlON içindeki çözünürlüğü sıvı fazın bu iyonlarla termodinamik kararlılığını temel almaktadır. Geleneksel sıvı faz sinterlemesinde, tamamen yoğunlaşma için yeterli miktarda sıvı faz olmak zorundadır. TLPS de ise, “yeterli süre için yeterli sıvı” olmak zorundadır. Sıvı faz bileşenlerinin kristal faz içindeki katı çözümleri ve malzeme yoğunlaşması rekabet halinde olup birlikte gerçekleşir. Eğer nihai SiAlON taneleri çok çabuk oluşursa, artık sıvı faz miktarı azaldığı için yoğunlaşma engellenir [46].

Yoğunlaşma geçici sıvının miktarı ve zamanıyla belirlense de sinterlemeyi etkileyen diğer faktörler de vardır. $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümü bunlardan biridir. Dönüşüm ve yoğunlaşma birbiriyle ilişkilidir fakat bu ilişkinin doğası hala tam olarak bilinmemektedir. Serbest enerjideki değişim $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümüyle başlar ve bu sinterleme için ekstra itici güç sağlar. $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü sonrası yoğunlaşma artar. α -Si₃N₄ başlangıç tozu, β -Si₃N₄'e göre daha çabuk çözünür ve çözünmeden çökmeyi hızlandırır. Yoğunlaşma ve $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü birlikte gerçekleşir ve farklı hızlarda ilerleyebilirler. Boskovic ve Nickel, Y-Si-Al-O-N sisteminde $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü tamamen tamamlanmadan yoğunlaşmanın elde edildiğini gözlemlemişlerdir [57]. Watari ve ark. [52,58] tarafından yapılan

kinetik çalışmalarda ise SiAlON'ların çekme davranışının Kingery modeline göre [59-60] gerçekleşmediğini bulmuşlardır. Watari ve ark. çekme oranı katsayısının kompozisyon ve sıcaklığa bağlı olarak 0.7-0.82 arasında olduğunu bildirmişlerdir. Kingery ise hızı kontrol eden mekanizmaya bağlı olarak 0.33 ya da 0.5 olduğunu söylemiştir. Bu farklılık yoğunlaşmada tek aktif prosesin çözünme-yeniden çökme olmamasından kaynaklanmaktadır. Olası prosesler, Ostwald ripening, tane çözünmesi, sıvı akışı ya da tane sıvı karışımının birlikte akışı olabilir [46].

Sıvı fazın aşırı doygunluğu, sıvı içinde çekirdeklerin oluşumuna imkan tanır. Fakat SiAlON sisteminde malzemenin yeniden çökmesi genellikle mevcut tanelerle gerçekleşir. Büyük taneler çözülmeye karşı karardır ve malzeme çökmesi için uygun bölgelerdir. Yeniden çökme, çözünmemiş SiAlON çekirdekler üzerinde SiAlON malzemesinin büyümesi şeklinde olur. Yeniden çökelen SiAlON malzemesinin yapısı çekirdeklerle benzerdir. Sıvı kompozisyonu ve geçici zaman, nihai tane boyutu ve şeklini etkiler. Uygun koşullar altında β -SiAlON taneleri iğnemsî şekilde ve α -SiAlON taneleri ise eşeksenli şekilde büyür. Sinterleme esnasında yetersiz sıvı faz varsa iğnemsî beta tanelerinin büyümesi gecikir. Aşırı sıvı faz varsa β taneleri anormal şekilde büyürler [45]. Başlangıç kompozisyonu ıslatma davranışını da etkiler. Pearson'ın prensibine [60] göre, kuvvetli asitler tercihli olarak kuvvetli bazlarla ve zayıf asitlerin zayıf bazlarla reaksiyona girmektedir. Çizelge 2.9'de oksitlerin pH'ları verilmiştir. Nitrürlerin asitliği doğal yüzey oksit tabakasının asitlik derecesi ile belirlendiği için Si_3N_4 , AlN'den daha kuvvetli asittir. Kuvvetli bazlar Li_2O , CaO, MgO, Nd_2O_3 , Sm_2O_3 ve Gd_2O_3 olup kuvvetli asit Si_3N_4 ile reaksiyona girerler. Zayıf bazlar Y_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 olup kuvvetli baz olan AlN ile reaksiyona girer. Bu tahmin MgO hariç ıslatma grafikleri sonrası doğrulanmıştır [62]. Si_3N_4 'ü yoğunlaştırmak için kullanılan oksit ilaveleri ve sıvı oluşum sıcaklıkları Çizelge 2.10'da verilmiştir.

Çizelge 2.9. Sinterleme ilavesi olarak kullanılan oksitlerin pH değerleri [47]

Oksit	pH
Li ₂ O	11.76
CaO	10.67
MgO	10.27
Nd ₂ O ₃	8.93
Gd ₂ O ₃	8.88
Y ₂ O ₃	8.86
Sm ₂ O ₃	8.77
Dy ₂ O ₃	8.75
Er ₂ O ₃	8.72
Yb ₂ O ₃	8.49
Al ₂ O ₃	7.64
SiO ₂	3.36

Çizelge 2.10. Si₃N₄'ü yoğunlaştırmak için kullanılan oksit ilaveleri ve sıvı oluşum sıcaklıkları [47]

İlaveler (M _x O _y)	Sıvı oluşum sıcaklıkları (°C)	
	Silikat (M _x O _y -SiO ₂)	Oksinitrür (M _x O _y -SiO ₂ -Si ₃ N ₄)
Li ₂ O	1030	1030
MgO	1543	1390
Y ₂ O ₃	1650	1480
CeO ₂	1560	1460
ZrO ₂	1640	1590
CaO	1435	1435
Al ₂ O ₃	1595	1470

Silisyum nitrür esaslı seramikleri yoğunlaştırmak için kullanılan en yaygın sinterleme metodları: reaksiyon bağlamalı sinterleme (RB), basınçsız sinterleme (PS), sıcak presleme (HP), sıcak izostatik presleme (HIP) ve gaz basınçlı sinterleme (GPS)'dir. Reaksiyon bağlamalı sinterleme tekniğinde, sinterleme esnasında Si ve N₂ arasında reaksiyon gerçekleşir. Bu metod ile kompleks şekilli parçaların üretimi mümkün iken gözenekli yapıda (%70-88 TY) ve düşük mukavemetli malzemeler elde edilir [63]. Basınçsız sinterleme tekniğiyle malzeme üretiminde fazla miktarda sıvı faz olmadan tamamen yoğun malzemelerin eldesi oldukça zordur. Proses değişkenleri kontrol edilerek yoğun SiAlON seramikleri üretilebilir. HP'de SiAlON oluşturacak başlangıç tozları tek yönlü basınç altında (20-50 MPa) yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılır. Böylece yeniden yapılanma ve tane sınır difüzyonu arttırılır. Bu tekniğin en önemli dezavantajı sadece kolay şekillerin üretilmesi ile sınırlı olması ve işlemin kolayca otomasyona çevrilememesidir [64]. Diğer bir yöntemde izostatik basınç (~300 MPa) uygulanmasıdır (HIP) [65]. Bu teknik yüksek sıcaklık özelliklerini arttıran,

ihmal edilebilecek miktardaki kalıntı camı tane sınır fazı ile yoğun SiAlON seramikleri üretimine olanak sağladığı için oldukça ilgi çekicidir. HP’de olduğu gibi maliyet yüksek olduğundan dezavantaj oluşturmaktadır. Gaz basınçlı sinterleme tekniği [66-67] yoğun, kompleks şekilli silisyum nitrür esaslı seramiklerin üretiminde yaygın olarak kullanılan bir sinterleme tekniğidir. HIP’e göre ekonomik ve basınçsız sinterlemeye göre de daha iyi ısıl ve mekanik özellikte olan malzeme üretimine imkan tanır. GPS’de azot gaz basıncı toz kompaktının ısıl dekompozisyonunu engeller ve yüksek sıcaklıklarda sinterlemeye izin verir. Daha az ve daha refrakter sinterleme ilavelerinin kullanımını sağlayarak yüksek sıcaklık özellikleri iyileşir. Geleneksel metotların yanı sıra, son zamanlarda elektrik akımı destekli sinterleme (SPS) ve mikrodalga sinterleme ile de malzeme üretimi yapılmaktadır. Mikrodalga sinterleme tekniğinde, mikrodalga enerjisini kullanarak hızlı ve homojen ısıtma ve sinterleme hızı ile yüksek yoğunlukta ve ince mikroyapıda SiAlON seramiği eldesi mümkündür [68]. SPS, toz partikülleri arasındaki boşluğun, yüksek sinterleme basıncı (~50 MPa) ve elektrik enerjisi ile doldurulması sonucu, hızlı ısıtma ve soğutma hızlarının uygulanabildiği (600°C/dak.) oldukça kısa bir zaman aralığında (10-15 dak.) malzeme üretimini sağlayan yakın zamanda geliştirilmiş bir sinterleme tekniğidir [70]. Çizelge 2.11’de üretim yöntemi ve malzeme özelliklerini kıyaslayan özet sunulmuştur.

Çizelge 2.11. Si₃N₄ üretim yöntemi ve malzeme özelliklerini kıyaslanması [68]

	RBSN	HPSN	SSN	GPS	HIPSN	SPS
Başlangıç tozu	Si-tozu	Si ₃ N ₄ tozu+ 2-15% katkılar	Si ₃ N ₄ tozu+ 7-20% katkılar	Si ₃ N ₄ tozu+ 3-15% katkılar	Si ₃ N ₄ tozu+ 0-8% katkılar	Si ₃ N ₄ tozu+ 3-15% katkılar
Gözenek miktarı (%)	≥20	~0	<3	<3	~0	~0
Tokluk (MPam^{7/2})	2-4	5-8	5-8	5-11	3/5-8	4-5
Lineer çekme (%)	~0	~50	15-22	15-22	15-22	6-7
Kırılma Mukavemeti (MPa)	~300	≥800-1500	≥500-900	≥800-1500	≥500/800-1500	-
Uygulama alanları	Refrakterler	Basit şekilli prototipler, kesici uçlar	Aşınma parçaları, hassas parçalar	Kesici uçlar, aşınma parçaları, rulman yatakları v.b.	İlave miktarı olmayan veya çok az olan malzemelerde	Aşınma parçaları

2.4.4. Uygulama Alanları

Silisyum nitrür esaslı seramiklerin sahip oldukları üstün yüksek sıcaklık mekanik ve termal özelliklerinden dolayı geniş kullanım alanları ve kullanım potansiyelleri vardır.

Silisyum nitrür esaslı seramikler yüksek sertlik ve kırılma tokluğu ile aşınma parçalarında, kesici uç ve öğütücü bilya olarak, yüksek mukavemet ve mükemmel ısıl şok direnci nedeniyle gaz filtrelerinde, yüksek sıcaklık dayanımı, kimyasal kararlılık ve yüksek ısıl iletkenliği ile kaynak teknolojisinde ve motor parçalarında kullanım alanı bulmaktadır. Bu özelliklerin düşük yoğunlukla birleşimiyle (çeliğin yoğunluğunun yarısından daha az) ve uygun elektriksel özellikleri gaz tribünü, buji, valf olarak kullanım alanı yaratır. Yüksek sıcaklıklara dayanımları, nedeniyle bir çok refrakter parçalarında ve dizel partikül filtre olarak da kullanım potansiyelleri mevcuttur [71].

Ayrıca bu seramiklerin yüksek aşınma direnci ve sertliğe sahip olmaları nedeniyle triboloji uygulamaları için potansiyel oluşturan malzemelerdir.

2.4.5. Tribolojik Davranışları

Literatürde 1980’li yıllardan bu yana silisyum nitrür seramiklerinin tribolojik davranışına yönelik test parametrelerinin (yük, kayma hızı, nem, yağlayıcı kompozisyonu, kayma mesafesi, test yöntemi, sıcaklık, vb.) ve malzeme özelliklerinin (α : β faz oranı, tane sınır fazı türü (kristal ya da amorf), kullanılan kanyonlar, camsı faz miktarı, vb.) tribolojiye etkisi ve farklı malzemelerle kıyaslanması, aşınma mekanizmaları üzerine bir çok çalışma bulunmaktadır [72-92]. Si_3N_4 ’ün tribolojik davranışına etkileyen parametreler ve literatürde elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

i) Su ve Nemin Tribolojik Davranış Üzerine Etkisi:

Sugita ve ark. [72] SiO_2 amorf film oluşması ve çözünmesiyle Si_3N_4 ’ün yüzeyinin aşındığını bildirmiştir. Tomizawa ve Fischer [73] ise sulu ortamda Si_3N_4 ’ün aşınmasının tribokimyasal reaksiyon ve suda reaksiyon ürünlerinin

çözünmesiyle ($\text{SiO}_x\text{nH}_2\text{O}$) olduğunu önermiştir. Xu ve ark.[74] ve Chen ve ark. [75], sulu ortamda test yaptıklarında düşük sürtünme katsayısı elde etmiş ve nedenini düz aşınan yüzeyler nedeniyle hidrodinamik yağlama ve aşınma yüzeylerindeki kolloidal SiO_2 oluşumu nedeniyle polar yağlayıcılıktan kaynaklandığını düşünmüşlerdir. Gardos [76], sulu ortamda test yapıldığında düşük sürtünme katsayısı elde edilmesinin nedenini yüzeydeki tamamlanmamış bağlara (dangling bond) bağlamıştır. Yüzey bağlarındaki hidrojen moleküllerinin kimyasal absorpsiyon olmasıyla yüzey enerjisinin oldukça azaldığını ve sürtünme katsayısının da azaldığını bildirmişlerdir.

Kato ve Adachi [77] düşük sürtünme katsayısı elde edilmesi için başlangıç yüzey pürüzlülüğünün 10 nm ve altı olması gerektiğini ifade etmişlerdir. Saito ve ark., [78] kaba yüzeyler için de düşük sürtünme katsayısı elde edebilmişlerdir. Ancak bunun için uzun süre gerektiğini söylemişlerdir. Heshmat ve Jahanmir [79] kayma hızı 1m/s üzerine çıktığında sürtünme katsayısının arttığını bildirmişlerdir.

Bu çalışmaları kısaca özetleyecek olursak, mekanizma, tribokimyasal reaksiyonlar ve reaksiyon ürünlerinin çözünmesi ile SiO-H oluşumu ve bu oluşan nanometre kalınlığındaki filmlerin yüzeyi koruması ve kendi kendini onarması olarak söylenebilir. Düşük sürtünme katsayısı eldesi için koşullar kararlı değildir. Yükteki küçük artış ya da hızdaki azalış kaymayı zorlaştırır. Birbiri ile örtüşmeyen deneysel sonuçlar mevcuttur.

ii) Yük ve Kayma Hızının Tribolojik Davranış Üzerine Etkisi:

Kayma hızı arttıkça arayüzey sıcaklığı artarak tribokimyasal reaksiyona uğramış tabakayı etkiler. Yüksek kayma hızlarında temas yüzeyindeki koruyucu tabaka kaybolur. Bu durum şiddetli aşınma durumuna geçmeye neden olur, mikroçatlaklar oluşur ve yüzey pürüzlülüğü artarak sürtünme katsayısının artmasına neden olur. Tomizawa ve Fischer [73] kayma hızı arttıkça su ortamında sürtünme katsayısının 0.7'den 0.002'ye azaldığını bulmuşlardır. Xu ve Chen [74,75] yüksek kayma hızı ve hafif yük uygulandığında sürtünme katsayısının azaldığını bildirmişlerdir. Heshmat ve Jahanmir [79] sulu ortamda kayma hızı 1m/s üzerine çıktığında sürtünme katsayısının arttığını gözlemlemişlerdir. Ağır

yükler altında, mekanik aşınma gözlenir. Tane sınırları boyunca çatlak ilerler ve malzemede mikro kırılmalar olur. Sürtünme katsayısı artar.

Jahanmir ve ark. [80] Si_3N_4 - Si_3N_4 tribo çiftlerinde su yağlayıcı olarak kullanıldığında yükün, kayma hızının ve yüzey pürüzlülüğünün zamana bağlı olarak etkisini incelemişlerdir. 600 dakika sonrasında pürüzlü yüzeye sahip numune için sürtünme katsayısının 0.5'den 0'a azalmıştır (5 N yük ve 120 mm/s kayma hızı). Parlatılmış yüzey için sürtünme katsayısı 100. dakikada azalırken (5 ve 3 N yük ve 120 mm/s kayma hızında), pürüzlü yüzey için 605. (5 N) ve 900. (3 N) dakikalarda sıfır değerine ulaşmıştır. Sabit yük altında kayma hızı 60'dan 120 mm/s'ye çıkarılınca sürtünme katsayısı azalırken, sabit hızda yük 3'den 5 N'a arttırılınca sürtünme katsayısı azalmıştır. Sonuç olarak bu çalışmada düşük sürtünme katsayısı elde edilmesinin nedenleri ve bulgular aşağıdaki şekilde açıklanmıştır:

i) tribokimyasal aşınma nedeniyle temas yüzeyi düzleşip, temas gerilmeleri azalır, sonuçta elastik deformasyon üstün mekanizma olur. SiO ince filmi oluşarak (Si-O-H), SiO filmi kaymayı kolaylaştırır ve sürtünme katsayısı azalır. Bu durumun oluşması için yüzey aşınmalı ve temas basıncını azaltmak için aşınma izleri yeterli boyutta olmalıdır. Su kullanılsaydı aşınma ürünleri reaksiyon ürünü olarak kalırdı ve sürtünme katsayısı artardı.

ii) tribokimyasal reaksiyonlar ve reaksiyon ürünlerinin çözünmesi (SiO-H oluşumu) tribokimyasal aşınma oksidasyon reaksiyonu ve hidratasyon ile malzeme atomik seviyede uzaklaşır, gerilmeler oldukça düşüktür. Deformasyon ve kırılma oluşmaz. Bu nedenle nanometre kalınlığındaki bu filmler yüzeyi korur ve kendi kendini onarır.

iii) düşük sürtünme katsayısı eldesi için koşullar kararlı değildir. Yükteki küçük artış ya da hızdaki azalış kaymayı zorlaştırır.

iii) Takviye Edici İkincil Fazların Tribolojik Davranış Üzerine Etkisi:

Dong ve Jahanmir [81] tarafından monolitik Si_3N_4 ve SiC takviyeli Si_3N_4 seramiklerinin tribolojik davranışı arasında net bir fark olmadığı bildirilmiştir. Gomes ve ark. [82] ise SiC ilavesiyle sürtünme katsayısının 0.6'dan 0.5'e azaldığını bildirmişlerdir. Mukerji ve Prakash [83] TiC ilavesinin aşınma

davranışına etkisini incelemişler ve hacimce %15 TiC içeren malzemenin en düşük aşınma hacmine sahip olduğunu görmüşlerdir. SiC ve TiC gibi sert fazların yanı sıra kendinden yağlayıcı özellik gösteren ikincil fazların tribolojik davranış üzerine etkisi de araştırılmıştır. Woydt ve ark. [84-86] %30 TiN ilavesinin oda sıcaklığında aşınma katsayısını önemli derecede etkilemediği, ancak yüksek sıcaklıkta aşınma direncini arttırdığını bildirmişlerdir (800°C'ye kadar $K \sim 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$). Bu sıcaklıkta monolitik Si_3N_4 malzemesinin aşınma katsayısı 2 kat daha fazladır. Yüksek sıcaklıkta aşınma direncinin artışının TiO_{2-x} kararlı tabakasının (kararlı ve aşınma dirençli oksit) oluşumuyla açıklamışlardır. Melandri ve ark'nın [87] yaptığı çalışma sonuçları Woydt ile örtüşmemektedir. TiN/ Si_3N_4 ve TiC/ Si_3N_4 kompozitlerinin tribolojik davranışının oda sıcaklığından 1200°C'ye kadar monolitik Si_3N_4 ile farklı olmadığını ifade etmişlerdir. Saito ve ark. [88] Si_3N_4 'e BN ilavesiyle oda sıcaklığında matris malzemeye göre aşınma katsayısının bir kat azaldığını bildirmişlerdir. Ancak BN 300°C'de okside olur ve yağlayıcı etki engellenir. Gangopadhyay ve Jahanmir'in [89] yaptığı çalışmada Si_3N_4 -BN kompozitlerin çelik çiftiyle tribolojik performansı çalışılmıştır. Sonuç olarak, BN ilavesinin sürtünme ve aşınma katsayısına etkisi olmadığını bildirmişlerdir. Carrapichano ve ark. [90] sürtünme katsayısının BN miktarından bağımsız azaldığını bildirmişlerdir. BN miktarı arttıkça aşınma katsayısı artmıştır. BN miktarı hacimce %10 olduğu durumda tribolojik özelliğin iyileştiği görülmüştür. Kayma yönünde yönlendirilmiş BN'ler ile yağlayıcı etkiden dolayı aşınma direnci artmıştır. BN miktarı >%10 olduğunda mekanik özellikler BN'ün doğası nedeniyle kötüleşmekte ve sürtünme katsayısı azalıp aşınma katsayısı artmaktadır. Mekanik direnç azaldığı için mikroçatlaklar oluşmaktadır. Wei ve ark. nın [91] yaptığı çalışmada Si_3N_4 'e kıyasla BN ilavesiyle sürtünme katsayısı %20 oranında ve TiN ilavesiyle %35 oranında azaldığı görülmüştür. Liuka ve Kita [92], Si_3N_4 'e Mo_5Si_3 ilavesi ile sürtünme katsayısının azaldığını bildirmişlerdir. Aşınma mekanizması, Si_3N_4 taneleri ve amorf tane sınır fazı arasındaki yorulmadır. Havada Mo_5Si_3 oksijen ile reaksiyona girer ve MoO_3 ve MoO_2 oluşur ve bu fazlar kendinden yağlama etkisi gösterir. Okside olmuş ağı. % 2.8 Mo_5Si_3 ilaveli Si_3N_4 kompozitlerinin aşınma hacmi $0.72 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ve sürtünme katsayısı 0.43, her iki değer de Si_3N_4 'den %30 daha azdır. % 2.8 Mo_5Si_3

içeren Si_3N_4 için mukavemet 1060 MPa ve kırılma tokluğu $7.7 \text{ MPam}^{1/2}$ 'dir. Bu değerler matris Si_3N_4 ile karşılaştırıldığında %18 daha yüksektir.

SiAlON seramiklerinin tribolojik davranışı üzerine yapılan çalışmalar Si_3N_4 seramiklerine oranla daha kısıtlı olup tribolojik davranışına etkileyen parametreler ve literatürde elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

i) Yağlayıcıların Tribolojik Davranış Üzerine Etkisi:

Zhang ve grubu, [93,94] yağlayıcı olarak polyols kullanarak SiAlON 'un sürtünme katsayısı ve aşınma hacmini azaltmışlardır. Ancak bu sıvının buhar basıncı yüksek olduğu için kolay buharlaşmakta ve yüksek sıcaklıkta etkisini yitirmektedir. Çözüm, yüksek sıcaklıklara dayanıklı yağlayıcı kullanımıdır. Bu amaçla Ye ve ark. [95] yüksek sıcaklığa dayanabilen iyonik yağlayıcı kullanmışlardır. İyonik yağlayıcılar, yanıcı olmayışı, yüksek sıcaklık kararlılığı, düşük ergime noktası nedeniyle avantajlara sahiptirler. Sonuç olarak, aşınma ve sürtünme azaltıcı yağlayıcılar ile Dy- SiAlON 'un tribolojik özellikleri iyileştirilmiştir. İyonik yağlayıcılar tribokimyasal ürün olarak B_2O_3 ve BN oluşumuna neden olarak sürtünme katsayısını 0.065'e azaltmışlardır.

ii) Sıcaklığın Tribolojik Davranış Üzerine Etkisi:

Xie ve ark. [96] yüksek sıcaklıklarda α - SiAlON 'un aşınma davranışını incelemişlerdir. 600°C 'de yağlama olmaksızın kayma aşınma testleri ball-on-disk yüksek sıcaklık tribometresi ile, 5N yük uygulanarak, 10 ve 23 cm/s kayma hızlarında yapılmıştır. Oda sıcaklığında yapılan testlerde tribofilm oluşumu gözlenirken, 600°C 'de gözlenmemiştir. Numune yüzeyi bölgesel ısındığı için sürtünme katsayısı artmıştır.

iii) Yük ve Kayma Hızının Tribolojik Davranış Üzerine Etkisi:

Xie ve ark. [97] yüksek sıcaklıklarda α - SiAlON 'un aşınma davranışını incelemişlerdir. Kayma hızı 10'dan 23 cm/s'ye çıktığında aşınma oranı artmıştır. Yani sürtünme ısısının aşınma oranına büyük etkisi olduğu sonucuna varmışlardır. Yüksek temas basınçlarında (~800 MPa) artan kayma hızı ile aşınma oranı artmamıştır. Düşük temas basınçlarında (~0.8 MPa) 23 cm/s kayma hızında

aşınma oranı 10 cm/sn kayma hızındaki duruma göre %17 daha fazladır. Rani ve ark [97] α -SiAlON seramiklerinin sürtünme ve aşınma davranışını sulu ortamda farklı yük ve kayma hızlarında incelemiştir. HP ile sinterlenmiş Y- α -SiAlON numuneleri için triboloji testleri 9.8 ve 49 N normal yük altında, 0.18, 0.54, 1.18, 1.56, 1.76 m/s kayma hızlarında, 2000 m kayma mesafesinde oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak düşük kayma hızında (0.18m/s) SiAlON ve Si₃N₄ için sürtünme izlerinde dalgalanmalar görülmüştür. Nedeninin sıvı film tabakasının uzaklaşmasından kaynaklandığı söylenmektedir. Hafif yük ve yüksek kayma hızlarında sürtünme katsayısı azalmıştır. Ağır yük (49 N) altında kayma hızı arttıkça sürtünme katsayısı azalmıştır. Yüksek kayma hızı tribofilmin muhafaza edilmesini sağladığı için aşınma kayıpları ve sürtünme katsayısı azalmıştır. Wani [98] z:0.5 olan β -SiAlON malzemesi fretting triboloji testini çalışmıştır. Test süresinin, kayma genliğinin ve uygulanan yükün sürtünme ve aşınmaya etkisini incelemiştir. Yük 20N'dan 60N'a arttırıldığında sürtünme katsayısının 0.45 den 0.48 e arttığı görülmüştür. Aşınmanın lineer olarak kayma süresi ile birlikte arttığı ancak artan kayma genliği ile birlikte azaldığı tespit edilmiştir. Aşınma katsayısı SiAlON için $7 \cdot 10^{-4}$ hesaplanmıştır. SiAlON-çelik çiftindeki aşınma mekanizmasının abrazyon ve tribofilm oluşumu olduğu bildirilmiştir.

iv) Mikroyapının Tribolojik Davranış Üzerine Etkisi:

α -SiAlON seramiklerinin oda sıcaklığındaki kayma aşınma direnci Xie ve ark. tarafından incelenmiştir [96,99,100]. Sonuçta geniş iğnemsli taneler içeren α -SiAlON seramiklerinin eşksen tanelilere göre hafif aşınma rejiminden, şiddetli aşınma rejimine geçiş eşik değerinin yüksek olduğunu bulmuşlardır. Şiddetli aşınma koşullarında iğnemsli taneler kırılma tokluğunu arttırdıkları için aşınma oranı azalmaktadır. Hafif aşınma rejiminde, malzeme uzaklaşması iğnemsli taneler için tane içi kırılma ile kontrol edilirken, eşksen taneler için tane çıkması şeklindedir. Sonuçta ince taneler içeren mikroyapıda aşınma oranı daha fazladır. Kayma hızı arttığında her iki mikroyapıda da aşınma oranı biraz artmaktadır. Kayma aşınma davranışını kontrol etmede tanelerin aspekt oranının büyük rol oynadığını bildirmişlerdir. Xie ve ark. [96] yüksek sıcaklıklarda α -SiAlON'un

aşınma davranışı incelemiştir. Mikroyapının, temas basıncının, kayma hızının ve sıcaklığın aşınmaya etkisi incelenmiştir. Sonuçta, kayma hızı 10 ve 23 cm/sn için sırasıyla temas basıncı 1 MPa ve 1 GPa olarak ölçülmüştür. İnce ve geniş iğnemsiz taneler içeren malzemelerde çatlamalara sebep olan şiddetli aşınmalar oluşmuştur. Aşınma oranının, yapılan deney koşullarında iğnemsiz taneli SiAlON için daha az olduğu görülmüştür.

Hirao ve ark. [101] HP ile üretilmiş Y_2O_3 ilaveli $\alpha:\beta$ ($50\alpha\text{-SiAlON}:50\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $70\alpha\text{-SiAlON}:30\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) ve $100\alpha\text{-SiAlON}$ seramikleri için mikroyapı, mekanik özellik ve triboloji ilişkisini incelemiştir. $\alpha\text{-SiAlON}$ miktarı arttıkça sertlik artmış, eğme mukavemeti ve kırılma tokluğu azalmıştır. Triboloji testleri block-on-ring test metodu, yağlama yapılmaksızın, disk SiAlON ve bilye Si_3N_4 çifti, 0.15m/s kayma hızı ve 75m kayma mesafesi ile, 5-90 N normal yük uygulanarak, oda sıcaklığında yapılmıştır. Aynı zamanda test metodunun etkisini görmek amacıyla “pin-on-disk” testi de uygulanmıştır. Sonuçlara göre sürtünme katsayısının, numune kompozisyonundan çok az etkilendiği, yük ve aşınma testi türüne göre değiştiği gözlenmiştir. Block on-ring testi için 5, 30 ve 90 N için sürtünme katsayısı sırasıyla 0.8, 0.7 ve 0.6’dır. Pin on disk testinde 49 N için sürtünme katsayısı 0.52’dir. Pin-on-disk testinde şiddetli aşınma koşulları olup, sürtünme katsayısı düşüktür. Aşınma sonrası oluşan ara film sürtünme katsayısını azaltmıştır. Sonuç olarak bu çalışmada $Y\text{-}\alpha\text{-SiAlON}/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ kompozitlerinin, mikroyapı, mekanik özellik ve triboloji ilişkisi kurulmuştur. Hafif aşınma koşulları altında (block-on-ring, normal yükler altında) $\alpha\text{-SiAlON}$ fazının artışıyla aşınma hacmi azalmıştır. Şiddetli aşınma koşulları altında (pin-on-disk testi, ağır yük) iğnemsiz $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerinin miktarı arttıkça mikroçatlakların ilerlemesi engellendiği için aşınma direncinin arttığı gözlenmiştir.

Shen ve ark.’nın yaptığı çalışmada [102] iğnemsiz $\alpha\text{-SiAlON}$ eldesi ile hem tok hem sert SiAlON gelişimi ile her aşınma koşulu için dayanıklı SiAlON üretimi yapılmıştır. Malzemeler SPS tekniği ile sinterlenmişlerdir. Tribolojik testler “block-on-ring” tekniği ile yapılmıştır. Y, Yb ve Yb:Y katyonları ile çalışılmıştır. Kayma hızı 0.15 m/s, kayma mesafesi 75m, 5 ve 90 N normal yük uygulanmıştır. Bu çalışma $\alpha:\beta$ SiAlON kompozit yaklaşımı ile malzeme

özellikleri iyileşmesine rağmen, her türlü aşınma durumu için uygun olmadığını ve kompozitlerde hafif yükler altında β -SiAlON fazı miktarı arttıkça aşınma direncinin azaldığı ve iğnemsiz α -SiAlON malzemesinin her koşul için (hafif ve ağır yükler altında) uygun malzeme olduğunu ifade etmişlerdir.

v) ***α : β -SiAlON Faz Oranının Tribolojik Davranış Üzerine Etkisi:***

Prakash ve grubu [103] HP SiAlON seramiklerin çelik ve Si_3N_4 'e karşı sürtünme karakteristiklerini kuru kayma koşulları altında incelemiştir. α -SiAlON miktarı arttıkça sertliğin arttığı ve sürtünme katsayısının azaldığını bildirmişlerdir. Jones ve ark. [104], SiAlON α : β faz oranına bağlı olarak tribolojik özellikleri incelemiştir. Bu çalışmada fazla miktarda iğnemsiz β -SiAlON fazı içeren ve dolayısıyla yüksek kırılma tokluğundaki SiAlON seramikleri ağır yükler altında oldukça iyi aşınma direnci gösterdikleri bulunmuştur. Ağır yükler altında (90 N), yani mekanik aşınmanın olduğu durumlarda taneler arası mikro çatlakların oluşup ilerlemesiyle aşınma meydana gelmiştir. Aşınma oranı, artan tane boyutuyla azalmış ve çatlak ilerlemesi engellenmiştir. Burada çatlak köprüleme etkin mekanizmadır. Monolitik eşksen taneli α -SiAlON seramikleri düşük yükler altında daha iyi aşınma performansı göstermişlerdir. Hafif yükler altında (5N) aşınma mekanizmasının tane sınırı uzaklaşması ve tribokimyasal reaksiyon olduğu bildirilmiştir. Bu koşullarda kayma yüzeyi ve hava arasında reaksiyon sonucu amorf $\text{Si}(\text{OH})_4$ tabakası oluşmakta ve aşınma bu tabakanın oluşum hızı ve uzaklaşmasına bağlı olduğu bildirilmiştir. Mekanik aşınmada, mikroyapı önemli rol oynarken, tribokimyasal aşınmada, malzeme kompozisyonu, tane sınır fazı kimyası önemlidir. Yani hafif yükler altında malzeme kompozisyonu önemli iken, ağır yükler altında mikroyapı (tanelerin aspekt oranı, kırılma tokluğu) önemli rol oynamaktadır. Bu nedenle monolitik iğnemsiz taneli α -SiAlON gelişimi gündeme gelmiştir. Bu tür seramiklerde artan tane boyutuyla sertlik çok az azalırken, kırılma tokluğu artmaktadır.

Kurama ve ark. [105] α ve α : β -SiAlON seramiklerinin aşınma davranışlarını β - Si_3N_4 ile karşılaştırmışlardır. Sonuçta Y_2O_3 ile sinterlenmiş α : β -SiAlON seramiklerinin α -SiAlON ve β - Si_3N_4 'e göre daha iyi aşınma direnci gösterdiklerini bildirmişlerdir.

vi) Katı Çözünürlüğün Tribolojik Davranış Üzerine Etkisi:

Satoh ve ark. [106] tarafından β -SiAlON'daki z değeri yani katı çözünürlük arttıkça sürtünme katsayısı arttığı görülmüştür. Sebebi, Al ve O miktarının artıp, Si miktarının azalmasından kaynaklandığı şeklinde açıklanmıştır.

vii) Tane Sınır Fazının Tribolojik Davranış Üzerine Etkisi:

Van Der Biest ve ark. [107] tane sınır fazının SiAlON'ların tribolojik performansına etkisini görmek amacıyla, düşük genlikteki salınım altında kayma hareketine malzemenin maruz kalması ile aşınma testini (fretting aşınması) yapmışlardır. Sonuç olarak tane sınır fazının kristal olmasının tane sınır fazı miktarına göre daha önemli olduğunu bildirmişlerdir.

viii) Tribolojik Davranışın Diğer Mühendislik Seramikleriyle Karşılaştırılması

Basu ve ark. [108] SiAlON seramiklerin aynı koşullar altında sürtünme ve aşınma davranışını diğer mühendislik seramikleriyle karşılaştırmışlardır. Aşınma mekanizmalarını inceleyerek, aşınma ve sürtünme davranışı üzerine kalitatif bilgi vermişlerdir. SiAlON-SiAlON çifti için sürtünme katsayısı maksimum 0.62, SiAlON-Al₂O₃ ve SiAlON-çelik için benzer ve 0.57, en düşük 0.4 olarak SiAlON/WC-Co için elde edilmiştir. En yüksek SiAlON plaka aşınma hacmi SiAlON-çelik çiftinde elde edilmiştir. Tribo sistem için toplam hacimsel aşınma kayıpları kıyaslandığında SiAlON çelik çiftinde en fazla aşınma ve SiAlON-WC/Co çiftinde en az aşınma olduğu görülmüştür. Mevcut deney koşullarında tribokimyasal aşınma sonrasında mekanik aşınma gözlenmiştir. Malzemelerin ısı iletkenliğinin önemli olduğu ve temas sıcaklığını etkilediği ve kimyasal etkileşimi arttırdığını bildirmişlerdir.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde malzeme özelliği mikroyapı (tane boyutu, α : β -SiAlON faz oranı, z değeri)-mekanik özellik (tokluk, sertlik)-aşınma direnci ilişkisinin incelendiği ayrıntılı bir çalışmanın mevcut olmadığı görülmüştür. Çalışmalarda SiAlON seramikleri çoğunlukla pahalı teknikler olan SPS, HP, HIP ve GPS teknikleriyle sinterlenmişlerdir. Başlangıç tozu olarak yüksek reaktiviteli ve pahalı α -Si₃N₄ tozu tercih edilmiştir. Bu durumlar SiAlON

seramiklerinin triboloji uygulamaları için uygun malzemeler olsalar bile kullanımını sınırlamaktadır. Bu nedenle SiAlON seramiklerinin tribolojik uygulamalarda kullanımını yaygınlaştırmak amacıyla hem ekonomik SiAlON seramiklerinin geliştirilmesi hem de bu malzemelerin mikroyapı-mekanik özellik-tribolojik davranış ilişkisi kurularak spesifik uygulama alanı için malzeme tasarımı yapılmasına gereksinim olduğu açıktır.

3. AMAÇ VE ÖNEM

Literatürde Si_3N_4 seramiklerinin tribolojik davranışı üzerine çok sayıda deneysel ve modelleme çalışmaları yapılmış, aşınma geçiş diyagramları ve aşınma haritaları oluşturulmuştur. Bu çalışmalarda genellikle malzeme özelliklerinden (mikroyapı, kırılma tokluğu, sertlik, mukavemet v.b.) ziyade test parametrelerinin (yük, kayma hızı, süre, yağlayıcı v.b.) tribolojik davranış üzerine etkisi incelenmiştir. SiAlON seramiklerinin tribolojik davranışının malzeme özellikleri açısından incelendiği sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda genellikle $\alpha:\beta$ -SiAlON faz oranının tribolojik davranış üzerine rolü vurgulanmıştır. Bu nedenle SiAlON seramiklerinin mikroyapı (tane boyutu, $\alpha:\beta$ -SiAlON faz oranı, z değeri) - mekanik özellik (tokluk, sertlik) - aşınma direnci ilişkisinin incelendiği sistematik bir çalışmanın yapılmasına ihtiyaç duyulmuştur. Ayrıca aşınma mekanizmaları ve aşınma esnasında meydana gelen reaksiyonların açıklanması bilimsel açıdan oldukça önemlidir. Bu şekilde SiAlON seramiklerinin tribolojik davranışlarının açıklanmasıyla evrensel bilime önemli katkılarda bulunulacak ve yeni çalışmalara ufuk açacaktır.

Diğer yandan, SiAlON seramikleri mükemmel özellikleri nedeniyle tribolojik uygulamalarda ve birçok uygulama alanında potansiyel malzeme olmalarına rağmen, başlangıç tozlarının pahalı olması, yüksek sıcaklıklarda ve gaz basınçları altında sinterleme gerekliliğinden ve bu tarz sinterleme sistemlerinin yatırım maliyetinin oldukça yüksek olmasından dolayı kullanım alanları sınırlıdır. Aynı zamanda yapılan çalışma ile alternatif Si_3N_4 tozları kullanarak uygun kompozisyon, süreç, faz-denge ilişkileri ve mikroyapı tasarımları ile mevcut ticari malzemelere eşdeğer ya da daha iyi özellikte aynı zamanda ekonomik SiAlON seramiklerinin geliştirilmesi ikincil amaçtır. Yapılan çalışma sonrasında SiAlON seramiklerinin kullanım alanlarının yaygınlaşması beklenmektedir. Sonuç olarak gerçekleştirilen doktora çalışması evrensel bilime katkıda bulunmanın yanı sıra problemlere de çözüm üretici özellik taşıyacaktır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Çalışmada Kullanılan Si₃N₄ Tozları

Piyasada mevcut Si₃N₄ tozu üreten firmalar araştırılmış ve beş farklı firmadan Si₃N₄ tozları temin edilmiştir. Partikül boyutunun sinterleme ve mikroyapı gelişimi üzerine etkisini araştırmak amacıyla kaba tozları öğütürük partikül boyutu azaltma işlemi yapılmıştır. Başlangıç tozlarının kodlama işleminde üretici firma ve partikül boyutları esas alınmıştır. Çalışmada reaktivitesi yüksek, diimide metoduyla üretilmiş UBE tozu referans olarak alınmış ve R ile kodlanmıştır (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan Si₃N₄ tozlarına ait açıklamalar

Kod	α:β Oranı	Partikül boyutu	Açıklama	Üretici Firma	Üretim Metodu	Fiyatı (kg)
R	98α:2β	0.55µm	Öğütülmemiş	UBE Industries Ltd., Tokyo, Japonya	Di-imide	60 €
A2	89α:11β	~2 µm	Öğütülmemiş	SKW-Trostberg AG,Almanya	Direkt Nitridasyon	19 €
A1	89α:11β	~1 µm	A2 tozunun atritör değirmende 7 saat öğütülmesi sonucu elde edilmiştir.			
B	100β	10 µm	Öğütülmemiş	Beijing Chanlian-Dacheng Trade Co., Ltd., Çin	Yanma Sentezi	2 €
B3	100β	~3 µm	B tozunun halkalı kırıcıda 5 dakika öğütülmesi sonucu elde edilmiştir.			
B2	100β	~2 µm	B tozunun atritör değirmende 4 saat öğütülmesi sonucu elde edilmiştir.			
B1	100β	~1µm	B tozunun atritör değirmende 9 saat öğütülmesi sonucu elde edilmiştir.			
B0.5	100β	0.5µm	B tozunun atritör değirmende 21 saat öğütülmesi sonucu elde edilmiştir.			
C2	98α:2β	~2 µm	Öğütülmemiş	Yantai Tomley Hi-Tech Ind. & Tra. Co., Ltd./Çin	Direkt Nitridasyon	12 €
C1	95α:5β	~1 µm	Öğütülmemiş	Yantai Tomley Hi-Tech Ind. & Tra. Co., Ltd./Çin	Direkt Nitridasyon	15 €
D	96β:4α	~3 µm	Öğütülmemiş	Denka Denki Kagaku Kogyo, Japonya	Direkt Nitridasyon	42 €

4.2. Si₃N₄ Tozlarının Karakterizasyonu

4.2.1. Faz Analizi

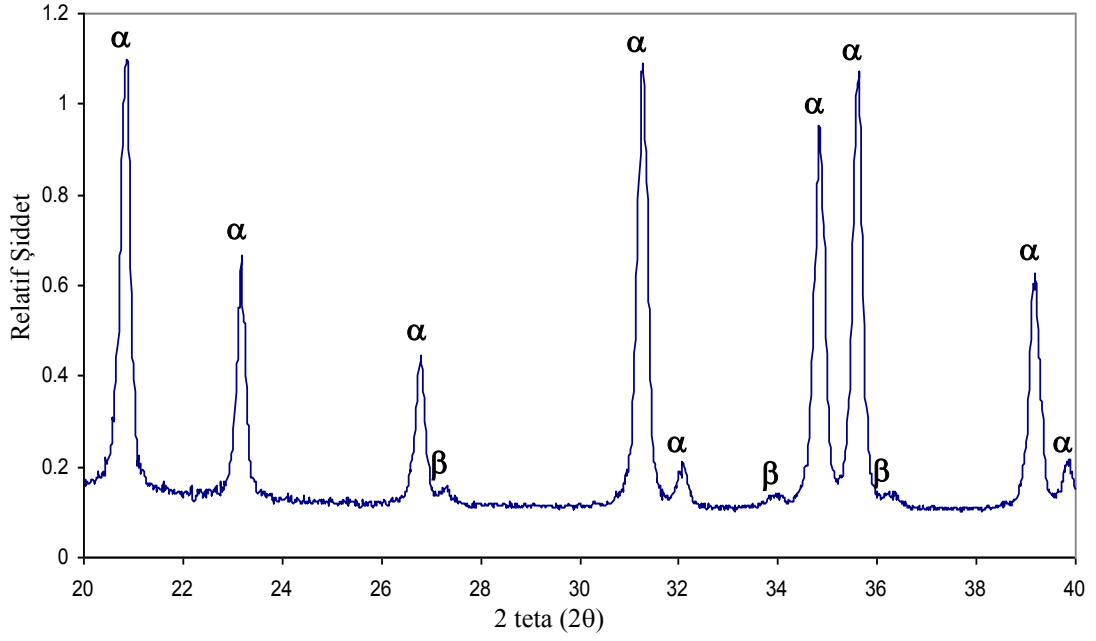
Rigaku Rint 2000 marka X-ışınları difraktometresi yardımıyla CuK_{α1} ışınması ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) kullanılarak tozların α : β -Si₃N₄ faz oranları hesaplanmış ve içerdiği safsızlıklar tespit edilmiştir. X-ışınları ile faz analizinin temeli Bragg Kanuna dayanır. Numune üzerine gönderilen x-ışınları düzlemlerdeki atomlara çarptıktan sonra geldikleri açıyla yansır. Bu açıya bragg açısı denilmektedir. Difraksiyon teta (θ) açıları bilindiği için düzlemler arası mesafe bulunmaktadır. Tozların içerdiği safsızlıklar ağ.%1 ve üzerinde ise XRD ile tespiti mümkündür.

2 teta (θ) açıları 20-40 olmak üzere XRD çekimleri yapılmıştır. α ve β -Si₃N₄ fazlarına ait dört temel pik 32-38, 2 teta açılarında elde edilmesine rağmen tarama açısı geniş tutularak safsızlıklar tespit edilmeye çalışılmıştır.

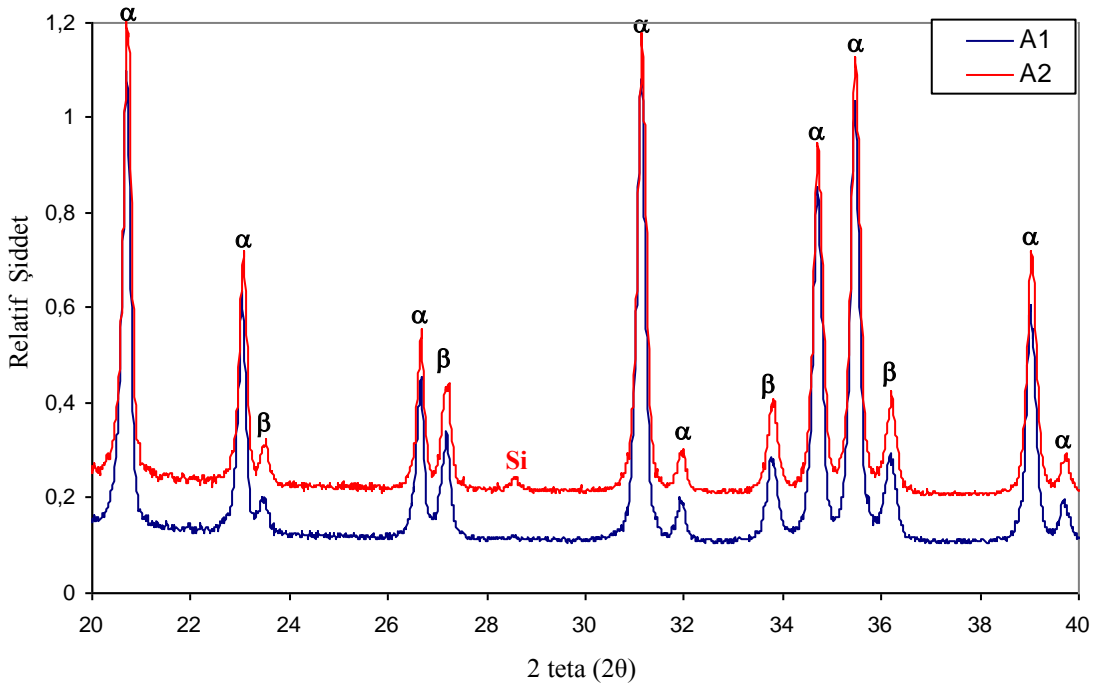
α ve β -Si₃N₄ fazlarının yaklaşık oranı, α -Si₃N₄ için (102) ve (210) düzlemlerinden elde edilen yansıma pik şiddetleri ve β -Si₃N₄ için (101) ve (210) düzlemlerinden elde edilen şiddetler kullanılarak aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır:[109]

$$\frac{I_{\beta}}{I_{\beta} + I_{\alpha}} = \frac{1}{1 + K \left[\left(\frac{1}{w_{\beta}} \right) - 1 \right]} \quad (4.1)$$

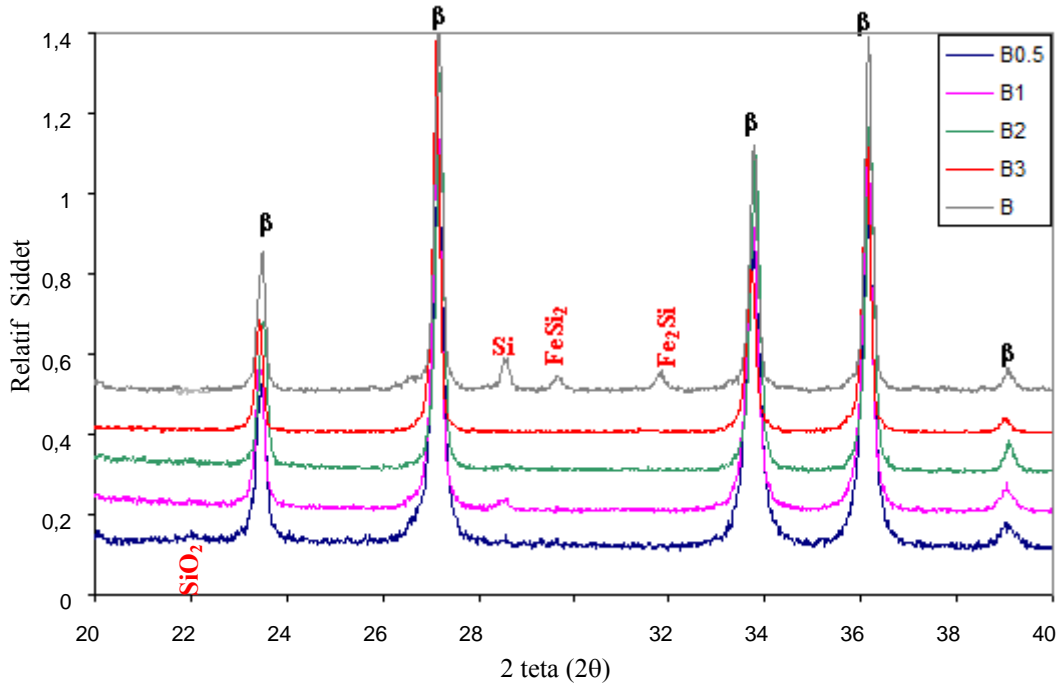
Bu formülde I_{α} ve I_{β} , α ve β -Si₃N₄ için gözlenen şiddet değerlerini, w_{β} , β -Si₃N₄ ağırlık kesrini, K oran sabitini (0,518 β (101)- α (102) ve 0,544 β (210)- α (210)) ifade eder. Çalışmada kullanılan Si₃N₄ tozlarının XRD spektrumları sırasıyla Şekil 4.1-5 arasında verilmektedir. Çizelge 4.2'de Si₃N₄ tozlarının içerdiği fazlar özetlenmiştir. Bazı safsızlıklar ağ. %1'in altında olduğu için XRD ile tespiti mümkün olmadığından Çizelge 4.2 oluşturulurken firmalardan elde edilen veriler de göz önünde bulundurulmuştur.



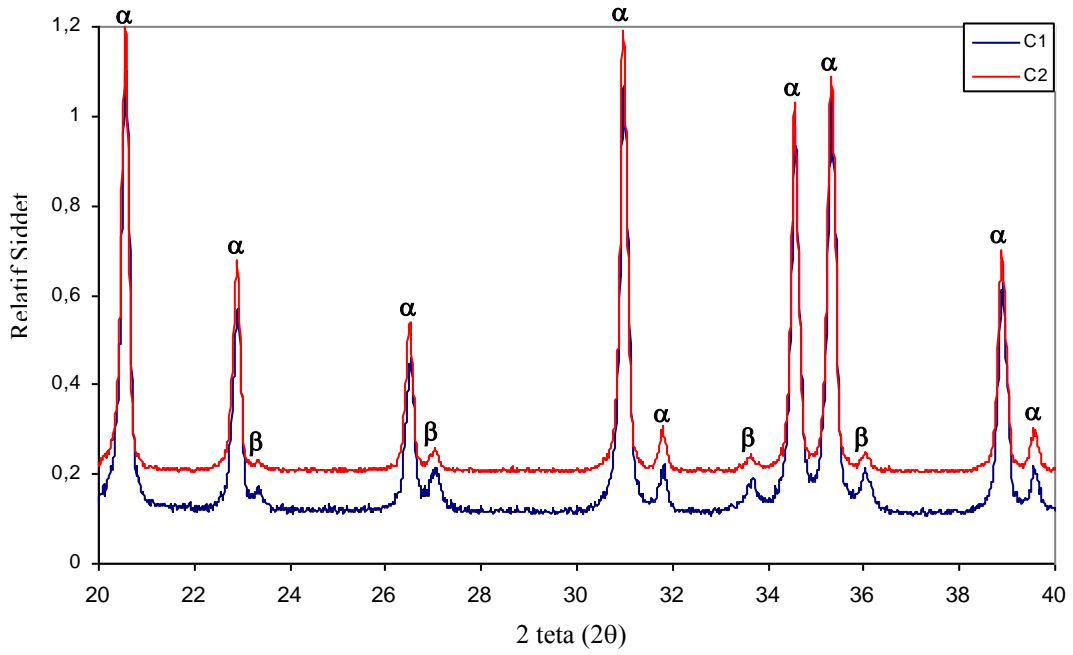
Şekil 4.1. R kodlu α - Si_3N_4 tozunun faz analizi spektrumu



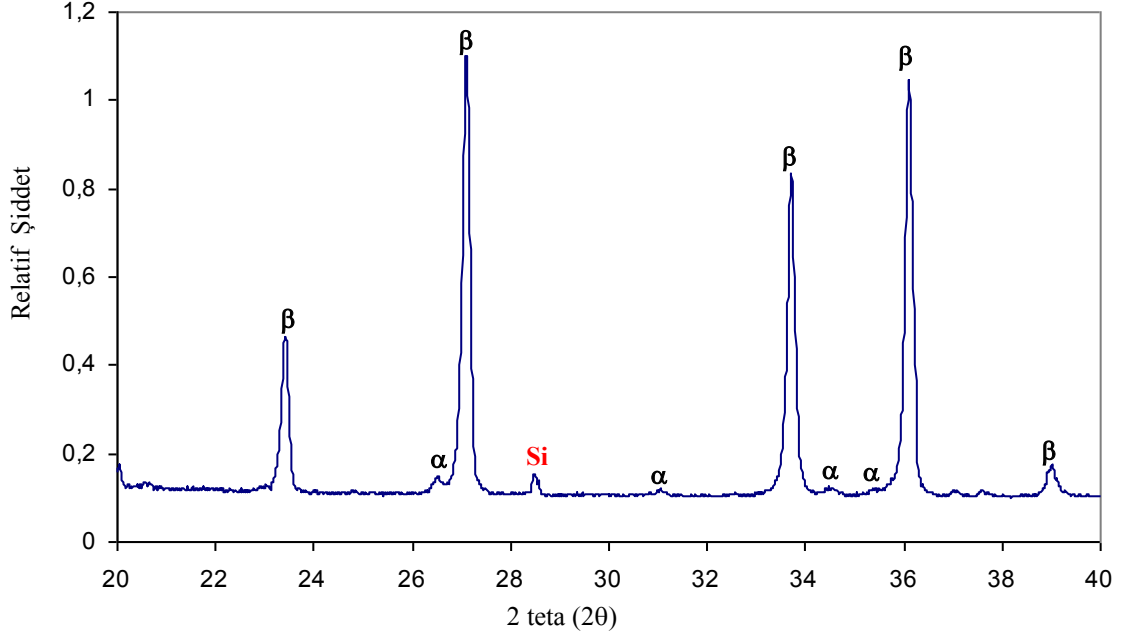
Şekil 4.2. A2 ve A1 kodlu α - Si_3N_4 tozlarının faz analizi spektrumu



Şekil 4.3. B, B3, B2, B1 ve B0.5 kodlu β - Si_3N_4 tozlarının faz analizi spektrumu



Şekil 4.4. C2 ve C1 kodlu α - Si_3N_4 tozlarının faz analizi spektrumu



Şekil 4.5. D kodlu β - Si_3N_4 tozunun faz analizi spektrumu

Çizelge 4.2. Si_3N_4 tozlarının faz analizi sonuçları

Kod	α : β Oranı	Fe	Si	Fe_2Si	FeSi_2	SiO_2	Al_2O_3
R	98 α :2 β	-	-	-	-	-	-
A2	89 α :11 β	√	√	-	-	-	-
A1	89 α :11 β	√	√	-	-	-	-
B	100 β	√	√	√	√	-	-
B3	100 β	√	√	√	√	-	-
B2	100 β	√	√	√	√	-	-
B1	100 β	√	√	√	√	-	-
B0.5	100 β	√	√	√	√	√	-
C2	98 α :2 β	-	√	-	-	-	√
C1	95 α :5 β	-	√	-	-	-	√
D	4 α :96 β	√	√	-	-	-	-

4.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Partikül Şekli & Boyutunun İncelenmesi

Çalışmada kullanılan başlangıç Si_3N_4 tozlarının partikül şekli ve boyutu incelemeleri Zeiss Supra 50 VP marka taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron görüntü modu (SEI) ile yapılmıştır. Üç boyutta (3-D) derinlik sağlayarak (seramik gibi yalıtkan malzemeler için 50 nm) partikül şekli ve boyutunu tespit etmek mümkündür.

Tozların alkol ortamında ultrasonik yardımıyla aglomera olması engellenmiş, SEM numune tutucusu üzerine damlılık ile damlatılarak, etüvde alkol uçurulmuştur. İletken olmayan seramik tozlarının yüzeyi iletkenliği sağlamak ve dolayısıyla elektronların yüzeye şarj olmasını engellemek amacıyla iletkenliği yüksek olan altın-paladyum alaşımı ile vakum ortamında kaplanmıştır.

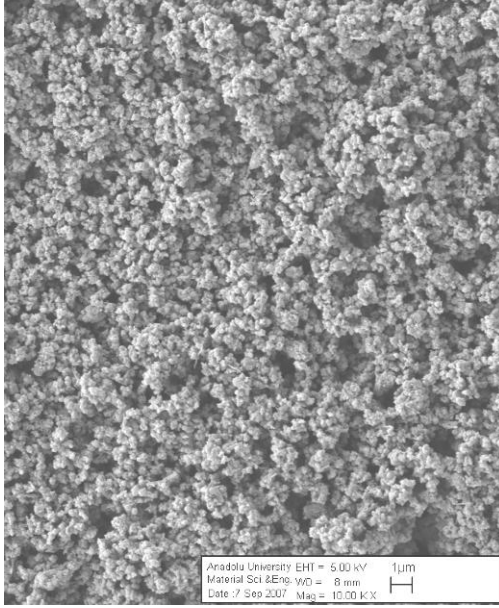
Si_3N_4 partiküllerinin prizmatik ya da eşeksenli olması tozların çözünürlüğünü etkilemektedir. Genelde $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ partikülleri prizmatik şekilde ve kararlı olurken, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ partikülleri eşeksenli olup kolay çözünmektedirler.

Si_3N_4 tozlarının ikincil elektron SEM görüntüleri Şekil 4.6-4.16 arasında verilmektedir. Geneli yansıtmak amacıyla farklı bölgelerden farklı büyütme oranlarında görüntüler alınmıştır.

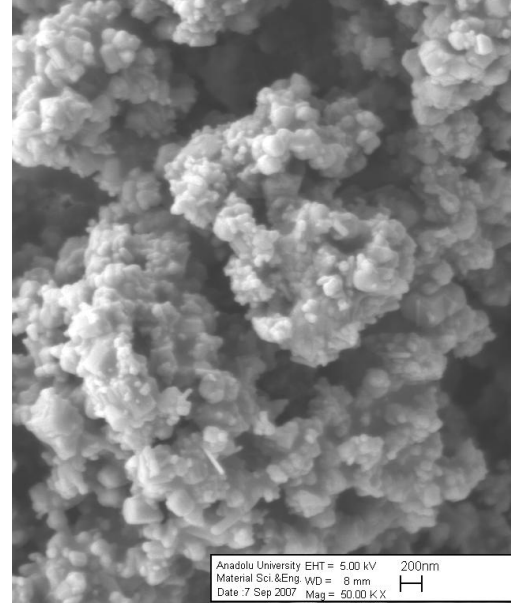
Çalışmada referans olarak kullanılan R tozuna ait SEM görüntüsü Şekil 4.6'de verilmektedir. Tozun aglomera boyutu $\sim 0.6 \mu\text{m}$, birincil partikül boyutu ise çok ince olup nanometre mertebesinde ve partikül şekli küresele yakındır. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu olarak kullanılan öğütülmemiş A2 kodlu tozun partikül boyutunun $1\text{-}2 \mu\text{m}$ arasında olduğu ve farklı şekillerde (keskin köşeli ve prizmatik) partiküllerden oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.7). A2 tozunun 7 saat atritör değirmende öğütülmesi sonrasında elde edilen A1 tozunun partikül boyutu homojen olup $\sim 1 \mu\text{m}$ ve farklı şekillerdeki partiküllerden oluşmaktadır (Şekil 4.8). Öğütülmemiş B kodlu $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozunun SEM görüntüsü Şekil 4.9'de verilmektedir. Tozun birincil partikül boyutu $\sim 4 \mu\text{m}$, partikül şekli prizmatik ve aspekt oranı ≥ 4.5 'dir. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozunun WC halkalı kırıcıda 5 dakika öğütülmesi sonucu elde edilen B3 kodlu toz prizmatik partikül şekline sahip, irili ufaklı ve genelde $3\text{-}4 \mu\text{m}$ boyutlarında partiküllere sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu

partiküllerin yanı sıra aspekt oranı ~ 3 olan $15 \mu\text{m}$ boyutunda partiküller de mevcuttur (Şekil 4.10). B2 kodlu tozun genelde prizmatik şekle sahip, irili ufaklı ve $1-2 \mu\text{m}$ boyutlarında partiküllere sahip olduğu görülmüştür (Şekil 4.11). B1 tozunun ortalama partikül boyutu $\sim 1 \mu\text{m}$ 'dir. Bunun yanı sıra daha ufak ve iri partiküllerde mevcut olup sayıları azdır (Şekil 4.12). B0.5 tozu çok ince partikül boyutunda genelde keskin köşeli bazen küresele yakın morfolojide partiküllerden oluşmaktadır (Şekil 4.13).

C2 tozunun SEM görüntüsü Şekil 4.14'de verilmektedir. Toz, aspekt oranı >4 , partikül boyutu $2 \mu\text{m}$ olan prizmatik şekilli partiküllerden oluşmaktadır. C1 tozu ise genelde ortalama partikül boyutu $1 \mu\text{m}$ olan düzensiz şekilli ve prizmatik partiküllerden oluşmaktadır (Şekil 4.15). Çalışmada kullanılan D tozu prizmatik partiküllerin kırılmasıyla oluşan düzensiz şekilli partiküllerden oluşmaktadır ve geniş partikül boyut dağılımı sergilemektedir (Şekil 4.16).

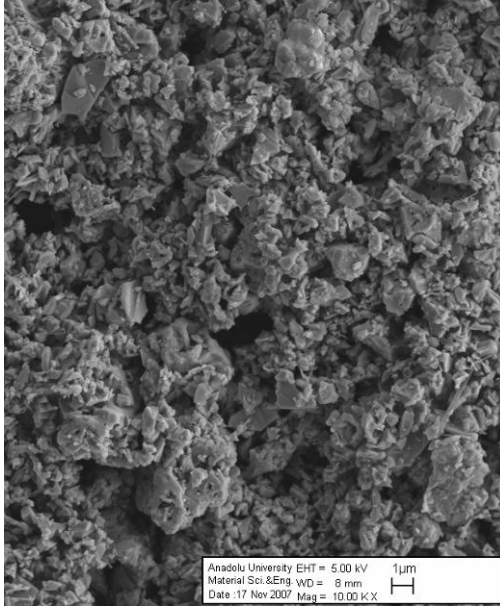


(a)

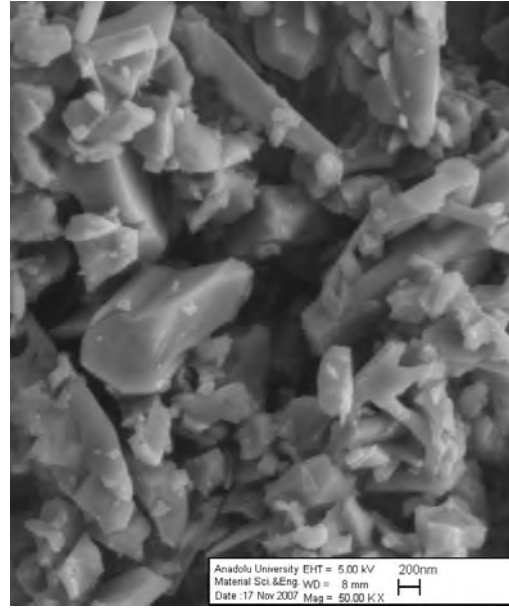


(b)

Şekil 4.6. R kodlu $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozunun temsili ikincil elektron SEM görüntüleri

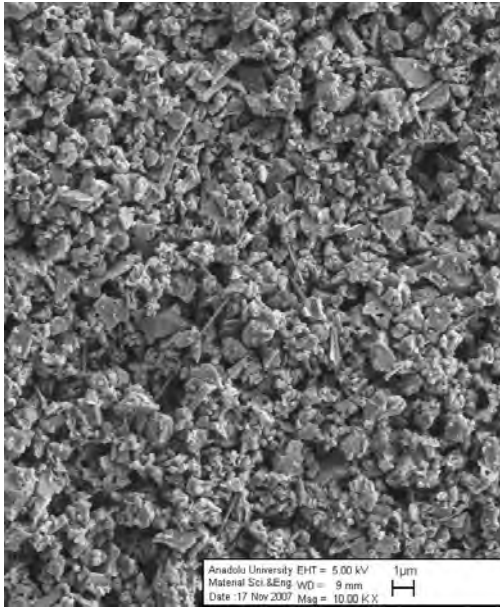


(a)

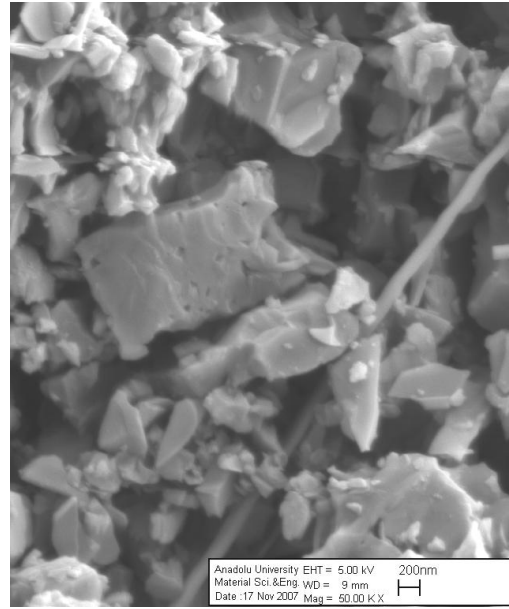


(b)

Şekil 4.7. A2 kodlu α -Si₃N₄ tozunun temsili ikincil elektron SEM görüntüleri

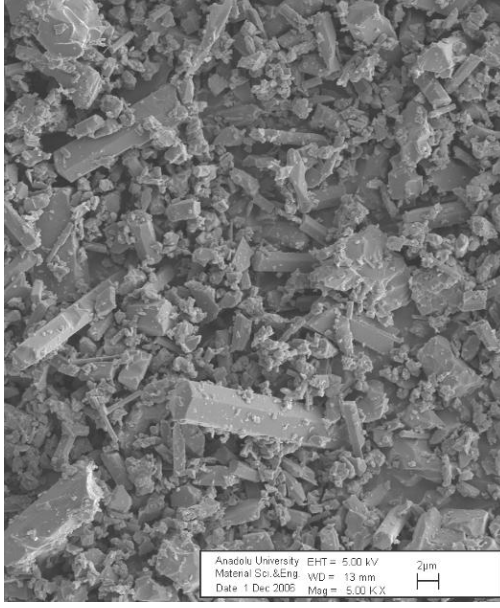


(a)

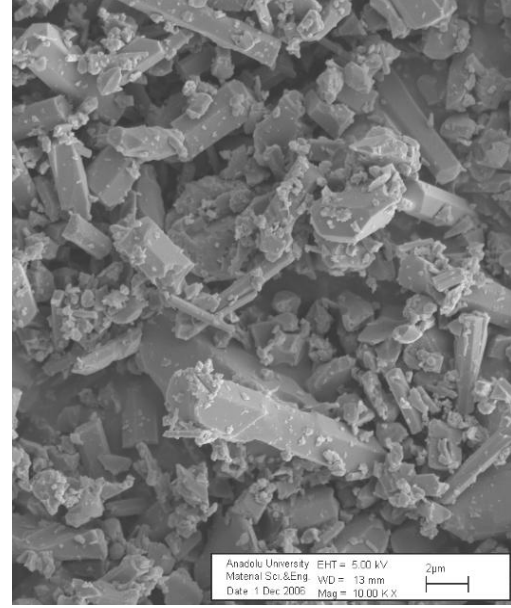


(b)

Şekil 4.8. A1 kodlu α -Si₃N₄tozunun temsili ikincil elektron SEM görüntüleri

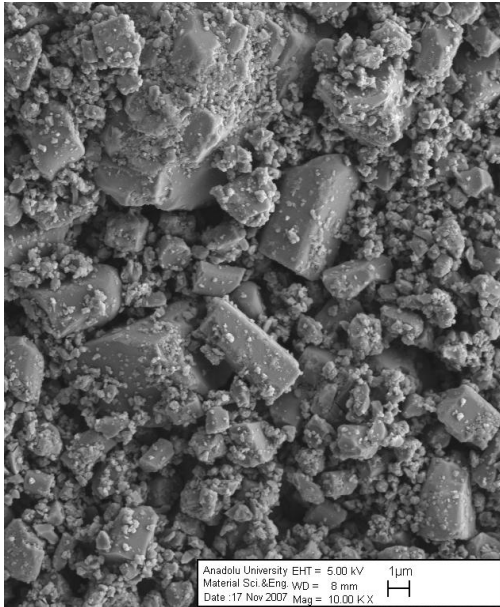


(a)

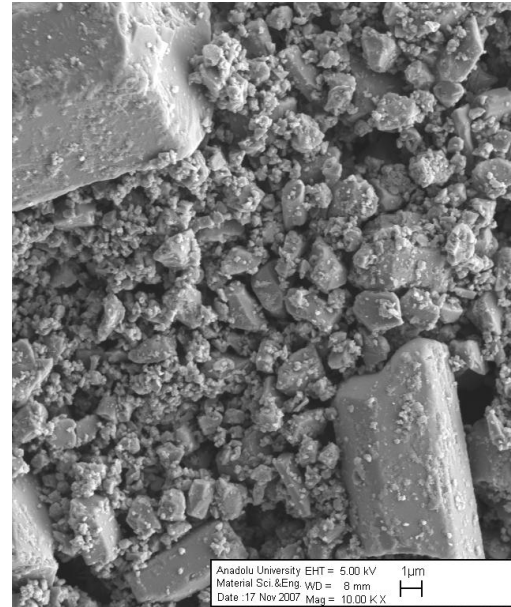


(b)

Şekil 4.9. B kodlu β -Si₃N₄ tozunun temsili ikincil elektron SEM görüntüleri

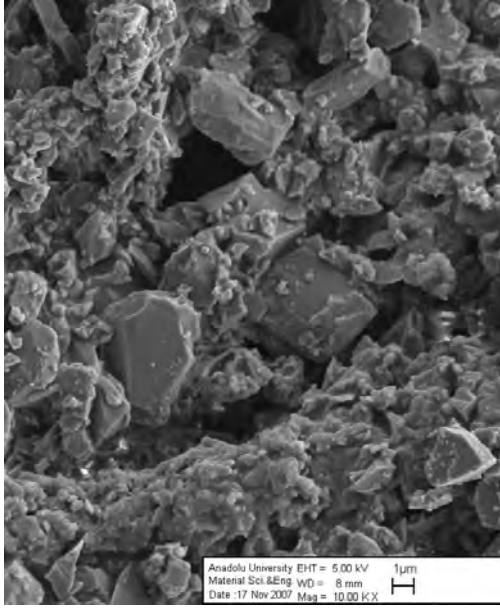


(a)

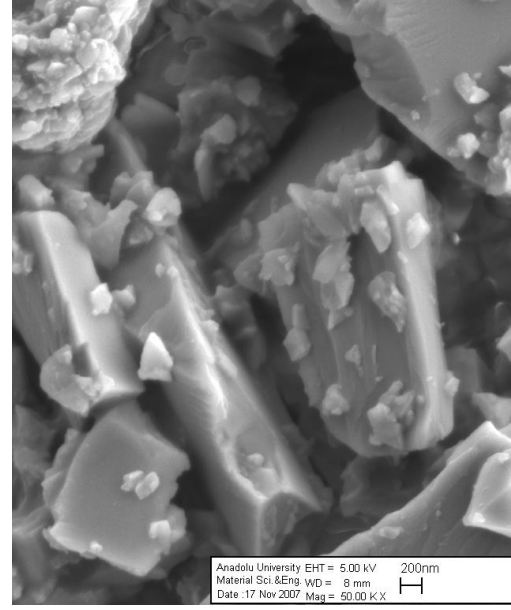


(b)

Şekil 4.10. B3 kodlu β -Si₃N₄tozunun temsili ikincil elektron SEM görüntüleri

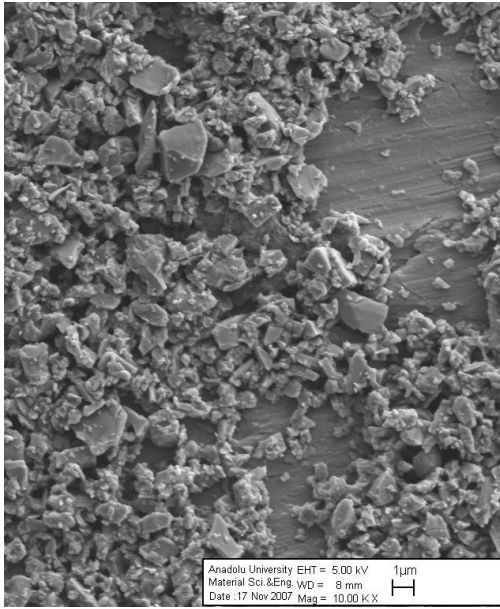


(a)

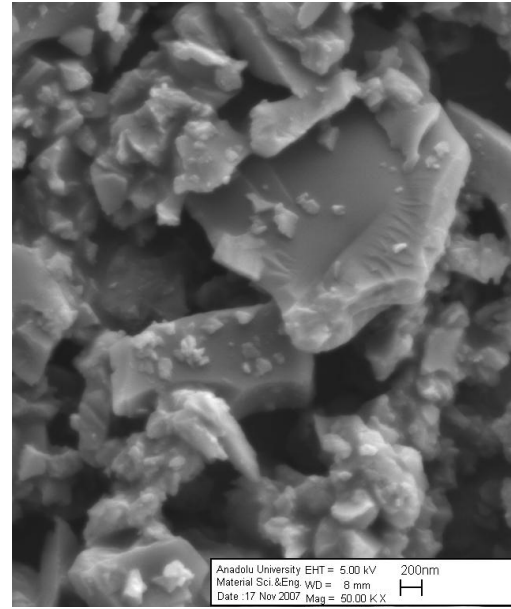


(b)

Şekil 4.11. B2 kodlu β -Si₃N₄ tozunun temsili ikincil elektron SEM görüntüleri

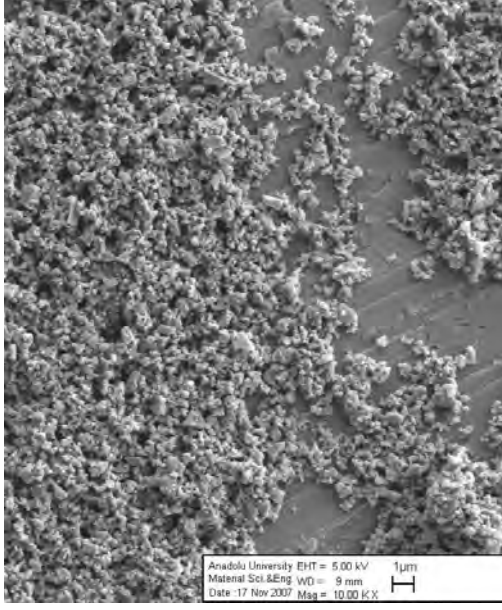


(a)

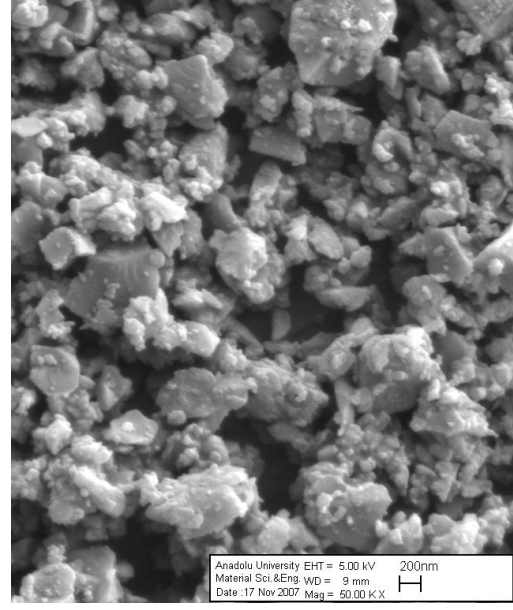


(b)

Şekil 4.12. B1 kodlu β -Si₃N₄ tozunun temsili ikincil elektron SEM görüntüleri

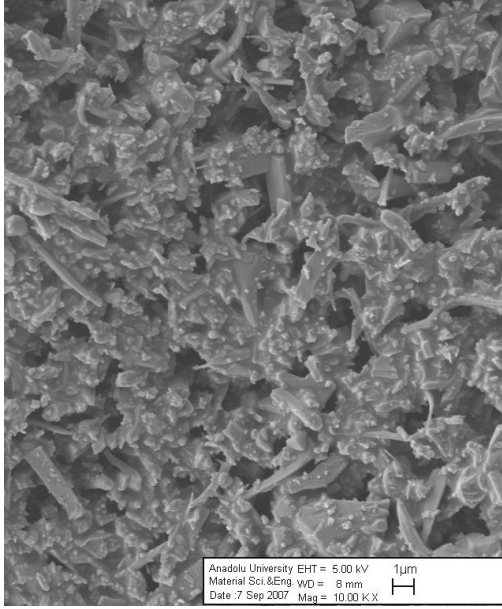


(a)

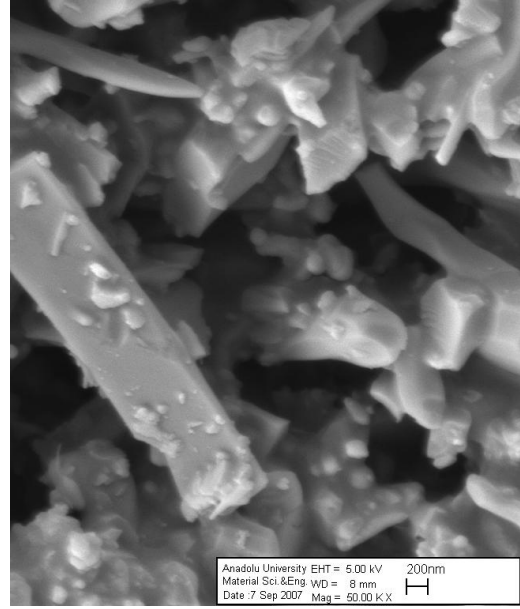


(b)

Şekil 4.13. B0.5 kodlu β -Si₃N₄ tozunun temsili ikincil elektron SEM görüntüleri

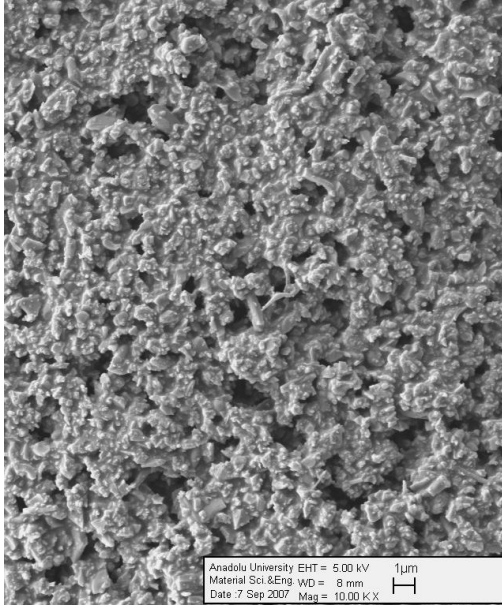


(a)

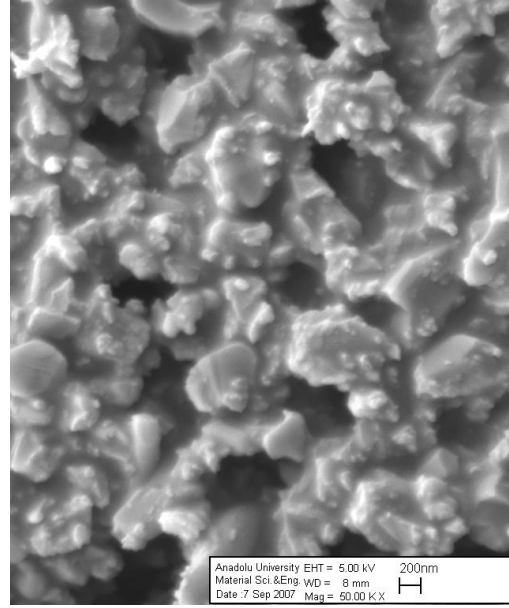


(b)

Şekil 4.14. C2 kodlu α -Si₃N₄tozunun temsili ikincil elektron SEM görüntüleri

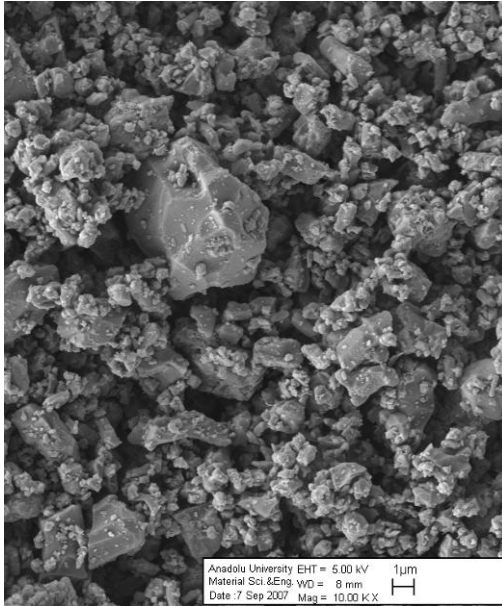


(a)

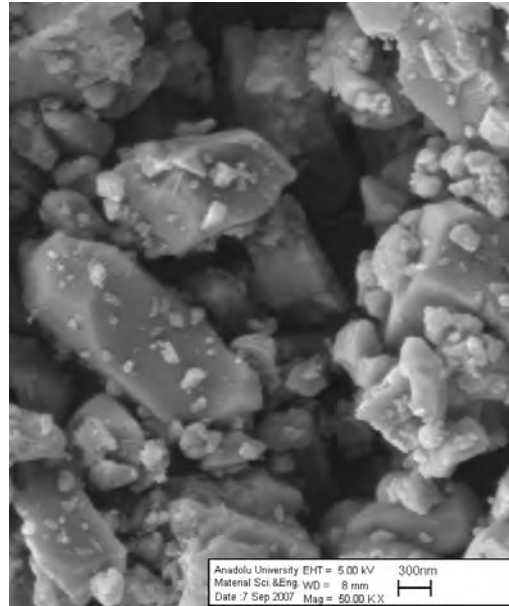


(b)

Şekil 4.15. C1 kodlu α -Si₃N₄ tozunun temsili ikincil elektron SEM görüntüleri



(a)



(b)

Şekil 4.16. D kodlu β -Si₃N₄ tozunun temsili ikincil elektron SEM görüntüleri

4.2.3. Lazer Difraksiyon Cihazı ile Partikül Boyutu ve Dağılımının Belirlenmesi

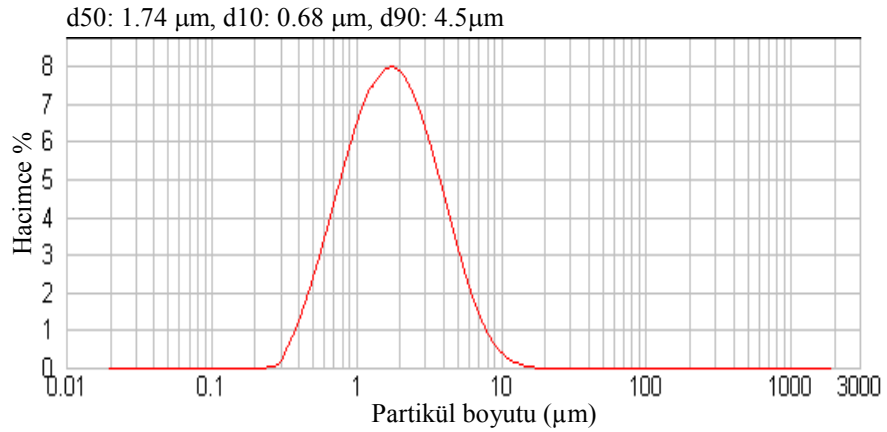
Çalışmada kullanılan başlangıç Si_3N_4 tozlarının partikül boyutu ve partikül boyut dağılımı Malvern Mastersizer 2000 marka lazer partikül boyut analiz cihazı ile tespit edilmiştir. Cihazın ölçüm aralığı $0.02\mu\text{m}$ - $2000\mu\text{m}$ arasındadır. Güvenilir sonuçlar elde edebilmek için tozlar dağıtıcı yardımıyla dağıtılmış ve uygun konsantrasyon kullanılmıştır. Lazer difraksiyon tekniğinin temeli çözeltiye lazer kaynağının gönderilmesiyle ışığın partikül boyutuna bağlı olarak belli bir açıyla yansımaya dayanmaktadır. Partikül boyutu azaldıkça gözlenen saçılım açısı logaritmik olarak artmaktadır. Büyük partiküller dar açı ile yansırken küçük partiküller geniş açı ile yansımaktadır.

Referans olarak kullanılan reaktivitesi yüksek UBE E-10 (R) tozunun partikül boyutu nano mertebesinde olduğu için lazer difraksiyon cihazı ile güvenilir ölçümler alınamamıştır. Çalışmada kullanılan A2 tozuna ait partikül boyutu dağılım grafiği Şekil 4.17’de verilmektedir. Tozun ortalama partikül boyutu $1.74\mu\text{m}$ olup, dar partikül boyut dağılımı göstermektedir. Çalışmada kullanılan A2 tozunun 7 saat 1300 rpm ’de öğütülmesi sonucu elde edilen A1 tozunun ortalama partikül boyutu $1.22\mu\text{m}$ olup, dar partikül boyut dağılımı göstermektedir (Şekil 4.18).

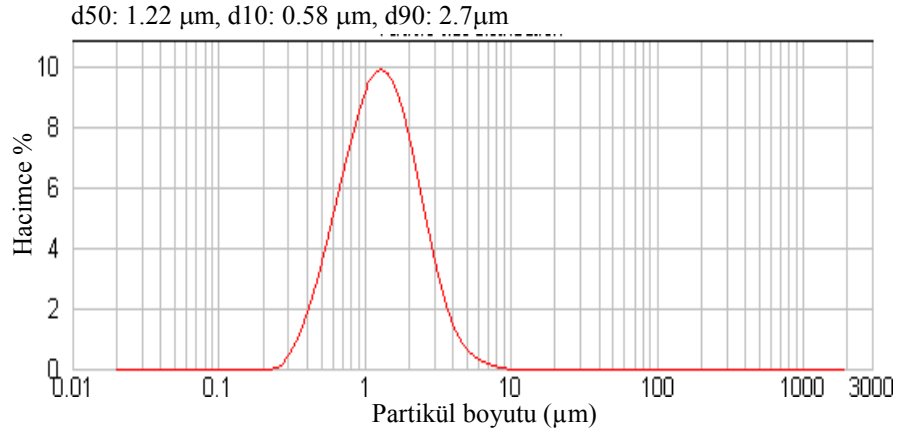
Öğütülmemiş $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozunun partikül boyut dağılım grafiği Şekil 4.19’de verilmektedir. Tozun ortalama partikül boyutu $\sim 10\mu\text{m}$ olup homojen bir dağılım sergilemektedir. Bu tozun farklı koşullarda öğütülmesi sonrasında B3, B2, B1 ve B0.5 kodlu tozlar elde edilmiştir. B3 kodlu tozun ortalama partikül boyutu $\sim 3\mu\text{m}$ olup, $\sim 10.5\mu\text{m}$ civarında ikinci bir tepe nokta mevcuttur. Bu sonuç tozların $\sim 20\%$ ’sinin ortalama partikül boyutunun $10.5\mu\text{m}$ civarında olduğunu ifade etmektedir. Tozun d_{10} değeri $0.9\mu\text{m}$ ve d_{90} değeri $13.19\mu\text{m}$ olduğundan geniş partikül boyut dağılımı sergilemektedir (Şekil 4.20). $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozunun (B) 4 saat atritör değirmende 1300 rpm hızla öğütülmesi sonucu elde edilen B2 kodlu tozun ortalama partikül boyutu $\sim 2.1\mu\text{m}$ ’dir. Tozun partikül boyut dağılımı $0.7\mu\text{m}$ ile $4.8\mu\text{m}$ arasında değişmektedir (Şekil 4.21). $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozunun 9 saat atritör

değirmende 1300 rpm hızla öğütülmesi sonucu elde edilen B1 tozunun ortalama partikül boyutu 1.15 μm 'dir. Tozun partikül boyut dağılımı 0.5 μm ile 2.4 μm arasında değişmektedir (Şekil 4.22). $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozunun 21 saat atritör değirmende 1400 rpm hızla öğütülmesi sonucu elde edilen B0.5 tozunun ortalama partikül boyutu ~ 0.5 μm 'dir. Tozun partikül boyut dağılımı 0.2 μm ile 1.4 μm arasında değişmektedir (Şekil 4.23).

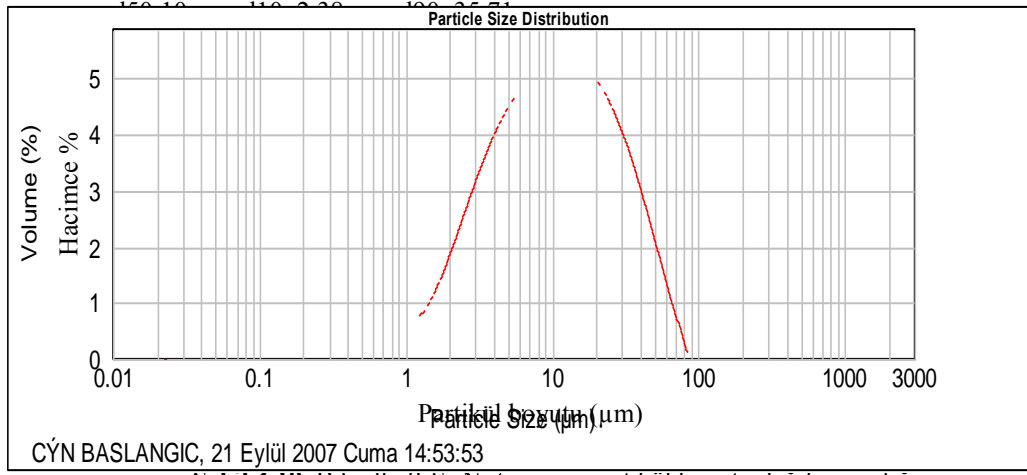
C2 kodlu $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozunun partikül boyut dağılım grafiği Şekil 4.24'de verilmiştir. Tozun ortalama partikül boyutu 2.04 μm olup dar tane boyut dağılımına sahiptir. C1 tozunun ortalama partikül boyutu 1.18 μm olarak ölçülmüş ve dar tane boyut dağılımı sergilediği görülmüştür. (Şekil 4.25). Çalışmada kullanılan diğer D kodlu $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozunun partikül boyut dağılım grafiği Şekil 4.26'da verilmektedir. Tozun ortalama partikül boyutu ~ 4 μm 'dir. Tozun partikül boyut dağılımı 1.42 μm ile 29 μm arasında değişmektedir. Elde edilen partikül boyutu dağılım grafiğinde üç tepe noktasının (0.4 μm , 3 μm , 10.5 μm) olduğu görülmektedir. Tozun hacimce ~ 70 'inin ortalama partikül boyutu 3 μm , ~ 33 'ünün 10.5 μm ve 7 'sinin 0.4 μm civarındadır.



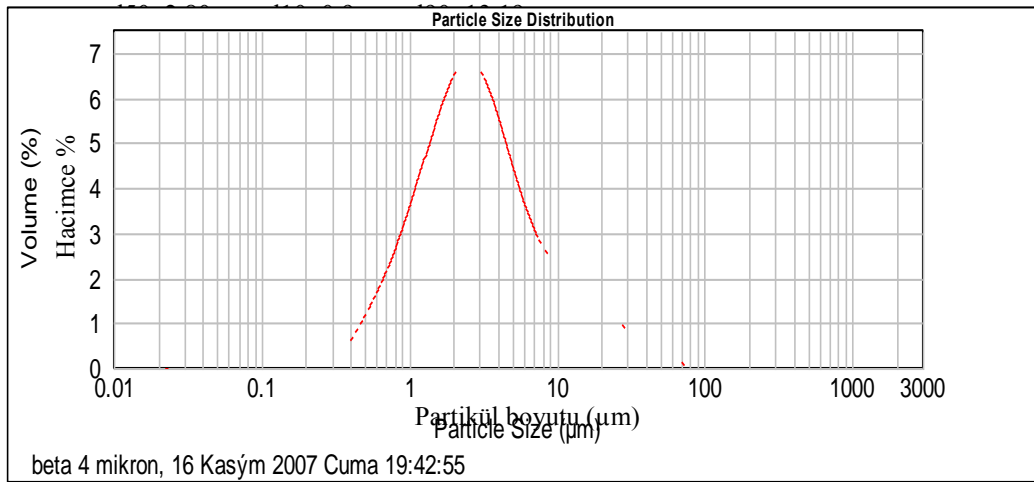
Şekil 4.17. A2 kodlu $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozunun partikül boyutu dağılım grafiği



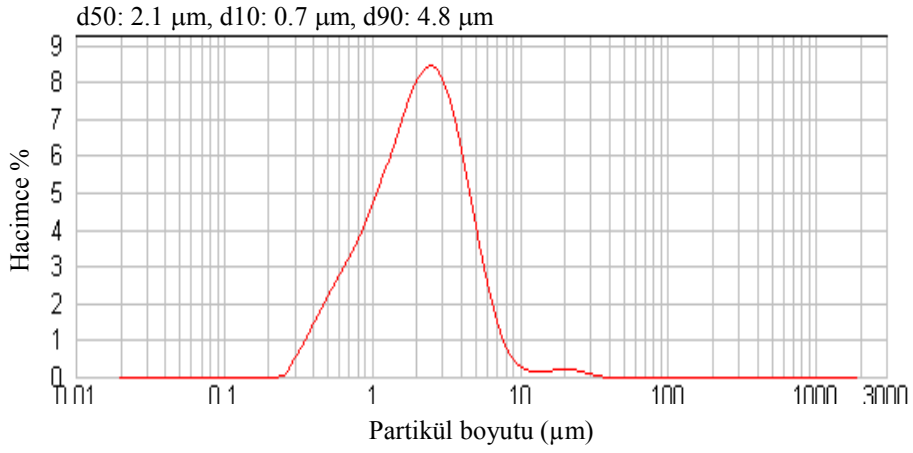
Şekil 4.18. A1 kodlu $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozunun partikül boyutu dağılım grafiği



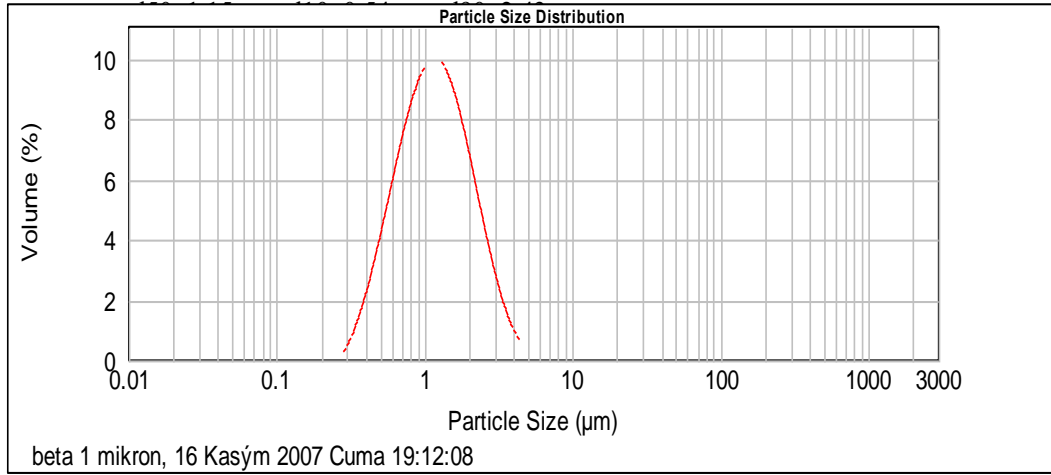
Şekil 4.19. B kodlu $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozunun partikül boyutu dağılım grafiği



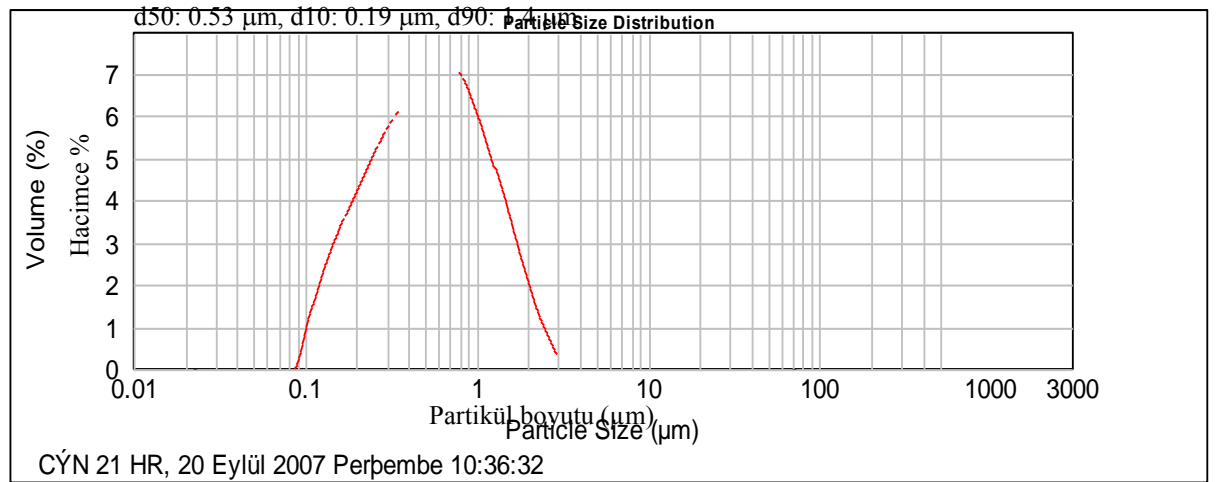
Şekil 4.20. B3 kodlu $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozunun partikül boyutu dağılım grafiği



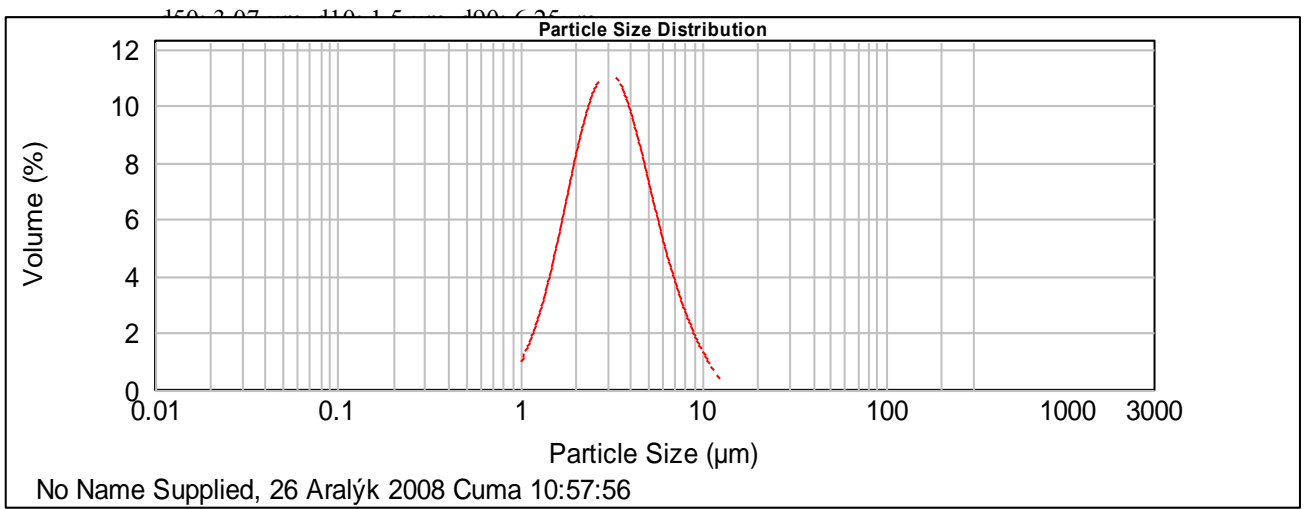
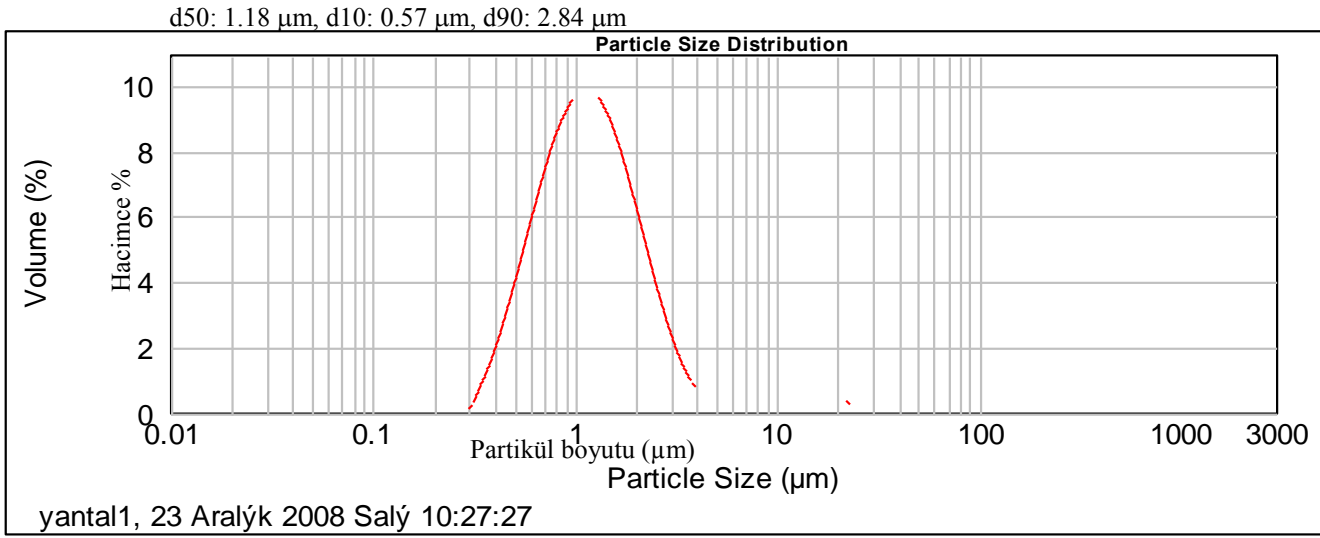
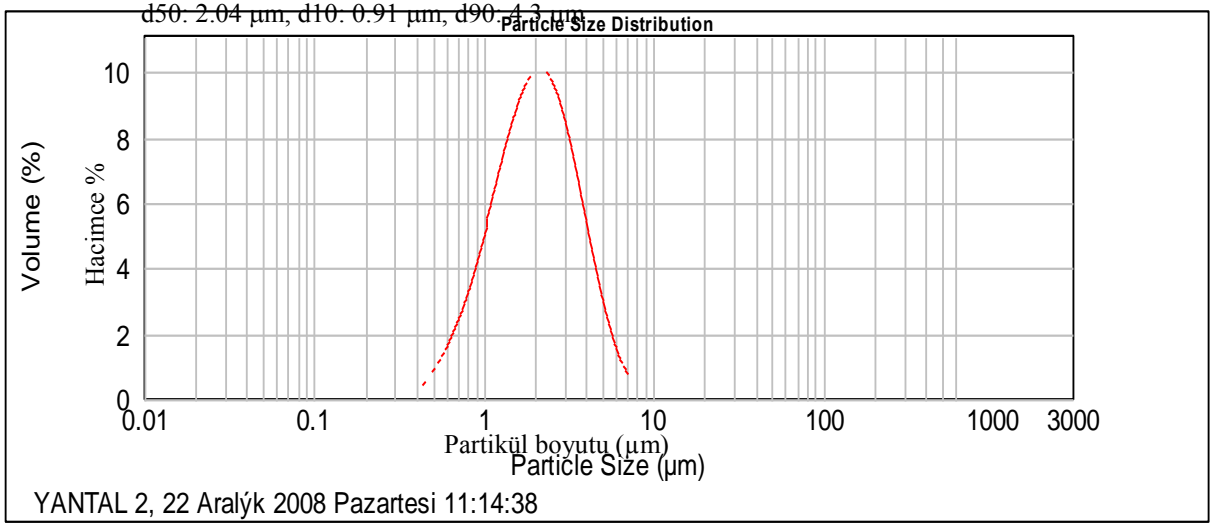
Şekil 4.21. B2 kodlu $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozunun partikül boyutu dağılım grafiği



Şekil 4.22. B1 kodlu $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozunun partikül boyutu dağılım grafiği



Şekil 4.23. B0.5 kodlu $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozunun partikül boyutu dağılım grafiği



Şekil 4.26. D kodlu $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozunun partikül boyutu dağılım grafiği

4.2.4. X-Işınları Floresans (XRF) Tekniği ile Elementel Analiz

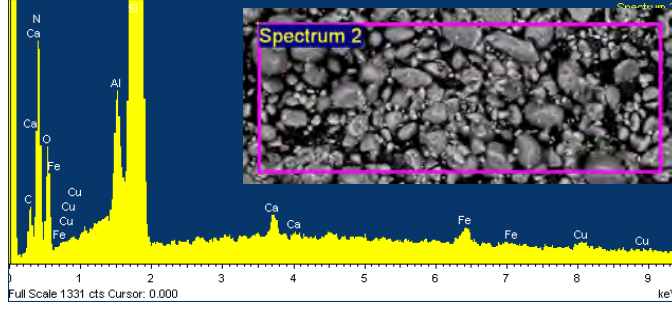
Rigaku ZSX Primus model dalga boyu saçınımlı XRF cihazı ile çalışmada referans olarak alınan R ve safsızlık miktarı yüksek olan B0.5 tozlarının elementel analizi yapılmıştır. Sonuçlar ağ. % olarak Çizelge 4.3'de verilmektedir. B0.5 tozunda Ca, Fe, Si ve Al miktarının R tozuna göre bir hayli fazla olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.3. R ve B0.5 tozlarının XRF analizleri

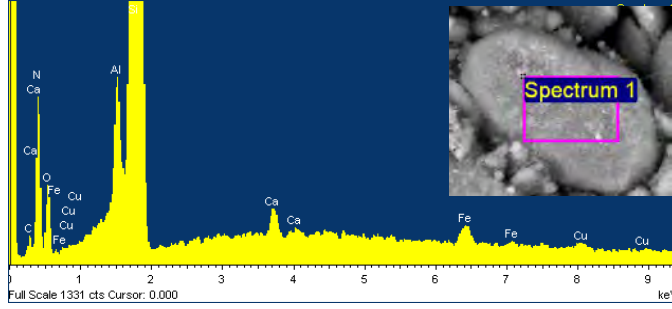
	R	B0.5
N	81.09	78.97
Al	0.033	0.450
Si	18.86	20.38
P	0.0006	0.0030
Ca	0.0019	0.0849
Cr	0.0009	0.0019
Fe	0.0029	0.0898
Ni	0.0006	0.0020
Cu	0.0006	0.0020
Mn	-	0.0077
Sr	-	0.0022

4.2.5. Enerji Saçınımlı X-Işınları (EDX) Tekniği ile Elementel Analiz

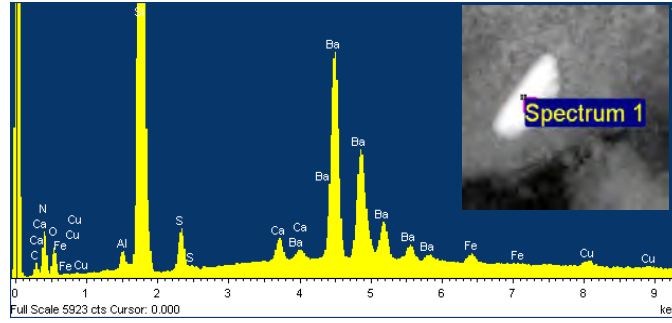
Taramalı elektron mikroskopunda (SEM-Zeiss Supra 50 VP) bulunan enerji saçınımlı x-ışını spektrometresi (EDX-Oxford Instruments 7430) kullanılarak B0.5 tozunun kimyasal analizi yapılmıştır. EDX analizleri sonrasında B0.5 tozunun safsızlık olarak Ca, Fe, Cu, Ba, S, Mn, Ti, Ni elementlerini içerdiği tespit edilmiştir (Şekil 4.27). Sonuçlar XRF analizi ile de örtüşmektedir.



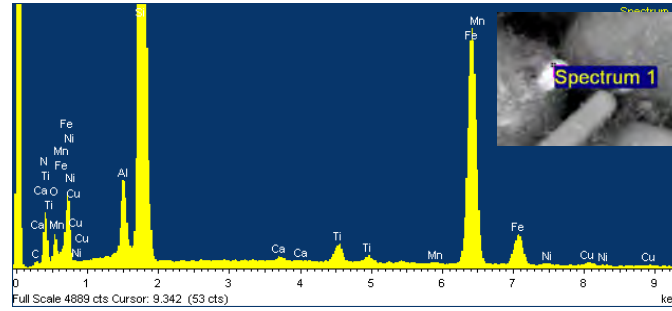
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.27. B0.5 tozunun EDX analizi spektrumları

Çalışmada kullanılan tozların faz analizi, partikül şekli ve partikül boyut dağılımları Çizelge 4.4’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.4. Çalışmada kullanılan Si₃N₄ tozları ve özellikleri

	<i>R</i>	<i>A2</i>	<i>A1</i>	<i>B</i>	<i>B2</i>	<i>B1</i>	<i>B0.5</i>	<i>C2</i>	<i>C1</i>	<i>D</i>
% α-Si ₃ N ₄	98	89	89	0	0	0	0	98	95	4
% β-Si ₃ N ₄	2	11	11	100	100	100	100	2	5	96
O	<1.4	≤1	≤1	≤3	≤3	≤3	≤3	<1.4	<1.4	
C	<0.2	-	-	-	-	-	-	<0.1	<0.1	-
Fe	<100ppm	≤0.04	≤0.04	≤1	≤1	≤1	≤1	<300ppm	<300ppm	0.4
Fe ₂ Si	-	-	-	√	√	√	√	-	-	-
FeSi ₂	-	-	-	√	√	√	√	-	-	-
SiO ₂	-	-	-	-	-	-	√	-	-	-
Si	-	≤ 0.5	≤ 0.5	√	√	√	√	< 0.1	< 0.1	√
Ca	<10ppm	≤0.02	≤0.02	√	√	√	√	-	-	-
Al	<50ppm	≤0.1	≤0.1	-	-	-	-	-	-	-
Cl	<100ppm	-	-	-	-	-	-	-	-	1 ppm
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	0.2	0.5	-
D50	0.5	1.7	1.22	10	2.1	1.15	0.53	2.04	1.18	3.07
D10		0.7	0.58	2.4	0.7	0.54	0.2	0.91	0.57	1.5
D90		4.5	2.7	36	4.8	2.43	1.4	5.27	2.84	6.25
Tane şekli	Küresel	Düzensiz	Düzensiz	Prizmatik	Prizmatik	Düzensiz	Düzensiz	Prizmatik	Prizmatik	Düzensiz
Üretim Metodu	Di-imide	Direkt Nitridasyon	Direkt Nitridasyon	Yanma Sentezi	Yanma Sentezi	Yanma Sentezi	Yanma Sentezi	Direkt Nitridasyon	Direkt Nitridasyon	Direkt Nitridasyon
Fiyatı	60 Euro	25 Euro		2 Euro				12 Euro	15 Euro	

4.3. Çalışmada Kullanılan Diğer Tozların Spesifikasyonları

Çalışmada kullanılan diğer hammaddelerin özellikleri Çizelge 4.5’de verilmektedir. AlN tozu α -SiAlON oluşumunu sağlamak için kullanılmaktadır. Oksijensiz Al kaynağı olarak davranır. Al_2O_3 , özellikle β -SiAlON oluşumunda kullanılan en genel ilavedir. Al_2O_3 , Si_3N_4 ’ün yüzeyindeki silika tabakasıyla ve diğer ilavelerle reaksiyona girer ve ötektik sıvısını oluşturur.

SiAlON’ların geçici sıvı faz sinterlemesinde sıvı kompozisyonu önemli bir yer tutar. Kompozisyon, sıvı fazın miktarını, ötektik sıcaklığını, viskozitesini ve ıslatma/çözünme davranışlarını belirler. Bu özellikler $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümünün derecesini, yoğunlaşma hızını, SiAlON çözünürlük seviyesini ve denge fazlarını da etkiler.

Çalışmada sinterleme ilavesi olarak Y_2O_3 , Sm_2O_3 , CeO_2 , $CaO_6Al_2O_3$ ve CaO kullanılmıştır. Y_2O_3 , oksit sıvısının oluşum sıcaklığını azaltır ve sinterleme esnasındaki sıvı miktarını artırır. Aynı zamanda α -SiAlON’u kararlı kılar ve itriyum esaslı amorf ya da kristal ikincil fazlar diğer fazlara göre daha refrakterdir. En düşük sıvı oluşum sıcaklığı $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ sisteminde $1300^\circ C$ ’dir. Çözünme-çökme başlarken itriyum varsa $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümünü ve yoğunlaşma için kütle taşınımını hızlandırır [110,111]

Nadir toprak oksitler, yoğunlaşmayı hızlandırmada itriyum oksit kadar etkili değildirler. CaO kaynağı olarak $CaCO_3$ ve $CaO_6Al_2O_3$ kullanılmıştır. Bu tozlar oldukça ekonomiktir. CaO düşük sıcaklıkta ötektik oluşturur ($\sim 1170^\circ C$) [112] ve reaksiyon hızını iki yolla artırır. 1) düşük ergime sıcaklığı nedeniyle sıvı oluşumu düşük sıcaklıkta gerçekleşir, 2) düşük viskoziteli sıvı oluşturur ve difüzyonu hızlandırır. $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü diğer sistemlerde $1700^\circ C$ ’lere kadar tamamlanmazken Ca sisteminde $1600^\circ C$ ’de tamamen tamamlanır [51]. α -SiAlON yapısını kararlı kılar. Ancak refrakterliği düşük tane sınır fazlarının oluşumunu sağlar.

Sm_2O_3 ve CeO_2 , Sm^{3+} (0.964Å) ve Ce^{3+} (1.03Å) kationlarının büyük iyon boyutları nedeniyle çubuksu β -SiAlON tanelerinin gelişimi sağlayarak kırılma tokluğunun artırılmasında önem kazanmaktadır. Ayrıca bu oksitler refrakter melilit fazının ($Ln_2Si_{3-x}Al_xO_{3+x}N_{4-x}$) kristalleşmesini sağlamaktadırlar [113,114].

SiC ilavesi ise SiAlON seramiklerinin sertliğini arttırmak amacıyla kompozisyon tasarımında kullanılmıştır.

Çizelge 4.5. Hammadde spesifikasyonları

<i>Malzeme</i>	<i>Menşei</i>	<i>Kompozisyon (Ağ.%)</i>	<i>Fiyatı (1 kg)</i>
Al_2O_3	Alcoa (A16SG)	0.08 Na ₂ O 0.03 SiO ₂ 0.03 CaO	2 Euro
AlN	H Type, Tokuyama Corp. Japonya	1.6 O	60 Euro
Sm_2O_3	Stanford Materials Corp., USA	99.9 saf	7 Euro
$CaCO_3$	Reidel-de Haen, Almanya	99.75 saf	2 Euro
$CaO6Al_2O_3$	Almatis, Almanya	90 Al ₂ O ₃ 8.5 CaO 0.09 Fe ₂ O ₃ 0.9 SiO ₂ 0.01 Fe	1.2 Euro
Y_2O_3	H.C. Starck Berlin, Almanya	99.9 Y ₂ O ₃	18 Euro
CeO_2	Aldrich-Almanya	99.9 CeO ₂	15 Euro
SiC	H.C. Starck Berlin, Almanya	100 α-SiC	60 Euro

4.4. Kompozisyonların Hazırlanması

Laboratuvar ölçekli ve pilot ölçekte olmak üzere iki şekilde kompozisyonlar hazırlanmıştır. Triboloji testleri sonrasında seçilen kompozisyon için pilot ölçekte toz hazırlanarak, gerçek uygulama alanında performans testleri yapılmıştır.

Laboratuvar ölçekli toz üretimi için tasarlanan kompozisyonlar sulu ortamda hidroliz olan oksit dışı malzemeler içermesi sebebiyle yaş sistemde alkol kullanılarak Fritsch firmasına ait Pulverisette 5 model eksenel değirmende 300 dev/dak dönme hızıyla 1.5 saat karıştırılmıştır.

Hazırlanan çamur içerisindeki alkol Heidolph firmasına ait WB2000 model döner kurutucuda 40°C’de uzaklaştırılmıştır. Alkolü uzaklaştırılan çamur 40°C’deki etüvde 24 saat bekletilerek alkolün tamamen uzaklaşması sağlanmıştır. Daha sonra SiAlON tozları Retsch marka titreşimli elek düzeneğinde 75 µm’lik elekten elenerek şekillendirmeye hazır hale getirilmiştir.

Pilot ölçekli toz üretimi MDA İleri Teknoloji Seramikleri San. Tic. ve Ltd. Şirketi’nde yapılmıştır. % 64 katı oranında olacak şekilde çamurlar Union process, ABD firmasına ait maksimum 2 L çamur kapasiteli atritör değirmenlerde, tozların hidrolize olmasını engellemek amacıyla ortalama partikül boyutu 0.8

μm 'ye gelene kadar alkol ortamında öğütülmüştür. Öğütme sonrasında çamur döner kurutucuda 40°C 'yi aşmayacak şekilde kurutma işlemi yapılmış ve kurutma işlemi sonrasında tozlar elenmiştir. Elenen Si_3N_4 tozlarından kompozisyonlar hazırlanarak % 64 katı oranında olacak şekilde çamurlar atritör değirmenlerde, % 2,5 civarında deflokulant ilavesi kullanılarak iki ayrı kademedede olmak üzere (800 dev/dak ve 300 dev/dak) hızlarda 1 saat süre ile öğütme işlemi yapılmıştır. Bu değirmenlerde kullanılan Si_3N_4 esaslı bilya miktarı yaklaşık olarak 2000 gram civarındadır. Daha sonra değirmendeki çamur bir peristaltik pompa vasıtasıyla çekilmiş ve çamur $32 \mu\text{m}$ 'luk elekten süzülerek pervaneli karıştırıcıya alınmıştır. Pervaneli karıştırıcıda ağ.%2 plastikleştirici (Primal B60, Rhöm & Haas, İtalya), ağ. %2 bağlayıcı (PEG 4000, Clariant Produkte GmbH, Almanya), ağ.%2 yağlayıcı (Zuzoplast wem, ZSC Himmer&Shwarz, Almanya) ilaveleri yapılmıştır.

Hazırlanan çamur kompozisyonlar için püskürtmeli kurutma işlemi 1 metre çapında ve 2 metre yüksekliğinde Nubilosa LTC-2 model bir püskürtmeli kurutucu vasıtasıyla yapılmıştır. Peristaltik bir pompa vasıtasıyla yaklaşık 30 dev/dak. hızla pompalanan çamur, 2 bar basıncında hava ile kurutucu içine püskürtülmüştür. Bileşimdeki bağlayıcı, plastikleştirici ve yağlayıcıların yanmasını ve/veya sağladığı özelliklerini kaybetmesini engellemek amacıyla kurutucu çıkış sıcaklığı yaklaşık 125°C 'nin altında tutulmuştur. Kurutucu giriş sıcaklığı ise yaklaşık 240°C olarak belirlenmiştir.

4.5. Şekillendirme

Laboratuar ölçeğinde hazırlanan tozlar Alfa firmasına ait el presi kullanılarak 25 MPa basınç altında tek eksenli preslendikten sonra Stansted Fluid Power firmasına ait FPG2568/2569 kodlu soğuk izostatik presle (CIP) 300 MPa basınç altında preslenerek tabletlerin homojen ve yüksek yaş yoğunluğa ulaşması sağlanmıştır.

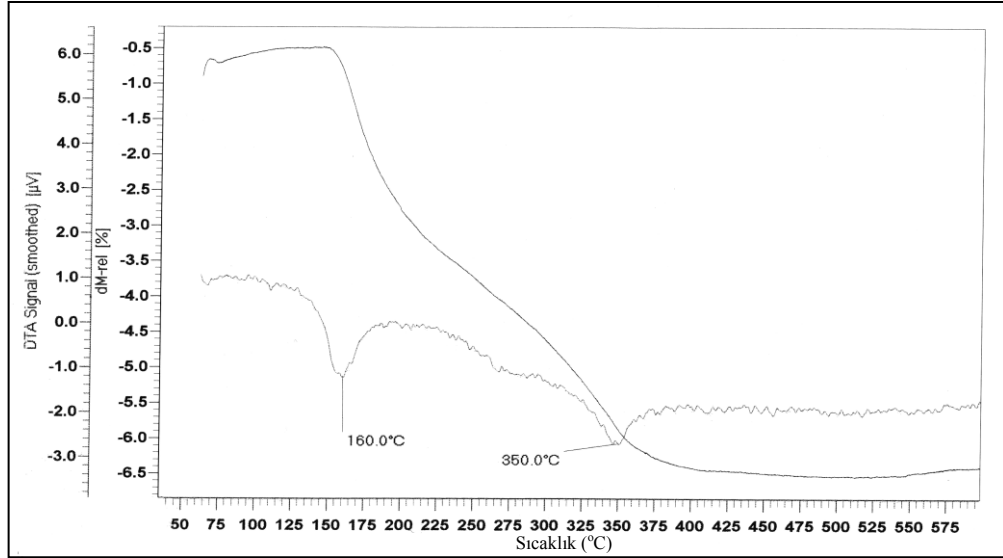
Performans testleri yapılmak üzere prototip olarak üretilen parçalar Ceramtec AG (Almanya) firmasında tek yönlü pres yardımıyla, 170 MPa basınç altında, 30.16 mm çapında ve 12 mm yüksekliğinde olacak şekilde preslenmiştir.

Preslenen ürünlerin yaş yoğunluğunu arttırmak amacıyla 300 MPa basınç altında soğuk izostatik presleme işlemi yapılmıştır.

4.6. Bağlayıcı Uzaklaştırma İşlemi

Preslenen granülden üretilmiş ürünler normal atmosfer koşullarında Reta marka fırında bağlayıcı giderme işlemine tabi tutulmuştur. Bağlayıcı uzaklaştırma fırın rejiminin belirlenmesi için granüllerden TG-DTA eğrileri elde edilmiştir (Şekil 4.28). DTA eğrisi üzerinde görülen pikler ve bu piklere karşılık gelen TGA eğrisindeki ağırlık kayıpları bağlayıcı, yağlayıcı ve plastikleştirici yanmasından dolayı kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlardan belirlenen bağlayıcı giderme rejimi aşağıdaki gibidir:

- Oda sıcaklığı → 140°C ısıtma hızı: 2°C/dak.
- 140 °C → 400°C ısıtma hızı: 1°C/dak.
- 400°C → 550°C ısıtma hızı: 3°C/dak.
- 550°C 30 dak. bekleme
- 550°C → Oda sıcaklığına: 10°C/dak.

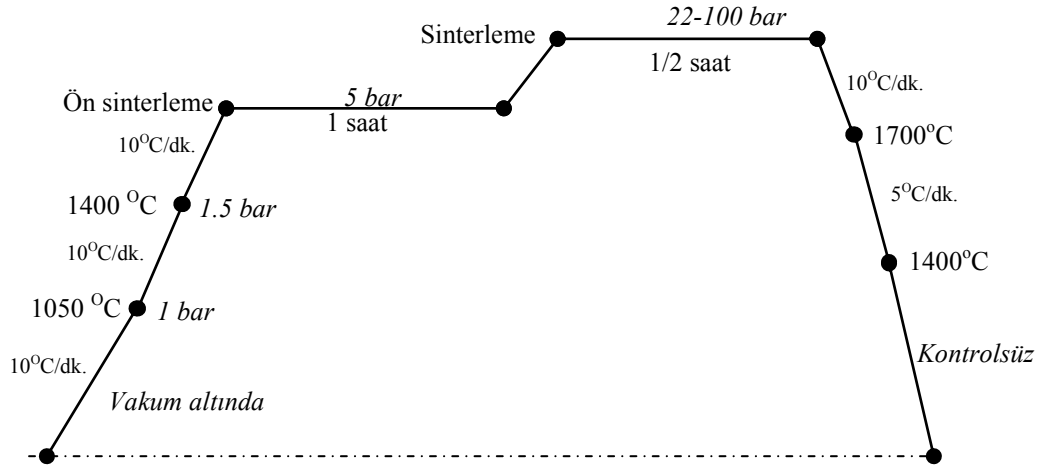


Şekil 4.28. Püskürtmeli kurutucudan elde edilen granüllerin TG-DTA eğrileri

4.7. Sinterleme

Sinterleme işlemi gaz basınçlı ve basınçsız olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmiştir. Sinterleme işlemi öncesinde numunelerin üzerine BN katı yağlayıcı sprej sıkılmıştır. Sinterleme işleminde BN pota kullanılmıştır.

Gaz basınçlı sinterleme işlemleri KCE marka FPW 100/150–2200–25 tipi, grafit ısıtıcı elemanlı, gaz basınçlı sinterleme (GPS) fırınında ve FCT marka FPW 180/250–2–220–100SP tipi, 100 bara çıkabilen, grafit ısıtıcı elemanlı gaz basınçlı sinterleme fırınında gerçekleştirilmiştir. Gaz basınçlı sinterlemenin temelini yüksek azot basınçlarında ısıtma ile Si_3N_4 'ün bozunumunu önlemek oluşturmaktadır. Gaz basınçlı sinterlemede artan azot gaz basıncı Si_3N_4 'ün elementlerine ayrışma sıcaklığının yükselmesine sebep olarak daha yüksek sıcaklıklarda sinterlemeye imkân tanır. Gaz basınçlı sinterleme süreci şematik olarak Şekil 4.29'de gösterilmiştir. Sinterleme işlemi iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada Si_3N_4 'ün bozunumunu engelleyecek azot basınçlarında (5 bar) tamamen kapalı gözenek seviyesine ulaşıp ikinci basamakta azot gaz basıncı artırılarak (22-100 bar) yüksek yoğunlaşma elde edilmiştir. Yüksek gaz basınçlarında tek basamaklı sinterleme yapıldığı durumda, gaz gözeneklerin içerisinde kalarak yoğunlaşma davranışını kötü etkilemektedir. Tüm sıcaklık artış basamaklarında ısıtma hızı $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ tutulmuştur. Soğutma aşamasında sinterleme sonrası kristal faz eldesi için soğutma hızı yavaşlatılarak $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ seçilmiştir.



Şekil 4.29. Sinterleme rejiminin şematik gösterimi

Gaz basınçlı sinterlenmiş numunelerin bazıları yine aynı fırında daha yüksek sıcaklıklarda 22-100 bar azot gaz basıncı altında tane büyümesini sağlamak amacıyla ısıl işleme tabi tutulmuşlardır.

Basınçsız sinterleme işlemi Thermal Technology firmasına ait 1000-4560-FP2000 model atmosfer kontrollü yüksek sıcaklık fırınında gerçekleştirilmiştir. Basınçsız sinterlenmiş bazı numunelere de tane büyümesini sağlamak amacıyla sinterleme sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda yine basınçsız ortamda ısıl işlem uygulanmıştır.

4.8. Sinterlenmiş Malzemelerin Karakterizasyonu

4.8.1. Yoğunluk Ölçümü

Sinterlenen numunelerin yığinsal yoğunluk ölçümü Arşimet, su ile yer değiştirme prensibine göre yapılmıştır. Bu prensibe göre, bir maddenin sıvı içindeki ağırlığı, o maddenin kuru ağırlığı ile batmaya karşı gösterdiği direnç kuvvetinin farkına eşittir. Arşimet prensibiyle yoğunluk ölçümü için, sinterlenen numunelerin kuru ağırlıkları (W_1) alınıp, gözeneklerin içinde kalan havanın uzaklaştırılması için yaklaşık 4 saat kaynatıldıktan sonra, askıdaki ağırlıkları (W_2) ölçülmüş, sonrasında sıvı sızdırılmış haldeki ağırlıkları (W_3) ölçülerek aşağıdaki denkleme göre yığinsal yoğunluk hesaplamaları yapılmıştır (ρ_{su} : suyun özkütlesi).

$$Yığinsal\ Yoğunluk = \frac{W_1}{W_3 - W_2} \times \rho_{su} \quad (4.2)$$

4.8.2. Faz Analizi

Rigaku Rint 2000 marka X-ışınları cihazı yardımıyla CuK_{α} ışınması kullanılarak faz analizi yapılmıştır. Ortalama $\alpha:\beta$ miktarları, α -SiAlON için (102) ve (210) düzlemlerinden elde edilen yansıma pik şiddetleri ve β -SiAlON için (101) ve (210) düzlemlerinden elde edilen şiddetler kullanılarak Eşitlik 4.1 yardımıyla hesaplanmıştır.

Sinterleme sonrası oluşan melilit fazının miktarı, düzlemler arası mesafesi (d) 2.81 olan melilit piki şiddetinin, d değeri 2.67 olan β -SiAlON pik şiddetine oranı referans alınarak hesaplanmıştır.

β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}'un z (katı çözünürlük) değeri z_a ve z_c değerlerinin ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

$$z_a = \frac{a - 7.6044}{0.031} \quad (4.3)$$

$$z_c = \frac{c - 2.9075}{0.026} \quad (4.4)$$

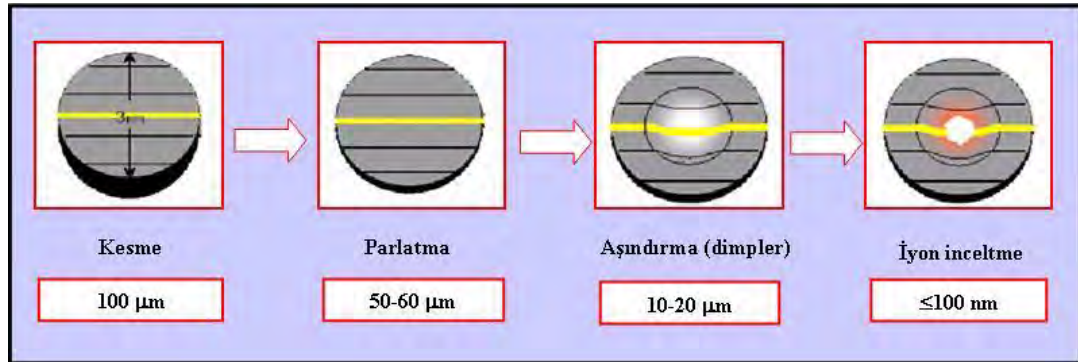
Bu eşitliklerde a ve c, β -SiAlON'un hesaplanan birim hücre boyutlarını ifade eder. Hesaplamalarda β -Si₃N₄'ün a ve c boyutları (a=7.6044 ve c=2.9075) referans olarak alınmıştır.

4.8.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mikroyapı Karakterizasyonu

Karakterizasyon öncesinde sinterlenmiş numuneler kesilerek, ara kesitleri yüzeye gelecek şekilde sıcak kalıplama tekniği kullanılarak bakalit malzeme ile kalıba alınmıştır. Sonrasında parlatma işlemi Struers marka otomatik parlatma cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Yüzeyi parlatılmış numuneler analiz öncesinde iletken olmayan seramik malzemenin yüzeyi iletkenliği sağlamak ve dolayısıyla elektronların yüzeye şarj olmasını engellemek için iletkenliği yüksek olan altın-paladyum alaşımı ile vakum ortamında kaplanmıştır. Mikroyapısal analizler Zeiss EVO 50 marka taramalı elektron mikroskobunda ve Zeiss Supra 50 VP marka taramalı elektron mikroskobunda atom ağırlığına bağlı olarak faz ayrımını sağlayan geri saçınımlı elektron (BEI) dedektörü kullanılarak alınmıştır. Cihaza takılı EDX dedektörü ile elementel analiz yapılmıştır.

4.8.4. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ile Mikroyapı Karakterizasyonu

TEM incelemeleri için sinterlenmiş SiAlON seramik numuneler, 100-200 μm kalınlığında kesilerek aşındırma ve parlatma işlemleri yapıldıktan sonra yaklaşık 50 μm kalınlığına kadar inceltilmişlerdir. 50 μm kalınlığındaki numuneler, ultrasonik kesicide 3 mm \varnothing nda disk şeklinde kesildikten sonra dimpler adı verilen cihazda aşındırılarak yaklaşık $\approx 10-20$ μm inceliğinde numuneler haline getirilmişlerdir. Yaklaşık 10-20 μm inceliğindeki numuneler argon gazını iyon kaynağı olarak kullanan iyon inceltme cihazında elektron transparanlığını (<100 nm) sağlayana kadar inceltmişlerdir. TEM için bu şekilde numune hazırlama prosesi 'geleneksel yöntem' olarak adlandırılmaktadır [115]. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) için şematik numune hazırlama kademeleri Şekil 4.30'da verilmektedir.



Şekil 4.30. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) için şematik numune hazırlama kademeleri ve herbir kademe için hedeflenen kalınlıklar

İnceltelen numuneler kalınlık kontrol ünitesine sahip kaplama cihazında (Baltec MED 020) ince karbon film ile kaplanmışlardır. Analitik TEM ve HRTEM çalışmaları, 200 kV hızlandırma voltajında STEM-HAADF (yüksek açılı halkasal karanlık alan) dedektörü (FISHIONE), EDX (JEOL JED-2300T) spektromesi, enerji filtresi (GATAN GIF TRIDIEM STEM Pack) ve PEELS spektrometresine sahip geçirimli elektron mikroskobu (TEM-JEOL 2100F) ile gerçekleştirilmiştir.

4.8.5. Sertlik ve Kırılma Tokluğu Ölçümü

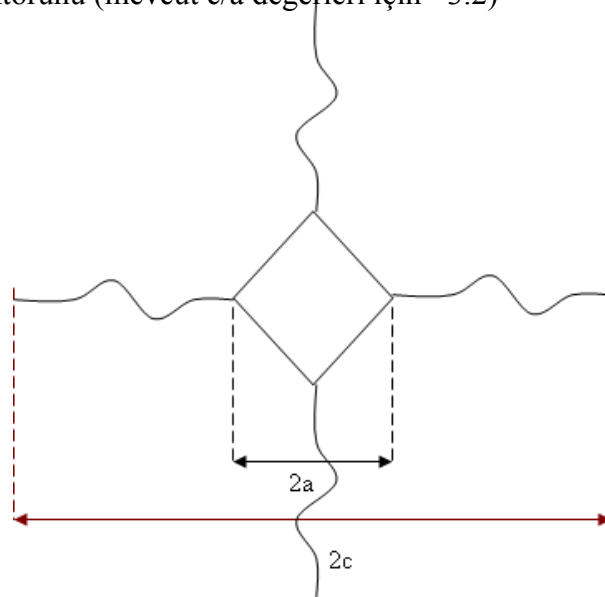
Kesit yüzeyleri parlatılmış olan numunelerin sertlikleri Vickers sertlik ölçme yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Bu yöntemle göre numune yüzeyine 10 kg yük 10 sn süreyle uygulanmıştır. Yük uygulandıktan sonra oluşan izin şematik gösterimi Şekil 4.31’de verilmektedir. Güvenilir sonuçlar elde edilmesi için her numuneden en az 5 ölçüm alınmıştır. Sertlik değerleri aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$H_{V10} = (0.47P)/a^2 \quad (4.5)$$

Formülde P uygulanan kuvveti (N) ve a ise diagonalın yarısını ifade etmektedir. İndentasyon kırılma tokluğu Evans & Charles tarafından geliştirilen formül ile hesaplanmıştır [116].

$$K_{Ic} = \frac{0.15k(c/a)^{-3/2} H_V \sqrt{a}}{\Phi} \quad (4.6)$$

Formülde K_{Ic} , kırılma tokluğunu ($MPam^{1/2}$), Φ faktör (≈ 3), H_V Vickers sertliğini (GPa), c radyal çatlakların ortalama uzunluğunu, a diagonalın yarısını, k ise düzeltme faktörünü (mevcut c/a değerleri için ≈ 3.2)



Şekil 4.31. Vickers indentinin ve oluşan çatlakların şematik gösterimi

4.8.6. Elastik Modül Ölçümleri

Hertzian temas gerilmesi ve temas sıcaklığını tespit etmek amacıyla SiAlON malzemelerin elastik modül ölçümleri yapılmıştır. SiAlON numunelerin elastik modülleri ultrasonik hız ölçüm metodu ile belirlenmiştir. Ölçümler için Olympus Panametrics Model 5800 (Japonya) bilgisayar kontrollü ultrasonik cihaz kullanılmıştır. Boyuna dalgaların ilerleme süresi frekansı 5 MHz, enine dalgaların ilerleme süresi frekansı 2.25 MHz olan transduserlerle ölçülmüştür. Transduserler darbe-yankı modunda çalışmaktadır. Dalga ilerleme süresi ± 20 ns seviyesinde güvenilirlikle belirlenmektedir. Cihazın temel çalışma prensibi, ultrasonik dalgaların iletimi ve yansımaya dayanmaktadır. Bundan dolayı elastik özellikler, malzeme yoğunluğu (ρ) ve ölçülen boyuna (v_l) ve enine (v_s) dalgaların hızından hesaplanabilir. Bu analizde kullanılan numunelerin izotropik olduğu varsayılmış, standart hız-elastiklik ilişkisi elastik modül, poisson oranı hesaplanmasında kullanılmıştır.

Bu ilişkiler aşağıdaki eşitliklerde verilmektedir:

$$E = v_l^2 \rho (1+\nu)(1-2\nu)/(1-\nu) \quad (4.7)$$

$$\nu = (1-2b^2)/(2-2b^2) \quad (4.8)$$

Burada v_l boyuna dalgaların ilerleme hızı (m/s), v_s enine dalgaların ilerleme hızı (m/s), E, elastik modülü (Pa), ν poisson oranı ve $b = v_s/v_l$. Dalganın malzeme boyunca ilerleme hızı aşağıdaki formül ile ifade edilmektedir.

$$v_l = (2d)/t \quad (4.9)$$

v_l boyuna dalgaların hızı, d numune kalınlığı ve t ise dalganın malzemeye giriş ve çıkış arasındaki süredir. Numunelerin kalınlığı mikrometre ile ölçülmüştür.

4.8.7. Isıl Geçirgenlik Ölçümleri

SiAlON numunelerin triboloji testi esnasındaki temas sıcaklığını hesaplamak ve ısı iletkenlik-aşınma oranı ilişkisini irdelemek amacıyla ısı geçirgenlik ölçümü yapılmıştır.

SiAlON seramiklerin ısı geçirgenlik ölçümleri Netzsch marka LFA-457 lazer-flaş cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler oda sıcaklığı-1000°C arasında yapılmıştır. Sonuçların güvenilirliği, açısından her bir sıcaklıkta en az üç ölçüm alınarak ortalama değer alınmıştır. Ölçüm için hazırlanan numunelerin benzer çapta (~13 mm), benzer kalınlıkta (4- 5 mm) ve düşük pürüzlülüğe sahip olmasına dikkat edilmiştir. Numunelerin her iki yüzeyi de ölçüm öncesinde ince bir tabaka altın ve sonrasında karbon ile kaplanmıştır. Bu ince altın tabakası lazer ışınının direkt geçmesini önleyerek numuneye enerji transferine yardımcı olmaktadır. Karbon ise ön yüzeyde absorpsiyonu, arka yüzeyde ise emissiviteyi artırmak için kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ölçüm esnasında malzemelerin oksitlenmesini önlemek amacıyla ölçümler 100 mbar/sn akış hızında azot gazı geçirilerek yapılmıştır.

Isıl iletkenlik aşağıdaki formülle ifade edilmektedir:

$$\kappa = a \rho c_p \quad (4.10)$$

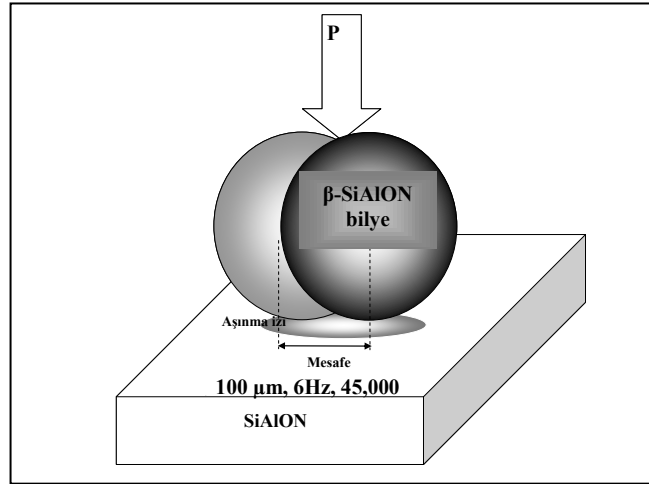
Burada a [m^2/s] ısı yayılabilirliği, ρ [mol/m^3] molar yoğunluğu C_p [$J/mol.K$] ise sabit basınçtaki ısı kapasitesini göstermektedir. SiAlON seramiklerinin ısı iletkenliğini hesaplarken C_p değeri daha önceki çalışmalar referans alınarak tüm malzemeler için 700 J/kg.K olarak alınmıştır [117].

4.8.8. Triboloji Testleri

Triboloji testleri Kanpur Hindistan Teknoloji Enstitüsü (IIT), Malzeme ve Metalurji Mühendisliği Bölümü'nde bilgisayar kontrollü düşük salınımlar altında lineer karşılıklı hareket etme özelliğine sahip bilye-disk temas geometrisindeki (bilye sabit ve SiAlON numune hareketli) triboloji cihazı (TR-281M, DUCOM, Bangalore, Hindistan) kullanılarak kuru ortamda, oda sıcaklığında yapılmıştır. Triboloji cihazının şematik gösterimi Şekil 4.32'de verilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.32. (a) Triboloji cihazının şematik gösterimi, (b) Test esnasındaki temasların şematik gösterimi

Triboloji testi sırasında bir motor tarafından aşınma testi yapılan malzemeye sabit vuruş mesafesi ve frekans ile relatif lineer hareket ile salınım yaptırılır. Bir transduser test yapılan numunenin hareketini görüntüler ve piezo elektrik transduser sürtünme kuvvetini ölçer. Tanjantsal kuvvetteki değişim kayıt edilir ve sürtünme katsayısı çevrimiçi olarak bilgisayar destekli sistem yardımıyla hesaplanır.

Test öncesinde numunelerin yüzeyi parlatılmış ve hem bilye hem de SiAlON disk aseton içerisinde ultrasonikle temizlenmiştir. Malzemeler arasında karşılaştırma yapmak amacıyla test koşulları (vuruş mesafesi: 100 µm, salınım frekansı 6 Hz, çevrim sayısı: 45,000, normal yük: 8N) sabit tutulmuştur. Güvenilir sonuçlar elde etmek için her numuneden en az üç kez ölçüm alınmıştır. Bilye olarak çapı 9.5 mm, z:0.3, E:310 GPa, HV10:15.5 GPa, K_{1c}: 4.7 MPam^{1/2} ticari SiAlON (TCQ kalite, Toshiba, Japan) numunesi kullanılmıştır. Testler atmosferde oda sıcaklığında (23±2) ve 40±5% relatif nem ortamında gerçekleştirilmiştir.

Testler sonrasında SiAlON seramiklerinin aşınma hacmi lazer yüzey profilometresi (Perthometer PGK-120, Mahr GmbH, Gottingen, Almanya) kullanılarak belirlenmiştir. Aşınma hacmi her 2D profilinin yüzey alanının integrali alınarak hesaplanmıştır. Spesifik aşınma oranı (mm³/Nm) aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır [118].

$$W = \frac{\Delta V}{DxL} \quad (4.11)$$

Bu formülasyonda, ΔV aşınma hacmi (mm³), D toplam aşınmış mesafe (m) ve L uygulanan yüküdür. Her testten sonra test edilen malzemelerin aşınma yüzeyleri ikincil elektron taramalı elektron mikroskopunda (SE-SEM) incelenmiştir. Triboloji testleri sonrasında oluşan tabakanın kompozisyonu EDS analizi ile tespit edilmiştir. Aşınma izinin detaylı topografik özelliklerinin incelenmesi aşınma mekanizmalarının açıklanabilmesi için gereklidir. SEM öncesinde numuneler Au-Pd karışımı ile yeterli iletkenlik elde etmek ve yüzeyin yüklenmesini engellemek amacıyla kaplanmıştır.

4.8.9. Mukavemet Ölçümleri

Malzemenin oda sıcaklığında dört nokta eğme kırılma mukavemetleri Instron 5581 modeli universal mekanik test cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Test cihazı 50 kN yük kapasiteli olup, yere monte edilen mekanik test sistemi ile yüksek sıcaklık fırını (1500°C) ve aksesuarlarını içermektedir.

Dört nokta eğilme kırılma deneyleri ASTM C1161-02c (Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature) standardına göre uygulanmıştır. Bu doğrultuda bar biçiminde, uzunluk olarak 45 mm, genişlik olarak 4.0±0.2 mm, kalınlık olarak 3.0±0.2 mm ölçülerinde numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerin dört nokta eğilme kırılma deneyleri Instron 5581 modeli universal mekanik test cihazına takılan dört nokta eğme test düzeneği ile deformasyon kontrollü modda, dakikada 0.5 mm eğilme deformasyonu oluşturacak şekilde eğilme yükünün, gerilmesinin artırılması şeklinde yapılmıştır. Numunenin kırılması ile de testler sonlandırılmıştır.

4.9. Performans Testleri

Performans testleri Röchling Leripa (Avusturya) firmasında, yüzey hazırlama endüstrisinde nozul olarak kullanılmak üzere parçalar üretilerek gerçekleştirilmiştir. Seramik tanecikler (Al_2O_3) şiddetli bir şekilde numune üzerine püskürtülerek aşınma yoluyla yüzey temizleme, mukavemetlendirme ya da modifiye etme işlemi yapılır. Bu işlem esnasında ince tanecikler parça üzerine yüksek hava basınçları ile püskürtülürler. Tanecikler yüzeye çarptıkça küçük kırılmalara neden olurlar. Nozul, yüzey işleme cihazının en önemli parçasıdır. Nozul aşınmasını birçok parametre etkilemektedir. Bunlar kütle akış hızı, çarpma açısı, kullanılan aşındırıcı tane özellikleri, nozul malzemesi ve geometrisi olarak sayılabilir. Test parametreleri Çizelge 4.6'da verilmektedir.

Çizelge 4.6. Test parametreleri

Basınç	6 bar
Tanecik kompozisyonu	Alümina
Alümina tane boyutu	0.5-1 mm
Alümina miktarı	2 kg
Numune boyutları	24.5x7 mm
Test süresi	10 dakika
Nozüle olan mesafe	10 mm
Çarpma açısı	50°C

Triboloji testleri sonrasında en düşük aşınma hacmine sahip S9 ve S10 kodlu SiAlON seramikleri performans testi için seçilmiştir. Bu malzemelerin performansları şuan Ceradyne (Amerika) ve Ceramtec AG (Almanya) firmalarının piyasada tribolojik uygulamalarda kullanılmak üzere ürettikleri silisyum nitrür ve SiAlON malzemeleri ve yine Ceramtec firmasının ürettiği zirkonya ile kararlı kılınmış alümina (Dinox) ve farklı saflıktaki alümina seramikleri ile birlikte yapılmıştır. Testler, sonuçların güvenilirliği açısından her malzemedan 3 farklı numune kullanılarak tekrar edilmiştir. Performans testleri sonrasında malzemelerin aşınma hacimleri belirlenirken numunelerin test öncesindeki ağırlıkları ve sonrasındaki ağırlıkları alınarak aradaki fark tespit edilmiş ve kütle/yoğunluk ilişkisinden hacimsel hesaplamalar yapılmıştır. Performans testleri sonrasında malzemelerin aşınma yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir.

5. MALZEME GELİŞTİRİLMESİ

Malzemelerin tribolojik davranışını etkileyen parametreler başlıca mikroyapı, kırılma tokluğu ve sertlik olarak sıralanabilir.

Mikroyapı gelişimi temel olarak malzemenin kırılma tokluğunu ve sertliğini de etkilemektedir. SiAlON seramiklerinin mikroyapı gelişimi başlangıç Si_3N_4 tozu özellikleri (polimorf tipi (α ya da β), partikül boyutu, partikül boyut dağılımı, safsızlıklar vb.), ilave kompozisyonları ve sinterleme koşulları olmak üzere başlıca üç faktör tarafından kontrol edilmektedir. Literatürde SiAlON seramiklerinin mikroyapı gelişimi üzerine çalışmalar mevcut olmasına rağmen hala açıklanmamış noktalar mevcuttur. Mevcut tez çalışması ile birlikte tribolojik uygulamalarda kullanılmak üzere uygun malzemelerin mikroyapısal özellikleri tespit edilirken hem de mikroyapısal ve mekanik özellikleri etkileyen parametreler ve etki dereceleri tartışılacaktır. Bu parametreler; başlangıç Si_3N_4 tozu polimorf tipi, partikül boyutu, partikül boyut dağılımı, sinterleme sonrası ısıl işlem, sinterleme ilave türü ve takviye edici sert ikincil fazların etkisi olarak sıralanmaktadır.

5.1. Başlangıç Si_3N_4 Tozu Polimorf Tipinin Mikroyapı Gelişimi ve Mekanik Özellikler Üzerine Etkisi

Başlangıç Si_3N_4 tozunun polimorf tipinin (α ya da β) ve oranının mikroyapı gelişimi ve nihai özelliklere etkisi olduğu söylenmektedir [119-124]. α ve β olmak üzere iki farklı Si_3N_4 başlangıç tozu polimorfu mevcuttur. Wild ve ark. [125] α - Si_3N_4 atomik yapısına az miktarda oksijen yerleştiğini ve kimyasal formülünün yaklaşık $\text{Si}_{11.5}\text{N}_{15}\text{O}_{0.5}$ olduğunu, β - Si_3N_4 tozunun ise saf Si_3N_4 olduğunu belirtmişlerdir. Bu nedenle reaktivitesi β - Si_3N_4 'e göre yüksek olan α - Si_3N_4 tozu daha yaygın kullanılmaktadır. Bilindiği üzere α polimorfu düşük sıcaklık formu olup $>1410^\circ\text{C}$ β polimorfuna dönüşmektedir [43]. α - Si_3N_4 tozunun başlangıç tozu olarak tercih edilmesinin diğer bir nedeni $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü sonrası iğnemsiz β - Si_3N_4 tane gelişiminin sağlanmasıdır. β - Si_3N_4 tozu başlangıç tozu olarak kullanıldığında ise iğnemsiz taneler içeren mikroyapı gelişimi bu nedenle

güçtür. Si_3N_4 seramiklerinin tane büyüme mekanizması $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü ve tane büyümesi arasında karmaşık bir ilişki olduğu için henüz çok iyi bir şekilde anlaşılmış değildir.

Araştırmacıların çoğu, α ya da $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fazlarınca zengin tozların kullanılmasıyla üretilen $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ seramiklerinin farklı mikroyapı gelişimine ve mekanik özelliklere sahip olduğunu kabul etmektedirler [119-124]. Bazı araştırmacılar ise $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu ile başlanıldığında da $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu ile başlamış gibi in-situ mikroyapı gelişiminin mümkün olduğunu savunmaktadırlar [126-130]. Sonuç olarak $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ve $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu karışımının mikroyapı gelişimi ve mekanik özelliklere etkisi henüz tam olarak açıklanmış değildir. Literatürde yapılan çalışmaların çoğunda $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ seramiklerinin mikroyapı gelişimi ve mekanik özelliklerine farklı başlangıç tozlarının etkisi araştırılmıştır [119-124,126-130]. Ancak SiAlON seramikleri üzerine bu tarz çalışmalar sınırlı sayıdadır [131-133].

Ekström ve ark.[14] farklı kimyasal kompozisyon (serbest silisyum (ağ.%0.2-5), demir (ağ. %0.03-0.29), oksijen (ağ.%0.7-1-6)), $\alpha:\beta$ oranı (%91-85) ve partikül boyutundaki (yüzey alanı 5.8-10.2 m^2/g) beş farklı Si_3N_4 tozu kullanarak hazırlanan $\alpha:\beta\text{-SiAlON}$ seramiklerinin mikroyapı gelişimi ve sinterleme davranışlarını incelemişlerdir. Beş farklı tozdan hazırlanan malzemelerin, tane boyutu ve şekli bakımından benzer mikroyapı gelişimi sergilediği bildirilmiştir. $\beta\text{-SiAlON}$ tanelerinin çekirdeklenmesi ve büyümesinin aşırı doygun sıvı faz içinde gelişen çekirdeklerden ya da tamamen çözünmemiş $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ kristallerinden olduğunu düşünmüşlerdir. İkinci durumun daha muhtemel olduğunu vurgulamışlardır. Diğer araştırmacıların yaptığı çalışmalarda da [134,135] tamamen çözünmemiş $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ kristallerinin üzerinde $\alpha\text{-SiAlON}$ ve $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ kristallerinin üzerinde $\beta\text{-SiAlON}$ tanelerinin gelişiminin olduğu TEM analizleri ile doğrulanmıştır. Yüksek demir miktarına sahip Si_3N_4 tozundan hazırlanan malzeme ise demir silisid adacıklarının oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Bu fazlar yüksek sıcaklıktaki mekanik özellikleri olumsuz etkilemektedir. Serbest silisyum miktarı fazla olan Si_3N_4 tozundan hazırlanan kompozisyonun sinterleme koşullarına çok daha hassas olduğu ve yüksek $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fazına sahip toz kullanıldığında ise daha fazla $\beta\text{-SiAlON}$ fazının oluştuğunu bildirmişlerdir.

Wang ve ark.'nın yaptığı çalışmada [15] benzer partikül boyutlarına (0.4-0.6 μm) fakat farklı $\alpha:\beta$ Si_3N_4 faz oranlarına sahip ($\sim 100\alpha$, $40\alpha:60\beta$ ve $\sim 100\beta$) başlangıç tozları kullanılarak α -SiAlON kompozisyonları hazırlanmış ve başlangıç tozunun $\alpha:\beta$ faz oranının yoğunlaşma davranışı, faz ve mikroyapı gelişimine etkisi araştırılmıştır. β - Si_3N_4 tozunun düşük reaktivitesi nedeniyle düşük yoğunlaşma hızı sergilediği görülmüştür. Si_3N_4 tozunun $\alpha:\beta$ faz oranının nihai faz oluşumunu etkilemediği ancak sıcaklığa bağlı olarak farklı faz gelişimlerine sebep olduğu ve β - Si_3N_4 tozundan hazırlanan kompozisyonda bir miktar çözünmemiş β - Si_3N_4 tanelerinin kaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada hem $\sim 100\alpha$ - Si_3N_4 hem de $\sim 100\beta$ - Si_3N_4 tozlarından başlanıldığında iğnemsiz tane gelişimi elde edilmesi mekanizması Chen'in [136] iğnemsiz α -SiAlON gelişimini açıkladığı hipotez ile zıtlasmaktadır. Chen, β - Si_3N_4 tozu kullanıldığında α -SiAlON tanelerinin çekirdeklenmesinin daha zor olacağını ve böylece α -SiAlON taneleri arasındaki sterik engelleme azalarak α -SiAlON tanelerinin daha serbest şekilde birbirlerinin gelişimine engel olmadan iğnemsiz şekilde büyüebileceklerini iddia etmiştir. α - Si_3N_4 tozu kullanıldığında ise çekirdek sayısı fazla olacağından α -SiAlON taneleri iğnemsiz şekilde büyümekte zorlanacaktır. Wang ve ark.'nın yaptığı bu çalışmada ise üç farklı toz kullanıldığında da iğnemsiz α -SiAlON tanelerinin gelişimi gözlenmekle birlikte β - Si_3N_4 tozundan hazırlanan malzemede daha kaba ve düşük aspekt oranına sahip tane gelişimi elde edilmiştir. Bu durum çekirdeklenme yoğunluğunun α -SiAlON tane morfolojisini belirlemede tek faktör olmadığını göstermektedir. İğnemsiz α -SiAlON tane gelişimini etkileyen diğer faktörler, sıvı fazın tane büyümesi sırasındaki miktarı ve viskozitesi olabileceğini bildirmişlerdir. Yazarlar üç farklı toz kullanıldığında da iğnemsiz tane gelişimini daha önceki çalışmalarını [137] da göz önüne alarak fazla sıvı faz miktarına bağlamışlardır. Sıvı fazın miktarı ve viskozitesinin atomların taşınımını önemli derecede etkilediğini ve böylece tane büyümesi için itici gücün değiştiğini bildirmişlerdir. β - Si_3N_4 tozu ile başlanıldığında sıvı fazın tane büyümesi esnasında AlN'ce zengin olduğu ve dolayısıyla hem alüminyum hem de azot oksinitrür camlarının viskozitesini arttırdığı için [138] yüksek viskoziteli sıvı faz mevcuttur. Bu nedenle β - Si_3N_4 tozu kullanıldığında daha az sıvı faz miktarı ve yüksek viskoziteye sahip sıvı faz

oluşumu nedeniyle aspekt oranı düşük α -SiAlON tanelerinin geliştiğini savunmuşlardır. Yüksek viskoziteli sıvı fazın c ekseninde boyunca atomların difüzyonunu engellediğini ve anizotropik tane büyümesi için itici gücü azaltarak, düşük aspekt oranına sahip α -SiAlON taneleri elde edildiği yorumunda bulunmuşlardır.

Hwang ve ark. [139], Wang ve ark. [140], Nordberg ve ark. [141] ve Mandal ve ark. [142] iğnemsiz yapıya sahip α -SiAlON gözlemlenmesinin nedenini oksijen ve alüminyumca zengin başlangıç kompozisyonu (dolayısıyla sıvı faz miktarının artması ve/veya bu sıvı fazın viskozitesinin düşmesi) ile açıklamışlardır.

Rosenflanz'ın yaptığı doktora tezi çalışmasında [133] ise partikül boyutu 1 μm olan β -Si₃N₄ tozu kullanıldığında eşeksenli α -SiAlON taneleri gelişimi gözlenirken, 3 μm boyutundaki β -Si₃N₄ tozu kullanıldığında iğnemsiz α -SiAlON tanelerinin gelişimini gözlemiştir. Bu durumu başlangıç β -Si₃N₄ tozu ince olduğunda β -Si₃N₄ \rightarrow α -SiAlON dönüşümünün hızlı olduğunu ve sıvı fazın içinde bu tozun hızlı çözündüğü, kaba β -Si₃N₄ tozu kullanıldığında ise dönüşümün yavaş olduğu ve düşük çekirdeklenme oranı nedeniyle iğnemsiz tane gelişimi sağladığı şeklinde yorumlamıştır.

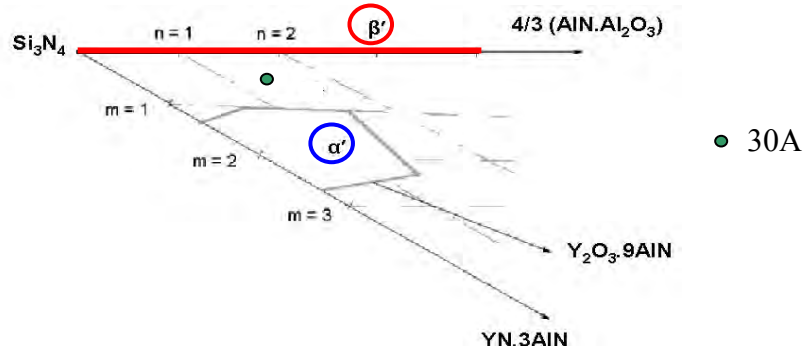
Sonuç olarak farklı polimorf tipindeki Si₃N₄ başlangıç tozları kullanımının α : β -SiAlON seramiklerinin mikroyapı gelişimi ve mekanik özellikleri üzerine etkisi henüz tam olarak anlaşılmış değildir.

Bu doktora tezi çalışmasında ise çift faz içeren α : β -SiAlON seramiklerinde başlangıç Si₃N₄ tozu polimorf tipinin ve oranının, mikroyapı gelişimi ve mekanik özelliklere etkisinin araştırılması temel hedeftir. Ayrıca farklı başlangıç tozları ile başlanarak α ve β -SiAlON tane gelişim mekanizmalarının da açıklanması amaçlanmıştır.

5.1.1. Kompozisyonların Hazırlanması

SiAlON kompozisyonu olarak α -SiAlON fazının sertliğinden ve β -SiAlON fazının tokluğundan faydalanmak amacıyla 30 α :70 β -SiAlON (30A) kompozisyonu seçilmiştir. Kompozisyonlar SiAlON faz diyagramı (Şekil 5.1)

kullanılarak hesaplanmıştır. Kompozisyonda m ve n yer değiştirme katsayıları olup m(Si-N), m(Al-N) ile yer değişimi ve n(Si-N), n(Al-O) ile yer değişimi ifade eder. Kompozisyon hesaplamaları yapılırken oksit dışı tozların (Si_3N_4 ve AlN) yüzeyinde bulunan oksit tabakalar göz önünde bulundurulmuştur. Tüm başlangıç Si_3N_4 tozları için oksijen miktarı ağırlık %1 kabul edilmiştir. Sinterlemeyi kolaylaştırmak ve mikroyapıyı modifiye etmek için Y_2O_3 - Sm_2O_3 -CaO ve Y_2O_3 - Sm_2O_3 -CaO- CeO_2 oksit sistemleri ile çalışılmıştır. Sıvı faz oluşturmada kullanılan oksitlerin miktarı her iki kompozisyonda da 0.033 mol (hac.~%5) seçilmiştir.



Şekil 5.1. 30α:70β SiAlON kompozisyonunun faz diyagramı üzerinde gösterimi

Bu çalışma için tasarlanan kompozisyonlar Çizelge 5.1’de verilmektedir. Kodlama yapılırken başlangıç Si_3N_4 tozu ve sinterleme ilave kompozisyonları temel alınmıştır. Y-Sm-Ca sistemi “▲” ile, Y-Sm-Ca-Ce sistemi ise “●” ile simgelenmiştir. CaO, α -SiAlON fazının kararlılığının sağlanması ve dönüşümün engellenmesi, Y_2O_3 , α -SiAlON’un kararlılığını arttırmak ve dolayısıyla sertliğin artırılması, Sm_2O_3 ve CeO_2 ise büyük iyon boyutları nedeniyle (Sm^{3+} 0.964 Å, Ce^{3+} 1.03 Å) çubuksu β -SiAlON tanelerinin gelişimi ve refrakter melilit ($\text{Ln}_2\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{4-x}$) fazının oluşumunun sağlanması için kullanılmıştır [143].

Çizelge 5.1. Hazırlanan kompozisyonlar ve kodları

Numune Kodu	Başlangıç Si_3N_4 tozu	Başlangıç Si_3N_4 tozu $\alpha:\beta$ oranı	Kasyon türü ve oranı (molce%)
R▲	R	98 α :2 β	Y-Sm-Ca (30-64-6)
A1▲	A1	89 α :11 β	Y-Sm-Ca (30-64-6)
B1▲	B1	100 β	Y-Sm-Ca (30-64-6)
50A1:50B1▲	50A1:50B1	44 α :56 β	Y-Sm-Ca (30-64-6)
85B1:15A2●	85B1:15A2	13 α :87 β	Y-Sm-Ca-Ce (30-30-6-34)
75B1:25A2●	75B1:25A2	22 α :78 β	Y-Sm-Ca-Ce (30-30-6-34)
50B1:50A2●	50B1:50A2	44 α :56 β	Y-Sm-Ca-Ce (30-30-6-34)

Çalışmada kullanılan Si_3N_4 tozlarının özellikleri Çizelge 4.1 ve 4.2’de ve diğer hammaddelerin özellikleri ise Çizelge 4.3’de verilmektedir.

Kompozisyonlar Bölüm 4’de anlatıldığı şekilde laboratuvar ortamında hazırlanmış ve şekillendirilmiştir. Sinterleme işlemi gaz basıncı olarak 1940°C’de 2 saat süre ile 22 bar azot gaz basıncı altında yapılmıştır. Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ölçümü, faz analizi, mikroyapı karakterizasyonu, kırılma tokluğu ve sertlik ölçümleri Bölüm 4’de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

5.1.2. Sonuçlar ve Tartışma

5.1.2.1. Yoğunluk ve Faz Karakterizasyonu Sonuçları

Farklı başlangıç tozları kullanılarak hazırlanan 30A kompozisyonlarına ait yığınsal yoğunluk ve faz analizi sonuçları Çizelge 5.2’de verilmektedir. 1940°C’de 2 saat süre ile 22 bar azot gaz basıncı altında sinterleme işlemi sonrasında tüm numunelerde istenen teorik yoğunluk (T.Y.) değerine ($\geq\%99.7$) ulaşılmıştır. Sinterleme sonrası ağırlık kayıpları (A.K.) %1.3 ile 2.6 arasında değişmektedir. En fazla ağırlık kaybı B1▲ ve 50A1:50B1▲ malzemelerinde gözlenmiştir. Yüksek ağırlık kayıplarının nedeni özellikle başlangıç $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozunun içerdiği safsızlıkların (Çizelge 4.4) sıvı fazın viskozitesini azaltmasıyla

sinterleme kinetiklerinin artmasıdır. B1 ve A2 tozlarının karışımı kullanılarak hazırlanan kompozisyonlarda A2 tozu A1 tozuna göre daha geç çözündüğü için sıvının viskozitesi B1▲ ve 50A1:50B1▲ kompozisyonlarına göre yüksek ve ağırlık kayıpları da daha düşüktür.

α : β -SiAlON faz oranları hesaplandığında Y-Sm-Ca katyon sistemi için başlangıçta tasarlanan 70 β :30 α -SiAlON faz oranına yakın değerler elde edilirken, büyük iyon çapına sahip (1.03 Å) Ce³⁺ katyonunun ilavesi ile α -SiAlON fazının kararlılığında azalma gözlenmiştir. Tasarlanan tüm kompozisyonlarda 0.34 ile 0.56 arasında değişen oranlarda kristal melilit fazı (M: Ln₂Si_{3-x}Al_xO_{3+x}N_{4-x}) oluşumu tespit edilmiştir. Melilit fazı miktarı Bölüm 4.8.2’de anlatıldığı şekilde hesaplanmıştır.

Çizelge 5.2. Sinterlenen numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları

Numune Kodu	Katyon türü ve oranı (molce%)	Yoğunluk (gr/cm ³)	%T.Y.	%A.K.	XRD
R▲	Y-Sm-Ca (30-64-6)	3.3526	99.93	1.40	66 β :34 α M:0.56
A1▲	Y-Sm-Ca (30-64-6)	3.3451	99.70	1.30	75 β :25 α M:0.43
B1▲	Y-Sm-Ca (30-64-6)	3.3518	99.90	2.60	73 β :27 α M:0.48
50A1:50B1▲	Y-Sm-Ca (30-64-6)	3.3539	99.96	2.30	68 β :32 α M:0.46
85B1:15A2●	Y-Sm-Ca-Ce (30-30-6-34)	3.3524	99.92	1.80	77 β :23 α M:0.41
75B1:25A2●	Y-Sm-Ca-Ce (30-30-6-34)	3.3529	99.94	1.65	81 β :19 α M:0.34
50B1:50A2●	Y-Sm-Ca-Ce (30-30-6-34)	3.3508	99.87	1.30	73 β :27 α M:0.36

Sonuç olarak, α -Si₃N₄, β -Si₃N₄ ya da bu tozların farklı oranlarda karışımları sonrasında aynı katyon sistemi ile hazırlanan kompozisyonlarda benzer α - β -SiAlON faz oranları elde edilmiştir. Bu sonuç denge-faz ilişkisinin başlangıç Si₃N₄ tozu polimorf tipinden bağımsız olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuç Wang ve ark.’nın yaptığı çalışma [132] ile de örtüşmektedir.

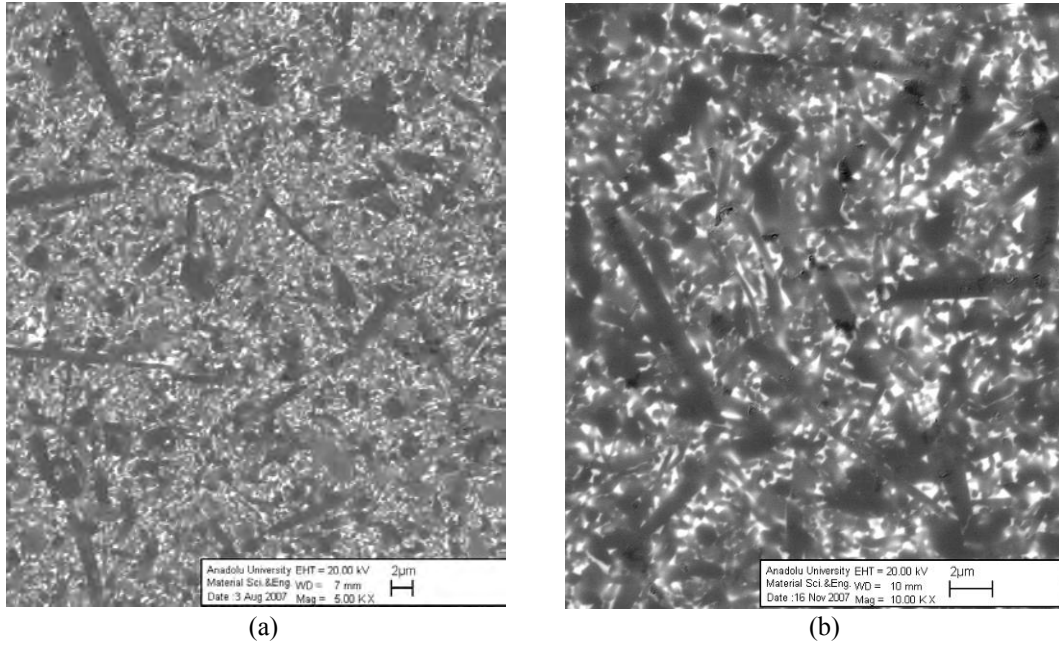
5.1.2.2. Mikroyapısal Karakterizasyon

Yapılan çalışmada başlangıç Si_3N_4 tozu polimorf tipinin mikroyapı gelişimine etkisi araştırılmıştır. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ce zengin ($98\alpha:2\beta \text{Si}_3\text{N}_4$) UBE tozundan hazırlanan $\text{R}\blacktriangle$ kompozisyonunun sinterlenmesi sonrasında ince $\alpha\text{-SiAlON}$ matris taneleri içinde iğnemsî şekilli $\beta\text{-SiAlON}$ taneleri gelişimi gözlenmiştir (Şekil 5.2). Geri yansıyan elektron modu ile $\beta\text{-SiAlON}$ ve $\alpha\text{-SiAlON}$ taneleri ayrı ayrı incelendiğinde tanelerin iç ve dış kısımlarında herhangi bir kontrast farkı gözlenmemiştir. $\alpha\text{-SiAlON}$ ve $\beta\text{-SiAlON}$ tanelerinin çekirdeklenmesi oksinitrür sıvı fazından homojen çekirdeklenme yada mevcut kristallerden heterojen çekirdeklenme ile gerçekleşmektedir [144]. $\text{R}\blacktriangle$ malzemesinin mikroyapısı incelendiğinde, tanelerde kontrast farkının olmayışı ince partikül boyutlu ve kararsız $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu kullanıldığında $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerinin çözünerek, sıvı fazdan homojen çekirdeklenme yoluyla termodinamik olarak kararlı fazlara çökmesi şeklinde olduğunu göstermektedir.

İğnemsî tane gelişimi ise, oluşan sıvı fazın viskozitesi, kompozisyonu ve miktarı ile ilişkilidir. Literatürde bu konuyla ilgili çalışmalar mevcut olmasına rağmen birbiriyle zıtlasmaktadır. Wooting ve ark. [145] yüksek viskoziteli sıvı fazdan çökelen $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerinin yüksek aspekt oranında geliştiğini bildirmişlerdir. Bu teoriye göre, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu yüksek sıcaklıklarda kararlı olmadığı için tamamen çözünür ve böylece sıvı faz içinde silisyum ve azot atomlarının derişimi artarak sıvı faz aşırı doygun hale gelir. Aşırı doygun sıvı faz denge durumuna gelmek ister ve bu sırada sıvı fazdan tanelere difüzyon yoluyla malzeme taşınımı gerçekleşerek tane büyümesi olduğudur. Bu grup “difüzyon kontrollü” tane büyümesinin olduğunu savunmaktadır. Hwang [146] yüksek viskoziteli sıvı fazdan daha iğnemsî $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerinin geliştiğini bulmuştur. Diğer yandan Hoffmann [147] büyük iyon boyutuna sahip katyonlar kullanıldığında ve dolayısıyla düşük viskoziteli sıvı fazdan daha iğnemsî taneler geliştiğini gözlemlemiştir. Yapılan diğer bir çalışmada ise sinterleme ilave miktarının artmasıyla $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerinin aspekt oranının arttığı gözlenmiştir [148]. Bu durumda tane büyümesi difüzyon kontrollü değil, arayüz reaksiyon

kontrollüdür. Kang ve ark.'nın yaptığı çalışmada da β -SiAlON tanelerinin büyümesinin arayüz reaksiyon kontrollü olduğu ispatlanmıştır [144].

İnce α -Si₃N₄ tozu ile hazırlanan R▲ malzemesinde iğnemsî tanelerin gelişimi, α -Si₃N₄ tanelerinin tamamen çözünmesi ile sıvı faz miktarının artışı ve Sm'ca zengin katyon sisteminin kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Hafif elementler sıvıdaki azot çözünürlüğünü arttırarak düşük viskoziteli sıvı fazın oluşumunu sağlarlar. Azotun ötektik sıvısındaki çözünürlük limiti sıvı kompozisyonuna ve dolayısıyla kullanılan katyon türüne bağlıdır. Y-Si-Al-O-N camlarında azotun çözünürlük limiti ~%15 ve Nd-Si-Al-O-N camlarında bu seviye %25 olduğu bildirilmiştir [46]. Tane büyüme oranı Me⁺³ iyonunun boyutu arttıkça artmaktadır [149]. Bu çalışmada seçilen katyon sistemi iyon boyutu büyük olan (0.964 Å) Sm'ca zengin olduğu için iğnemsî tane gelişimi elde edilmiştir. Sm katyonları tane yüzeyine (basal düzleme) tercihli olarak çökelirler ve boyuna tane büyümesi sağlarlar [149].



Şekil 5.2. R▲ kompozisyonunun geri yansayan taramalı elektron mikroskobu görüntüleri

Başlangıç tozundaki α : β Si₃N₄ faz oranının mikroyapı gelişimi üzerine etkisini incelemek amacıyla A1, 50A1:50B1 ve B1 başlangıç tozları kullanılarak Y-Sm-Ca katyon sisteminde SiAlON kompozisyonları hazırlanmıştır. Aynı koşullarda sinterleme sonrasında mikroyapı gelişimleri Şekil 5.3'de verilmektedir.

Tane boyutu ve tane şeklinin çözünürlük üzerine etkisini yok etmek amacıyla benzer tane boyutlarındaki (B1: 1.15 μm , A1: 1.22 μm) ve tane şeklindeki (keskin köşeli düzensiz şekilli taneler) α ve β - Si_3N_4 tozları kullanılmıştır.

Mikroyapı incelemeleri sonrasında (Şekil 5.3) A1 \blacktriangle malzemesindeki sıvı faz miktarının 50A1:50B1 \blacktriangle ve B1 \blacktriangle malzemelerine göre daha az olduğu görülmüştür. A1 tozu ağ.%1 oksijen ve safsızlık olarak Fe ve Si içermektedir. B1 tozu ise şiddetli öğütmeden dolayı SiO_2 ve safsızlık olarak üretim metodundan dolayı Si ve Fe içermektedir. Bu nedenle B1 \blacktriangle malzemesi daha fazla miktarda ve daha düşük viskoziteli sıvı faza sahiptir. Literatürde yapılan çalışmalarda da Si ve FeSi_x safsızlıklarının sıvı fazın viskozitesini azalttığı ve iğnemi tane gelişimini olumsuz etkilediği bildirilmiştir [150]. Ancak farklı çalışmalarda ise düşük viskoziteli sıvı fazda malzeme taşınımı daha kolay olduğundan iğnemi tane gelişimini arttırdığı savunulmuştur [132, 137-142, 147].

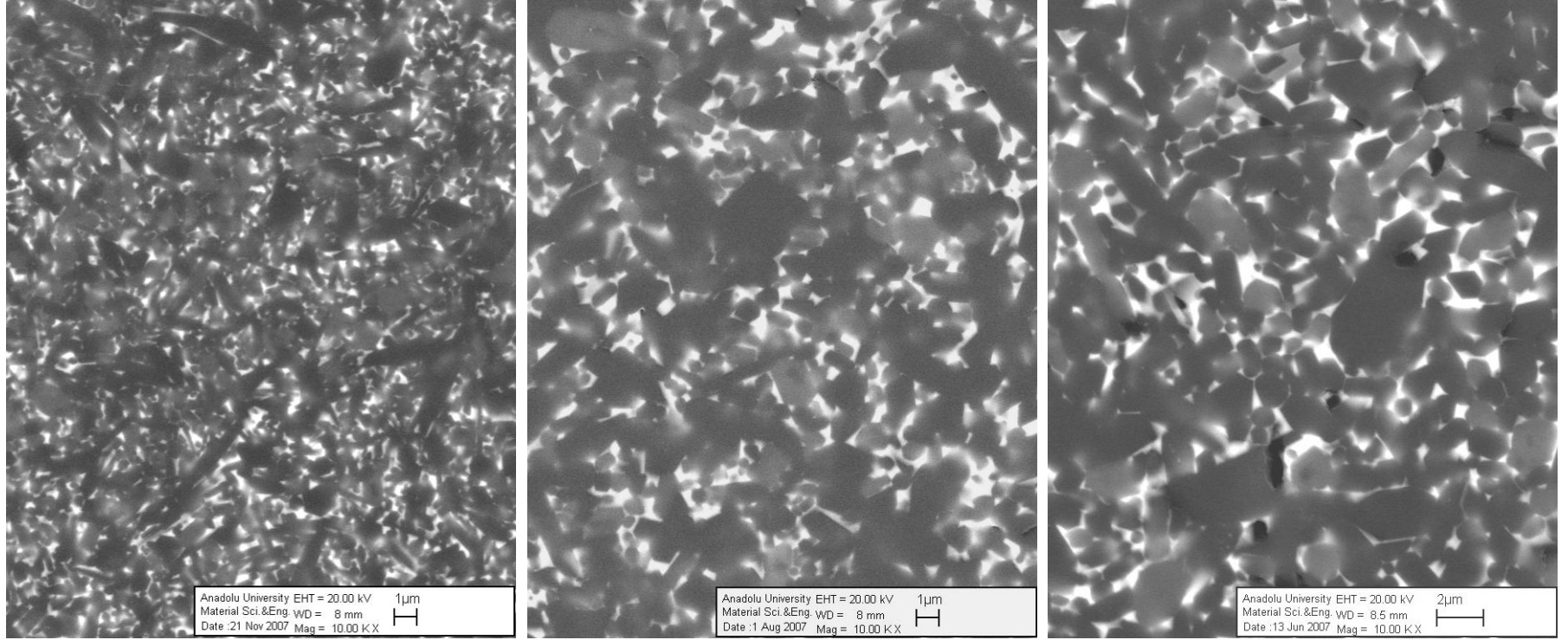
A1 \blacktriangle malzemesi, α - Si_3N_4 'ce zengin tozdan ($89\beta:11\alpha$) üretildiği için tanelerin sıvı faz içindeki çözünürlüğü yüksek olup sıvı faz miktarı artmakta ve aşırı doymuş sıvıdan iğnemi taneler büyümektedir (Şekil 5.3a). A1 tozu kullanıldığında $\alpha:\beta$ -SiAlON seramiklerinin mikroyapı gelişimindeki mekanizma aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

α - Si_3N_4 taneleri $>1410^\circ\text{C}$ 'de kararlı olmadığı için taneler tamamen çözünür ve sıvı fazdan termodinamik olarak kararlı faza (α ve β -SiAlON) çökme gerçekleşir. $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü esnasında Si ve N sıvı faz içinde yüksek bölgesel aşırı doymuşluğa sebep olduğu için bu aşırı doymuş sıvı fazdan aspekt oranı yüksek β -SiAlON tanelerinin gelişimi sağlanmıştır. Aynı zamanda Sm'ca zengin kation sistemi de iğnemi tane gelişimine katkı sağlamaktadır. A1 tozu tamamen çözüldüğü için matris α -SiAlON taneleri oldukça incedir.

B1 \blacktriangle malzemesinin mikroyapısı incelendiğinde (Şekil 5.3c), A1 \blacktriangle malzemesine göre daha kaba tane gelişimi gözlenmiştir. Si_3N_4 tanelerinin çözünürlüğü polimorf tipine (α ya da β), partikül boyutuna ve şekline bağlıdır. β - Si_3N_4 tozu termodinamik olarak yüksek sıcaklıklarda da kararlı olduğu için ve partikül boyutu kaba olduğundan, tozun çözünürlüğü düşüktür [128]. α -SiAlON tanelerinin gelişiminin heterojen çekirdeklenme ile mevcut β - Si_3N_4 çekirdekleri üzerinde olduğu geri yansıyan elektron taramalı elektron mikroskobu ile tespit

edilmiştir (Şekil 5.4.). β -Si₃N₄ tozu ile başlanıldığında β -Si₃N₄ → α -SiAlON'a dönüşüm için, α -Si₃N₄ → α -SiAlON'a dönüşümden daha fazla itici güce ve aktivasyon enerjisine ihtiyaç vardır [44]. Bu nedenle daha yavaş SiAlON oluşumu gerçekleşmekte ve daha fazla süreye ihtiyaç duyulmaktadır. B1▲ malzemesinde, sinterleme sonrası oluşan taneler başlangıç B1 tozunun partikül boyutuyla ve şekliyle benzer (~1 µm) (Şekil 5.5) olduğundan β -SiAlON tanelerinin de β -Si₃N₄ kristalleri üzerinde heterojen çekirdeklenmenin avantajını kullanarak geliştiğinin göstergesidir. Dressler ve ark'nın [151] yaptığı çalışmada da β -Si₃N₄ üzerinde β -SiAlON tanelerinin gelişimi analitik TEM çalışmaları ile tespit edilmiştir. Ayrıca bu grup β -Si₃N₄ tozunun tane boyutunun ve şeklinin SiAlON tanelerinin morfolojisini etkilediğini bildirmiştir. Literatürde bu çalışmayı destekleyen diğer çalışmalarda mevcuttur [152,153].

50A1:50B1▲ ile B1▲ malzemeleri benzer mikroyapı gelişimi göstermektedirler (Şekil 5.3 b ve c). Mikroyapı gelişimi çözünmesi yavaş ve zor olan β -Si₃N₄ tozu tarafından kontrol edilmektedir. A1:B1 toz karışımında (56 β :44 α), B1 tozu oldukça kararlı olduğundan taneler tamamen çözünmemekte ve çekirdek olarak kalmaktadırlar. Bu kristallerin sayısı fazla olduğundan tane büyümesi için yeterli boşluk bulunmamakta ve iğnemsî tane gelişimi sınırlanmaktadır. Emoto ve Mitomo [128] β -Si₃N₄ tozu kullanıldığında bimodal mikroyapı gelişimi için ilave edilecek çekirdek miktarının üst limitinin ağ. %10 ve alt limitinin ağ. %0.1 olduğunu bildirmişlerdir. Çekirdek miktarı %10'un üzerine çıktığında, çekirdek etrafında büyümenin gerçekleşmesi için boşluk azalacağından tane büyümesi sınırlanmaktadır. 50A1:50B1 toz karışımında da ağırlıkça %54 β -Si₃N₄ mevcut olup %10'un çok üzerinde bir değerdir. Bu nedenle iğnemsî tane gelişimi sınırlanmaktadır.

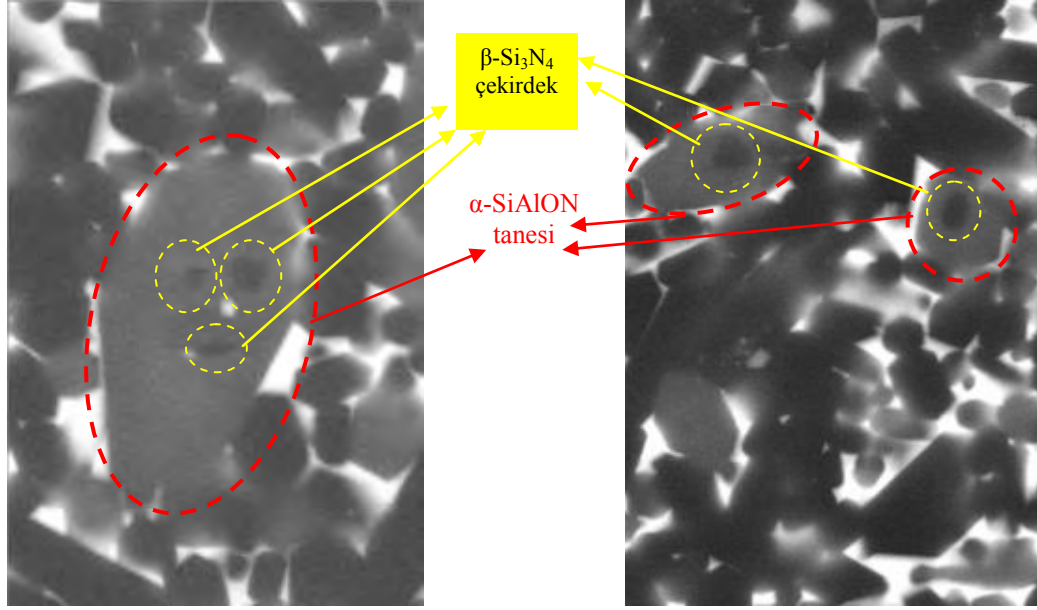


(a)

(b)

(c)

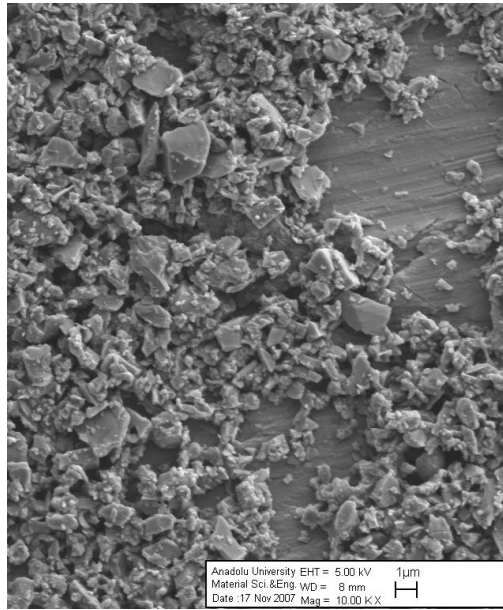
Şekil 5.3. 30A/Y-Sm-Ca kompozisyonda farklı başlangıç Si_3N_4 tozlarının kullanılmasıyla elde edilen temsili mikroyapı görüntüleri (a) A1, (b) 50B1:50A1, (c) B1



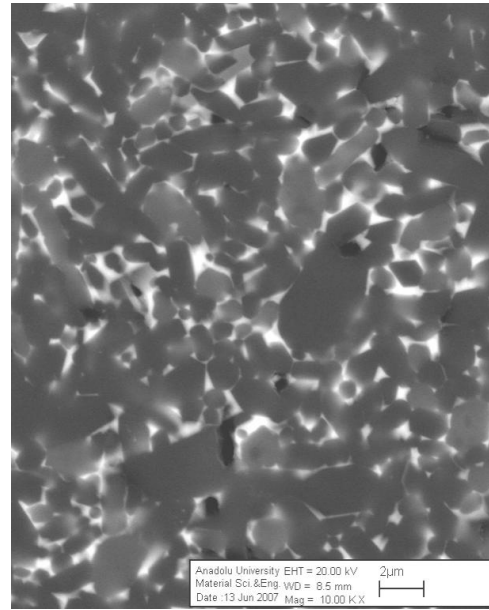
(a)

(b)

Şekil 5.4. B1 ▲ malzemesinde β -Si₃N₄ çekirdek üzerinde gelişen α -SiAlON taneleri



(a)



(b)

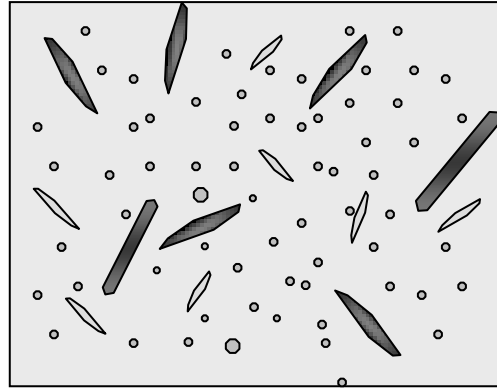
Şekil 5.5. (a)B1, β -Si₃N₄ tozu, (b)B1 tozundan üretilen B1 ▲ malzemesinin mikroyapı görüntüsü

Farklı başlangıç tozları kullanıldığında mikroyapı gelişimi Şekil 5.6'da modellenmiş ve Çizelge 5.3'de özetlenmiştir. A1 ▲ malzemesinde çapı 0.2-0.5 µm arasında çok ince matris α-SiAlON taneleri, boyu 5-7 µm, eni 0.6-1 µm ve aspekt oranı ≥7 olan iğnemsiz β-SiAlON taneleri ile boyu ~1.5 µm ve eni 0.2 µm olan aspekt oranı 7-8 olan iğnemsiz ince α-SiAlON taneleri mevcuttur. 50A1:50B1 ▲ malzemesinde matris α-SiAlON tanelerinin çapı 0.5-1 µm, çapı 1-1.6 µm arasında ve boyu 2-8 µm arasında değişen β-SiAlON taneleri ile eni 1-1.5 µm ve boyu 2-2.5 µm arasında değişen iğnemsiz α-SiAlON taneleri mevcuttur. B1 ▲ malzemesinde ise, matris faz daha kaba olup α-SiAlON tanelerinin çapı 1-1.7 µm arasında değişmekte, iğnemsiz α-SiAlON tanelerinin çapı ~1 µm, boyları 4-5 µm ve iğnemsiz β-SiAlON taneleri çok farklı boyutlarda olup eni 1-3.5 µm ve boyları 2-8 µm arasında değişim göstermektedir. Bu veriler ortalama partikül boyutu 1 µm olan α-Si₃N₄ ve β-Si₃N₄ toz karışımları kullanıldığında, SiAlON tanelerinin gelişiminin çözünürlüğü zor olan β-Si₃N₄ tozu tarafından kontrol edildiğini ve SiAlON fazların heterojen çekirdeklenme ile gerçekleştiğini doğrulamaktadır.

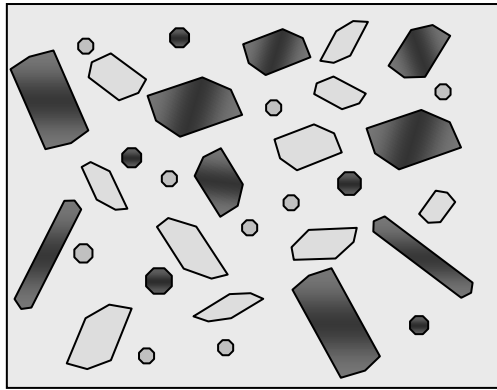
Çizelge 5.3. 30A/Y-Sm-Ca sisteminde farklı Si₃N₄ polimorf tipinin tane gelişimine etkisi

Malzeme	Matris α-SiAlON tanelerinin çapı (µm)	İğnemsiz α-SiAlON taneleri	İğnemsiz β-SiAlON taneleri
A1 ▲	0.2-0.5	L:1.5 D:0.2 A.R.:~7	L:5-7 D:0.6-1 A.R.:>7
B1 ▲	1-1.7	L:4-5 D:1 A.R.:~4.5	L:2-6 D:1-3.5 A.R.:~4.5
50A1:50B1 ▲	0.5-1	L:2-2.5 D:1-1.5 A.R.:~2	L:2-8 D:1-1.6 A.R.:~5

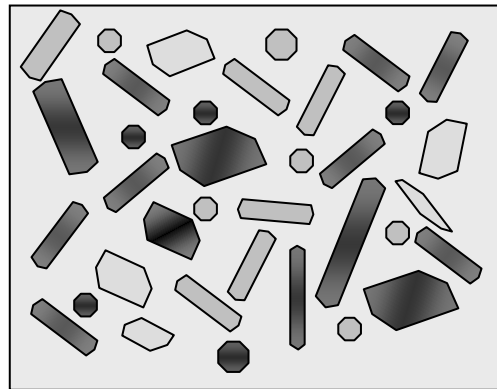
*boy (L), en (D), aspekt oranı (A.R.)



(a)



(b)



(c)

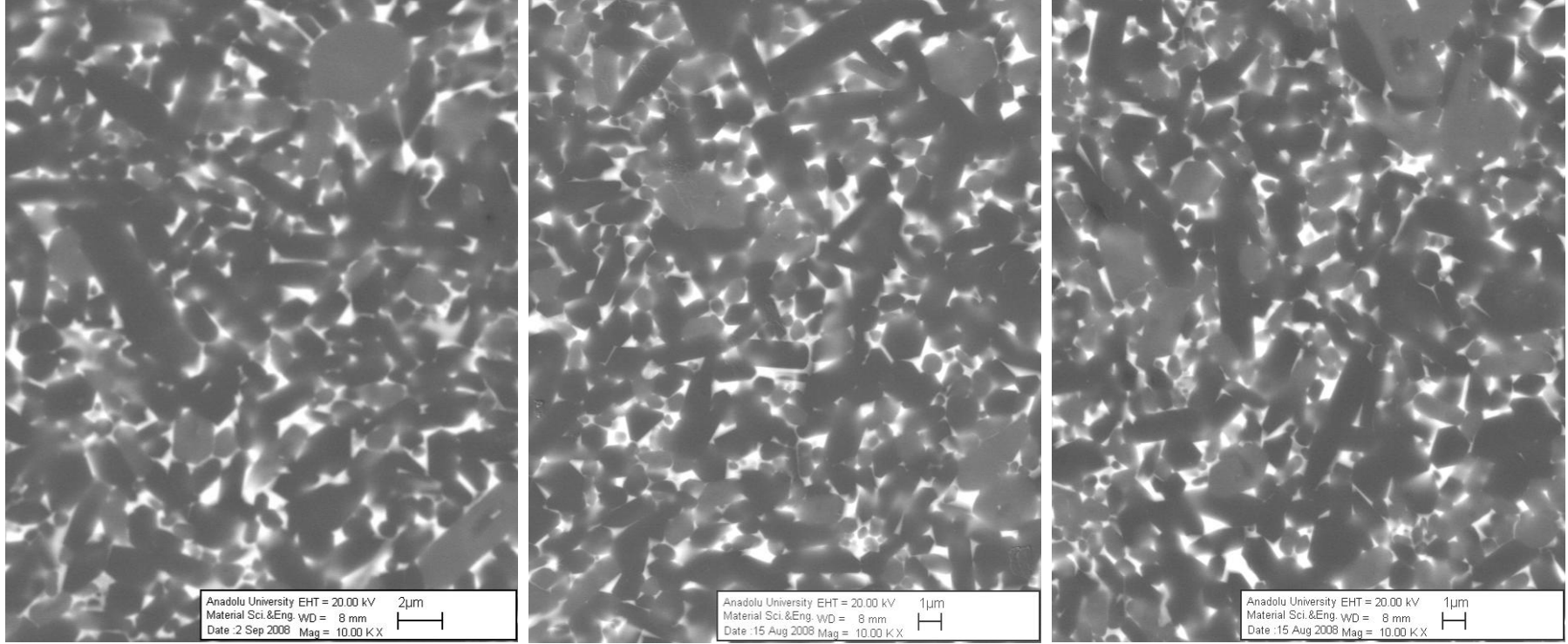
Şekil 5.6. (a) A1 (b) 50A1:50B1, (c) B1 tozu kullanıldığında SiAlON tane gelişiminin modellenmesi (gri renkli taneler α -SiAlON'u, siyah taneler β -SiAlON'u temsil etmektedir)

α : β Si_3N_4 faz oranının mikroyapı gelişimine etkisini görmek amacıyla farklı oranlarda (87 β :13 α , 78 β :22 α ve 56 β :44 α) Si_3N_4 tozlarından Y-Sm-Ca-Ce kation sisteminde hazırlanmış olan SiAlON malzemelerinin mikroyapı gelişimi incelenmiştir.

Y-Sm-Ca-Ce kompozisyonlarının mikroyapı incelemeleri sonrasında (Şekil 5.7) tüm kompozisyonlarda aspekt oranı 3.5 ile 5.5 arasında değişen SiAlON tanelerinin gelişimi gözlenmiştir. Düşük aspekt oranı elde edilmesi başlangıç tozlarının içerdiği fazla miktardaki β -Si₃N₄ tozundan kaynaklanmaktadır. Çalışmada kullanılan β -Si₃N₄ tozu kaba ve dolayısıyla kararlı olduğundan tamamen çözünmemekte ve çekirdek görevi görerek iğnemi tane gelişimini engellemektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda da [128] benzer sonuçlar gözlenmiştir.

85B1:15A2 malzemesinde matris tanelerin çapı ~1.2 μ m ve iğnemi tanelerin aspekt oranları 3.7'ye ulaşmaktadır. 75B1:25A2 malzemesinin mikroyapısı incelendiğinde, matris fazda 85B1:15A2 kompozisyonuna göre nispeten daha ince (0.9 μ m) ve fazla sayıda α -SiAlON taneleri gözlenmiştir. Bu durum başlangıç tozundaki α -Si₃N₄ fazı miktarının artmasından kaynaklanmaktadır. Ancak kararlı β -Si₃N₄ tanelerinin sayısı bu kompozisyonda da bir hayli fazla olduğundan tanelerin aspekt oranı ~4.5 olarak ölçülmüştür. α -Si₃N₄ tozunun (A2) miktarı %50'ye arttırıldığında (50B150A2) daha ince α -SiAlON matris taneleri (0.8 μ m) gözlenmiş ve β -SiAlON tanelerinin aspekt oranı 5.5'e ulaşmıştır. Tane çapları ise 1 μ m ve üzerindedir. Bu durum α ve β -SiAlON tane gelişiminin sayıca fazla olan β -Si₃N₄ kristallerinden heterojen çekirdeklenme ile olduğunu göstermektedir.

Y-Sm-Ca-Ce kompozisyonlarının mikroyapı gelişimlerinin modellenmesi Şekil 5.8'de gösterilmiştir. Siyah renkli ince taneler β -Si₃N₄'ü, açık gri iri taneler α -Si₃N₄'ü ifade etmektedir. İlk aşamada başlangıç α ve β -Si₃N₄ tozları, ikinci aşamada ince β -Si₃N₄ tanelerinin çözünmesiyle sıvı derişimdeki artış ve üçüncü aşamada kaba α -Si₃N₄ taneleri tamamen çözünmüş ve sıvı fazın doygunluk seviyesi artmıştır. Bu evrede hala çözünmemiş β -Si₃N₄ taneleri mevcuttur ve bu tanelerin kenarındaki halkalar tane büyümesi için etkin boşluğu ifade etmektedir. Her üç kompozisyonda da çözünmemiş kararlı β -Si₃N₄ çekirdeklerin sayısı oldukça fazla olup tane büyümesi için yeterli alan mevcut değildir.

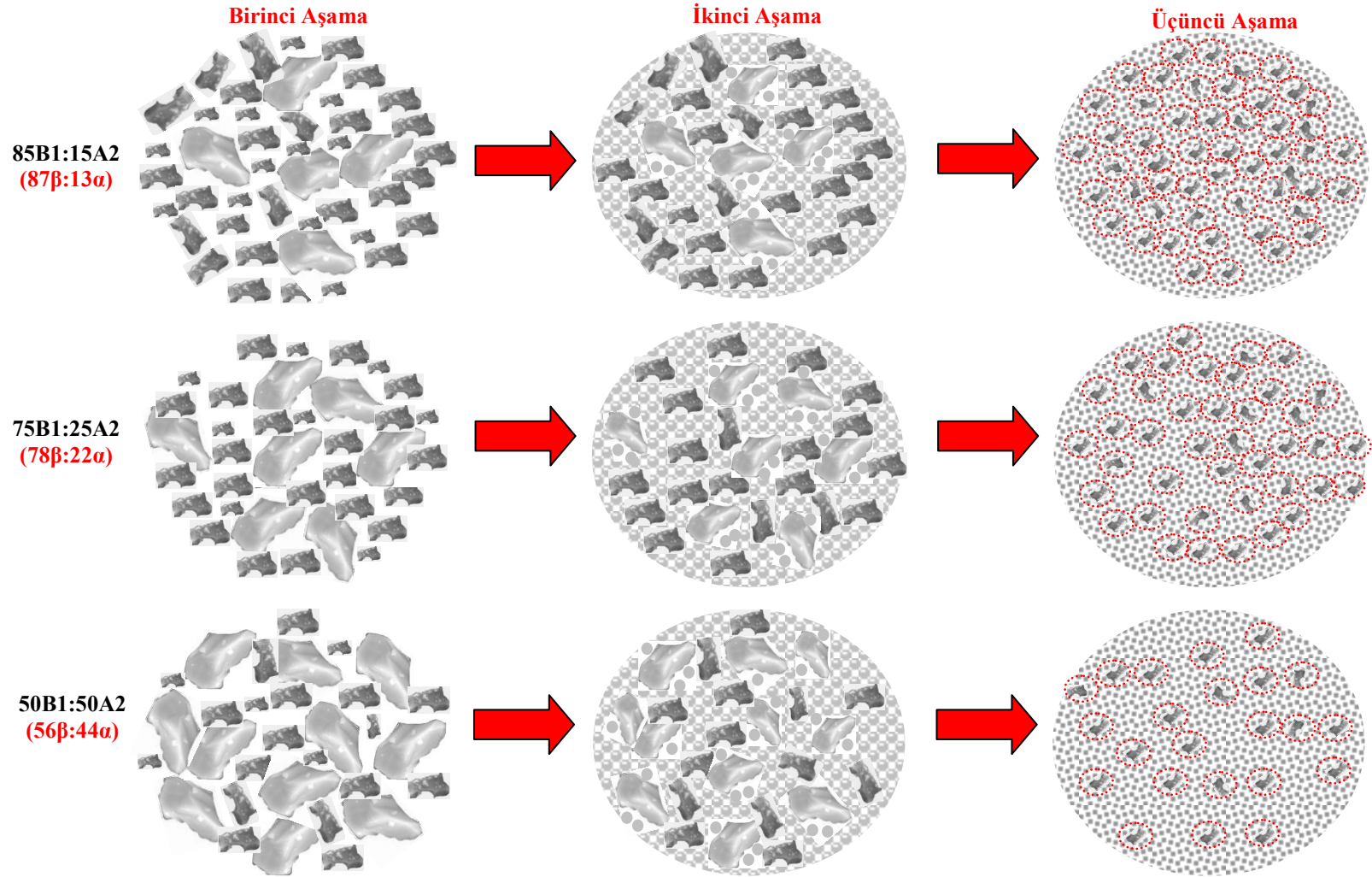


(a)

(b)

(c)

Şekil 5.7. Y-Sm-Ca-Ce 30A kompozisyonda farklı başlangıç Si_3N_4 tozlarının kullanılmasıyla elde edilen temsili mikroyapı görüntüleri (a) 85B1:15A2, (b) 75B1:25A2 ve (c) 50B1:50A2



Şekil 5.8. Y-Sm-Ca-Ce 30A kompozisyonda farklı başlangıç Si_3N_4 tozlarının kullanılmasıyla mikroyapı gelişmelerinin modellenmesi

5.1.2.3. Mekanik Özellikler

Farklı başlangıç tozları kullanılarak hazırlanan 30A kompozisyonlarına ait kırılma tokluğu ve sertlik değerleri Çizelge 5.4'de verilmektedir. Kırılma tokluğu değerleri karşılaştırıldığında, en yüksek kırılma tokluğu ($5.61 \text{ MPam}^{1/2}$) değeri çalışmada referans olarak alınan UBE $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozundan hazırlanan R▲ malzemesinde elde edilmiştir. Mikroyapı incelemeleri sonrasında R▲ malzemesinin bimodal tane boyut dağılımı gösterdiği ve yapıda çok ince $\alpha\text{-SiAlON}$ taneleri içerisinde büyümüş kalınlığı $\sim 1 \mu\text{m}$ olan ve aspekt oranı ~ 10 olan $\beta\text{-SiAlON}$ tanelerinin gelişimi tespit edilmiştir. Bu tür taneler çatlak köprüleme ve saptırma mekanizmalarını aktive etmektedirler (Şekil 5.9a).

Silisyum nitrür esaslı seramiklerin kırılma tokluğu tane-tane sınırı bağ kuvveti, tane çapı, aspekt oranı ve tane sınır fazı kimyasına bağlı olarak değişmektedir [154-157]. Çatlak saptırma, çatlak köprüleme ve tane çıkması temel toklaştırma mekanizmalarıdır. Tane çapı yeteri kadar kalınsa çatlak köprüleme ve aspekt oranı yüksek ise (>7) çatlak saptırma mekanizmaları aktif hale gelmektedir. Çatlak saptırma mekanizması; uzamış SiAlON tanelerinin varlığı ile çatlağın yönünün değişerek kırılmanın gecikmesidir. Malzemede oluşan bir çatlak ve çatlağın taneye doğru ilerlemeye başlamasıyla çatlak ucunun taneye değdiği yerde gerilimler oluşur. Tane/matris arayüzeyi zayıf ise arayüzeyde kayma ve çatlağın yönüne dik gerilimler oluşur ve sonuçta tane çıkması (debonding) ve çatlak yönü saptırılır. Fakat gerilimler devam ettikçe tane/matris arayüzey delaminasyonu devam eder ve zayıf bir noktada tane kırılır. Tane ile matris gerilimleri nedeniyle tane parçalansa bile matris faz içnems taneyi bağlar ve tane çıkması görülür.

Tane gelişiminin yanı sıra tane sınır fazı kimyasının kırılma tokluğu üzerine etkisi önemsenemez. Tane sınır fazı kimyası, arayüzey bağ mukavemetini ve dolayısıyla çatlak ilerleme davranışını ve kırılma tokluğunu etkilemektedir. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ce zengin toz ile başlanıldığında tane sınır fazının azot çözünürlüğü oldukça yüksek olmakta ve azot atomları tane yüzeyinde zayıf bağlar oluşturduğundan kırılma tokluğunda artışa sebep olmaktadır. Kleebe ve ark.'nın

yaptığı çalışmada [158] tane sınır fazının kristalleşmesinin tane-tane sınırı bağ kuvvetini zayıflattığı ve çatlak saptırmasını sağladığı bildirilmiştir.

Mikroyapı – kırılma tokluğu ilişkisi incelendiğinde aspekt oranı ≥ 8 olan malzemelerde $>5 \text{ MPam}^{1/2}$ 'nin üzerinde kırılma tokluğu elde edilirken aspekt oranı 3.7-5.5 olan malzemelerde kırılma tokluğu değerleri $\sim 4 \text{ MPam}^{1/2}$ dir.

Başlangıç Si_3N_4 tozunun polimorf türüne bağlı olarak kırılma tokluğu verileri değerlendirildiğinde, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ce zengin toz kullanıldığında aspekt oranı ≥ 8 tane gelişimi ve $>5 \text{ MPam}^{1/2}$ dir. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu ve $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 : \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ toz karışımlarından hazırlanan malzemelerde ise aspekt oranı daha düşük (3.7-5.5) tane gelişimi ve dolayısıyla düşük kırılma tokluğu değerleri elde edilmiştir ($\sim 4 \text{ MPam}^{1/2}$). Sonuç olarak SiAlON seramiklerinin kırılma tokluğuna tane aspekt oranının etkisinin olduğu görülmüştür.

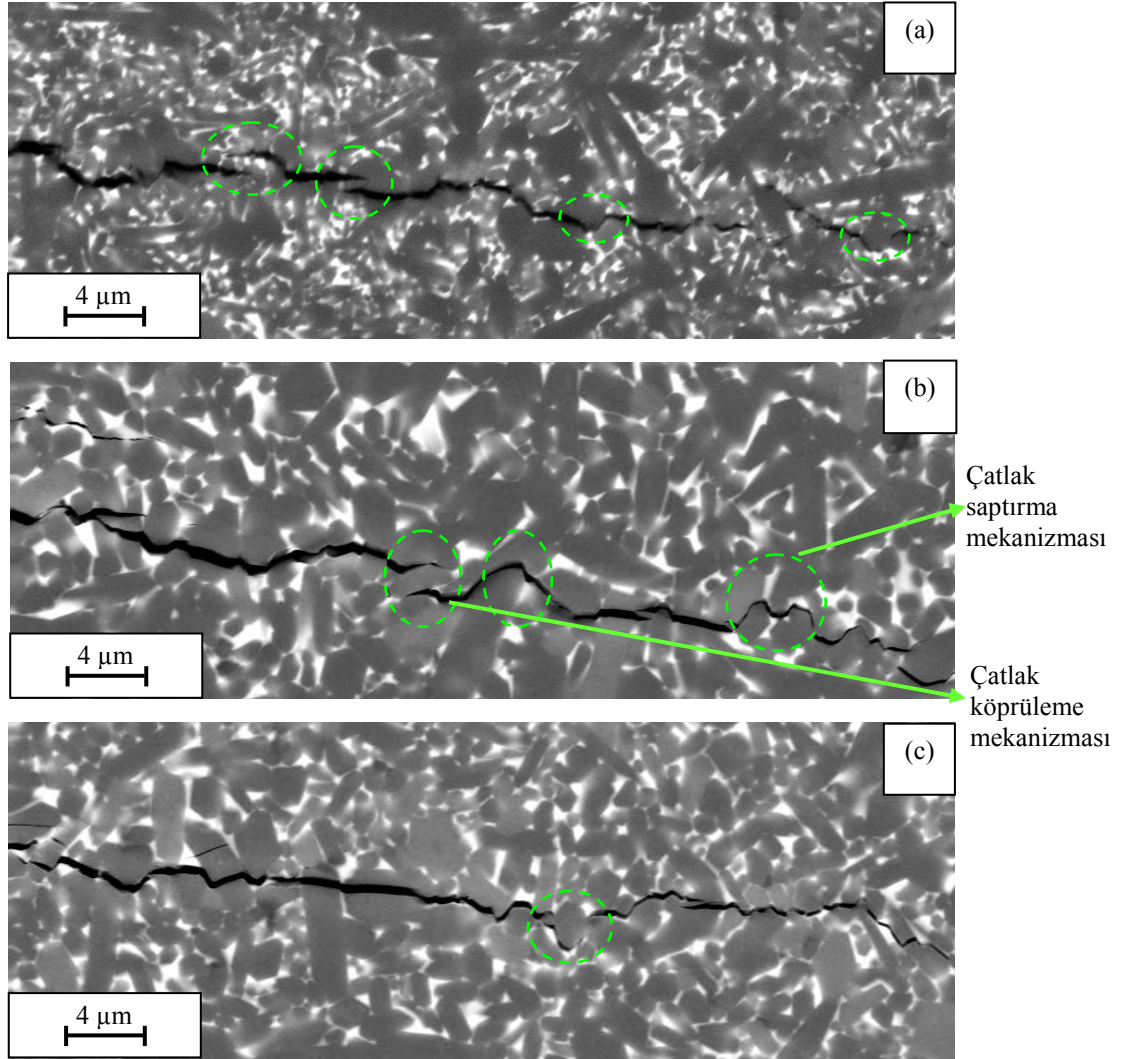
Çizelge 5.4. Malzemelerin mekanik özellikleri ve tane gelişimleri

Numune Kodu	Başlangıç Si_3N_4 tozu $\alpha:\beta$ oranı	HV10 (GPa)	Kıc ($\text{MPam}^{1/2}$)	Matris taneler (ortalama çap)	*İğnemsiz taneler	XRD
R▲	98 α :2 β	16.07 ± 0.06	5.61 ± 0.21	0.4 μm	L:14 μm D: 1.4 μm A.R \approx 10	66 β :34 α M:0.56
A1▲	89 α :11 β	15.76 ± 0.15	5.27 ± 0.13	0.5 μm	L:5 μm D: 0.6 μm A.R \approx 8	75 β :25 α M:0.43
B1▲	100 β	14.22 ± 0.13	4.10 ± 0.15	1 μm	L:6 μm D: 1.4 μm A.R \approx 4.5	73 β :27 α M:0.48
50A1:50B1▲	44 α :56 β	14.69 ± 0.16	4.15 ± 0.17	1 μm	L:8 μm D: 1.6 μm A.R \approx 5	68 β :32 α M:0.46
85B1:15A2●	13 α :87 β	13.74 ± 0.29	3.97 ± 0.24	1.2 μm	L:8.8 μm D: 2.3 μm A.R \approx 3.7	77 β :23 α M:0.41
75B1:25A2●	22 α :78 β	13.93 ± 0.06	3.98 ± 0.12	1 μm	L:7.5 μm D: 1.7 μm A.R \approx 4.5	81 β :19 α M:0.34
50B1:50A2●	44 α :56 β	14.32 ± 0.17	3.92 ± 0.23	0.8 μm	L:83 μm D: 1.5 μm A.R \approx 5.5	73 β :27 α M:0.36

*boy (L), en (D), aspekt oranı (A.R.)

Toklaştırma mekanizmalarını tespit etmek amacıyla R▲, B1▲ ve 50A1:50B1▲ malzemelerinin çatlak ilerleme profilleri incelenmiştir (Şekil 5.9).

Üç malzemede de çatlak saptırma ve köprüleme mekanizmaları aktif olmakla birlikte R▲ malzemesinde bu mekanizmalar daha yoğun bir şekilde çalışmaktadır. Bu durum R▲ malzemesindeki tanelerin aspekt oranlarının yüksek olması ve başlangıç tozunun yüksek azot çözünürlüğü nedeniyle tane-tane sınır mukavemetinin daha zayıf olmasından kaynaklanmaktadır. Tane-tane sınır mukavemeti Si_3N_4 seramiklerinde azot bağları ile ilişkilendirilmektedir. Azot atomları zayıf bağlar yaparak kırılma tokluğunun artmasını sağlarlar [159].



Şekil 5.9. Geliştirilen malzemelerin çatlak ilerleme profilleri (a) R▲, (b) B1▲, (c) 50A1:50B1▲

Çalışmada geliştirilen SiAlON seramiklerinin sertlik verileri değerlendirildiğinde, en yüksek sertlik 16.07 GPa ile $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ce zengin tozdan hazırlanan R▲ malzemesine aittir. SiAlON seramiklerinin sertliği kristal yapıya

(bağ mukavemeti, burgers vektörü), faz bileşimine ($100\alpha \rightarrow 100\beta$) ve mikroyapıya (tane büyüklüğü, dağılımı, ikincil faz, porozite v.b.) bağlıdır [31]. R▲ malzemesi, diğer malzemelere göre daha fazla α -SiAlON fazı içermesi, daha ince matris tanelere ($0.4 \mu\text{m}$) ve daha az tane sınır fazına sahip olduğu için diğer malzemelere göre daha yüksek sertliğe sahiptir. α -SiAlON'larda c eksenindeki latis parametresi β -SiAlON'a oranla daha fazla olduğu için Burgers vektörü β -SiAlON'a oranla daha büyüktür. Burgers vektörü arttıkça dislokasyon için gerekli enerji artacağından kayma zorlaşır ve sertlik artar. α -SiAlON seramiklerinin sertlikleri β -SiAlON'lara oranla daha yüksek olmasının diğer bir sebebi ise, sinterleme ilavesi olarak kullanılan katyonların α -SiAlON kristal yapısı içindeki boşluklara girerek katı eriyik oluşturması ve sistemdeki tane sınır fazı miktarının azalmasıdır. Tane boyutu küçük olan malzemelerin sertliği Hall-Petch ilişkisine göre daha yüksek olmaktadır [160].

$$H_v = H_{v0} + kd^{-1/2} \quad (5.1)$$

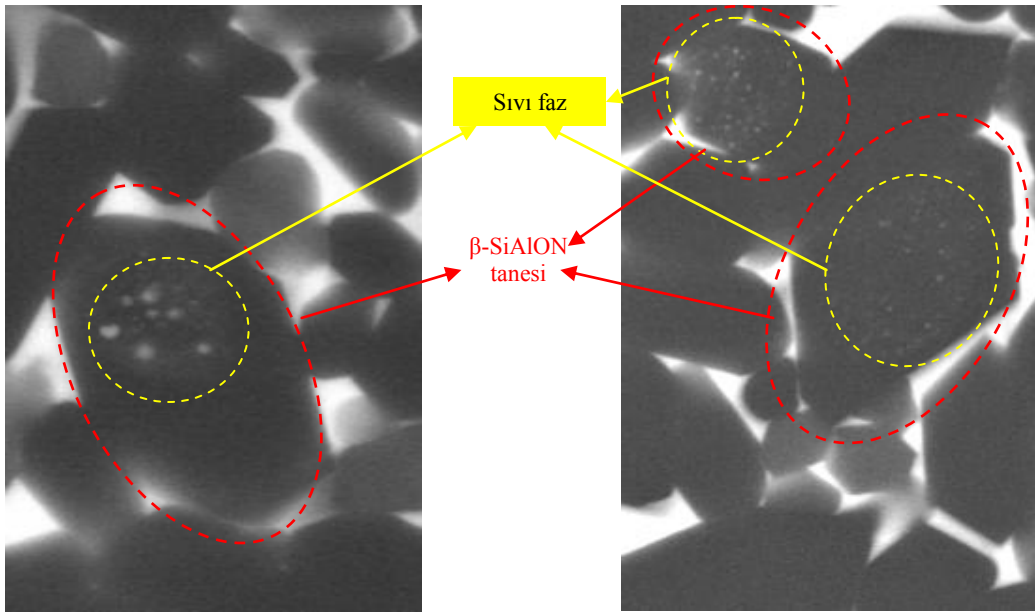
Burada H_{v0} ve k sabitler, H_v sertlik ve d tane boyutudur. Eşitlik 5.1'den görüldüğü üzere tane boyutu azaldıkça sertlik değeri artmaktadır. R▲ ve A1▲ malzemelerinde matris tanelerin çapı $0.4-0.5 \mu\text{m}$ iken diğer malzemelerde $0.8-1.2 \mu\text{m}$ arasında değiştiği için sertlikleri düşüktür.

Ancak çalışmada $1 \mu\text{m}$ 'lik β -Si₃N₄ tozu ve kaba α -Si₃N₄ tozu (ortalama partikül çapı $2 \mu\text{m}$) ve $1 \mu\text{m}$ 'lik β -Si₃N₄ tozu karışımından hazırlanan malzemelerin sertlikleri α : β -SiAlON kompozit olmalarına rağmen β -SiAlON seramiklerinin sertlik değerinden (15 GPa) daha düşük ($14.7-13.74 \text{ GPa}$) olduğu görülmüştür. Bu durumu araştırmak için başlangıç β -Si₃N₄ tozunun kimyasal analizi ve tane ile tane sınır fazının ayrıntılı mikroyapı ve kimyasal analizleri yapılmıştır. β -Si₃N₄ tozunun içerdiği safsızlıklar XRD, XRF ve EDX analizleri ile tespit edilmiş ve sonuçlar sırasıyla Çizelge 4.2, 4.3 ve Şekil 4.27'de verilmiştir.

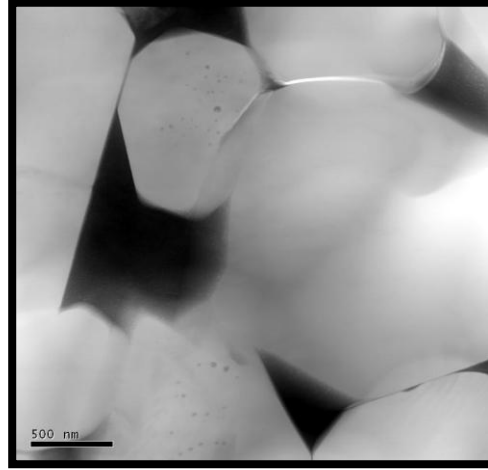
XRD cihazı ile Fe, Si, FeSi₂ ve Fe₂Si fazlarının olduğu, XRF cihazı ile Al, Si, Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Mn, Sr elementleri ve EDX analizi ile Ca, Fe, Cu, Ba, S, Mn, Ti ve Ni elementlerinin olduğu tespit edilmiştir. Bu safsızlıklar

kompozisyonda tasarlanandan daha fazla tane sınır fazı oluşumuna neden olarak malzemenin sertliğini olumsuz etkilemektedirler. Cheng ve ark. [161] curuftan SiAlON seramiklerinin üretimini yapmışlar ve α -SiAlON seramiklerinden daha düşük sertlik değeri elde etmişlerdir. Bu sonucu fazla tane sınır fazı oluşumu ile açıklamışlardır.

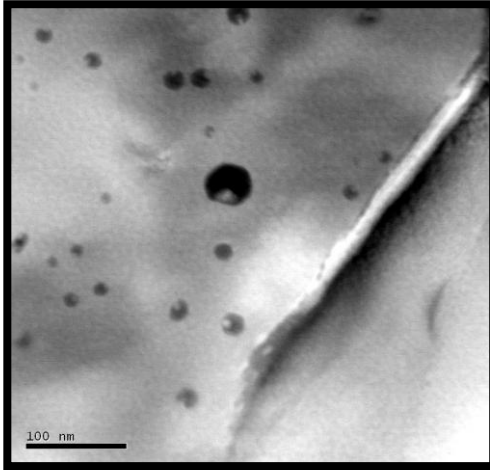
SEM incelemeleri esnasında B1 malzemesinde β -SiAlON tanelerinin içerisinde açık renkli adacıklar olduğu görülmüştür (Şekil 5.10). Bu adacıkların daha ayrıntılı incelemek ve kompozisyonunu belirlemek için TEM cihazı ile STEM-HAADF ve STEM-BF görüntüleri alınmıştır (Şekil 5.11). STEM-HAADF görüntüsünde, daha parlak olarak görülen bölgeler (beyaz) yüksek atom numarasına sahip olan fazları gösterirken daha az şidetli olarak görülen bölgeler (siyah) ise düşük atom numarasına sahip olan fazları göstermektedir. STEM-BF görüntülerinde ise STEM-HAADF görüntülerde görülen kontrastın zıttı oluşmaktadır. Şekil 5.11 a,b,c'de siyah bölgeler tane sınır fazını, açık renk bölgeler ise taneleri göstermektedir. Tanelerin içinde de koyu renkli bölgeler yani tane sınır fazı mevcuttur. Şekil 5.11 d,e'de ise koyu renk bölgeler taneleri ve açık renk bölgeler ise tane sınır fazını ifade etmektedir. Benzer şekilde β -SiAlON tanelerinin içerisinde tane sınır fazı kompozisyonu olduğu net bir şekilde görülmektedir.



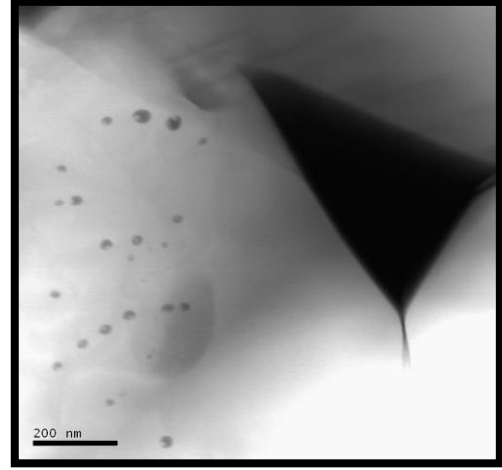
Şekil 5.10. B1 \blacktriangle malzemesinde β -SiAlON tanelerinin geri yansıyan elektron görüntüsü



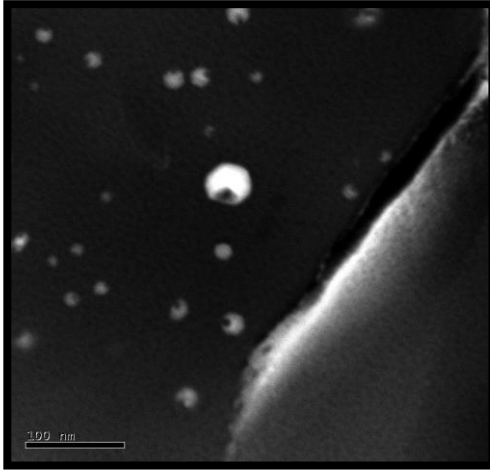
(a)



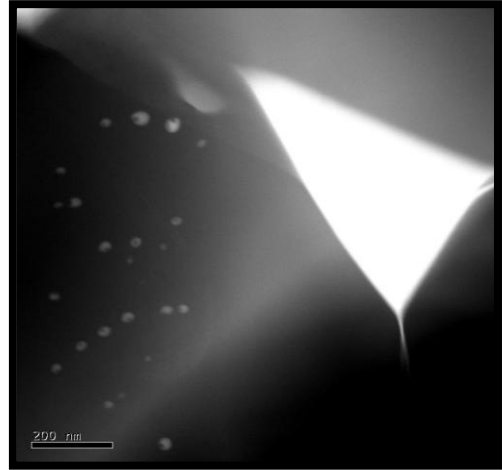
(b)



(c)



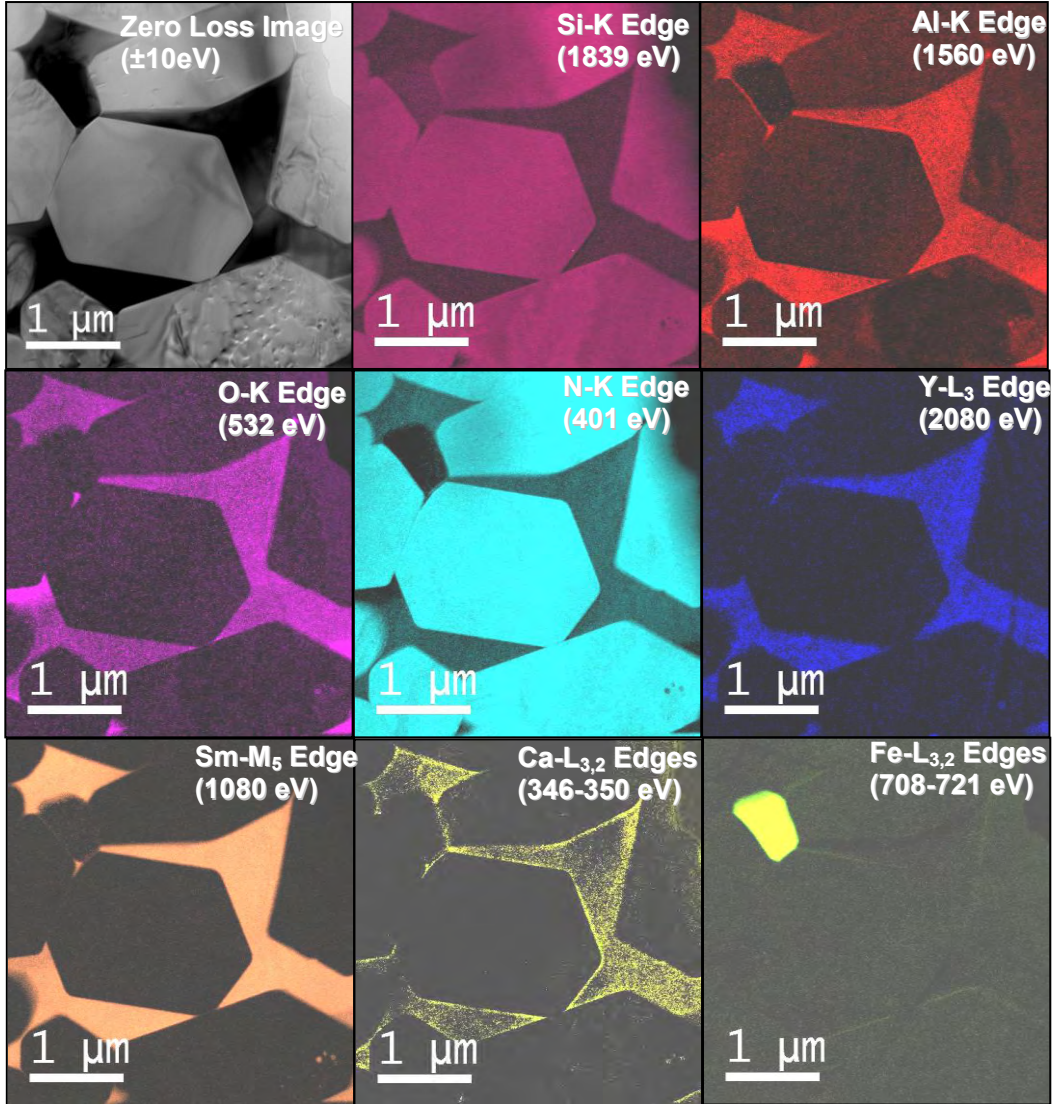
(d)



(e)

Şekil 5.11. (a,b,c) STEM-HAADF ve (d,e) STEM- HAADF görüntüleri [162]

Bu fazların kompozisyonunu belirlemek için EFTEM-3 Window Elementel Analizi (Şekil 5.12) yapılmıştır. EFTEM-3 Window Elementel Analizi sonrasında bu bölgelerde Sm-Y-Ca-Al-O-Si-N elementleri tespit edilmiştir. Adacıkların içerdiği elementlerin tane sınır fazı ile benzer olduğu görülmüştür. Tane sınır fazının sertliği SiAlON tanelerine göre daha düşük olduğundan, bu tarz oluşumlar malzemenin sertliğini azalmasına sebep olmaktadır. Ayrıca tane sınır fazında Fe_xSi_y fazı tespit edilmiştir. Ekström ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da [131] demir safsızlığı içeren Si_3N_4 tozundan hazırlanan malzemelerde demir silisid oluşumu gözlenmiştir. Başlangıç tozunda temizlenmeyen demir safsızlıkları tane sınır fazında çökelti oluşturmuştur. Bu tür fazlar özellikle malzemenin yüksek sıcaklıktaki sertliğini olumsuz etkilemektedir [150].



Şekil 5.12. EFTEM-3 Window Elementel Analizi [162]

β -SiAlON tanesinden alınan nokta TEM-EDX analizi ve tane sınır fazından alınan alan TEM-EDX analizi sonuçları Şekil 5.13 ve 5.14'de verilmektedir. Taneden alınan EDX analizi sonrasında Si-Al-O-N-Fe-Cr ve tane sınır fazından alınan analiz sonrasında ise Si-Al-O-N-Fe-Y-Sm-Ca elementleri tespit edilmiştir [162].

Literatürde yapılan çalışmalarda Be [163], Mg, Li [164] ve Ga'un [165] β -Si₃N₄ kristal yapısı içerisinde çözündüğü bildirmiştir.

Yapılan EDX analizleri sonrasında demirin ve kromun β -SiAlON yapısına ve demirin tane sınır fazı yapısına (melilit) girdiği tespit edilmiştir. Literatürde Fe ve Cr atomlarının SiAlON yapısına yerleşebildiğine dair herhangi bir çalışma mevcut değildir. Bilindiği üzere β -SiAlON seramikleri Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z} şeklinde ifade edilmektedir. Burada z, Al ve O'in yer değiştirme miktarlarını (Si₃N₄ yapısı içinde çözünme miktarını) göstermektedir. β -Si₃N₄ yapısında, Si⁴⁺ (0.40Å)'un yerini Al³⁺ (0.53Å)'un alması ve O²⁻ (1.24 Å)'in yerini N³⁻ (1.3 Å) almasıyla yük dengesi sağlanır. Fe ve Cr atomları 1.4Å boyutuna ve Si atomu 1.1Å boyutuna sahip olduğu için çap farkı %27.27'dir [166]. Bir atomunun yer alan atomu olabilmesi için atomların çapları arasındaki fark %15'den daha az olmalıdır. Bu oran %15'in üzerinde olduğu için çözünürlük sınırlı miktardadır. Katı çözelti oluşturmanın diğer bir kuralı elektriksel nötralite sağlanması için iyonların değerliklerinin birbirine yakın olmasıdır. Fe³⁺ ve Cr⁴⁺ formunda, Al³⁺ gibi yapıya girebilir. Bir diğer kural kararlı bileşik oluşturması için elektronegatifliklerinin benzer olmasıdır. Fe ve Si'un elektronegatiflik değerleri aynı olup 1.8'dir. Cr ve Si'un elektronegatiflik değerleri arasında da 0.2 fark olup birbirine oldukça yakındır. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde Fe ve Cr atomlarının Si₃N₄ yapısına girerek Si_{6-x-y}(Al,Fe)_x³⁺Cr_y⁴⁺O_xN_{8-x} şeklinde katı çözelti oluşturması mümkündür. Bulunan sonuç evrensel bilime katkı açısından oldukça değerlidir.

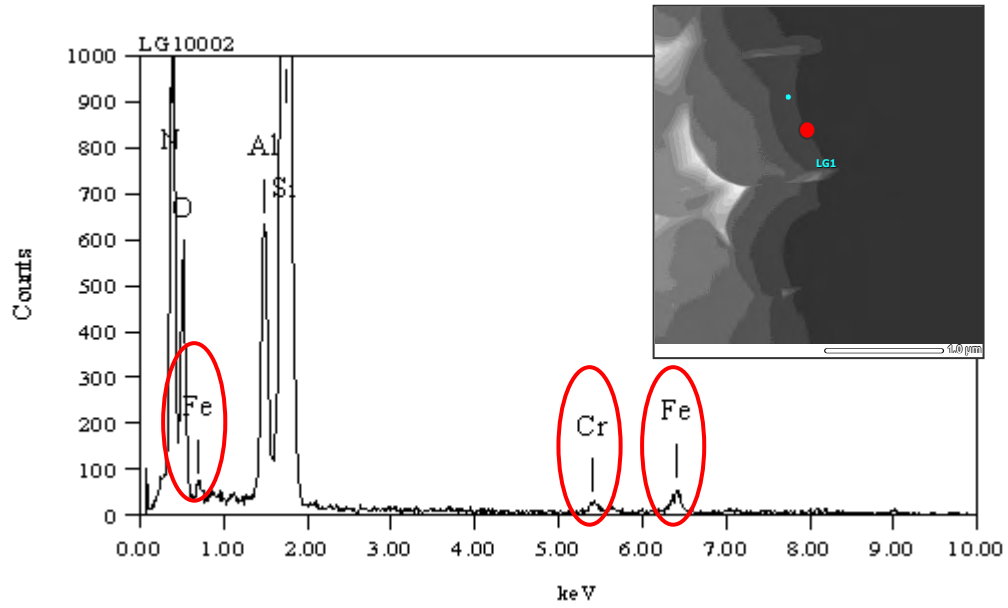
Çizelge 5.5'de Si elementi referans alınarak katı çözelti oluşturmak için gerekli koşulları içeren %atom çapı farkı, elektronegatiflik farkı ve nötralite sağlanması için iyon çapları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Literatürde yapılan çalışmaları değerlendirdiğimizde Mg ile Si atomlarının çapı arasındaki fark %15'den çok fazla (%36.36) olmasına rağmen Mg atomunun yapıya girdiği bildirilmiştir. Bu sonuca dayanarak Fe ve Cr atomları Mg'a göre daha az atom

çapı farkına sahip oldukları için β - Si_3N_4 yapısına girebilirler. Aynı zamanda bu atomlar ile Si'un elektronegatiflik farkları çok az ve benzer (0-0.2) ve tetrahedral boşluklara girecek katyonların değerlikleri benzer olduğundan nötraltinin sağlanmasında herhangi bir problem yaşanmayacaktır.

Çizelge 5.5. Atom ve katyonların çapları ve elektronegativite değerleri

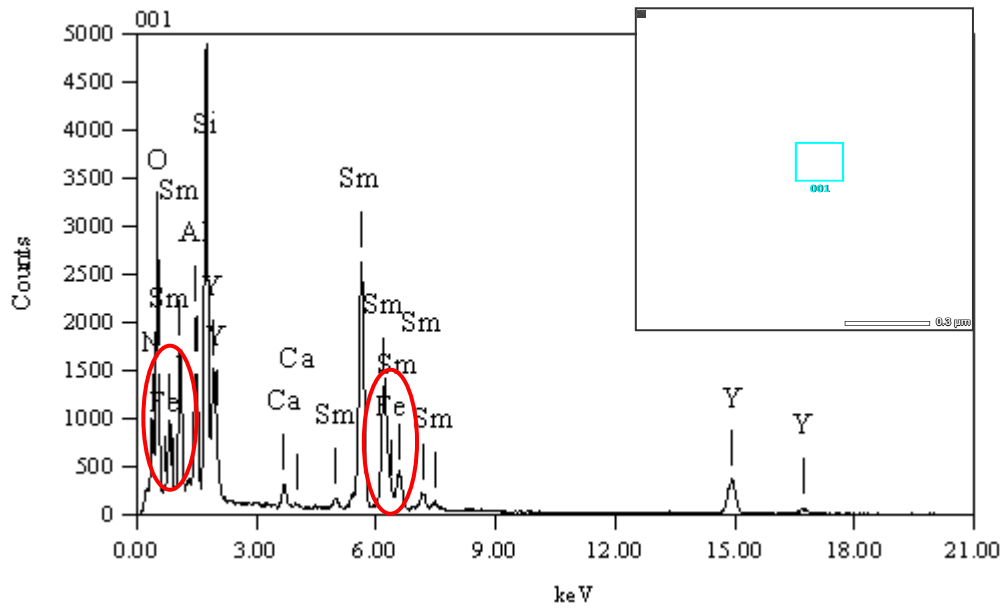
	Atom çapı (Å)	%Atom çapı farkı	İyon çapı (Å)	E.N.	E.N. Farkı
Si	1.10	-	0.40 (4+)	1.8	-
Al	1.25	13.60	0.53 (3+)	1.5	0.3
Be	1.05	04.55	0.41 (2+)	1.5	0.3
Mg	1.50	36.36	0.71 (2+)	1.2	0.6
Ga	1.30	18.18	0.61 (3+)	1.6	0.2
Li	1.45	31.82	0.73 (1+)	1.0	0.8
Fe	1.40	27.27	0.63 (3+)	1.8	0.0
Cr	1.40	27.27	0.55 (4+)	1.6	0.2

E.N.: Elektronegativitesi

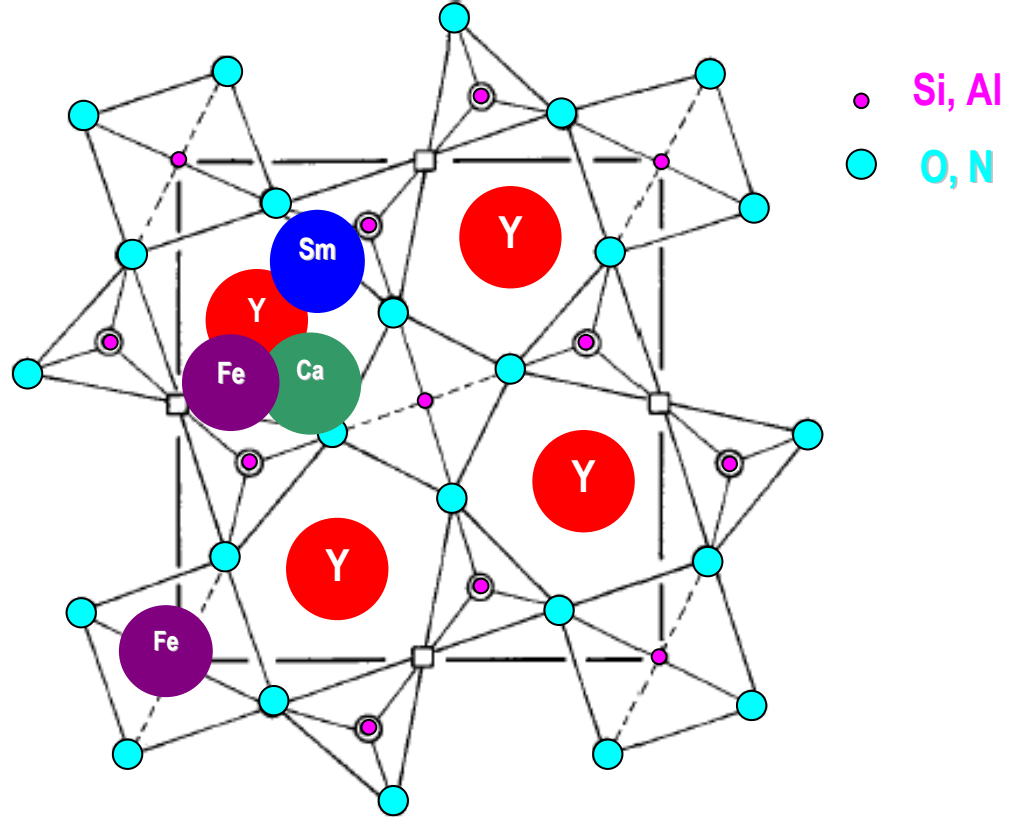


Şekil 5.13. B1 ▲ malzemesinde β -SiAlON tanesinden alınan EDX alan analizi [162]

Tane sınır fazından alınan alan EDX analizi sonuçları Şekil 5.14'de verilmektedir. EDX spektrumu incelendiğinde melilit kompozisyonundaki ($\text{Re}_2\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{4-x}$) kristal tane sınır fazında da Fe, Y, Sm, Ca elementi tespit edilmiştir. Melilit katı çözelti oluşumunda Si-N bağları ile Al-O bağları yer değiştirir [114]. Melilit, tetragonal kristal yapısındadır. $\text{Si}(\text{O},\text{N})_4$ tetrahedral birimleri [001] yönüne dik olarak yerleşmiştir (Şekil 5.15). Bu tabakalar arasındaki Y^{3+} ya da diğer nadir toprak alkali (Ln^{3+}) iyonları yerleşip silisyum oksinitrür tabakalarını birarada tutarlar [167]. Fe (1.4 \AA) atomlarının bu kristal yapıda Y (1.8 \AA) atomlarının olduğu bölgelere ya da Si atomunun (1.1 \AA) yerine yerleşmesi mümkündür. Atom boyutları arasındaki fark %15'de büyük olduğu için (%29) çözünürlük sınırlıdır. Her iki iyonda 3+ formunda olabildiği için elektriksel nötrallite sağlanır.



Şekil 5.14. B1 ▲ malzemesinde kristal tane sınır fazından alınan EDX alan analizi [162]



Şekil 5.15. Melilit'in kristal yapısı ve atomların olası pozisyonları [114]

Sonuç olarak, 1 μm 'lik $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu ve kaba $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu (ortalama partikül çapı 2 μm) ve 1 μm 'lik $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu karışımından hazırlanan malzemelerin sertlikleri $\alpha:\beta\text{-SiAlON}$ kompozit olmalarına rağmen $\beta\text{-SiAlON}$ seramiklerinin sertlik değerinden (15 GPa) daha düşük (14.7-13.74) olmasının nedenleri aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- 1) B1 tozunun içerdiği safsızlıklar nedeniyle fazla tane sınır fazı oluşumu,
- 2) B1 tozu kaba partikül boyutu ve β -polimorf tipi nedeniyle kararlı olduğu için tanelerin çözünürlüğü sınırlı olup, oluşan SiAlON tanelerinin de kaba olması,
- 3) $\beta\text{-SiAlON}$ taneleri içindeki sertliği düşük camsı bölgelerin oluşumu.

5.1.3. Özet

Bu çalışmada çift faz içeren α : β -SiAlON seramiklerinde başlangıç Si_3N_4 tozu polimorf tipinin ve oranının, mikroyapı gelişimi ve mekanik özellikler üzerine etkisi araştırılmış ve aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur:

- 1) SiAlON faz-denge ilişkisinin başlangıç Si_3N_4 tozu polimorf tipinden ya da oranından bağımsız olduğu görülmüştür. α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 ya da bu tozların farklı oranlarda karışımından hazırlanan kompozisyonlarla başlangıçta tasarlanan α : β -SiAlON faz oranına yakın değerler elde edilmiştir.
- 2) Başlangıç Si_3N_4 tozu polimorf tipinin mikroyapı gelişimi ve mekanik özellikler üzerine etkisi olduğu görülmüştür. α - Si_3N_4 tozu yüksek sıcaklıklarda termodinamik olarak kararlı olmadığından daha kolay çözünerek bimodal mikroyapı gelişimi ve yüksek kırılma tokluğu sağlamaktadır. β - Si_3N_4 tozu ise kararlı olduğundan bimodal mikroyapı gelişimi için, ince boyutta Si_3N_4 tozu, geniş partikül boyut dağılımı ve sinterleme sonrası ısı işlem gereklidir.
- 3) İnce partikül boyutundaki α - Si_3N_4 tozu ile başlanıldığında tane gelişim mekanizması sıvıdan homojen çekirdeklenmedir. Ortalama partikül boyutu $1\mu\text{m}$ 'lik β - Si_3N_4 tozu kullanıldığında ise kaba partikül boyutu ve β - Si_3N_4 fazı kararlı olduğundan tamamen çözünürlük gerçekleşmemekte ve mevcut kristallerden heterojen çekirdeklenme ile tane büyümesi olmaktadır.
- 4) α : β - Si_3N_4 tozu faz oranının mikroyapı gelişimi ve mekanik özelliklere etkisi olmakla birlikte mikroyapı gelişimi çözünmesi yavaş ve güç olan β - Si_3N_4 tozu tarafından kontrol edilmektedir.
- 5) Başlangıç β - Si_3N_4 tozunun içerdiği safsızlıklar, tane sınır fazı miktarının tasarlanandan fazla olmasına ve dolayısıyla α : β -SiAlON seramiklerinden daha düşük sertlik elde edilmesine neden olmuştur.
- 6) SiAlON malzemelerinin kırılma tokluğunun daha çok tanelerin aspekt oranından etkilendiği görülmüştür. $>5 \text{ MPam}^{1/2}$ kırılma tokluğu elde etmek için tanelerin aspekt oranının >7 olması gerekmektedir. Bu sonuç literatürdeki sonuçları tekrar etmektedir.

- 7) TEM incelemeleri sonrasında Fe atomunun β -SiAlON ve melilit kristal yapılarına yerleştığı görülmüştür. Literatürde böyle bir çalışma mevcut olmayıp elde edilen bilgi evrensel bilime katkıda bulunacak niteliktedir.

5.2. Başlangıç Si₃N₄ Tozu Partikül Boyutunun Mikroyapı Gelişimi ve Mekanik Özellikler Üzerine Etkisi

Tane büyümesi için itici güç, tanelerin sıvı faz içindeki çözünürlük farkıdır. Silisyum nitrür esaslı seramiklerde çözünürlüğü etkileyen parametreler başlangıç tozunun partikül boyutu, polimorf tipi (α ya da β) ve ara yüzey enerjisidir. Çözünürlük farkı belli değeri aştığında (ΔC_{kritik}) abartılı tane büyümesine sebep olur. Yüksek oranda çözünürlüğü olan taneler hızlı çözünerek aşırı doymun (supersaturated) sıvı faz oluşur. Çözünürlük seviyesi dengeye ulaşana kadar malzeme taşınımı gerçekleştirerek tane büyümesi gözlenir [119].

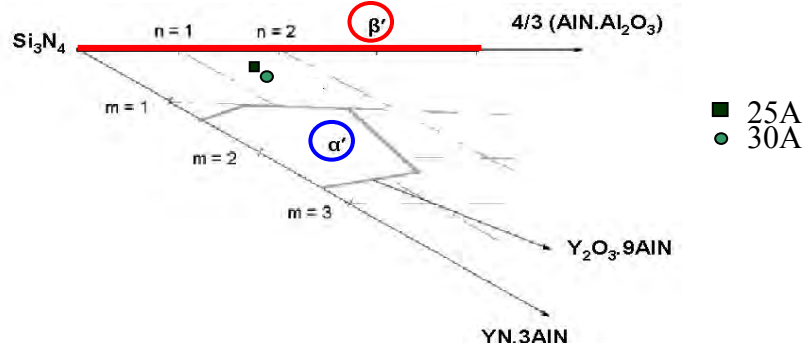
5.1 nolu bölümde çözünürlüğe etkisi olan başlangıç Si₃N₄ tozunun polimorf tipinin ve oranının mikroyapı gelişimine ve mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir. Bu bölümde ise dokuz farklı başlangıç Si₃N₄ tozu kullanarak başlangıç partikül boyutunun, mikroyapı gelişimi ve mekanik özelliklere etkisi araştırılmıştır.

5.2.1. Kompozisyonların Hazırlanması

SiAlON kompozisyonu olarak başka bir triboloji uygulama alanı olan kesici uç uygulamalarında gri dökme demirin işlenmesinde oldukça iyi performans gösteren 25 α :75 β (25A) ve 25A kompozisyonuna göre daha fazla tane sınır fazı içeren ve daha kolay sinterlenen 30 α :70 β (30A) kompozisyonu ile çalışılmıştır. Kompozisyonlar SiAlON faz diyagramı (Şekil 5.16) kullanılarak hesaplanmıştır. Kompozisyon hesaplamaları yapılırken oksit dışı tozların (Si₃N₄ ve AlN) yüzeyinde bulunan oksit tabakalar ve içerdikleri safsızlıklar da göz önünde bulundurulmuştur.

Bu çalışma için tasarlanan kompozisyonlar Çizelge 5.6'de verilmiştir. Kodlama yapılırken α : β -SiAlON faz oranı, başlangıç Si₃N₄ tozu ve sinterleme ilave kompozisyonları referans alınmıştır. Katyon sistemi olarak molce %90-5-5 ve 30-64-6 Y₂O₃-Sm₂O₃-CaO olmak üzere iki farklı kombinasyon ile çalışılmıştır. Y₂O₃-Sm₂O₃-CaO %90-5-5 sistemi “■” ile ve 30-64-6 sistemi “▲” ile

simgeleştirilmiştir. Sıvı faz oluşturmada kullanılan oksitlerin miktarı ■ sisteminde 0.0203 mol (~hac.%3) ve ▲ sisteminde 0.033 mol (~hac.%5) seçilmiştir.



Şekil 5.16. Tasarlanan SiAlON kompozisyonlarının faz diyagramı üzerinde gösterimi

Çizelge 5.6. Hazırlanan kompozisyonlar ve kodları

Numune Kodu	$\alpha:\beta$ SiAlON oranı	Ortalama partikül boyutu (d_{50} , μm)	Kasyon türü ve oranı (molce%)	Oksit miktarı (mol)
25A-R■	25 α :75 β	0.5	Y-Sm-Ca (90-5-5)	0.0203
25A-A1■	25 α :75 β	1	Y-Sm-Ca (90-5-5)	0.0203
25A-A2■	25 α :75 β	2	Y-Sm-Ca (90-5-5)	0.0203
25A-C1■	25 α :75 β	1	Y-Sm-Ca (90-5-5)	0.0203
25A-C2■	25 α :75 β	2	Y-Sm-Ca (90-5-5)	0.0203
30A-R▲	30 α :70 β	0.5	Y-Sm-Ca (30-64-6)	0.0330
30A-A1▲	30 α :70 β	1	Y-Sm-Ca (30-64-6)	0.0330
30A-A2▲	30 α :70 β	2	Y-Sm-Ca (30-64-6)	0.0330
30A-B0.5▲	30 α :70 β	0.5	Y-Sm-Ca (30-64-6)	0.0330
30A-B1▲	30 α :70 β	1	Y-Sm-Ca (30-64-6)	0.0330
30A-B2▲	30 α :70 β	2	Y-Sm-Ca (30-64-6)	0.0330
30A-D▲	30 α :70 β	3	Y-Sm-Ca (30-64-6)	0.0330

Çalışmada kullanılan Si_3N_4 tozlarının özellikleri Çizelge 4.1 ve 4.2’de ve diğer hammaddelerin özellikleri ise Çizelge 4.3’de verilmektedir. Partikül boyutunun mikroyapı gelişimi ve mekanik özelliklere etkisini incelemek amacıyla

kaba Si₃N₄ tozlarının öğütme çalışmaları yapılmıştır. Öğütme çalışmaları 5.2.2.'de ayrıntılı olarak verilmiştir. Kompozisyonlar bölüm 4'de anlatıldığı şekilde laboratuvar ortamında hazırlanmış ve şekillendirilmiştir. Sinterleme koşulları 2004-2006 yılları arasında Anadolu Üniversitesi 040253 nolu bilimsel araştırma projesi kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda tespit edilmiş ve 1940°C'de 2 saat süre ile 22 bar azot gaz basıncı olarak karar verilmiştir.

Tane boyutunun azalması nedeniyle sinterleşme kinetikleri hızlandığından sinterleme sıcaklığı ortalama tane boyutu 0.5 µm olan tozlar için 1850°C'de 1 saat olarak optimize edilmiştir. Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ölçümü, faz analizi, mikroyapı karakterizasyonu, kırılma tokluğu ve sertlik ölçümleri bölüm 4'de anlatıldığı şekilde yapılmıştır.

5.2.2. Öğütme Çalışmaları

Kullanılan başlangıç tozlarını istenen tane boyutuna getirebilmek için öğütme çalışmaları yapılmıştır. Başlangıç tane boyutu ~10 µm ve birincil partikül boyutu ~4 µm olan β-Si₃N₄ tozunun %67 katı konsantrasyonunda 2 lt. kapasiteli attritör değirmende, su ortamında, 1400 rpm dönme hızıyla, 3 mm çapında Si₃N₄ bilyalar kullanılarak öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. 4 saat öğütme sonrasında ortalama tane boyutunun ~2 µm'ye, 9 saat öğütme sonrasında ~1 µm'ye ve 21 saat sonra ~0.5 µm'ye ulaştığı tespit edilmiştir. Tozun içerdiği manyetik safsızlıkları uzaklaştırmak için öğütme öncesinde çamur manyetik çubuk ile karıştırılarak manyetik tanecikler temizlenmiştir. Elde edilen çamur 45 µm'lik elekten elenerek etüvde 40°C'de kurutulmuş, agat havanda öğütülerek aglomeraları kırılmış ve elde edilen toz 75 µm'lik elekten elenmiştir.

A2 kodlu toz için %30 katı konsantrasyonunda, 2 lt. kapasiteli attritör değirmende, su ortamında, 1300 rpm dönme hızıyla 7 saat süre ile öğütme işlemi yapılmış ve ortalama partikül boyutu 1.22 µm'ye ulaşmıştır.

5.2.3. Sonuçlar ve Tartışma

5.2.3.1. Yoğunluk ve Faz Karakterizasyonu Sonuçları

Farklı partikül boyutlarındaki başlangıç tozları kullanılarak hazırlanan 25A ve 30A kompozisyonlarına ait yığımsal yoğunluk ve faz analizi sonuçları Çizelge 5.7’de verilmektedir. Bazı numunelerde istenen yoğunluk ve faz değerlerine ulaşılırken bazılarında ulaşılammıştır.

Çizelge 5.7. Sinterlenen numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları

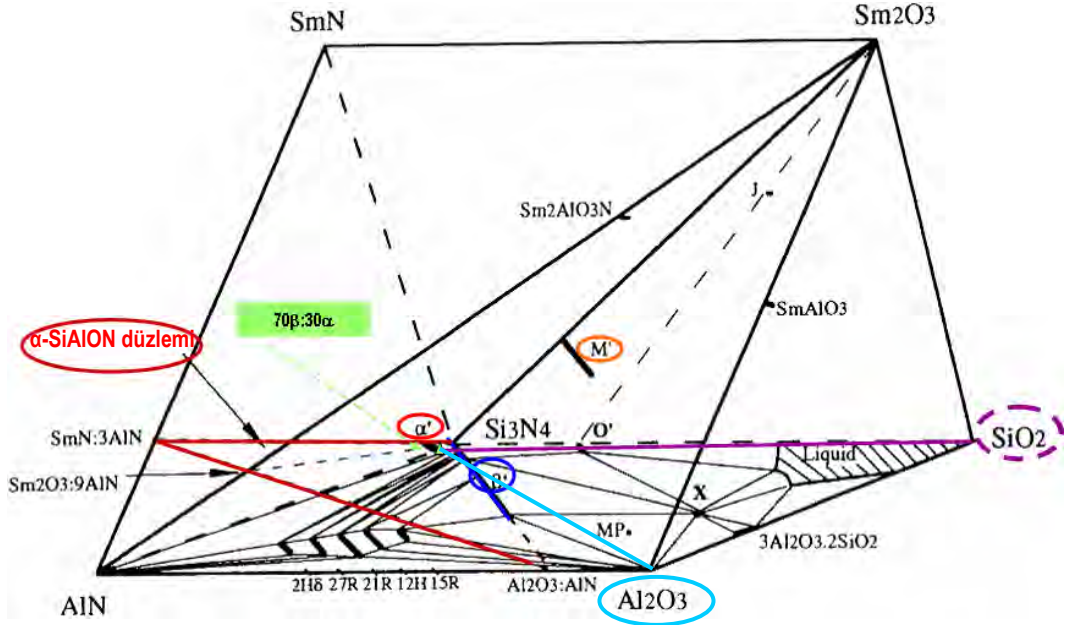
Numune	Ortalama partikül boyutu (d50, μm)	Sint. Koşulu	Yoğunluk (gr/cm^3)	%T.Y.	%A.K.	XRD
25A-R■	0.5	1940°C, 1 saat	3.2326	99.77	0.64	84 β :16 α M:0.09
25A-A1■	1	1940°C, 1 saat	3.2356	99.86	0.64	93 β :7 α M:0.11
25A-A2■	2	1940°C, 1 saat	3.2019	98.82	0.52	79 β :21 α M:0.16
25A-C1■	1	1940°C, 1 saat	3.2340	99.81	2.44	100 β Amorf
25A-C2■	2	1940°C, 1 saat	2.8070	86.64	1.20	95 β :5 α Amorf
30A-R▲	0.5	1940°C,2 saat	3.3526	99.93	1.39	66 β :34 α M:0.56
30A-A1▲	1	1940°C,2 saat	3.3451	99.70	1.32	75 β :25 α M:0.43
30A-A2▲	2	1940°C,2 saat	3.2742	97.59	0.16	64 β :36 α M:0.50
30A-B0.5▲	0.5	1940°C,2 saat	3.3369	99.90	7.28	100 β Amorf
30A-B1▲	1	1940°C,2 saat	3.3518	99.90	2.57	73 β :27 α M:0.48
30A-B2▲	2	1940°C,2 saat	3.3631	99.99	3.66	78 β :22 α M:0.45
30A-D▲	3	1940°C,2 saat	3.3637	99.99	2.29	79 β :21 α M:0.45
30A-R▲	0.5	1850°C,1 saat	3.3149	98.80	0.93	71 β :29 α M:0.48
30A-B0.5▲	0.5	1850°C,1 saat	3.3181	99.43	3.70	100 β Amorf

25A kompozisyonlarını kendi içinde değerlendirdiğimizde R, A1 ve C1 tozlarıyla hazırlanan kompozisyonlar >%99.7 teorik yoğunluk değerine ulaşırken, A2, C2 tozlarından hazırlanan kompozisyonlarda istenen yoğunlaşma seviyesine ulaşamamıştır. A2 ve C2 tozları kaba boyutta (A2: 1.74 µm, C2: 2.04 µm) olduklarından çözünme oranları daha yavaş olup, mevcut sinterleme koşullarında ve kompozisyonda istenen yoğunlaşma değerlerine ulaşamamıştır. Partikül boyutu azaldıkça Laplace denkleminde göre ;

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \cdot \cos \theta \quad (5.2)$$

Sıvı faz sinterlenmesinde çözünme çökeltme aşamasında basınç farkından dolayı itici güç oluşur. Partikül boyutu ne kadar küçükse eğimlilik yarıçapı o kadar küçük olup, sinterleme hızlanır. Eşitlikte partiküller arasındaki sıvının oluşturduğu kapilari basınç , ΔP ; yüzey enerjisi, γ ; eğimlilik yarıçapı, r ; ıslatma açısı, $\cos \theta$ ile ifade edilmiştir.

Kim ve ark.'nın yaptığı çalışmada [168], 1 µm boyutundaki kaba α -Si₃N₄ tozundan hazırlanan β -Si₃N₄ malzemesinin %97.5 teorik yoğunluğa ve ince tozdan (0.5 µm) hazırlanan malzemenin %98.7 teorik yoğunluğa ulaştığı bildirilmiştir. C1 tozu, A1 tozu ile benzer partikül boyutunda olmasına karşın (C1:1.18 µm, A1:1.22 µm), C1 tozundan hazırlanan kompozisyonun ağırlık kaybı bir hayli yüksektir (2.44) ve başlangıçta tasarlanan 70 β :30 α -SiAlON faz oranlarına ulaşamamıştır (100 β -SiAlON). Bu sonuç C1 tozunun içerdiği Al₂O₃ safsızlığından kaynaklanmaktadır. Al₂O₃ miktarının fazla oluşu SiAlON faz diyagramından da görüldüğü üzere (Şekil 5.17) kompozisyonu β -SiAlON bölgesine kaydırmış ve fazla sıvı faz miktarı nedeniyle daha hızlı yoğunlaşma ve yüksek ağırlık kayıpları ile sonuçlanmıştır. C2 tozu da safsızlık olarak Al₂O₃ içerdiğinden, malzeme kaba partikül boyutu nedeniyle tamamen yoğunlaşmasa bile β -SiAlON miktarı oldukça yüksektir (95 β :5 α). Bu kompozisyonlarda sıvı oksijence zenginleştiğinden, azotça zengin melilit fazının (Ln₂Si_{3-x}Al_xO_{3+x}N_{4-x}) kristalizasyonu elde edilememiştir.



Şekil 5.17. SiAlON faz diyagramı [54]

A1 tozu R tozuna göre daha kaba olmasına karşın, bu tozlardan hazırlanan kompozisyonların yoğunlaşma seviyelerinin benzer olduğu görülmüştür. A1 tozu, A2 tozunun öğütülmesi sonucu elde edilmiştir. Öğütme esnasında A1, α - Si_3N_4 tozunun bir miktar oksitlenerek yüzeyde SiO_2 oluşumu nedeniyle kompozisyonu β -SiAlON fazına kaydırmış ve başlangıçta tasarlanandan daha fazla β -SiAlON fazının gelişimi tespit edilmiştir (93 β :7 α).

Çalışmada kullanılan kaba tozlardan hazırlanan kompozisyonları da tamamen yoğunlaştırmak için 25A'ya göre daha fazla sıvı faz içeren ve dolayısıyla daha kolay sinterlenebilen 30A/Y-Sm-Ca kompozisyonu ile çalışılmıştır. Bu kompozisyonda sıvı fazın olumsuz etkisini azaltmak için, tane sınır fazı refrakterliği yüksek olan melilit fazı kompozisyonunda kristalleşmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle kompozisyondaki Sm_2O_3 miktarı arttırılmıştır. Sm_2O_3 hem Y_2O_3 'e göre daha düşük ötektik sıcaklığı ile (Sm_2O_3 : 1340°C, Y_2O_3 : 1500°C) kaba tozların daha kolay yoğunlaşmasını sağlayacak hem de büyük iyon boyutu nedeniyle melilit fazının kristalleşme davranışını arttıracaktır [114].

R ve A1 tozları kullanılarak hazırlanan 30A▲ kompozisyonların sinterlenmesi sonrasında $\geq 99.7\%$ teorik yoğunluk elde edilirken, A2 tozu

kullanılarak hazırlanan kompozisyonda istenen yoğunlaşma sağlanamamış ve %97.59 teorik yoğunluk değeri elde edilmiştir. Başlangıçta tasarlanan α : β SiAlON faz oranlarına ulaşılmış ($\sim 30\alpha:70\beta$) ve melilit fazının kristalizasyonu sağlanmıştır. Her iki kompozisyonunda da ağırlık kaybı %1.3 civarındadır.

β -Si₃N₄ tozunun atritör değirmende farklı boyutlara öğütülmesi sonucu 2 μ m (B2), 1 μ m (B1) ve 0.5 μ m (B0.5) ortalama partikül boyutlarına sahip tozlar kullanılarak 30A▲ kompozisyonları hazırlanmış ve 1940°C’de, 2 saat süre ile, 22 bar N₂ gaz basıncı altında sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Yoğunluk ölçümleri sonrasında malzemelerin \geq %99.5 teorik yoğunluğa ulaştığı tespit edilmiştir. B2 tozu ortalama partikül boyutu ~ 2 μ m olmasına rağmen yoğun malzeme üretilebilmiştir. Bu durum başlangıç tozunun içerdiği safsızlıkların düşük ötektik sıcaklığı ve daha fazla sıvı faz oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Literatürde de tozların içerdiği safsızlıkların düşük ötektik oluşturarak sinterlemeyi kolaylaştırdığı bildirilmiştir [150]. Sinterleme sonrasında % çekme miktarları hesaplandığında B2▲ için %14.34, B1▲ için %17 ve B0.5▲ için %18.4 olarak bulunmuştur. Başlangıç tozlarının partikül boyutlarının azalmasıyla çekme miktarları beklendiği üzere artmıştır. Ekström ve ark. nın [131] yaptığı çalışmada da başlangıç Si₃N₄ tozunun partikül boyutunun azalmasıyla çekme değerlerinin arttığı görülmüştür. B2 ve B1 tozlarından hazırlanan kompozisyonlarda başlangıçta tasarlanan 30 α :70 β SiAlON faz oranlarına yaklaşıırken ve melilit kristalizasyonu elde edilirken, B0.5 tozundan hazırlanan kompozisyonda α -SiAlON fazının kararlılığı ve melilit fazı kristalizasyonu sağlanamamıştır. B0.5 tozu β -Si₃N₄ tozunun 21 saat atritör değirmende 1400 rpm hızla, su ortamında öğütülmesi sonrasında elde edildiğinden tozun suyla reaksiyonu sonrasında aşağıdaki reaksiyon gerçekleşmiştir.



Leco analyser ile yapılan oksijen tayinlerinde öğütülmemiş β -Si₃N₄ tozunun oksijen miktarı \sim ağ.%3 iken, B0.5 tozunun öğütme sonrasında oksijen miktarının artarak %7.8’e ulaştığı tespit edilmiştir. β -Si₃N₄ tanelerinin yüzeyinde SiO₂ oluşumu Şekil 5.17’deki SiAlON faz diyagramında görüldüğü üzere,

kompozisyonu 70β'dan 100β-SiAlON'a kaydırmaktadır. Si₃N₄ tozu yüzeyinde oksit tabakasının oluşumu Bergström ve ark.'nın yaptığı çalışmada [169] sıcaklığa bağlı olduğu belirtilmiştir. 40°C'nin üzerinde çözünmenin hızlı bir şekilde ilerlediği görülmüştür. Yüzeyde SiO₂ oluşup tekrar çözünmekte ve yeni yüzeylerde tekrar SiO₂ oluşumu başlamaktadır. Aynı zamanda tane sınır fazı oksitçe zengin olduğu için azotça zengin melilit fazının kristalizasyonu engellenmiştir. Bu kompozisyonda modifikasyonlara gidilerek α-SiAlON fazının kararlılığının sağlanmasına yönelik çalışmalarda bulunulmuş ancak oksijen miktarı oldukça yüksek (ağ. %7.8) olduğu için başarıya ulaşılamamıştır.

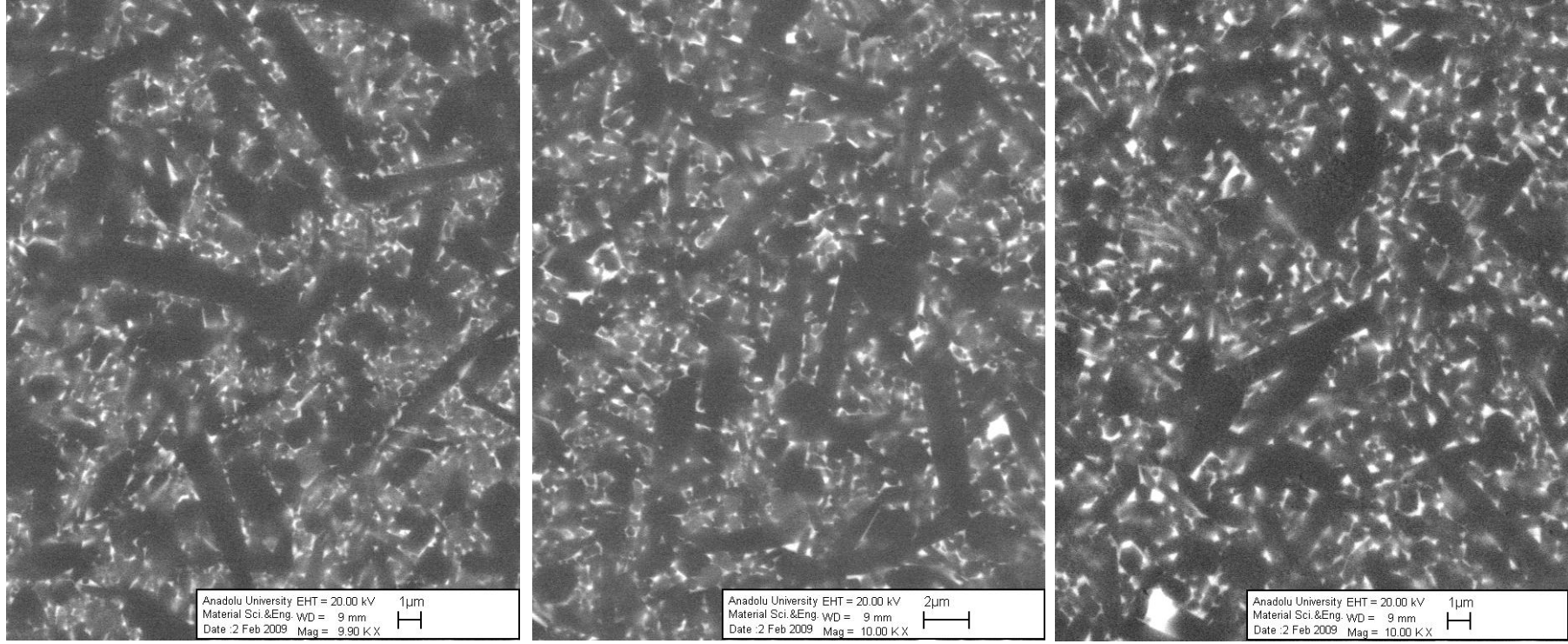
D tozu oldukça kaba (d₅₀:3.07 μm) ve β-Si₃N₄ fazında olmasına rağmen tozun içerdiği safsızlıklardan dolayı %99.9 teorik yoğunluk elde edilmiş ve tasarlanan α:β-SiAlON faz oranlarına ulaşılmıştır.

Literatürde [168], ince Si₃N₄ tozunun, ince mikroyapı gelişimini sağladığı bildirilmiştir. Aşınma uygulamalarında ince mikroyapı gelişimi istenen bir özellik olduğundan [170-180] B0.5 ve R tozları ince partikül boyutu nedeniyle gaz basıncı olarak daha düşük sıcaklıkta (1850°C'de, 1 saat süre ile, 22 bar azot gaz basıncında) sinterlenmişlerdir. Sinterleme işlemi sonrasında R▲ kompozisyonu %98.8 teorik yoğunluk seviyesine ulaşırken, B0.5 tozu öğütme esnasında hidroliz (oksijence zenginleştiğinden) olduğu için daha kolay yoğunlaşmış ve %99.43 teorik yoğunluk elde edilmiştir. R▲ kompozisyonunda melilit fazı oluşumu oldukça fazla olduğundan melilit sinterleme sıcaklığında tamamen ergimedığı için yoğunlaşma davranışını olumsuz etkilemiştir. B0.5 tozu ise safsızlık olarak SiO₂ içerdiğinden sıvı faz düşük ötektik sıcaklığına sahip olup sinterleme oldukça kolaydır. B0.5▲ kompozisyonunda ağırlık kaybı oldukça fazla olup 3.7'dir. Bu durum B0.5 tozu için daha kısa sürede yoğunlaşma gerçekleşmesinden ve içerdiği safsızlıklardan kaynaklanmaktadır. R▲ kompozisyonunda başlangıçta tasarlanan α:β-SiAlON faz oranları elde edilirken, B0.5▲ kompozisyonunda başlangıç tozunun oksijence zenginleşmesinden dolayı kompozisyonda α-SiAlON fazının kararlılığı sağlanamamıştır.

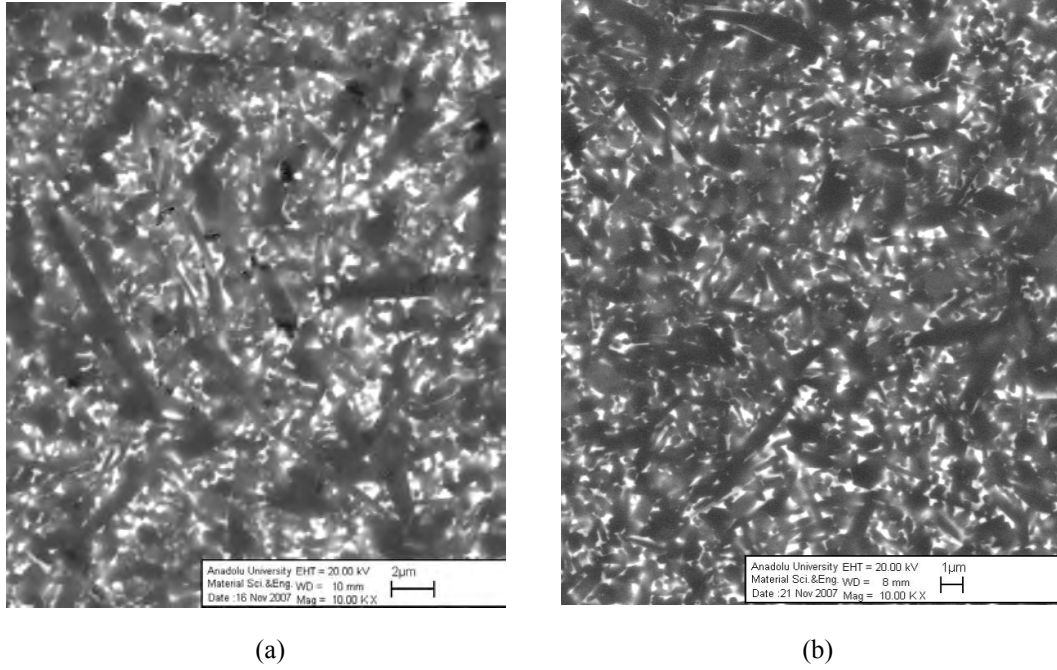
5.2.3.2. Mikroyapısal Karakterizasyon

25A-R■, 25A-A1■ ve 25A-C1■ kompozisyonlarının mikroyapı görüntüleri Şekil 5.18’de verilmektedir. Her üç malzemede de aspekt oranı 7-10 arasında değişen iğnemsî β -SiAlON taneleri mevcuttur. A1 ve C1 başlangıç tozlarının içerdiği safsızlıklar (A1, SiO₂ ve C1, Al₂O₃) nedeniyle bu tozlardan hazırlanan kompozisyonlarda tane sınır fazı miktarı daha fazladır. 25A-R■ malzemesinde matris fazda ince α -SiAlON taneleri mevcut iken 25A-A1■ malzemesinde daha az miktarda ve nispeten daha kaba α -SiAlON taneleri mevcuttur. 25A-C1■ malzemesinde ise α -SiAlON fazı kararlı kılınmadığı için iğnemsî β -SiAlON tanelerinin yanı sıra eşeksenli ince β -SiAlON taneleri gözlenmiştir.

30A-R▲ ve 30A-A1▲ kompozisyonlarının 1940°C’de 2 saat 22 bar azot gaz basıncı altında sinterleme çalışmaları sonrasında elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 5.19’de verilmektedir. R tozu A1 tozuna göre daha ince partikül boyutunda olduğundan sıvı faz içindeki çözünürlüğü yüksektir ve aşırı doymun sıvıdan aspekt oranı yüksek (~10) iğnemsî β -SiAlON taneleri büyümüştür. Ayrıca çözünürlük A1 kompozisyonuna göre daha fazla olduğundan sıvı faz miktarı da fazladır. A1▲ malzemesinde ise boyu 5-7 μ m, eni 0.8-1 μ m ve aspekt oranı ≥ 7 olan iğnemsî β -SiAlON taneleri gelişimi gözlenmiştir.



Şekil 5.18. (a) 25A-R■, (b) 25A-A1■ ve (c) 25A-C1■ malzemelerinin temsili mikroyapı görüntüleri



Şekil 5.19. (a) 30A-R ▲ ve (b) 30A-A1 ▲ malzemelerinin mikroyapı görüntüleri

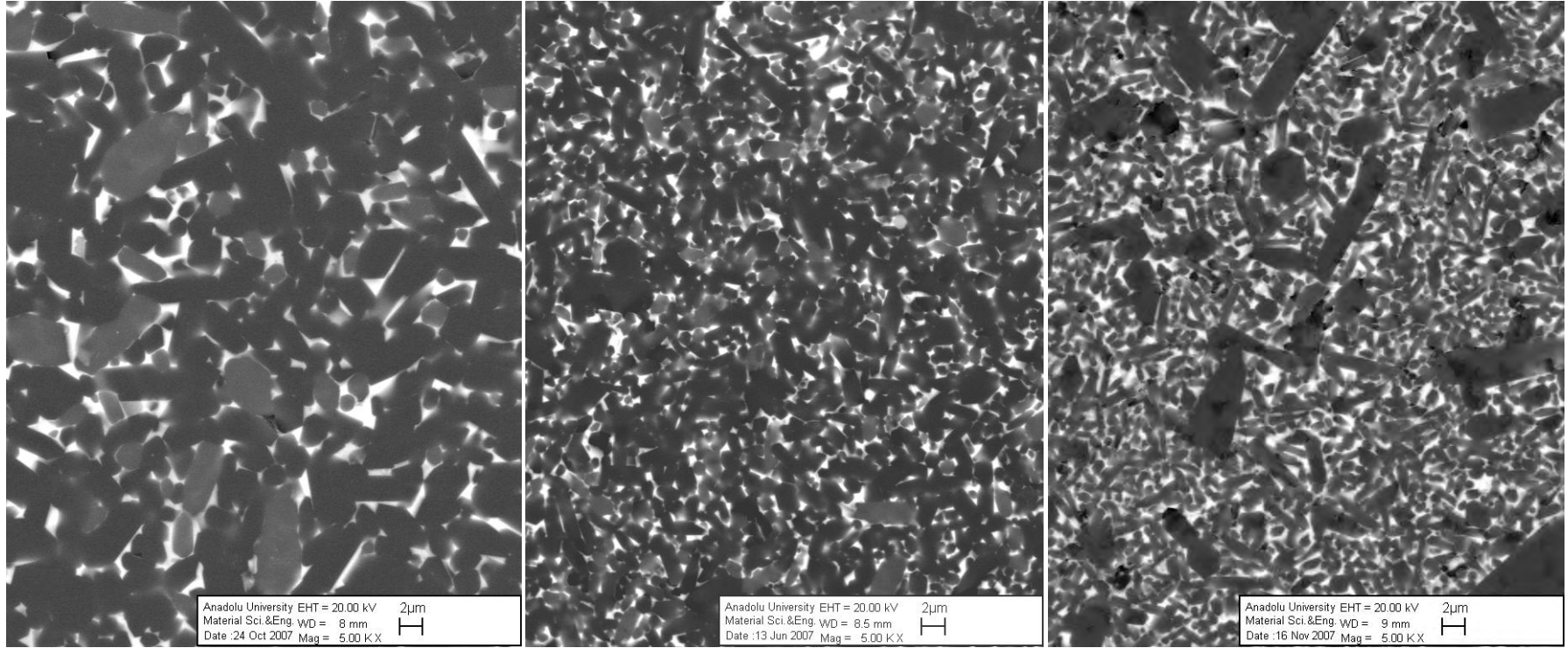
Farklı boyuttaki β -Si₃N₄ tozlarından (B2, B1, B0.5) hazırlanan kompozisyonlar 1940°C’de sinterleme sonrası başlangıç partikül boyutuna bağlı olarak mikroyapı gelişimi Şekil 5.20’de verilmektedir. Kaba toz (B2) ile başlanıldığında çapları 1-5 μ m arasında ve aspekt oranları 2-3 arasında değişen SiAlON tanelerinin gelişimi gözlenmiştir (Şekil 5.20a). β -Si₃N₄ tozunun partikül boyutu 1 μ m’ye azaltıldığında SiAlON tanelerinin çapı \sim 1 μ m ve aspekt oranları nispeten artarak 2.5-4.5 arasında değişmektedir (Şekil 5.20b). İnce B0.5 tozu kullanıldığında ise nano boyuttaki matris faz içerisinde \sim 2 μ m çapında ve 7-8 arasında aspekt oranında β -SiAlON tanelerinin gelişimi gözlenmiştir (Şekil 5.20c). Açıkça görülmektedir ki β -Si₃N₄ tozundan üretilmiş SiAlON seramiklerinin mikroyapı gelişimi başlangıç β -Si₃N₄ tozunun partikül boyutuna bağlıdır. Kaba β -Si₃N₄ tozları (B2 ve B1) kaba mikroyapı gelişimine sebep olurken, ince (0.5 μ m) β -Si₃N₄ tozu ince ve bimodal mikroyapı gelişimini sağlamaktadır. Lee ve ark. [129] başlangıç β -Si₃N₄ tozunun tane boyutunun mikroyapı gelişimi ve mekanik özellikler üzerine etkisini incelemişlerdir. 1850°C’de 5 saat, 1 bar N₂ gaz basıncı altında farklı tane boyutundaki tozların (0.66, 0.44

ve 0.26 μm) sinterleme işlemi yapılmıştır. 0.66 μm boyutundaki tozdan başlanıldığında eşeksenli mikroyapı gelişimi gözlenirken, 0.44 ve 0.26 μm boyutundaki tozdan hazırlanan malzemelerde ince matris içinde iğnemsî tane gelişimi gözlenmiştir. Başlangıç tane boyutu azaldıkça abartılı tane büyümesi hızlanmıştır.

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozundan SiAlON tanelerinin gelişimi $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerinin sıvı faz içinde çözünmesi ve termodinamik olarak kararlı faza çökmesi şeklinde gerçekleşmektedir. Çekirdeklenme sıvıdan homojen çekirdeklenme yada mevcut $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ kristallerinden heterojen çekirdeklenme şeklinde olabilir [131]. Kaba $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozundan gelişen mikroyapıların kaba ve ince $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozundan gelişen mikroyapıların ince oluşu, çekirdeklenmenin heterojen olarak çözünmeden kalan $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ kristallerinden olduğunun göstergesidir. Rosenflanz'ın yaptığı çalışmada ise [133] bu çalışmanın aksine oldukça kaba 3 μm boyutundaki $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu kullanıldığında iğnemsî $\alpha\text{-SiAlON}$ tanelerinin gelişimini gözlemlenmiştir. Bu durumu başlangıç $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu ince (1 μm) olduğunda $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \alpha\text{-SiAlON}$ dönüşümünün hızlı olduğunu ve sıvı fazın içinde bu tozun hızlı çözüldüğü, kaba $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu kullanıldığında ise dönüşümün yavaş olduğu ve düşük çekirdeklenme oranı nedeniyle iğnemsî tane gelişimi sağladığı şeklinde yorumlamıştır.

Sonuç olarak kaba $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozları (B2 ve B1) oldukça kararlı olduklarından sinterleme esnasında partiküller tamamen çözünmediği için nihai oluşan taneler başlangıç partikül boyutuyla orantılıdır. Bu çalışmada $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozundan başlanıldığında iğnemsî SiAlON tane gelişimi için kritik tane çapının $\leq 0.5 \mu\text{m}$ olduğu tespit edilmiştir.

D kodlu $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu ile hazırlanan malzemenin mikroyapısı incelendiğinde oldukça fazla tane sınır fazı içerdiği dikkati çekmektedir. Tozun geniş partikül boyutu dağılımı nedeniyle ince (1-2 μm), iğnemsî (A.R.~4) ve aşırı büyümüş taneler mevcuttur (Şekil 5.21). Aşırı büyümüş tanelerin çapı ~12 μm 'ye ulaşmıştır. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozundan başlanıldığında geniş partikül boyut dağılımının bimodal mikroyapı gelişimi sağlamasına rağmen [151], tozun ortalama partikül boyutunun da dikkat edilmesi gereken önemli bir parametre olduğu açıkça görülmektedir.

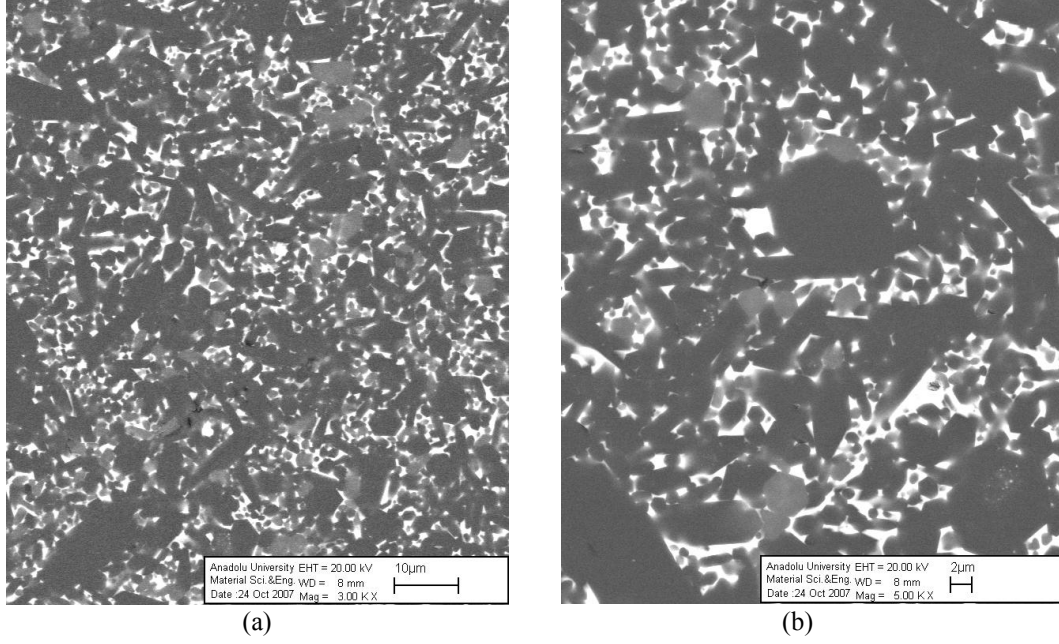


(a)

(b)

(c)

Şekil 5.20. Y-Sm-Ca 30A kompozisyonunda farklı boyuttaki β -Si₃N₄ tozlarından hazırlanan kompozisyonların temsili mikroyapı görüntüleri (a) B2, (b) B1, (c) B0.5

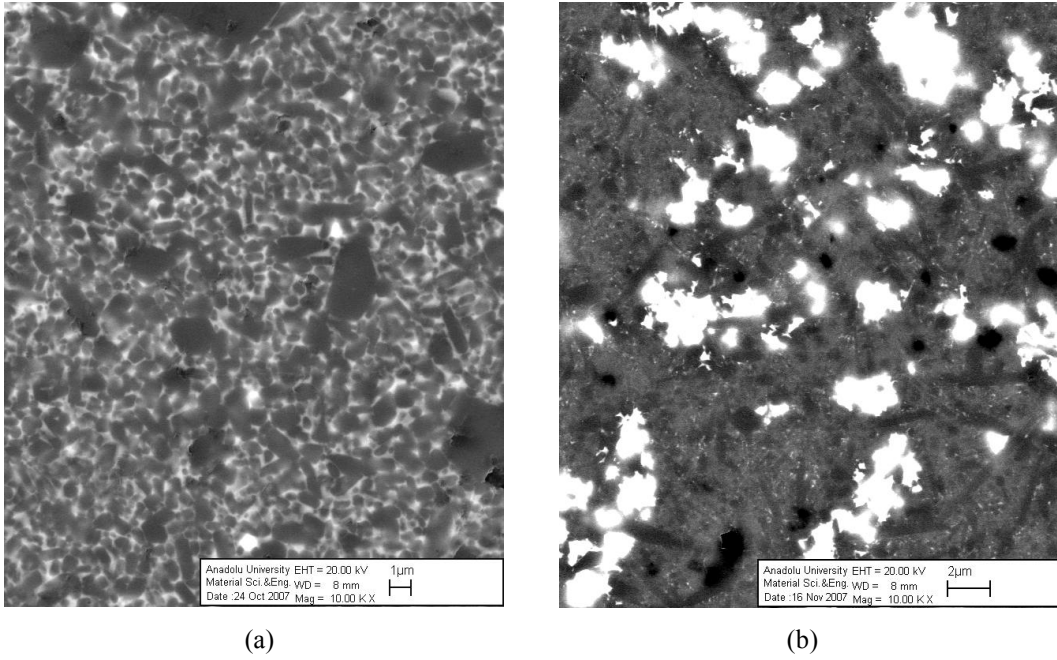


Şekil 5.21. 30A-D ▲ malzemesinin temsili geri yansıyan elektron görüntüleri

R▲ ve B0.5▲ kompozisyonlarının 1850°C’de 1 saat süre ile sinterlenmesi sonrasında elde edilen mikroyapılar Şekil 5.22’de verilmektedir. Bu çalışma aşınma uygulamalarında ince mikroyapı gelişimi istenen bir özellik olduğundan, ince B0.5 ve R tozları ile ince mikroyapı elde etmek amacıyla yapılmıştır. Her iki kompozisyonda da nano boyutta tane gelişimi gözlenmiştir. B0.5 başlangıç tozunda az miktarda büyük taneler olduğundan nihai mikroyapıda az sayıda, aspekt oranı düşük (~ 2) ve tane çapı kalın ($\sim 2\mu\text{m}$) olan β -SiAlON tanelerinin gelişimi gözlenmiştir (Şekil 5.22a). Matris β -SiAlON taneleri ise iğnemsî tane şeklinde olup, tane çapı $\sim 0.2\mu\text{m}$ ve uzunluğu $1.4\mu\text{m}$ olup aspekt oranı 7’dir. R▲ kompozisyonunda ise nano boyutta α -SiAlON tanelerinin içinde iğnemsî şekilde gelişmiş tane çapı $0.3\mu\text{m}$ ve aspekt oranı 11 olan taneler mevcuttur. B0.5▲kompozisyonunda amorf tane sınır fazı homojen olarak dağılırken, R▲ kompozisyonunda kristal tane sınır fazının belli bölgelerde toplandığı görülmüştür. Sinterleme sıcaklığında melilit ara fazının erimemesinden dolayı heterojen tane sınır fazı dağılımı mevcuttur. R▲ kompozisyonunda sinterleme sıcaklığında yeterli miktarda sıvı faz olmadığı için açık gözenekler mevcuttur. Bu sonuç yoğun malzeme eldesinde sadece başlangıç Si_3N_4 tozunun partikül boyutunun ve polimorf tipinin etkisi yanı sıra sıvı fazın kompozisyonunun da

önemli etkisi olduğunu göstermektedir. Sm'ca zengin kompozisyonda melilit fazı kristalizasyonu fazla olduğundan yoğunlaşmayı olumsuz etkilemiştir.

Her iki kompozisyon 1940°C'de sinterlendiğinde iğnemi, aspekt oranı yüksek tane gelişimi elde edilirken (Şekil 5.19a ve 5.20c) düşük sıcaklıkta (1850°C) sinterlendiğinde tane büyümesi gözlenmemiş ve oldukça ince mikroyapı gelişimi elde edilmiştir. Tane büyümesini aktive eden sadece tozun başlangıç partikül boyutu değil aynı zamanda sinterleme sıcaklığıdır.



Şekil 5.22. (a) B0.5▲ ve (b) R▲ malzemelerinin temsili mikroyapı görüntüleri

5.2.3.3. Mekanik Özellikler

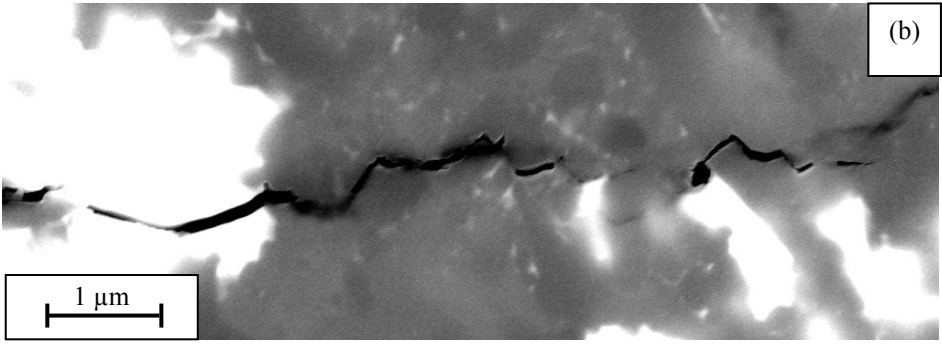
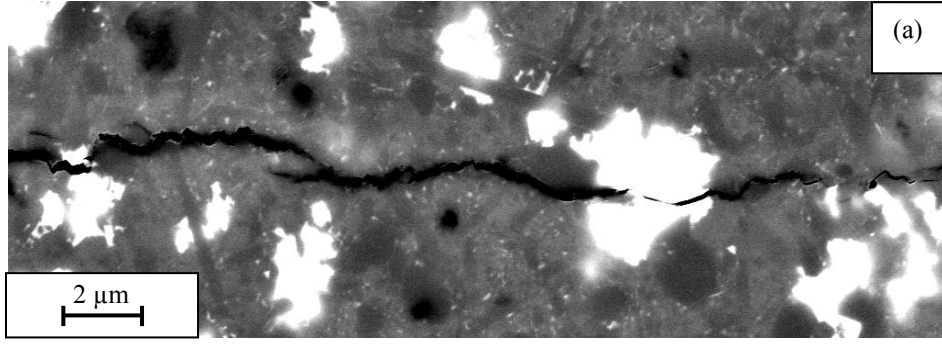
Farklı boyutlardaki başlangıç Si_3N_4 tozları kullanılarak hazırlanan kompozisyonlara ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri Çizelge 5.8'de verilmektedir. En yüksek sertlik ve kırılma tokluğu değeri 1850°C'de 1 saat süre ile sinterlenen 30A-R▲ kompozisyonunda elde edilmiştir. Bu malzeme çok ince matris taneler içerisinde büyümüş aspekt oranı ~11 olan iğnemi taneler içermekte ve tamamen yoğunlaşmadığı için yapıda gözenekler mevcuttur. Malzemenin çatlak ilerleme profili Şekil 5.23'de verilmektedir. Çatlak saptırma ve köprüleme kırılma tokluğunu arttırmada aktif mekanizmalar olarak görünmektedir. Bu mekanizmaları yüksek aspekt oranındaki taneler ve tane sınır fazı aktive

etmektedir. SiAlON taneleri ile kristal faz arasındaki ısı genleşme farkı nedeniyle (β -Si₃N₄ tanesi için α_a ekseninde =2.01 ve α_c ekseninde = 2.84*10⁻⁶/°C, [181] ve kristal faz (α = 7.2*10⁻⁶/°C [182]) tane sınırlarında çekme gerilimleri oluşarak, artık gerilimler çatlak saptırma davranışını ve köprüleme mekanizmasını aktif hale getirerek kırılma tokluğu artar. Aynı zamanda yapıdaki gözenekler, çatlağın ilerlemesi için enerjiyi azaltarak, kırılma tokluğunun artmasına katkıda bulunmaktadır.

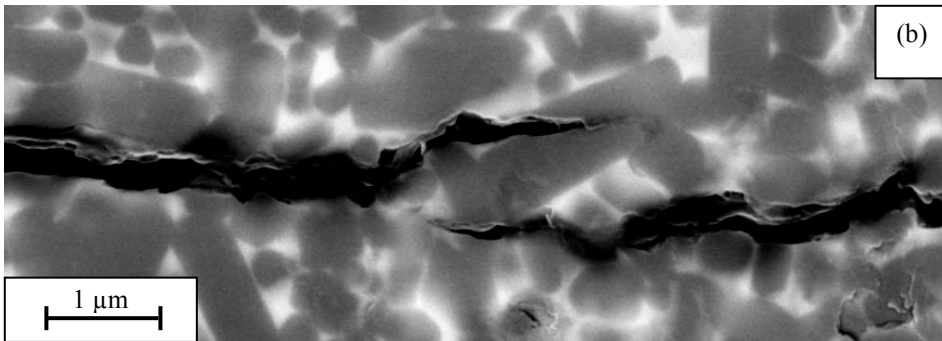
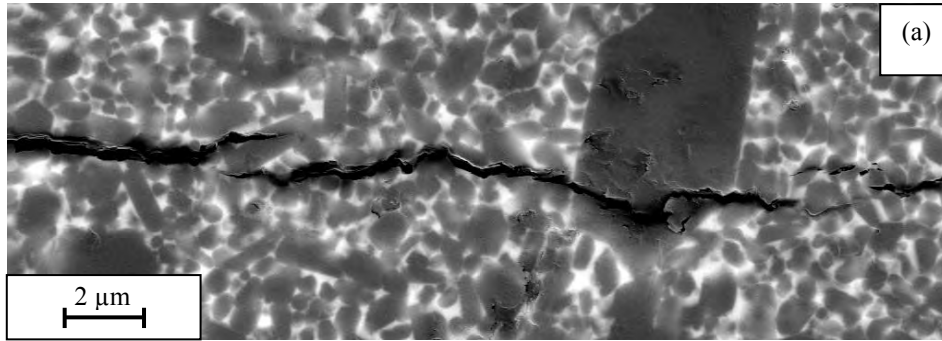
1850°C’de 1 saat süre ile sinterlenen 30A-B0.5▲ malzemesi de oldukça ince mikroyapı gelişimi sergilemesine rağmen mikroyapıda aspekt oranı ~7 olan taneler yardımıyla kırılma tokluğu ~5 MPam^{1/2}’dir. Bu malzemesinin çatlak ilerleme görüntüsü incelendiğinde (Şekil 5.24) çatlak köprüleme ve saptırma mekanizmaları ile kırılma tokluğunun arttığı görülmüştür.

Çizelge 5.8. Malzemelerin mekanik özellikleri

Numune	Sint. Koşulu	Ortalama partikül boyutu (d50, µm)	HV10 (GPa)	Kıc (MPam ^{1/2})
25A-R■	1940°C, 1 saat	0.5	15.22 ±0.11	5.68 ±0.17
25A-A1■	1940°C, 1 saat	1	15.21 ±0.10	5.28 ±0.21
25A-C1■	1940°C, 1 saat	1	14.01 ±0.13	5.70 ±0.37
30A-R▲	1940°C,2 saat	0.5	16.07 ±0.06	5.61 ±0.21
30A-A1▲	1940°C,2 saat	1	15.76 ±0.15	5.27 ±0.13
30A-B0.5▲	1940°C,2 saat	0.5	12.84 ±0.10	4.50 ±0.15
30A-B1▲	1940°C,2 saat	1	14.22 ±0.13	4.10 ±0.15
30A-B2▲	1940°C,2 saat	2	13.83 ±0.29	3.85 ±0.26
30A-D▲	1940°C,2 saat	3	13.82 ±0.23	4.12 ±0.19
30A-R▲	1850°C,1 saat	0.5	17.59 ±0.19	6.24 ±0.23
30A-B0.5▲	1850°C,1 saat	0.5	13.22 ±0.077	4.98 ±0.40



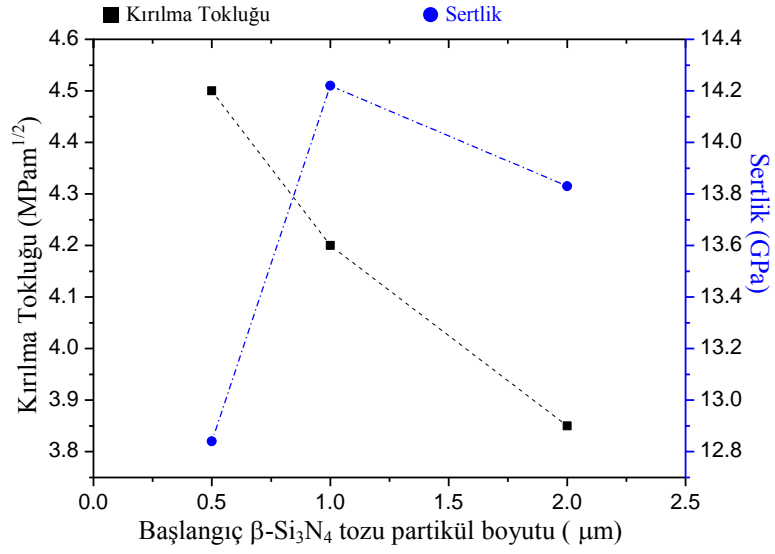
Şekil 5.23. 30A-R ▲ malzemesinin çatlak ilerleme profili



Şekil 5.24. 30A-B0.5 ▲ malzemesinin çatlak ilerleme profili

R, A1 ve C1, α -Si₃N₄ tozlarından hazırlanan 25A ■ kompozisyonundaki malzemelerde, α -Si₃N₄ tozu kolay çözüldüğünden ve iğnemsiz tane gelişimini sağlayacak katyon sistemi (Y-Sm-Ca) ile çalışıldığından aspekt oranı >7 olan SiAlON tane gelişimi sağlanıp, bu malzemelerin kırılma toklukları 5.3-5.7 MPam^{1/2} arasında değişmektedir. C1■ malzemesinde α -SiAlON fazının kararlılığı sağlanamadığı, amorf tane sınır fazı gelişimi ve tasarlanandan daha fazla tane sınır fazı oluştuğu için, R ve A1■ malzemelerine göre (15.2 GPa) daha düşük sertlik değeri elde edilmiştir (14.01 GPa). α -Si₃N₄ tozlarından hazırlanan 30A-R▲ ve 30A-A1▲ malzemelerinde de kırılma tokluğu 5.3-5.6 MPam^{1/2} ve sertlik değeri 15.76-16.07 GPa arasında değişmektedir.

Başlangıç β -Si₃N₄ tozunun partikül boyutu, kırılma tokluğu ve sertlik ilişkisinin gösterimi Şekil 5.25’de verilmektedir. B0.5 tozundan hazırlanan kompozisyonun 1940°C’de sinterlenmesi sonrasında α -SiAlON fazının kararlılığı sağlanamadığı, melilit fazı kristalizasyonu elde edilemediği ve tasarlanandan daha fazla tane sınır fazı oluşumu sağlandığı ve B1 kompozisyonuna göre daha iri taneler olduğundan en düşük sertlik değeri B0.5 kompozisyonunda elde edilmiştir. B2 kompozisyonunda melilit kristalizasyonu elde edilmesi ve α -SiAlON fazının kararlılığı sağlanmasına rağmen kaba mikroyapı gelişimi gösterdiğinden sertlik düşüktür. B1 kompozisyonu ise hem ince mikroyapı gelişimi hem de α -SiAlON fazı ve melilit fazı gelişimi sağlandığından en yüksek sertlik değerine sahiptir (14.22 GPa). Başlangıç β -Si₃N₄ tozunun partikül boyutu-kırılma tokluğu ilişkisi incelendiğinde, 0.5 μ m partikül boyutundaki toz kullanıldığında ~0.6 μ m çapında matris taneler ile aspekt oranı ~7 olan iğnemsiz tane gelişimi elde edilmiştir. Aspekt oranı yüksek tane gelişimi nedeniyle 4.5 MPam^{1/2} kırılma tokluğu elde edilmiştir. B1 tozundan hazırlanan malzemede aspekt oranı 2.5-4.5 arasında ve B2 tozundan hazırlanan malzemede daha kaba tane gelişimi olup tanelerin aspekt oranı 2-3 arasında değiştiğinden bu malzemelerin kırılma tokluğu değerleri daha düşük olup ~4 MPam^{1/2} olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar başlangıç β -Si₃N₄ tozunun partikül boyutunun iğnemsiz tane gelişimine ve dolayısıyla kırılma tokluğuna önemli etkisi olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.25. Başlangıç β -Si₃N₄ tozu partikül boyutuna bağlı olarak kırılma tokluğu ve sertlik değişimi

Geniş partikül boyut dağılımına sahip D tozu ile başlanıldığında, tozun içerdiği safsızlıklar nedeniyle tasarlanandan fazla tane sınır fazı ve tozun başlangıç partikül boyutunun kaba (~ 3 µm) olmasından dolayı hem matris tanelerin çapı büyük (2 µm) hem de geniş tane boyut dağılımı nedeniyle aşırı büyümüş (çapı 12 µm) tane gelişimi sağlandığından malzemenin sertliği oldukça düşük olup 13.82 GPa'dır. Büyük tanelerde dislokasyon yoğunluğu daha fazla olduğundan, bu tarz mikroyapı gelişimi gösteren malzemelerin sertlikleri düşüktür. Yeterince iğnemsiz tane gelişimi sağlanmadığı için (A.R.~4) malzemenin kırılma tokluğu düşük olup ~ 4 MPam^{1/2} olarak elde edilmiştir.

5.2.4. Özet

Bu bölümde dokuz farklı başlangıç Si_3N_4 tozu kullanılarak, Si_3N_4 tozunun partikül boyutunun $\alpha:\beta\text{-SiAlON}$ seramiklerinin mikroyapı gelişimine ve mekanik özelliklerine etkisi incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur:

- 1) Başlangıç Si_3N_4 tozunun polimorf tipinden (α ya da β) bağımsız olarak, ince partikül boyutuna sahip toz ile başlanıldığında ince mikroyapı gelişimi, kaba toz ile başlanıldığında kaba mikroyapı gelişimi elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatür ile örtüşmektedir.
- 2) Seçilen oksit sistemlerinde, başlangıç $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozunun ortalama partikül boyutu $\leq 1 \mu\text{m}$ ve $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozunun partikül boyutu $\leq 0.5 \mu\text{m}$ olduğu durumda, sinterleme sıcaklığına bağlı olarak ince bimodal mikroyapı gelişimi ve $\geq 5 \text{MPam}^{1/2}$ kırılma tokluğu elde edilmektedir.
- 3) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu yüksek sıcaklıklarda da kararlı olduğu için ve dolayısıyla $\alpha \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ dönüşümü olmadığından, bu tozdan bimodal mikroyapı gelişimi başlangıç partikül boyutu ile kontrol edilmektedir. Partikül boyutu $\leq 0.5 \mu\text{m}$ olduğu durumda taneler çözünme-çökme prosesi ile bimodal mikroyapı gelişimi sıvıdan homojen çekirdeklenme ile sağlanmakta, aksi takdirde bu boyutun üzerindeki taneler oldukça kararlı olup mevcut kristallerden tane büyümesi heterojen çekirdeklenme ile gerçekleşmekte ve başlangıç tozunun partikül boyutuna bağlı olarak kaba mikroyapı gelişimi sağlanmaktadır.
- 4) Oldukça kaba olan B2 tozunun içerdiği safsızlıklar nedeniyle yoğun malzeme elde edilirken, A2 tozu $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ fazında ve $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozuna göre daha kolay çözünmesine rağmen yoğun malzeme üretilenmemiştir. Tozun içerdiği safsızlıkların sıvı fazın viskozitesine ve atomların difüzyonuna önemli etkisi olduğu sonucu bu çalışma ile tekrar edilmiştir.
- 5) Tasarlanan $\alpha:\beta\text{-SiAlON}$ faz oranlarının eldesi için, tozun öğütme koşulları oldukça önemlidir. Aşırı öğütme süreleri ve hızları, Si_3N_4

tozlarının oksitlenmesine ve kompozisyonun β -SiAlON bölgesine kaymasına, tane sınır fazı miktarının artarak malzeme sertliğinde azalmaya sebep olmaktadır.

5.3.Başlangıç β -Si₃N₄ Tozunun Partikül Boyut Dağılımının Mikroyapı Gelişimi ve Mekanik Özellikler Üzerine Etkisi

Literatürde yapılan çalışmalarda β -Si₃N₄ tozundan iğnemsî mikroyapıda Si₃N₄ seramiklerinin üretimi için temel parametrenin partikül boyut dağılımı olduğu bildirilmiştir [123,126-128]. Sıvı faz içerisinde dağılmış taneler farklı tane boyutlarında olduklarında taneler arasındaki çözünürlük farkından küçük taneden büyük taneye doğru malzeme taşınımı gerçekleşir. Bu nedenle küçük taneler çözünür ve büyük taneler daha da büyür ve ortalama tane boyut dağılımı artar ki bu olay “Ostwald ripening” olarak adlandırılır [144]. β -Si₃N₄ tozunun geniş partikül boyut dağılımı nedeniyle mevcut olan büyük partiküller aşırı tane büyümesi için çekirdek görevini görür. Hirosaki ve Akimune [127] β -Si₃N₄ tozu kullanarak tane büyümesi elde etmek için ilave edilen çekirdeklerin ince matris tozundan 10 kat daha büyük olması gerektiğini bildirmişlerdir.

Tanelerin sıvı içinde büyümesi tek kristallerin sıvı içinde büyümesiyle benzerdir. Tanenin büyümesi için itici güç tane boyut farkından kaynaklanmaktadır. Etkili yarıçapta olan yüzeyi belirgin hale gelmiş tane (faceted grain) için büyüme davranışı Eşitlik 5.4 ile ifade edilmektedir [144].

$$\Delta G^c \leq 2\gamma V_m \left(\frac{1}{a^*} - \frac{1}{a} \right) \quad (5.4)$$

Tane büyümesi için a^* , a kritik değerinden küçük olmalı ve a belli bir a değerinden büyük olmalıdır. ΔG^c 'nin üzerindeki itici güçlerde önemli miktarda tane büyümesi olur. Tanelerin seçici büyümesi bimodal tane boyut dağılımı gösteriyorsa abartılı tane büyümesi vardır [144].

Bu Bölümde başlangıç β -Si₃N₄ tozunun partikül boyut dağılımının kontrolü ile malzemelerin kırılma tokluğunun iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda farklı boyuttaki (1 ve 0.5 μ m) başlangıç tozlarına belli miktarlarda (ağ. %1 ve %5) çekirdek görevini görecek kaba (d_{50} : 3 μ m) β -Si₃N₄ tozunun ilavesiyle kontrollü partikül boyut dağılımına sahip toz elde edilmiş ve sinterleme çalışmaları yapılmıştır.

5.3.1. Kompozisyonların Hazırlanması

SiAlON kompozisyonu olarak $30\alpha:70\beta$ (30A) kompozisyonu ile çalışılmıştır. Katyon sistemi olarak $Y_2O_3-Sm_2O_3-CaO$ (molce % 30-64-6) seçilmiştir. Bu çalışma için tasarlanan kompozisyonlar Çizelge 5.9’da verilmiştir. Kodlama yapılırken başlangıç Si_3N_4 tozu ve sinterleme ilave kompozisyonları esas alınmıştır. Y-Sm-Ca sistemi “▲” ile simgelenmiştir.

Çizelge 5.9. Hazırlanan kompozisyonlar ve kodları

Numune Kodu	Başlangıç Si_3N_4 tozu	Çekirdek İlavesi(ağ.%)
B1▲	B1	-
B1+1B3▲	B1	1 B3
50B150A1▲	ağ.%50B1+50A1	-
50B150A1+1B3▲	ağ.%50B1+50A1	1 B3
B0.5▲	B0.5	-
B0.5+5B3▲	B0.5	5 B3

Çalışmada kullanılan Si_3N_4 tozlarının özellikleri Çizelge 4.1 ve 4.2’de ve diğer hammaddelerin özellikleri ise Çizelge 4.3’de verilmektedir. Kompozisyonlar Bölüm 4’de anlatıldığı şekilde laboratuvar ortamında hazırlanmış ve şekillendirilmiştir. Sinterleme işlemi tozun partikül boyutuna bağlı olarak $1940^{\circ}C$ ’de 2 saat süre ile 22 bar azot gaz basıncı altında ve $1850^{\circ}C$ ’de 1 saat süre ile 22 bar azot gaz basıncı yapılmıştır. Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ölçümü, faz analizi, mikroyapı karakterizasyonu, kırılma tokluğu ve sertlik ölçümleri Bölüm 4’de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

5.3.2. Sonuçlar ve Tartışma

5.3.2.1. Yoğunluk ve Faz Karakterizasyonu Sonuçları

Farklı tane boyutlarındaki başlangıç tozları kullanılarak hazırlanan 30A kompozisyonlarına ait yığınsal yoğunluk ve faz analizi sonuçları Çizelge 5.10’da verilmektedir.

Çizelge 5.10. Sinterlenen numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları

Numune Kodu	Sint. Koşulu	Yoğunluk	%T.D.	%A.K.	XRD
B1▲	1940°C, 2 saat	3.3518	99.90	2.57	73β:27α M:0.48
B1+1B3▲	1940°C, 2 saat	3.3603	99.99	2.24	82β:18α M:0.43
50B150A1▲	1940°C, 2 saat	3.3539	99.96	2.32	68β:32α M:0.46
50B150A1+1B3▲	1940°C, 2 saat	3.3585	99.99	2.00	72β:28α M:0.49
B0.5▲	1850°C,1 saat	3.3181	99.44	3.70	100β Amorf
B0.5+5B3▲	1850°C,1 saat	3.3137	99.31	3.99	100β Amorf

Sinterleme işlemleri sonrasında tüm kompozisyonlarda >%99.3 teorik yoğunluğa ulaşılmıştır. Tozların içerdiği safsızlıklardan dolayı ağırlık kayıpları \geq %2'dür. B0.5 tozundan hazırlanan kompozisyonlar hariç başlangıçta tasarlanan α : β -SiAlON faz oranlarına ulaşılmış ve melilit fazının kristalizasyonu sağlanmıştır. B0.5 tozundan hazırlanan kompozisyonlarda istenen fazlara ulaşılamamasının nedeni Bölüm 5.1 ve 5.2'de bahsedildiği üzere tozun öğütme esnasında hidroliz olarak oksijence zenginleşmesidir.

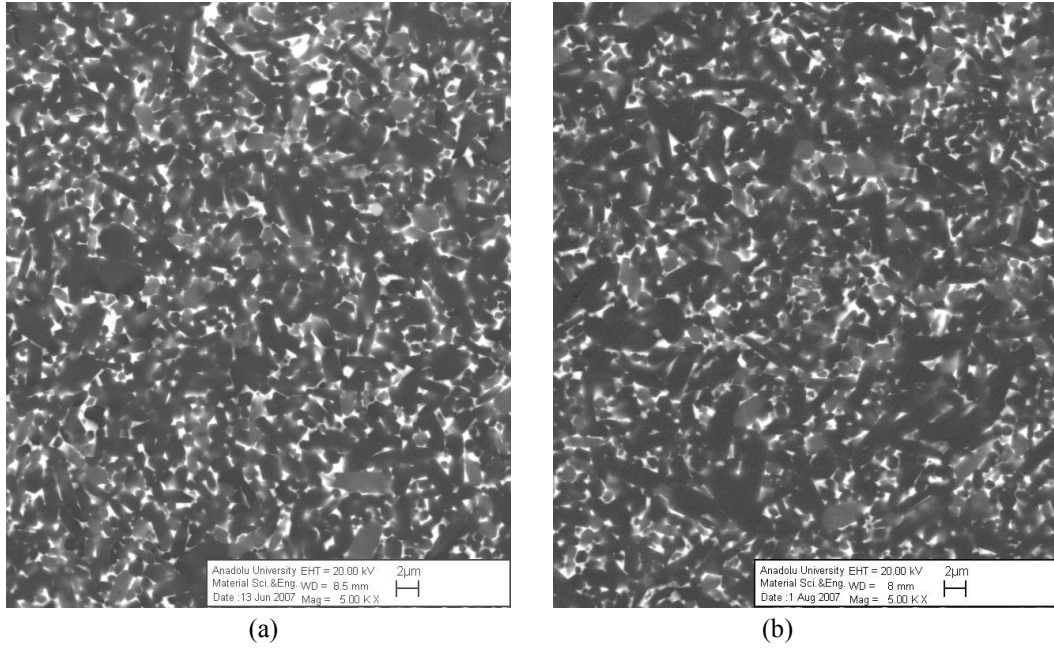
β -Si₃N₄ çekirdek ilavesi ile β -SiAlON miktarında artış gözlenmiştir. Çift faz reaksiyonlarında (α : β SiAlON kompozit) başlangıç faz olarak hangi faz çoğunluktaysa yapısal olarak ona benzeyen SiAlON fazının önce oluştuğu Rosenflanz tarafından belirtilmiştir [44]. Bu çalışmada da buna benzer durumun gerçekleştiği düşünülmektedir.

5.3.2.2. Mikroyapı Karakterizasyonu

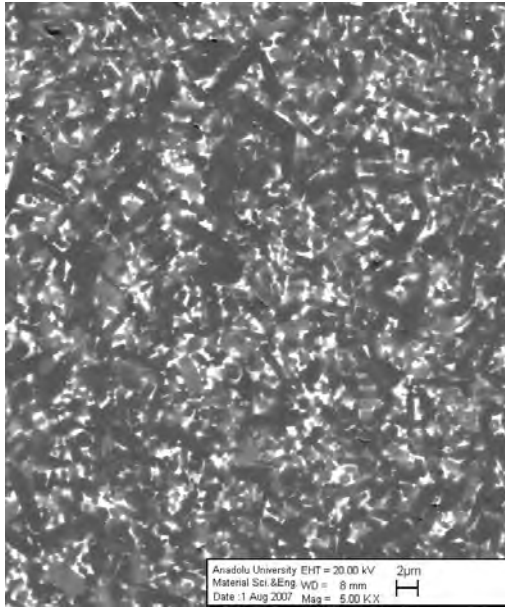
Mikroyapı incelemeleri sonrasında (Şekil 5.26 ve 5.27) B1▲ ve 50B1:50A1▲ kompozisyonlarına çekirdek ilavesiyle mikroyapıda değişiklik gözlenmemiştir. Kompozisyona ilave edilen büyük boyuttaki çekirdekler ile mevcut taneler arasında çözünürlük farkı fazla olmadığı için ve matris β -Si₃N₄ taneleri tamamen çözünmediği için küçük taneden büyük taneye doğru malzeme taşınımı gerçekleşmemiş ve dolayısıyla tane büyümesi gerçekleşmemiştir.

Ortalama partikül boyutu 1 μm olan B1 kompozisyonuna %1 çekirdek ilavesinin bimodal mikroyapı gelişimine önemli bir etkisi gözlenmediğinden ortalama partikül boyutu 0.5 μm olan $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozuna ağırlık %5, 3 μm boyutunda yani matris tozun 6 katı büyüklüğünde $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu ilave edilmiştir. Mikroyapı incelemeleri sonrasında çekirdek içermeyen kompozisyonda da az miktarda kaba, iğnemsiz tanelerin oluşumu gözlenmiştir. Bu taneler başlangıç tozunun içerisindeki büyük partiküllerin varlığından kaynaklanmaktadır. %5 çekirdek ilavesiyle bu kaba tanelerin sayısı artmıştır (Şekil 5.28). Her iki mikroyapıda da uygulanan sinterleme koşullarında oldukça ince tanelerin gelişimi gözlenmiştir. Bu malzemelerde oldukça ince mikroyapı gelişimi gözlenmekle birlikte matris $\beta\text{-SiAlON}$ taneleri iğnemsiz tane şeklinde olup, tane çapı $\sim 0.02\mu\text{m}$ ve uzunluğu $0.14\mu\text{m}$ olup aspekt oranı 7'dir.

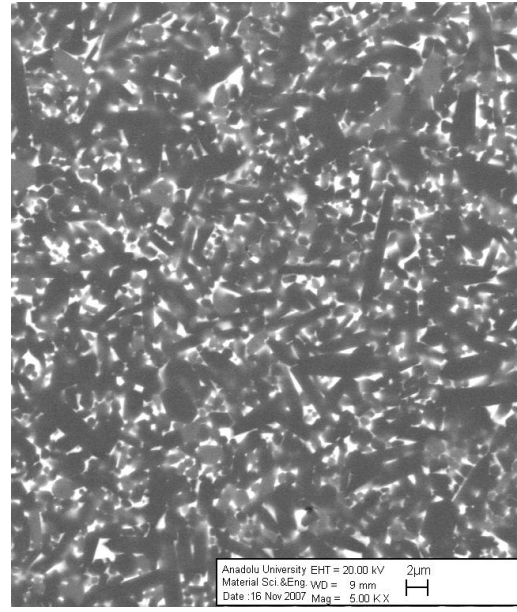
Sonuç olarak B0.5+5B3 \blacktriangle kompozisyonunda sadece çekirdek ilavesi değil aynı zamanda tane büyümesini aktive etmek için daha yüksek sıcaklıklara ve zamana ihtiyaç olduğu sonucuna varılmıştır. Bu nedenle Bölüm 5.4'de sinterleme sonrası uygulanan ısı işlemin mikroyapı gelişimi ve mekanik özelliklere etkisi araştırılmıştır.



Şekil 5.26. (a) B1 \blacktriangle ve (b) B1+%1B3 \blacktriangle malzemelerinin temsili mikroyapı görüntüleri

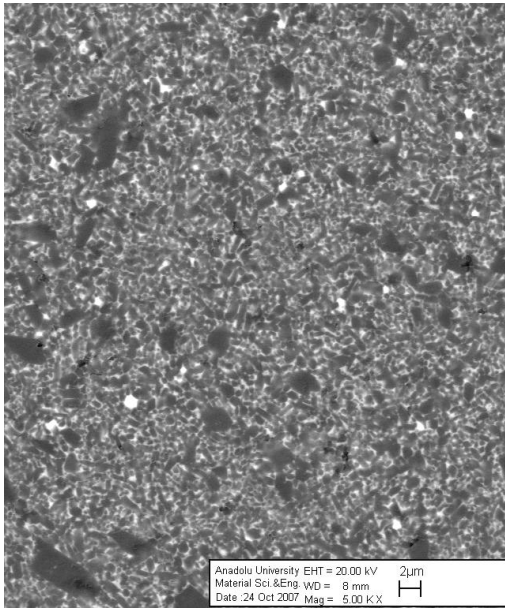


(a)

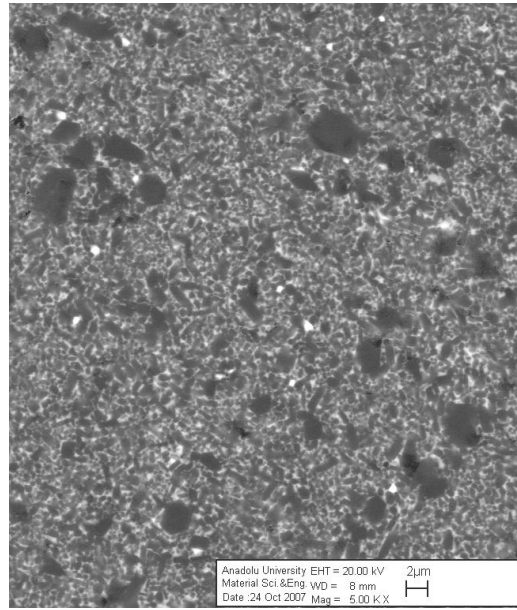


(b)

Şekil 5.27. (a) A1:B1 ▲ ve (b) A1:B1+%1B3 ▲ malzemelerinin temsili mikroyapı görüntüleri



(a)



(b)

Şekil 5.28. (a) B0.5 ▲ ve (b) B0.5+%5B3 ▲ malzemelerinin temsili mikroyapı görüntüleri

5.3.2.3. Mekanik Özellikler

Malzemelerin sertlik ve kırılma tokluğu değerleri Çizelge 5.11’de verilmektedir. Çekirdek ilavesi ile mikroyapıda neredeyse hiçbir değişiklik olmadığı için mekanik özelliklerde de değişim gözlenmemiştir. B0.5 ▲ malzemesi oldukça ince mikroyapı gelişimi sergilemesine rağmen mikroyapıda aspekt oranı ~7 olan taneler yardımıyla kırılma tokluğu ~5 MPam^{1/2}’dir.

Malzemelerin sertlik değerleri 13-15 GPa arasında olup, β-SiAlON’un sertlik değerinden (14-15 GPa) düşüktür. Bu durum tozların içerdiği safsızlıklar nedeniyle, mikroyapıda tasarlanandan fazla miktarda tane sınır fazı oluşumundan kaynaklanmaktadır. Cheng ve ark. da [161] curuftan SiAlON seramiklerinin üretimini yapmışlar ve α-SiAlON seramiklerinden daha düşük sertlik değeri elde etmişlerdir. Bu sonucu fazla tane sınır fazı oluşumu ile açıklamışlardır.

Çizelge 5.11. Malzemelerin mekanik özellikleri

Numune Kodu	Sint. Koşulu	HV10 (GPa)	Kıc (MPam ^{1/2})
B1 ▲	1940°C, 2 saat	14.22 ±0.13	4.10 ±0.15
B1+1B3 ▲	1940°C, 2 saat	14.34 ±0.11	4.14 ±0.11
50B150A1 ▲	1940°C, 2 saat	14.69 ±0.16	4.15 ±0.17
50B150A1+1B3 ▲	1940°C, 2 saat	14.96 ±0.17	4.26 ±0.28
B0.5 ▲	1850°C, 1 saat	13.22 ±0.08	4.98 ±0.40
B0.5+5B3 ▲	1850°C, 1 saat	12.96 ±0.11	5.19 ±0.22

5.3.3. Özet

Bu Bölümde α : β -SiAlON seramiklerinde β -Si₃N₄ tozu partikül boyut dağılımının mikroyapı gelişimi ve nihai özelliklere etkisi incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur:

- 1) Tane büyümesinin gerçekleşebilmesi için tanelerin sıvı faz içerisinde belli bir çözünürlüğü olmalıdır. Çözünen taneler çekirdek üzerine çökerek tane büyümesi gerçekleşir. Bu çalışmada ise başlangıç B1 tozu kaba ve kararlı olduğundan, çözünürlük sınırlı olup çözünme-çökme prosesi ile tane büyümesi gerçekleşmemiştir. Bu nedenle çekirdek ilavesinin mikroyapı gelişimi üzerine etkisi gözlemlenememiştir.
- 2) Yeterince ince boyutta (0.5 μ m) β -Si₃N₄ tozu kullanıldığında çekirdek ilavesi tane büyümesini sağlamasına karşın tek başına yeterli değildir. Tane büyümesi için sıcaklığa ve yeterli süreye gereksinim vardır. Sıcaklık tane sınırlarındaki atomların sıvı fazın içindeki kütle taşınım miktarını arttırarak tane büyümesini sağlamaktadır.

5.4. Sinterleme Sonrası Isıl İşlemin Mikroyapı Gelişimi ve Mekanik Özellikler Üzerine Etkisi

SiAlON seramikleri için tane büyüme oranı aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir [123].

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{2\gamma\Omega^2}{RT} DC_o \left[\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_o} \right] \frac{1}{x} \quad (5.5)$$

r_1 ; büyük tanenin yarıçapı, r_o ; ince matris tanelerin ortalama tane çapı, γ ; arayüzey serbest enerjisi, D ; tane sınırlarındaki difüzyon katsayısı, Ω ; katı içindeki atomların hacmi, C_o ; flat düzlem üzerindeki çözünürlük, x ; taneler arasındaki ortalama mesafe, T ; sinterleme sıcaklığı, t ; sinterleme süresidir. Tane büyüme oranı, tane boyut farkı, sinterleme sıcaklığı ve taneler arasındaki ortalama mesafeye bağlıdır (x). Sıcaklık tane sınırlarındaki atomların difüzyonunu etkilemektedir. Sinterleme sıcaklığı sıvı fazın içindeki kütle taşınım miktarını arttırmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda aktive olmuş atomların sayısı artmakta ve kütle taşınımı hızlanmaktadır. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda sinterleme sonrası tane büyümesini sağlamak için ve aynı zamanda malzemenin bozunumunu engellemek için inert gaz basınçlarında ısıl işlem yapılmaktadır [123].

Tez çalışması kapsamında yapılan çalışmalarda tane büyümesine etkin parametreler olan başlangıç Si_3N_4 tozunun partikül boyutu ve partikül boyut dağılımının etkileri araştırılmıştır. Ancak mevcut sinterleme koşullarında istenen tane büyüme davranışı gözlenmediği için bu bölümde diğer tane büyümesi için etkin parametre olan sinterleme sonrası yüksek sıcaklıklarda ısıl işlem ile malzemelerin mikroyapı gelişiminin incelenmesi amaçlanmıştır.

5.4.1. Kompozisyonların Hazırlanması

SiAlON kompozisyonu olarak $30\alpha:70\beta$ (30A) kompozisyonu ile çalışılmıştır. Katyon sistemi olarak $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (molce % 30-64-6) seçilmiş ve “▲” ile simgelenmiştir.

Bu çalışma için tasarlanan kompozisyonlar Çizelge 5.12’de verilmiştir. Kodlama yapılırken başlangıç Si_3N_4 tozu, sinterleme tekniği esas olarak alınmış ve gaz basınçlı sinterlenmiş (GPS) numuneler “G”, basınçsız sinterlenmiş (PLS) numuneler ise “P” ile simgelenmiştir.

Çizelge 5.12. Hazırlanan kompozisyonlar ve kodları

Numune Kodu	Başlangıç Si_3N_4 tozu	Sinterleme Koşulu	Isıl İşlem Koşulu
G-R▲	R	GPS, 1940°C, 2 saat	GPS, 1990°C, 5 saat, 22 bar GPS, 1990°C, 2 saat, 100 bar
G-B0.5▲	B0.5	GPS, 1850°C, 1 saat	GPS, 1990°C, 5 saat, 22 bar
G-B1▲	B1	GPS, 1940°C, 2 saat	GPS, 1990°C, 5 saat, 22 bar
G-B2▲	B2	GPS, 1940°C, 2 saat	GPS, 1990°C, 5 saat, 22 bar
G-50B150A1▲	50B1:50A1	GPS, 1940°C, 2 saat	GPS, 1990°C, 5 saat, 22 bar GPS, 1990°C, 2 saat, 100 bar
G-B1+1B3▲	B1	GPS, 1940°C, 2 saat	GPS, 1990°C, 5 saat, 22 bar
G-B0.5+5B3▲	B0.5	GPS, 1850°C, 1 saat	GPS, 1990°C, 5 saat, 22 bar
P-B0.5▲	B0.5	PLS, 1800°C, 1 saat	PLS, 1900°C, 3 saat, 1 bar

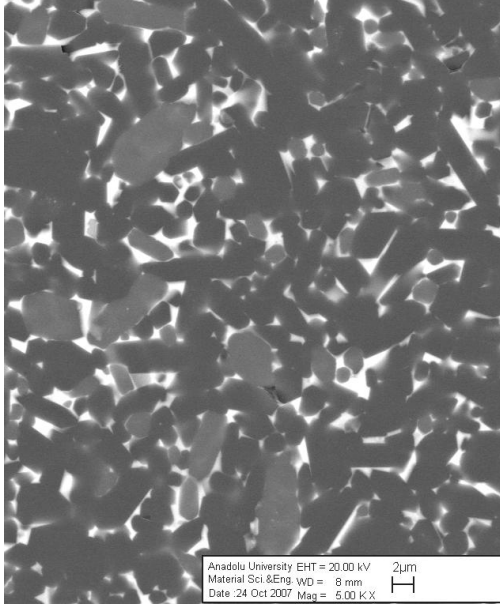
Çalışmada kullanılan Si_3N_4 tozlarının özellikleri Çizelge 4.1 ve 4.2’de ve diğer hammaddelerin özellikleri ise Çizelge 4.3’de verilmektedir. Kompozisyonlar bölüm 4’de anlatıldığı şekilde laboratuvar ortamında hazırlanmış ve şekillendirilmiştir. B2, B1, 50B150A1, B1+1B3 tozlarından hazırlanan kompozisyonlar 1940°C’de sinterlenirken B0.5 tozundan hazırlanan B0.5 ve B0.5+5B3 kompozisyonları ince tane boyutu nedeniyle 1850°C’de sinterlenmiştir. Ayrıca B0.5▲ kompozisyonu ekonomik üretim tekniği olan basınçsız sinterleme ile 1800°C’de 1 saat süre ile sinterlenmiş ve sonrasında yine basınçsız olarak 1900°C’de 3 saat süre ile ısıl işlem uygulanmıştır. Aynı zamanda gaz basıncının tane büyümesine etkisini görmek amacıyla R▲ ve 50B150A1▲ kompozisyonları 22 bar azot basıncı altında sinterleme sonrasında yüksek sıcaklıkta hem 22 bar hem de 100 bar azot gaz basıncı altında ısıl işleme tabii tutulmuşlardır. Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ölçümü, faz analizi, mikroyapı

karakterizasyonu, kırılma tokluğu ve sertlik ölçümleri bölüm 4’de anlatıldığı şekilde yapılmıştır.

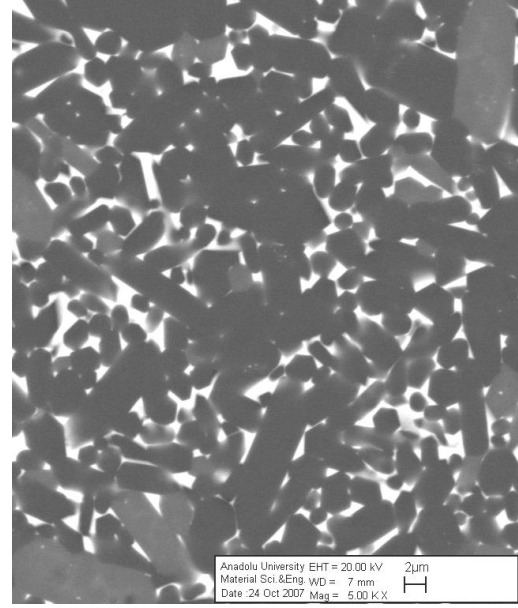
5.4.2. Sonuçlar ve Tartışma

5.4.2.1. Mikroyapısal Karakterizasyon

B2 ve B1 tozlarından hazırlanan kompozisyonlar 1940°C’de sinterlenirken B0.5 tozundan hazırlanan kompozisyon ince partikül boyutu nedeniyle 1850°C’de sinterlenmiştir. B2 ve B1 tozlarından hazırlanan kompozisyonlarda ısıl işlem sonrasında mikroyapıda değişiklik gözlenmemiştir (Şekil 5.29-30). Artan sıcaklık ile anormal tane büyümesinin elde edilebilmesi için sinterleme sonrasında numunelerin tane boyutları belli bir kritik değerin altında olmalıdır. Sinterleme esnasında β -Si₃N₄ tozundan gelişen taneler oldukça iri ve kararlı oldukları için çözünme-çökme davranışı gözlenmemiştir. Sonuç olarak 2 ve 1 µm’lik tozların çözünme sonrasında tane boyutlarının kritik değerin üzerinde olduğu için tane büyümesinin gerçekleşmemektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda başlangıç β -Si₃N₄ tozunun partikül boyutu 0.2-0.66 arasında değişmekte olup oldukça incedir [121,126,129,153]. 1 ve 2 µm boyutlarında kaba tozlar kullanılarak, SiAlON seramiklerinin gelişimine yönelik çalışma mevcut değildir. Ancak Rosenflanz [133] 1 ve 3 µm boyutlarında β -Si₃N₄ tozu kullanarak α -SiAlON seramiklerinin sinterlenme ve mikroyapı gelişimini çalışmıştır. 1 µm boyutundaki β -Si₃N₄ tozu kullandığında eşeksenli α -SiAlON tanelerinin gelişimi gözlenirken, 3µm boyutundaki β -Si₃N₄ tozu kullanıldığında iğnemsiz α -SiAlON tanelerinin gelişimini gözlemiştir. Bu durumu başlangıç β -Si₃N₄ tozu ince olduğunda β -Si₃N₄ → α -SiAlON dönüşümünün hızlı olduğu ve sıvı fazın içinde bu tozun hızlı çözüldüğü, kaba β -Si₃N₄ tozu kullanıldığında ise dönüşümün yavaş olduğu ve düşük çekirdeklenme oranı nedeniyle iğnemsiz tane gelişimi sağladığı şeklinde yorumlanmıştır. Bu sonuç yapılan çalışma ile zıtlaşmaktadır.

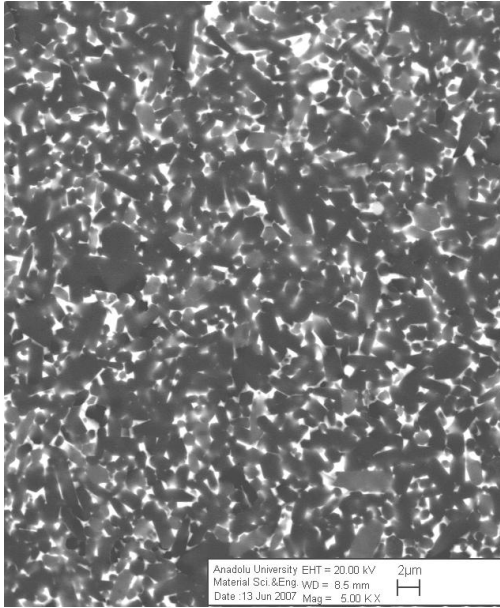


(a)

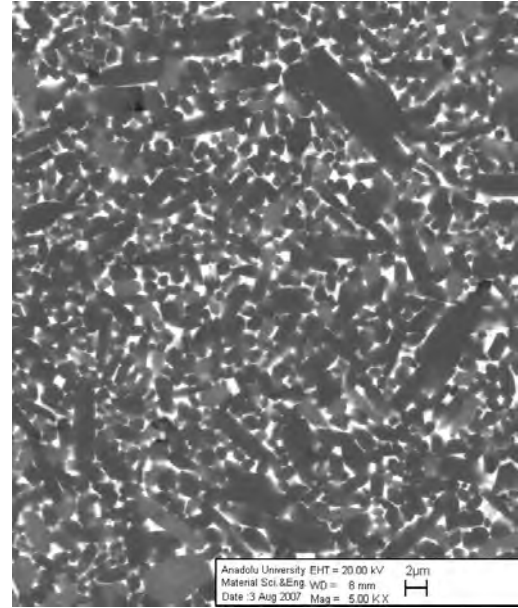


(b)

Şekil 5.29. B2 tozundan hazırlanan (a) sinterlenmiş ve (b) ısıtılmış malzemenin temsili mikroyapı görüntüsü



(a)



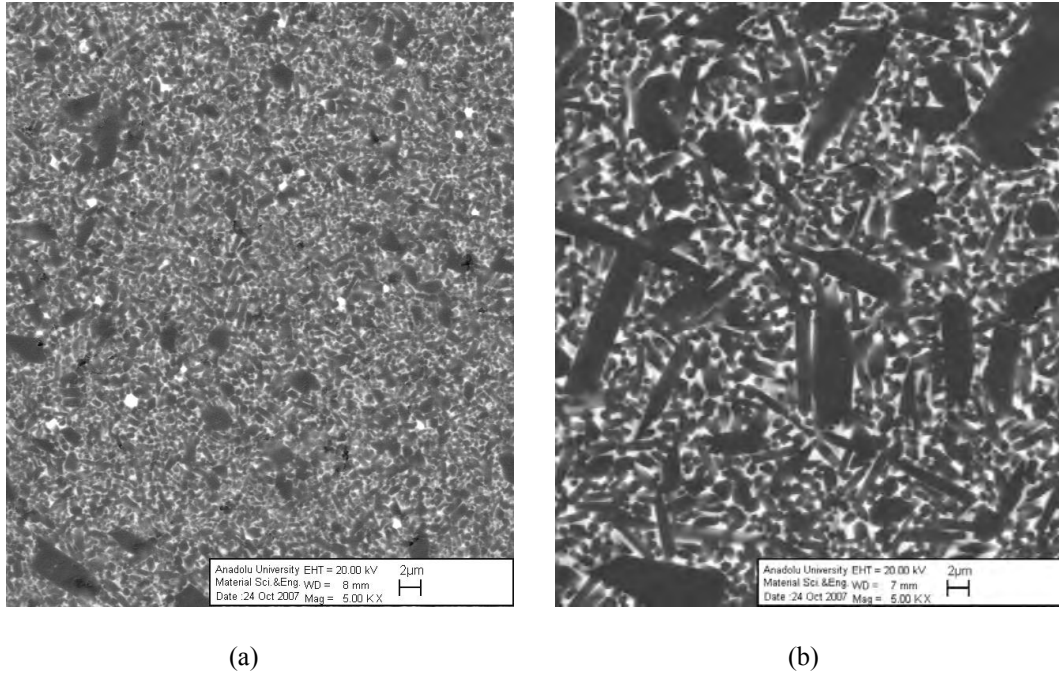
(b)

Şekil 5.30. B1 tozundan hazırlanan (a) sinterlenmiş ve (b) ısıtılmış malzemenin temsili mikroyapı görüntüsü

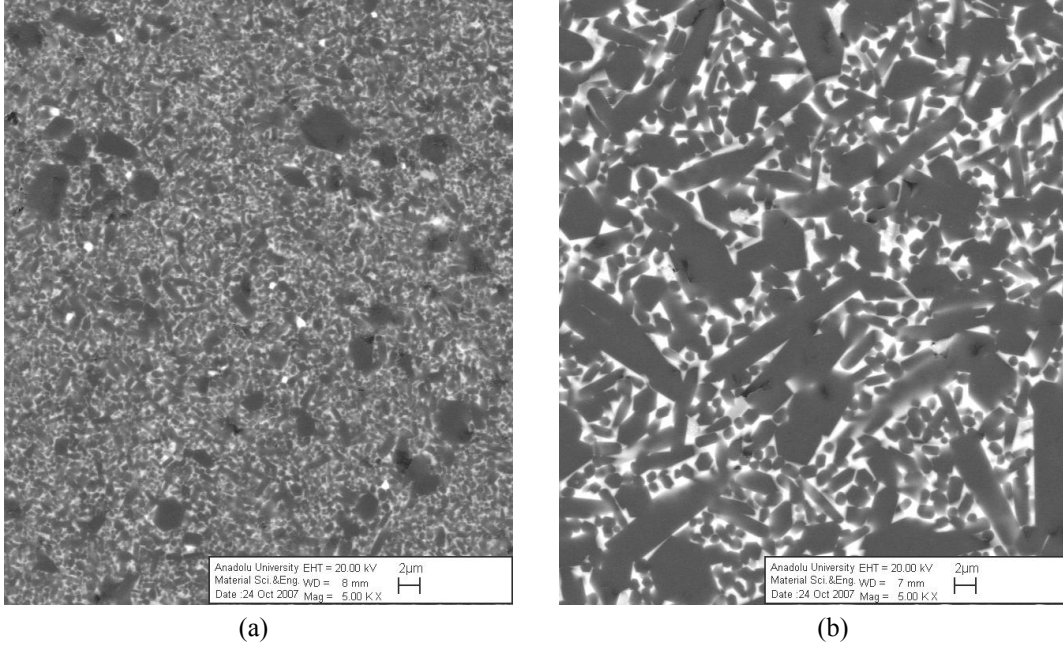
B0.5 tozundan hazırlanan malzeme sinterleme sonrasında oldukça ince (nano boyutta) mikroyapıda iken ısıtılmış sonrasında mikroyapı önemli derecede

değişmiş ve anormal tane büyümesi elde edilmiştir (Şekil 5.31). Lee ve ark.nın yaptığı çalışmada da [129] benzer sonuçlar elde edilmiş olup, 0.66 µm boyutundaki β-Si₃N₄ tozunun 1850°C’de sinterlenmesi sonrasında unimodal tane gelişimi sağlanırken, 2000°C’de ekstra ısıl işlem uygulandığında bimodal mikroyapı gelişimi gözlenmiştir. β-SiAlON tanelerinin iğnemsî şekilde gelişimi, β-Si₃N₄ prizma düzlemleri ile bazal düzlemlerinin ara yüzey enerjisi farkından kaynaklanmaktadır. Prizma düzlemi daha düşük yüzey enerjisine sahip olup daha kararlı iken, bazal düzlemler yüksek yüzey enerjisine sahiptir. Bundan dolayı bazal düzlemler prizma düzlemlerinden daha hızlı büyüyerek iğnemsî tane morfolojisi elde edilir. Sıcaklığın etkisiyle birlikte küçük taneler çözünerek büyük tanelerin üzerine çökelmiş ve tane büyümesi gözlenmiştir. Sinterlenmiş malzemenin içerisinde başlangıç tozundan kaynaklanan iri tanelerin mevcudiyeti tane büyümesi için itici gücü arttırmıştır.

B0.5 tozuna ağırlık %5 B3 tozu ilavesiyle üretilen malzemenin matris taneler ile çekirdekler arasındaki tane boyut farkından kaynaklanan itici güç fazla olduğu için, çözünme-çökme daha hızlı ve kolay gerçekleşerek aşırı büyümüş tanelerin sayısında B0.5 malzemesine göre artış gözlenmiştir (Şekil 5.32).

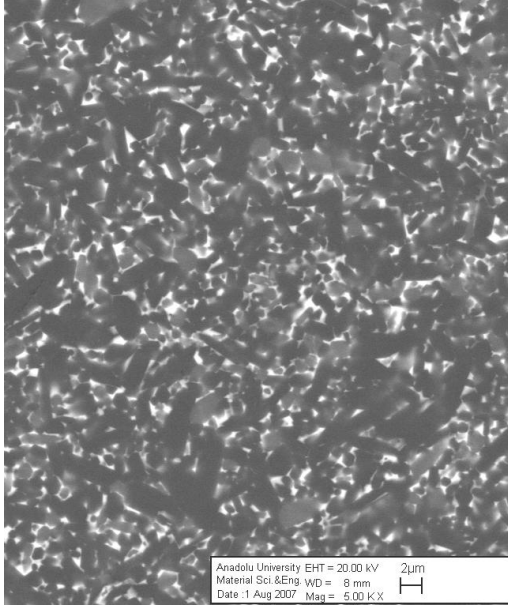


Şekil 5.31. B0.5 tozundan hazırlanan (a) sinterlenmiş ve (b) ısıl işlem görmüş malzemenin temsili mikroyapı görüntüsü

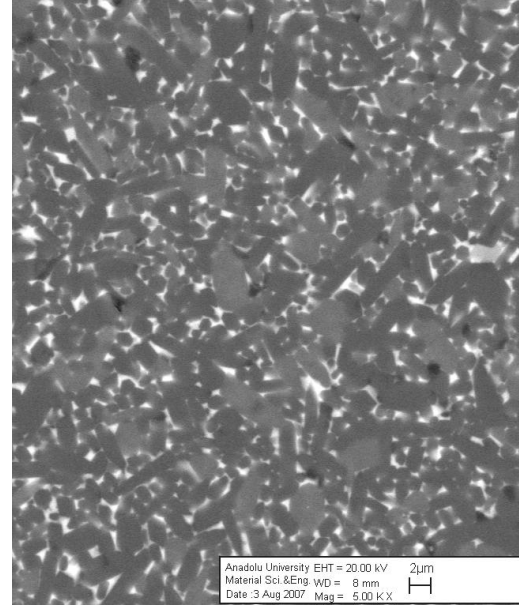


Şekil 5.32. B0.5+5B3 tozundan hazırlanan (a) sinterlenmiş ve (b) ısıl işlem görmüş malzemenin temsili mikroyapı görüntüsü

B1 tozuna ağ.%1B3 tozu ilave edilerek hazırlanan malzemenin (B1+1B3) ısıl işlemi sonrasında α -SiAlON fazının miktarında artış ($28\alpha \rightarrow 39\alpha$) ve α -SiAlON tanelerinin enine ve boyuna büyüdüğü gözlenmiştir (Şekil 5.33). 50A1:50B1 malzemesine çekirdek ilavesiyle benzer davranış gözlenmiştir (Şekil 5.34). Literatürde böyle bir sonuç mevcut değildir. Isıl işlem ile α -SiAlON fazının miktarındaki artış, yüksek sıcaklıklarda α -SiAlON fazının β -SiAlON fazına göre daha kararlı olmasından kaynaklanmaktadır. Çözünme-çökme için yeterli süre ve sıcaklık olduğundan α -SiAlON tanelerinde büyüme gözlenmiştir. Rosenflanz'ın yaptığı çalışmada [183] β -Si₃N₄ tozu, α -Si₃N₄ tozuna göre daha yavaş çözündüğünden, β -Si₃N₄ tozu kullanıldığında α -SiAlON fazının kararlılığının sağlanması için yüksek sıcaklıklara ve sürelerle ihtiyaç olduğu bildirilmiştir.

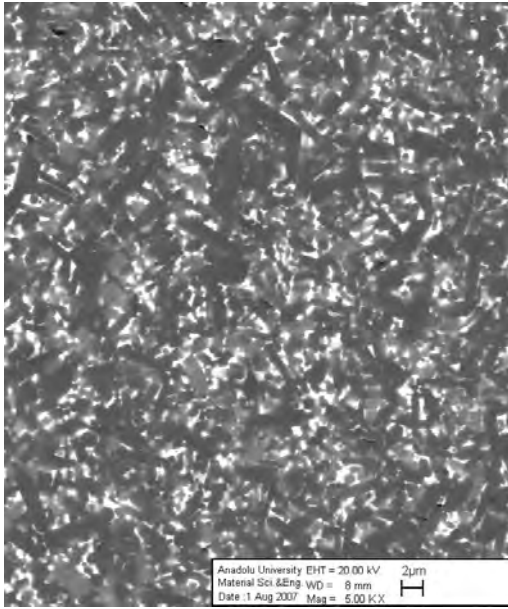


(a)

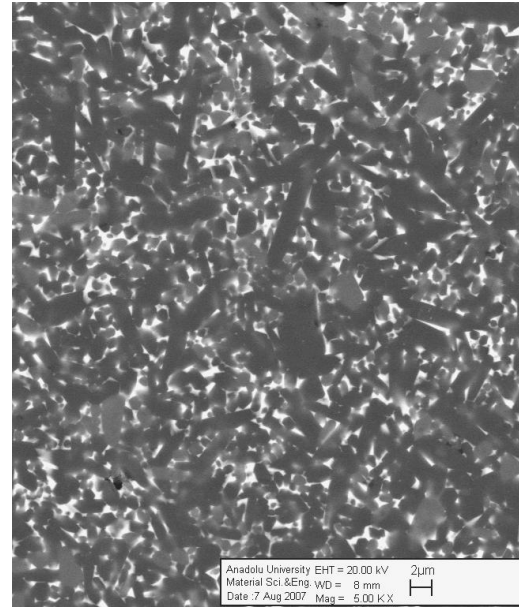


(b)

Şekil 5.33. B1+%1B3 tozundan hazırlanan (a) sinterlenmiş ve (b) ısıtılmış malzemenin temsili mikroyapı görüntüsü



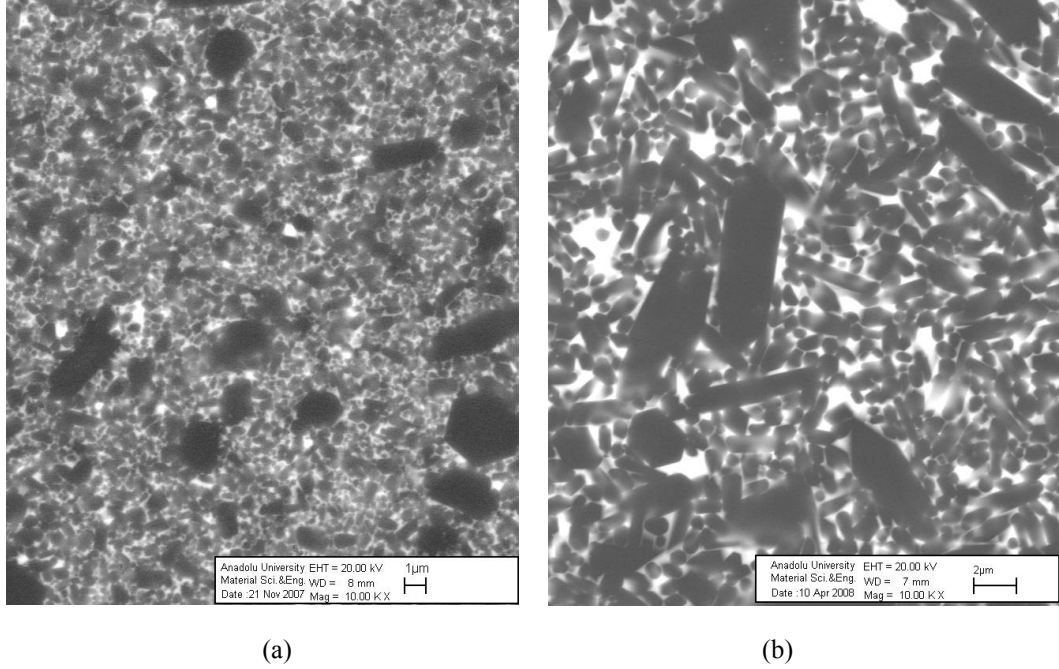
(a)



(b)

Şekil 5.34. 50B1:50A1 tozundan hazırlanan (a) sinterlenmiş ve (b) ısıtılmış malzemenin temsili mikroyapı görüntüsü

Basınçsız olarak 1800°C’de 1 saat süre ile sinterlenen B0.5▲ kompozisyonundaki numune yine basınçsız olarak 1900°C’de 3 saat süre ile ısıtılma tabi tutulmuştur. Sinterleme sonrasında nano boyutta (200 nm) matris taneler mevcut iken, ısıtılma işlem ile birlikte ince, kararsız tanelerin çözünerek, büyük kararlı taneler üzerine çökmesi ile tane büyümesi gerçekleşmiştir. İğnemsiz şekilde gelişen tanelerin aspekt oranı ≥ 7 ’dir. Bu prosese başlangıç β -Si₃N₄ tozu içerisindeki kaba tanelerin varlığı sebep olmuştur. Isıtılma işlem ile matris tanelerde de büyüme gözlenerek ortalama çap 0.5 μ m’ye ulaşmıştır (Şekil 5.35).



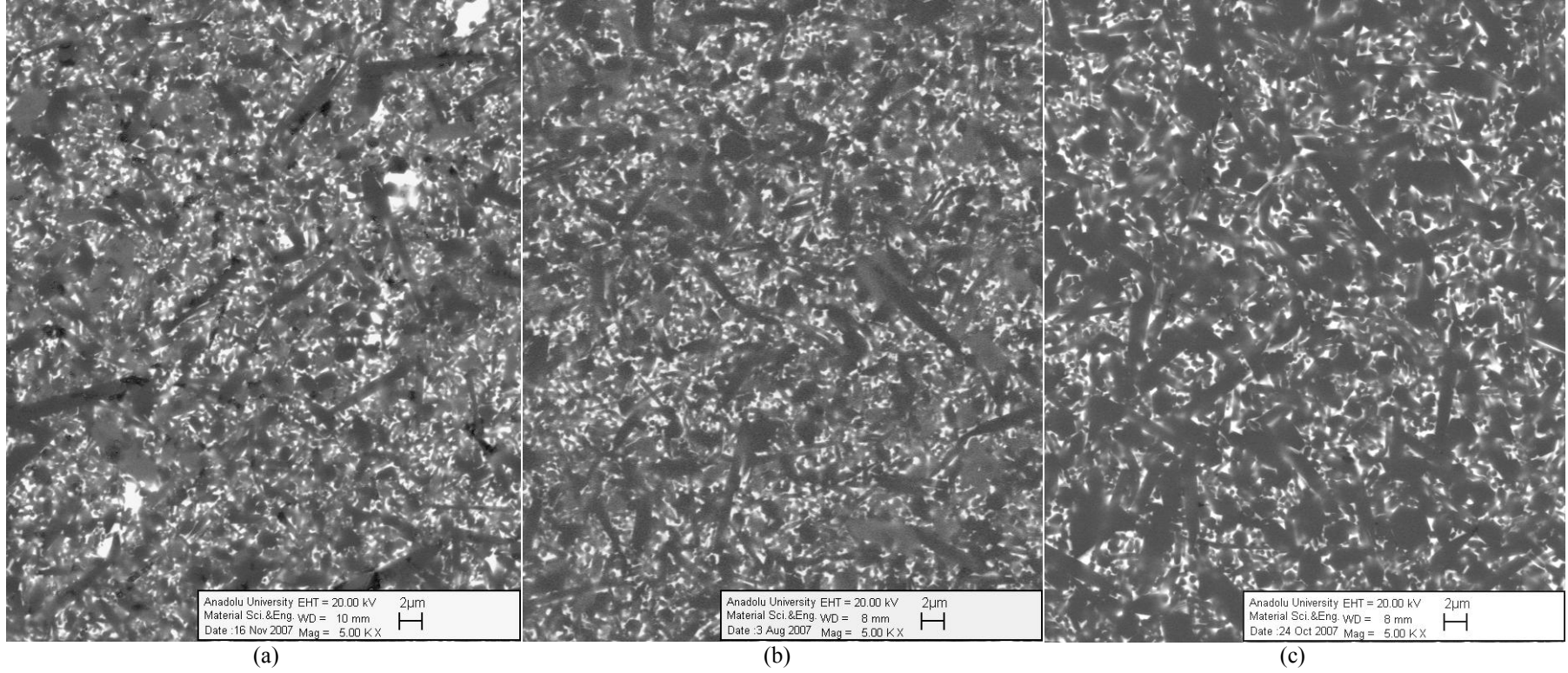
Şekil 5.35. (a) Basınçsız sinterlenmiş ve (b) ısıtılma işlem görmüş B0.5-30A/Y-Sm-Ca

G-R▲ ve G-50B150A1▲ kompozisyonları sinterleme sonrasında hem 22 bar azot gaz basıncı altında 5 saat hem de 100 bar azot gaz basıncı altında 2 saat süre ile ısıtılma tabi tutulmuştur. Isıtılma işlem basıncına bağlı olarak mikroyapı gelişimleri Şekil 5.36 ve 5.37’de verilmektedir.

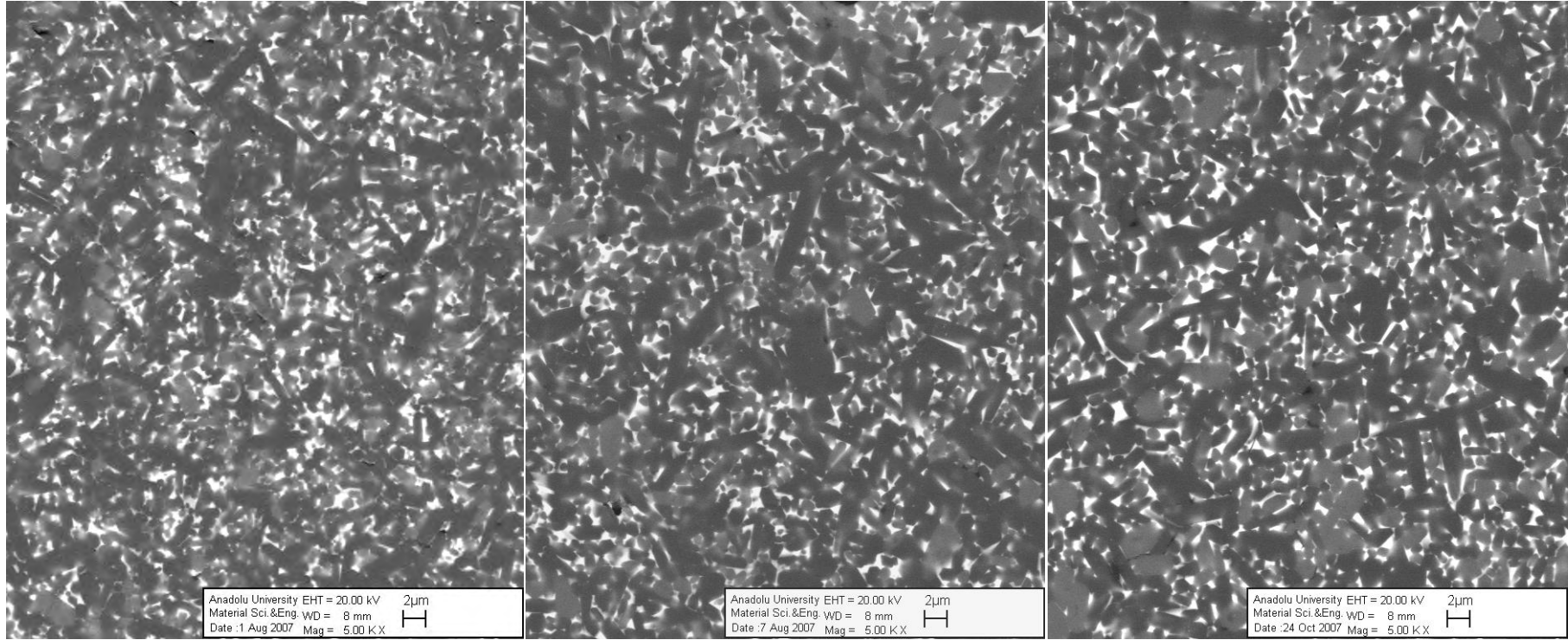
G-R▲ malzemesinin mikroyapı gelişimi incelendiğinde (Şekil 5.36), sinterleme sonrasında uygulanan ısıtılma işlem ile iğnemsiz gelişim gösteren tanelerin sayısında artış gözlenmiştir. Isıtılma işlem esnasında uygulanan basınç 22 bardan 100

bara arttırıldığında, iğnemsiz tanelerin sayısı daha da artmıştır. Uygulanan azot gaz basıncı miktarının artışı, sıvı faz içerisinde azot çözünürlüğünün artması ve taneleri daha fazla çözmesiyle yapıda aşırı doygun bir sıvı faz oluşumuna sebep olmaktadır. Azot çözünürlüğü sıvının viskozitesini arttırır ve yüksek viskoziteli sıvı fazın aşırı doygunluk durumundan dengeye gelmesi daha uzun zaman aldığından aspekt oranı yüksek (>7) taneler elde edilir.

G-50B150A1▲ malzemesinin ısıtma işlemi ile birlikte tanelerin aspekt oranında bir miktar artış gözlemlenmiştir. 22 barda 5 saat süre ile ısıtma işlemi yapılan malzemenin mikroyapısı, 100 barda 2 saat süre ile ısıtma işlemi gören malzemenin mikroyapısına göre daha iğnemsiz ve daha fazla sayıda iğnemsiz taneler mevcuttur. Bu sonuç kaba β -Si₃N₄ tozundan gelişen SiAlON taneler yavaş çözündüğü için 2 saat gibi bir sürenin tane büyümesi için yeterli gelmediğini göstermektedir. 100 barda ısıtma işlemi görmüş malzemede, azot çözünürlüğünün artışıyla tane sınır fazı miktarında artış mevcuttur. Ancak azotça zengin sıvı fazdan malzeme taşınımı için yeterli süre olmadığı için aspekt oranı yüksek (≥ 7) taneler gelişse bile sayıları sınırlıdır.



Şekil 5.36. G-R ▲ malzemesinin (a) sinterleme sonrası, (b) 22 barda, 5 saat ve (c) 100 barda, 2 saat ısı işlem sonrası elde edilen mikroyapı görüntüleri



(a)

(b)

(c)

Şekil 5.37. 50A1:50B1 ▲ malzemesinin (a) sinterleme sonrası, (b) 22 barda ısıl işlem sonrası ve (c) 100 barda ısıl işlem sonrası elde edilen mikroyapı görüntüleri

5.4.2.2.Mekanik Özellikler

Sinterleme sonrası ısıtıl işlemin mekanik özelliklere etkisini görmek amacıyla hazırlanan kompozisyonlara ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri Çizelge 5.13’de verilmektedir. B2 ve B1 tozlarından hazırlanan malzemelerde, ısıtıl işlem sonrasında mikroyapıda ve dolayısıyla da kırılma tokluğu değerlerinde değişiklik gözlenmemiştir. B0.5 tozundan hazırlanan kompozisyon sinterleme sonrasında oldukça ince tane boyutuna sahip iken ısıtıl işlem sonrasında mikroyapı önemli derecede değişmiş ve anormal tane büyümesi elde edilmiştir. Ancak kırılma tokluğunda çok az bir artış gözlenmiştir. Sinterlenmiş numunede oldukça ince mikroyapı gelişimi sergilemesine rağmen mikroyapıda aspekt oranı ~ 7 olan taneler yardımıyla kırılma tokluğu $\sim 5 \text{ MPam}^{1/2}$ ’dir.

B1+1B3 ve 50A1:50B1 malzemelerinin ısıtıl işlemi sonrasında α -SiAlON tanelerinin enine ve boyuna büyüdüğü gözlenmiştir. Bu kompozisyonlarda ısıtıl işlem ile birlikte kırılma tokluğunda bir miktar artış gözlenmiştir. Kırılma tokluğundaki artış, tanelerin aspekt oranlarındaki artış ($\sim 4 \rightarrow 5.5$) ve yüksek sıcaklıkta ve uzun sürede ısıtıl işlem ile tane sınır fazının azot miktarındaki artışından kaynaklanabilir.

Çizelge 5.13. Sinterleme sonrası ısıtıl işlem ile mekanik özelliklerdeki değişim

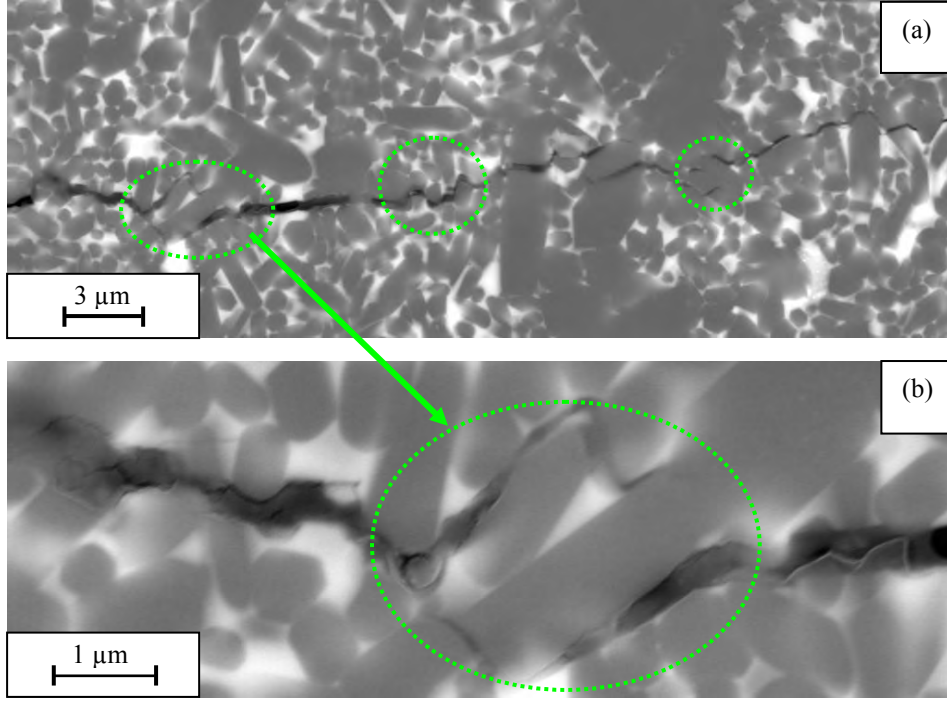
Numune Kodu	Sinterleme		Isıl İşlem 22 bar-5 saat		Isıl İşlem 100 bar-2 saat		PLS 1900°C, 3 saat	
	HV10 (GPa)	K _{ic} (MPam ^{1/2})	HV10 (GPa)	K _{ic} (MPam ^{1/2})	HV10 (GPa)	K _{ic} (MPam ^{1/2})	HV10 (GPa)	K _{ic} (MPam ^{1/2})
G-R	16.07 ±0.06	5.61 ±0.21	15.33 ±0.20	5.72 ±0.12	15.03 ±0.26	6.91 ±0.29		
G-B0.5	13.22 ±0.077	4.98 ±0.40	13.12 ±0.16	5.23 ±0.38				
G-B1	14.22 ±0.13	4.10 ±0.15	14.64 ±0.04	4.52 ±0.15				
G-B2	13.83 ±0.29	3.85 ±0.26	13.51 ±0.11	4.21 ±0.21				
G-50B150A1	14.69 ±0.16	4.15 ±0.17	14.92 ±0.16	4.57 ±0.16	14.74 ±0.20	4.88 ±0.29		
G-B1+1B3	14.34 ±0.11	4.08 ±0.11	14.60 ±0.04	4.30 ±0.15				
G-B0.5+5B3	12.96 ±0.11	5.19 ±0.22	12.4 ±0.18	5.45 ±0.17				
P-B0.5	12.7 ±0.20	3.01 ±0.20					13.82 ±0.14	5.16 ±0.27

Basıncısız sinterlenmiş numunede de ısıl işlem sonrasında aspekt oranı ≥ 7 olan iğnemsiz tane gelişimi ile kırılma tokluğu 3.01'den 5.16 MPam^{1/2},ye çıkarak %70 oranında artış gerçekleşmiştir. Bu çalışma ile ekonomik basıncısız sinterleme tekniği kullanarak kırılma tokluğu yüksek malzeme üretilmiştir. Basıncısız ısıl işlem görmüş malzemenin çatlak ilerleme profilleri Şekil 5.38'de verilmektedir. Çatlak köprüleme ve çatlak saptırmanın kırılma tokluğu artırma mekanizmaları olduğu görülmüştür.

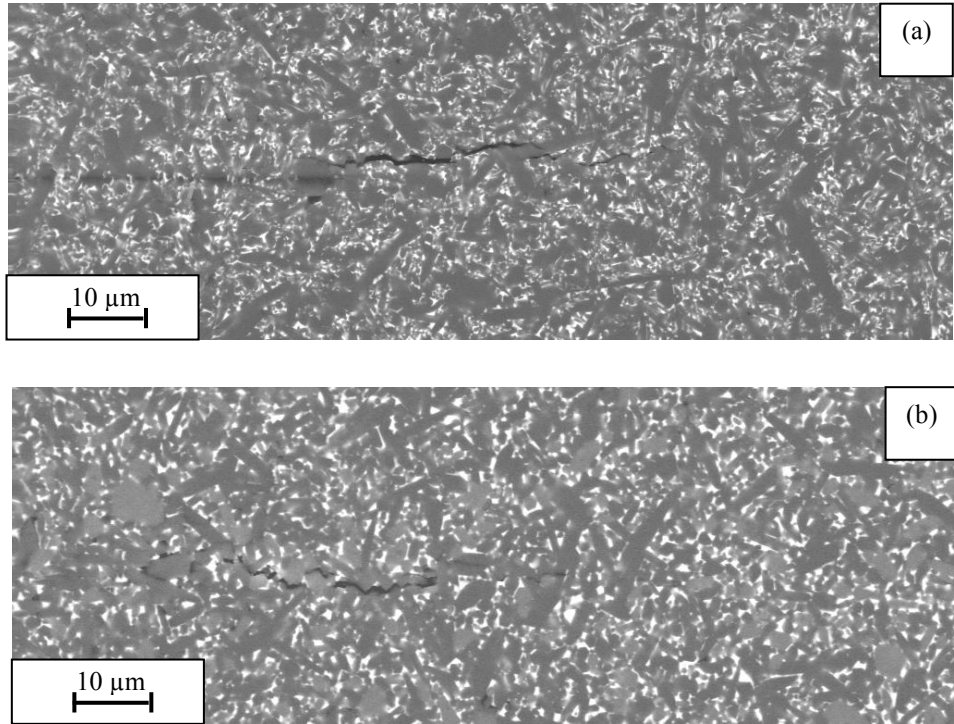
100 barda ısıl işlem görmüş G-R▲ ve G-50B150A1▲ malzemelerine ait çatlak ilerleme profilleri Şekil 5.39'de verilmektedir. Çatlak uzunlukları oldukça kısa olup 40-50 µm arasında değişiklik göstermektedir. Çatlak köprüleme ve çatlak saptırma aktif toklaştırma mekanizmalarıdır.

G-R▲ malzemesinin sinterleme ve ısıl işleme bağlı olarak mikroyapı gelişimi incelendiğinde (Şekil 5.36), uygulanan gaz basıncı miktarının sinterleme süresine göre daha etkin parametre olduğu görülmüştür. 1940°C'de sinterlenmiş malzeme ile 1990°C'de 22 bar azot gaz basıncı altında 5 saat ısıl işlem görmüş malzemenin mikroyapıları arasında çok fazla farklılık olmadığı için kırılma toklukları benzer iken (5.61 ve 5.72 MPam^{1/2}), 1990°C'de 22 bar azot gaz basıncı altında 2 saat ısıl işlem görmüş malzemedede daha fazla sayıda aspekt oranı yüksek tane gelişimi elde edildiği için kırılma tokluğu artarak ~ 7 MPam^{1/2},ye ulaşmıştır. Bu malzeme α -Si₃N₄ tozu ile üretildiğinden taneler daha kolay çözünerek, büyük tanelerin üzerine çökmesi ile iğnemsiz tanelerin sayısı artmıştır.

G-50B150A1 malzemesinde sinterleme sonrasında kaba tanelerinin sayısı fazla olduğu için taneler ısıl işlem esnasında tamamen çözünmemekte ve sterik engellemeden dolayı tane büyümesi sınırlı kalmaktadır. 22 barda 5 saat süre ile ısıl işlem yapılan malzemenin mikroyapısı, 100 barda 2 saat süre ile ısıl işlem gören malzemenin mikroyapısına göre daha iğnemsiz ve daha fazla sayıda iğnemsiz taneler mevcuttur. Bu malzemedede 22 barda ısıl işlem ile birlikte kırılma tokluğundaki artış iğnemsiz tane gelişiminden kaynaklanmaktadır. 100 barda ısıl işlem sonrasında tane büyümesi için yeterli süre olmadığından tanelerin aspekt oranı yeterinde büyümemiş ancak tane sınır fazı miktarının artışı kırılma tokluğunun artışına katkıda bulunmuştur.



Şekil 5.38. Basınçsız ısıtılmış B0.5 malzemesinin çatlak ilerleme profilleri



Şekil 5.39. (a) R, (b) 50B1:50A1 kompozisyonlarının 100 bar azot gaz basıncı altında ısıtılması sonrasında çatlak ilerleme profilleri

5.4.3. Özet

Bu bölümde α : β -SiAlON seramiklerinde sinterleme sonrasında uygulanan ısıtıl işlemin mikroyapı gelişimi ve mekanik özelliklere etkisi incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- 1) Isıl işlem ile tane büyümesini sağlamak için sinterleme sonrasında oluşan SiAlON taneleri için kritik tane çapı $\leq 0.5 \mu\text{m}$ olmalıdır. Aksi takdirde ısıtıl işlem esnasında çözünme-çökme prosesi ile tane büyümesi gerçekleşmemektedir.
- 2) Çekirdek ilavesi yapılan malzemelerde, ısıtıl işlem sonrasında çekirdek ilave edilmemiş malzemelere göre iğnemsiz tanelerin sayısı daha fazladır. Başlangıç β -Si₃N₄ tozunun partikül boyut dağılımı tane büyümesi için itici gücü arttırmaktadır. Bu sonuç literatürde yapılan çalışmaları teyit etmektedir.
- 3) B1+1B3 malzemesinin ısıtıl işlemi sonrasında α -SiAlON fazının miktarının arttığı ($28\alpha \rightarrow 39\alpha$) ve α -SiAlON tanelerinin enine ve boyuna büyüdüğü gözlenmiştir. α -SiAlON fazının miktarındaki artış, yüksek sıcaklıklarda α -SiAlON fazının β -SiAlON fazına göre daha kararlı olmasından kaynaklanmaktadır. Çözünme-çökme için yeterli süre ve sıcaklık olduğundan α -SiAlON tanelerinde büyüme gözlenmiştir. Bu sonuç literatüre yeni bir katkı sağlamaktadır.
- 4) α -Si₃N₄ tozundan üretilen malzemelerde ısıtıl işlem esnasında uygulanan gaz basıncının ısıtıl işlem süresine göre daha etkin parametre olduğu görülmüştür. Azot gaz basıncının 22 bardan 100 bara artışıyla iğnemsiz gelişen tanelerin sayısı artarak kırılma tokluğu 5.72'den 6.91 MPam^{1/2}'ye artmıştır.
- 5) B1 tozu içeren 50A150B1 malzemesinde ise, ısıtıl işlem süresinin azot gaz basıncı miktarına göre daha etkili parametre olduğu görülmüştür. Kaba β -Si₃N₄ tozundan oluşan kaba SiAlON taneleri yavaş çözüldüğü için 2 saat ısıtıl işlem süresi tane büyümesi için yeterli gelmemektedir.

- 6) 0.5 μm boyutundaki $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozundan hazırlanan malzemenin basınçsız sinterlenip sonrasında yine basınçsız ısı işlem uygulanması sonrasında aspekt oranı ≥ 7 olan iğnemi tane gelişimi ile kırılma tokluğu 3.01'den 5.16 $\text{MPam}^{1/2}$ 'ye artmıştır. Bu sonuç ince partikül boyutunda $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu ile başlanıldığında, malzeme bozunmadan basınçsız sinterleme ile de iğnemi tane gelişimi elde edileceğini göstermektedir.

5.5. Sinterleme İlave Türlerinin Mikroyapı Gelişimi ve Mekanik Özellikler Üzerine Etkisi

SiAlON seramiklerinin mikroyapı gelişimine etki eden parametrelerden biri de kullanılan sinterleme ilaveleridir. Mikroyapı gelişimi üzerine çalışmaların birçoğu da bu konu üzerine yoğunlaşmıştır [149, 184-194].

Sinterleme ilaveleri ile yoğunlaşma davranışını, tane büyüme davranışını, tane sınırı bağ mukavemetini, tane sınır fazı refrakterliğini, sıvın fazın kristalleşme özelliğini ve α -SiAlON fazının kararlılığını kontrol etmek mümkündür.

Bu çalışmada elde edilen bulgular ve literatürde yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde, β -Si₃N₄ tozu kullanarak iğnemsiz SiAlON tanelerinin gelişiminin güç olduğu ve iğnemsiz tane gelişimi için partikül boyutunun $\leq 0.5 \mu\text{m}$ olması gerektiği tespit edilmiştir. Bu çalışmadaki amaç, kaba β -Si₃N₄ tozları (ortalama partikül boyutu 1 ve 2 μm) kullanarak, sinterleme ilave türlerinin tane büyüme davranışı ve mekanik özelliklere etkisini araştırmaktır.

5.5.1. Kompozisyonların Hazırlanması

SiAlON kompozisyonu olarak 30 α :70 β (30A) kompozisyonu ile çalışılmıştır. Katyon sistemi olarak Y₂O₃-Sm₂O₃-CaO (molce % 30-64-6), Y-Sm-Ca-Ce (molce % 30-30-6-34) ve Ca-Ce (molce % 33-67) seçilmiştir. Kompozisyonlar kodlanırken başlangıç Si₃N₄ tozu ve sinterleme ilave tozları referans alınmıştır. Y-Sm-Ca sistemi “▲” ile, Y-Sm-Ca-Ce sistemi ise “●” ile, Ca-Ce sistemi “◆” ile simgelenmiştir. Hazırlanan kompozisyonlar Çizelge 5.14’de verilmektedir.

Çizelge 5.14. Hazırlanan kompozisyonlar ve kodları

Numune Kodu	Başlangıç Si_3N_4 tozu	Katyon Sistemi	Sinterleme İlaveleri
B2▲	B2	Y-Sm-Ca (30-64-6)	Y_2O_3 Sm_2O_3 CaO
B2●	B2	Y-Sm-Ca-Ce (30-30-6-34)	Y_2O_3 Sm_2O_3 $\text{CaO}_6\text{Al}_2\text{O}_3$ CeO_2
B1▲	B1	Y-Sm-Ca (30-64-6)	Y_2O_3 Sm_2O_3 CaO
B1◆	B1	Ca-Ce (33-67)	CaO CeO_2
B1▲	B1	Y-Sm-Ca (30-64-6)	Y_2O_3 Sm_2O_3 CaF_2
B1◆	B1	Ca-Ce (33-67)	CaF_2 CeO_2

Çalışmada kullanılan Si_3N_4 tozlarının özellikleri Çizelge 4.1 ve 4.2’de ve diğer hammaddelerin özellikleri ise Çizelge 4.3’de verilmektedir. Kompozisyonlar bölüm 4’de anlatıldığı şekilde laboratuvar ortamında hazırlanmış ve şekillendirilmiştir. Sinterleme işlemi 1940°C ’de 2 saat süre ile 22 bar azot gaz basıncı altında yapılmıştır. Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ölçümü, faz analizi, mikroyapı karakterizasyonu, kırılma tokluğu ve sertlik ölçümleri bölüm 4’de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

5.5.2. Sonuçlar ve Tartışma

5.5.2.1. Yoğunluk ve Faz Karakterizasyonu Sonuçları

Sinterlenmiş numunelerin faz analizi sonuçları Çizelge 5.15’de verilmektedir. Sinterleme işlemleri sonrasında tüm kompozisyonlarda $>99.6\%$ teorik yoğunluğa ulaşılmıştır. Tozların içerdiği safsızlıklardan dolayı ağırlık kayıpları $\geq 2.2\%$ ’dür.

CaO yerine CaF_2 ilavesiyle malzemelerin yığınsal yoğunlukları $0.6-0.7\%$ oranında artarken, ağırlık kayıpları da $34-60\%$ arasında artmıştır. Literatürde de

belirtildiği üzere yapıdaki F, SiF₄ şeklinde sistemden buharlaşarak daha fazla ağırlık kayıplarına sebep olmuştur [195-196].

Çizelge 5.15. Farklı katyon sistemi içeren malzemelerin yoğunlaşma ve faz analizi sonuçları

Numune Kodu	Katyon Sistemi	Sinterleme İlaveleri	Yoğunluk (gr/cm ³)	%T.Y.	%A.K.	XRD
B2▲	Y-Sm-Ca (30-64-6)	Y ₂ O ₃ Sm ₂ O ₃ CaO	3.3631	99.99	3.66	78β:22α M:0.45
B2●	Y-Sm-Ca-Ce (30-30-6-34)	Y ₂ O ₃ Sm ₂ O ₃ CaO6Al ₂ O ₃ CeO ₂	3.3292	99.63	2.06	85β:15α M:0.21
B1▲	Y-Sm-Ca (30-64-6)	Y ₂ O ₃ Sm ₂ O ₃ CaO	3.3518	99.90	2.19	73β: 27α M:0.48 a: 7.6192 c: 5.7082
B1▲	Y-Sm-Ca (30-64-6)	Y ₂ O ₃ Sm ₂ O ₃ CaF ₂	3.3715	99.99	2.94	68β: 32α M :0.41 a: 7.6192 c: 5.7082
B1◆	Ca-Ce (33-67)	CaO CeO ₂	3.2369	99.75	3.33	100β Amorf
B1◆	Ca-Ce (33-67)	CaF ₂ CeO ₂	3.2593	99.99	5.30	81β:19α Amorf a: 7.6210 c: 5.7027

B2▲ kompozisyonunda 78β:22α faz oranları elde edilirken, Ce ilavesiyle B2● kompozisyonunda β-SiAlON fazı miktarı artarak 85β:15α faz oranları elde edilmiştir. Bu durum Ce³⁺ katyonunun büyük iyon boyutu nedeniyle (1.03 Å) α-SiAlON kristal yapısına sınırlı miktarda girmesinden kaynaklanmaktadır. Ekström'ün yaptığı çalışmada [197] α-SiAlON yapısını tek başına kararlı kılan en büyük katyonun Nd (0.99 Å) olduğu bildirilmiştir. Söderlung ve Ekström [198], Ce³⁺ katyonunun da iyon boyutu küçük olan Y³⁺ (0.89 Å) katyonu ile birlikte kullanıldığında α-SiAlON yapısına girebildiğini göstermiştir.

B1◆ (Ca-Ce) kompozisyonunda CaO kullanıldığında α-SiAlON fazının kararlılığı sağlanamazken (100 β-SiAlON), CaO yerine CaF₂ kullanıldığında başlangıçta tasarlanan 30α:70β faz oranlarına ulaşılamasa da α-SiAlON fazının kararlılığı sağlanmıştır (81β:19α). Clarke'nin yaptığı çalışmada [199] Si₃N₄ tozu

içerisinde safsızlık olarak Cl/F varsa $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄ faz dönüşümünün önemli derecede azaldığı bildirilmiştir. Klor, silisyumimidklorid formunda 1750°C'ye kadar yapıda kalarak, α -Si₃N₄ fazını kararlı kılmaktadır. Ayrıca bu elementlerin tane sınır fazının yapısına girerek, kristal faz oluşumunu engellediği görülmüştür. Buradaki mekanizma, klor içeren sıvı fazda Si₃N₄ tanelerinin çözünürlüğünün azalmasından kaynaklanabileceği şeklinde yorumlanmıştır.

CaF₂ yerine CaO kullanılmasıyla α -SiAlON fazının kararlılığının sağlanmasında üç yaklaşım ortaya çıkmıştır. Bunlardan ilki, tane sınır fazındaki oksijen miktarı azaldığı için α -SiAlON fazının kararlılığının sağlanmış olduğudur. $\alpha \leftrightarrow \beta$ -SiAlON dönüşümü, başlangıç kompozisyonu, sinterleme ilavesi türü, sıvı fazın viskozitesi ve miktarına bağlıdır [43]. Sıvı fazdaki fazla oksijen sıvı fazın viskozitesini azaltarak $\alpha \rightarrow \beta$ -SiAlON dönüşümünü sağlamaktadır. $\alpha \rightarrow \beta$ -SiAlON'a dönüşüm daha önceden başka araştırmacılar tarafından Ca- α -SiAlON ve Y- α -SiAlON sistemlerinde gözlenmiştir [42].



kimyasal reaksiyonları sıvının kompozisyonuna bağlı olarak gerçekleşebilir. Ayrıca yavaş soğutma hızlarında, 1300-1600°C arasında $\alpha \rightarrow \beta$ -SiAlON'a dönüşümün olduğu bildirilmiştir [142]. Bu çalışmada da 1700-1300°C arasını 5°C/dk. gibi yavaş bir hızla soğutma yapıldığından $\alpha \rightarrow \beta$ -SiAlON'a dönüşüm mümkündür.

İkinci yaklaşım ise, CaO ve CaF₂ içeren malzemelerin mikroyapılarında gözenekler gözlenmediği ve CaO yerine CaF₂ ilavesiyle malzemenin yoğunluğu 3.2369'dan 3.2593'e arttığı için, CaF₂'ün ilavesiyle yapıya daha fazla Ca kationunun girdiğidir. β -SiAlON ve α -SiAlON seramiklerinin teorik yoğunlukları karşılaştırıldığında, α -SiAlON kristal yapısına ağır metal kationları yerleştiği için, bu malzemelerin yoğunlukları β -SiAlON seramiklerinden daha yüksektir.

Üçüncü yaklaşım ise, CaF₂, CaO'e göre daha düşük ergime sıcaklığı (1423 ve 2572°C)'na ve dolayısıyla oksinitrür sıvı fazında daha düşük ötektik sıcaklığına ve viskoziteye sebep olacağı için α -SiAlON fazının çekirdeklenmesini sağlayabilir.

Aynı zamanda her iki kompozisyonda da azotça zengin melilit fazının kristalizasyonu sağlanamamıştır. CeO₂ tek başına melilit yapıcı bir oksit olmasına rağmen, CaF₂ / CaO ilavesiyle melilit kristalizasyonu engellenmiştir.

B1▲ malzemesinde (Y-Sm-Ca), kompozisyondaki CaO/CaF₂ miktarı diğer oksitlere göre daha az olduğu için CaO yerine CaF₂ kullanıldığında α-SiAlON fazının miktarında az bir artış (27α→33α) gözlenmiştir. Bu kompozisyonlarda Sm miktarı diğer sinterleme ilavelerine göre yüksek olduğu için (64) melilit fazının kristalizasyonu her iki kompozisyonda da sağlanmıştır. CaO yerine CaF₂ kullanıldığında α-SiAlON fazının miktarındaki artış, CaF₂ ilavesiyle yapıya daha fazla miktarda Ca katyonunun girmiş olabileceğini düşündürmüştür. Bu durumu ispatlamak için kristal boyutlarını belirten a ve c parametreleri hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonrasında a ve c parametrelerinin birebir aynı olduğu görülmüştür.

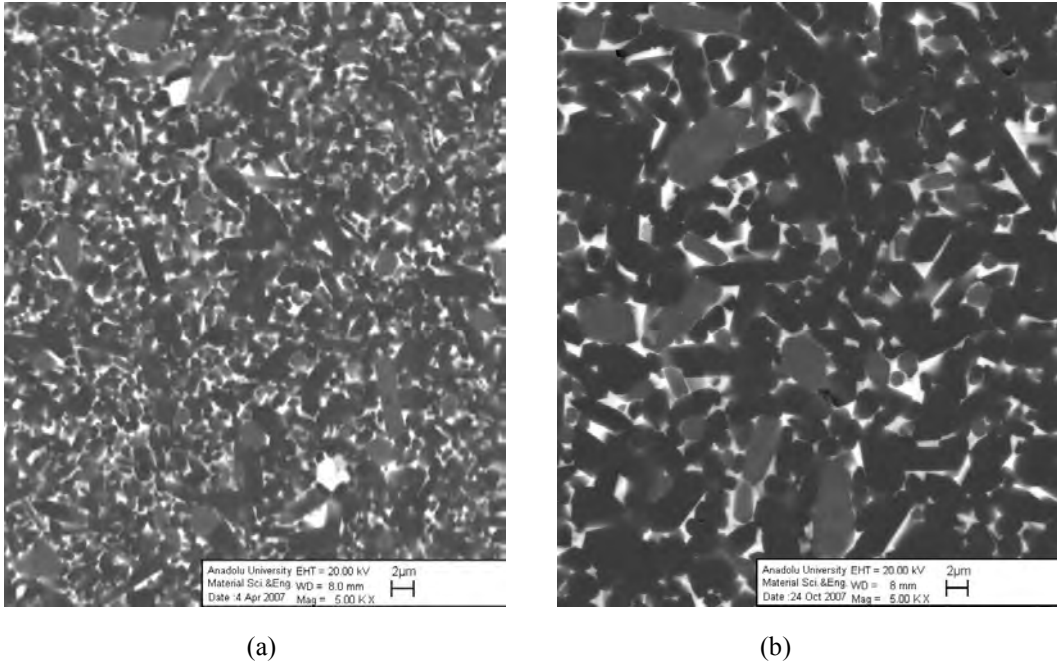
Sonuç olarak Ca²⁺ katyonu α-SiAlON yapısında çözünürlüğü en yüksek olan katyon (1.4) [200] olmasına rağmen CaO-CeO₂ sisteminde α-SiAlON fazının kararlılığı sağlanamamıştır. Literatürde α-SiAlON'ların kararlılığı üzerine Ca-Ce sistemi ile ilgili Mandal ve ark.nın [142] yapmış olduğu çalışma mevcuttur. Bu çalışmada hızlı soğutma yapıldığında Ce-Ca sisteminde Ce katyonlarının yapıya girdiği bildirilmiştir. Ce katyonu tek başına kullanıldığında ise %50 α-SiAlON fazı elde edilmiştir.

5.5.2.2. Mikroyapısal Karakterizasyon

B2 tozundan hazırlanan Y-Sm-Ca ve Y-Sm-Ca-Ce katyon sistemlerini içeren malzemelerin mikroyapı görüntüleri Şekil 5.40'da verilmektedir. Mikroyapı incelemeleri sonrasında Y-Sm-Ca sistemine Ce ilavesiyle oldukça ince mikroyapı gelişimi elde edildiği görülmüştür. Başlangıç Si₃N₄ tozunun ortalama partikül boyutunun her iki kompozisyonda da 2 µm olmasına rağmen CeO₂ ilave edilen malzemenin tanelerinin inceliği ortalama tane boyutu 1 µm olan Si₃N₄ tozu ile hazırlanan B1▲ malzemesine benzerdir (Şekil 5.41). Sıvı fazın kompozisyonuna ve viskozitesine bağlı olarak mikroyapı ve faz gelişiminin değiştiği açıktır. Katyon sisteminin sayısı arttıkça sıvı fazın viskozitesi ve ötektik

sıcaklığı azalmaktadır [201]. Y-Sm-Ca-Ce katyon sistemi içeren sıvı fazın viskozitesi, Y-Sm-Ca içerene göre daha düşüktür.

B2● malzemesinde (Y-Sm-Ca-Ce), düşük viskoziteli sıvı fazdan gelişen matris taneler 0.8 μm boyutunda, iğnemsisi α -SiAlON tanelerinin çapı 1.4 μm ve uzunluğu 8 μm (A.R.=5.5), iğnemsisi β -SiAlON tanelerinin çapı 1.4 μm ve uzunluğu 6 μm (A.R.=4.5) şeklindedir. B2▲ malzemesinde (Y-Sm-Ca), ise matris taneler 1.7 μm boyutunda, iğnemsisi α -SiAlON tanelerinin çapı 4.5 μm ve uzunluğu 9.7 μm (A.R.~2), iğnemsisi β -SiAlON tanelerinin çapı 2 μm ve uzunluğu 11 μm (A.R.=5)'dir. Düşük viskoziteli ve ötektik sıcaklığına sahip sıvı faz, kaba β -Si₃N₄ tozlarını (2 μm) çözerek daha ince mikroyapı gelişimine sebep olmaktadır. Taneler düşük viskoziteli sıvı faz içerisinde daha fazla çözünmelerine rağmen, çekirdeklerin sayısı yine de fazla olduğu için yeterince iğnemsisi tane gelişimi sağlanamamıştır. Sinterleme süresi uzatılmış olsaydı çözünürlük artarak daha iğnemsisi tane gelişimi (A.R. ≥ 7) sağlanabilirdi.

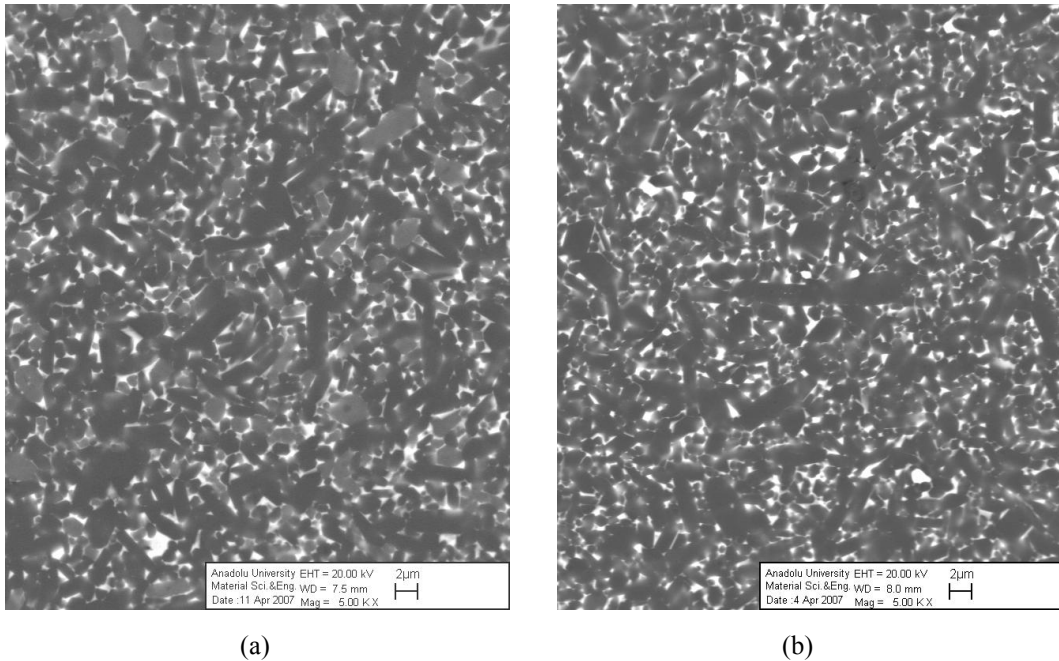


Şekil 5.40. (a) B2● ve (b) B2▲ malzemelerinin temsili mikroyapı görüntüleri

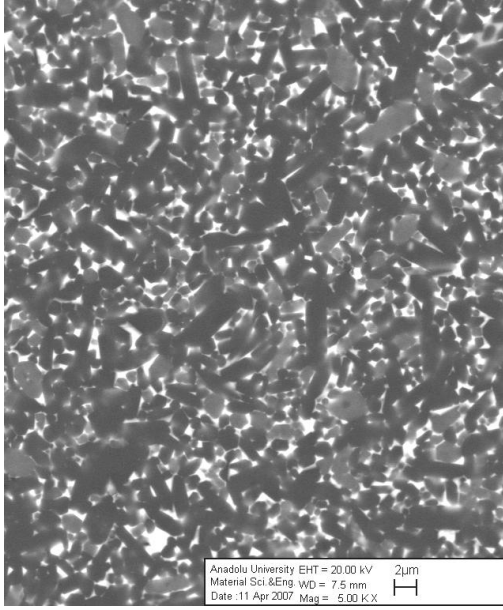
B1 tozu kullanılarak Ca-Ce ve Y-Sm-Ca katyon sistemlerinde hazırlanan B1◆ ve B1▲ malzemelerinin mikroyapı incelemeleri sonrasında (Şekil 5.41) Ca-Ce sisteminde α -SiAlON fazının kararlılığı sağlanamadığı için daha fazla tane

sınır fazı içerdiği görülmüştür. Ca-Ce sisteminde Y-Sm-Ca sistemindeki kompozisyona göre nispeten daha ince mikroyapı gelişimi gözlenmiştir. Ce^{3+} kasyonu büyük iyon boyutu nedeniyle tane yüzeyine çökelti oluşturup çapı ince ve iğnemi tanelerin gelişimini sağlamıştır.

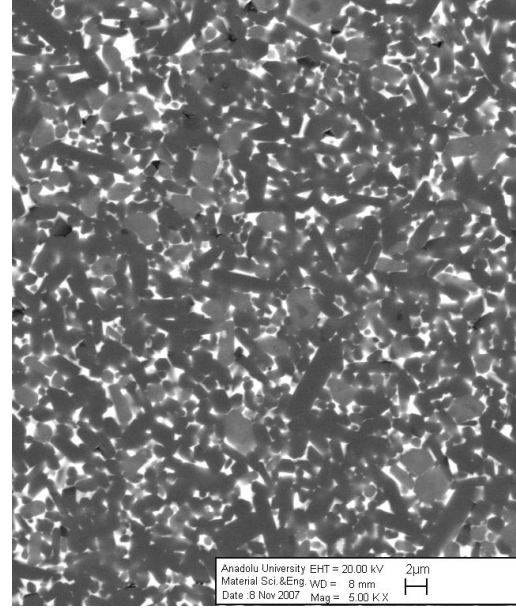
B1▲ kompozisyonunda Ca kaynağı olarak CaF_2 ve CaO kullanılmıştır. CaF_2 ilavesiyle α -SiAlON tanelerinin miktarında artış gözlenmiştir (Şekil 5.42). B1◆ kompozisyonlarında ise CaO sinterleme ilavesi yerine CaF_2 ilavesiyle α -SiAlON tanelerinin oluştuğu ve hatta abartılı olarak büyüdüğü görülmüştür (Şekil 5.43). α -SiAlON tanelerinin oluşumu, CaF_2 'ün CaO'e göre daha düşük viskoziteye sahip sıvı faz oluşturarak, α -SiAlON fazının çekirdeklenmesini sağlayabilir. α -SiAlON tanelerinin büyüme mekanizması sıvı fazın miktarı ve viskozitesiyle orantılıdır. Bu durumda CaF_2 ilavesi sıvı fazın viskozitesi azaltarak atomların sıvı içerisinde daha fazla taşınımına sebep olmuş olabilir. B1▲ sisteminde abartılı tane büyümesi gözlenmezken B1◆ sisteminde abartılı tane büyümesinin gözlenmesinin sebebi Ca-Ce kasyon sisteminin Y-Sm-Ca sistemine göre daha düşük viskoziteli sıvı faz oluşturmasıdır.



Şekil 5.41. (a) B1◆ ve (b) B1▲ kompozisyonlarının temsili mikroyapı görüntüleri

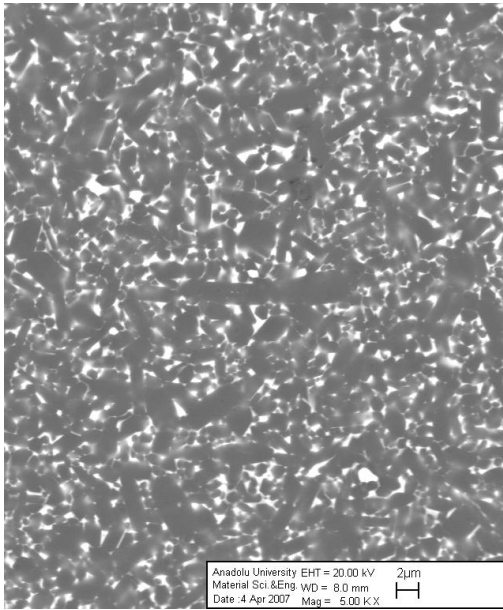


(a)

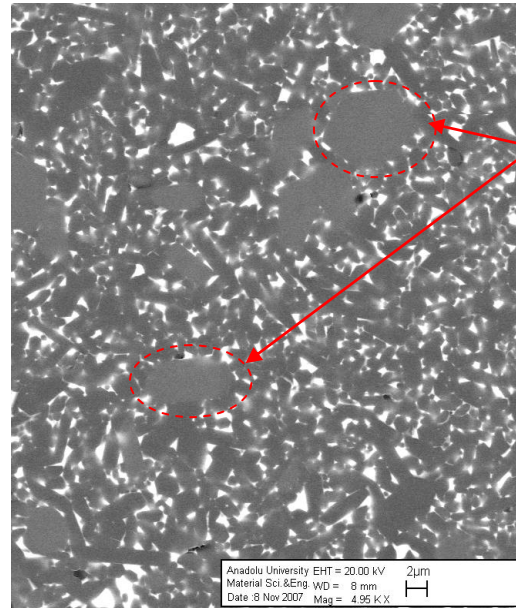


(b)

Şekil 5.42. B1 ▲ sisteminde (a) CaO ve (b) CaF₂ ilavesi ile mikroyapı gelişimi



(a)



(b)

Abartılı
büyümüş
α-SiAlON
taneleri

Şekil 5.43. B1 ◆ sisteminde (a) CaO ve (b) CaF₂ ilavesi ile mikroyapı gelişimi

5.5.2.3. Mekanik Özellikler

Ortalama partikül boyutu 1 ve 2 μm olan $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozlarından farklı katyon sistemleri içerecek şekilde hazırlanan malzemelere ait mekanik özellikler Çizelge 5.16'da verilmektedir. Katyon sisteminin mikroyapı gelişimine etkisi olmasına rağmen tüm malzemelerin kırılma tokluğu ve sertlik değerlerinin benzer olduğu görülmüştür. Hiçbir kompozisyonda aspekt oranı yüksek (≥ 7) tane gelişimi sağlanamadığı için malzemelerin kırılma toklukları düşüktür. Malzemelerin sertliğinin düşük olmasının sebebi tozların içerdiği safsızlıklar nedeniyle tane sınır fazı miktarının fazla olmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 5.16. Farklı katyon sistemi içeren malzemelerin mekanik özellikleri

Numune Kodu	Katyon Sistemi	Sinterleme İlaveleri	HV10 (GPa)	K_{Ic} (MPam ^{1/2})
B2▲	Y-Sm-Ca (30-64-6)	Y ₂ O ₃ Sm ₂ O ₃ CaO	13.83 ±0.29	3.85 ±0.26
B2●	Y-Sm-Ca-Ce (30-30-6-34)	Y ₂ O ₃ Sm ₂ O ₃ CaO ₆ Al ₂ O ₃ CeO ₂	13.79 ±0.12	4.43 ±0.04
B1▲	Y-Sm-Ca (30-64-6)	Y ₂ O ₃ Sm ₂ O ₃ CaO	14.67 ±0.25	4.13 ±0.07
B1▲	Y-Sm-Ca (30-64-6)	Y ₂ O ₃ Sm ₂ O ₃ CaF ₂	14.48 ±0.09	4.45 ±0.21
B1◆	Ca-Ce (33-67)	CaO CeO ₂	14.18 ±0.20	4.04 ±0.05
B1◆	Ca-Ce (33-67)	CaF ₂ CeO ₂	14.01 ±0.17	4.10 ±0.15

5.5.3. Özet

Bu bölümde 1 ve 2 µm boyutlarındaki β-Si₃N₄ tozundan başlanarak hazırlanan kompozisyonlarda katyon sisteminin mikroyapı ve faz gelişimi ve mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak aşağıdaki bilgilere ulaşılmıştır:

- 1) Seçilen katyon sistemine göre, mikroyapı ve faz gelişimi değişiklik göstermektedir.
- 2) Sinterleme ilavesi türü arttıkça, sıvı fazın ötektik sıcaklığı ve viskozitesi azalarak, kaba β-Si₃N₄ tanelerinin (2 µm) sıvı faz içindeki çözünürlüğü artmış ve böylece daha ince mikroyapı gelişimi elde edilmiştir.
- 3) Ca²⁺ katyonu α-SiAlON yapısında çözünürlüğü en yüksek olan katyon (1.4) olmasına rağmen, bu çalışmada CaO-CeO₂ sisteminde α-SiAlON fazının kararlılığının sağlanamamıştır. Ca kaynağı olarak CaO yerine CaF₂ kullanıldığında α-SiAlON fazının kararlılığı sağlanmış ve enine ve boyuna abartılı şekilde büyümüş α-SiAlON tanelerinin gelişimi gözlenmiştir. Literatürde böyle bir çalışma mevcut olmayıp tane büyüme mekanizmasının ayrıntılı olarak incelenmesi, bu tarz seramiklerin özelliklerinin daha ayrıntılı anlaşılmasına katkıda bulunacaktır.
- 4) Kaba β-Si₃N₄ tozu ile başlanarak, uygun katyon sisteminin, sıvı faz kompozisyonunun ve sinterleme koşullarının geliştirilmesiyle iğnemi şekilde büyümüş (A.R. ≥7) β-SiAlON tanelerinin gelişimi sağlanabilir. Tez sonrasında bu konu üzerinde çalışmalara devam edilecektir.
- 5) Mikroyapı ve faz gelişimleri katyon sistemine göre farklılık göstermesine rağmen malzemelerin kırılma tokluğu değerleri benzerdir. Kaba β-Si₃N₄ tozunun sıvı fazın kompozisyonuna bağlı olarak çözünürlük derecesi değişmesine rağmen, tozun tamamen çözünmesi için yeterli süre tanınmadığı için tane büyümesi mevcut kristallerden heterojen çekirdeklenme ile olup, bu çekirdeklerin sayısı fazla olduğundan tane büyümesi için yeterli alan kalmamakta ve bundan dolayı aspekt oranı düşük (≤5) tane gelişimi sağlanmıştır. Bu malzemelerin kırılma tokluğu ~4 MPam^{1/2} dir.

5.6.SiC İlavesinin Mikroyapı Gelişimi ve Mekanik Özellikler Üzerine Etkisi

Silisyum nitrür esaslı seramiklerin uygulama alanına bağlı olarak özelliklerini iyileştirmek amacıyla bazı takviye fazlar kullanılmaktadır (SiC, TiB₂, TiC, TiCN, BN, TiN, MoSi₂, Mo₃Si₅, vb) [81-92].

Bölüm 5.4'de β -Si₃N₄ tozu kullanarak iğnemsiz SiAlON tanelerinin gelişiminin güç olduğu ve iğnemsiz tane gelişimi için β -Si₃N₄ tozunun partikül boyutunun ≤ 0.5 μ m olması gerektiği sonucuna varılmıştır. β -Si₃N₄ (B0.5) tozundan başlayarak aşınma uygulamaları için yeterli kırılma tokluğunda (~ 5 MPam^{1/2}) malzeme gelişimi sağlanmıştı. Ancak bu malzemenin sertliği oldukça düşük olup ~ 13 GPa'dır. Aşınma uygulamalarında malzemelerin sertliği de önemli olduğundan farklı miktarlarda (ağ. %10 ve 18) sert faz SiC (25-28GPa) ilavesi yapılarak, SiC ilavesinin sertlik üzerine etkisi incelenmiştir.

5.6.1.Kompozisyonların Hazırlanması

Başlangıç tozu olarak, iğnemsiz tane gelişimi (A.R. ≥ 7) ile ~ 5 MPam^{1/2} kırılma tokluğu elde edilen B0.5 tozu kullanılmıştır. SiAlON kompozisyonu olarak 30 α :70 β (30A) kompozisyonu ile çalışılmıştır. Katyon sistemi olarak Y₂O₃-Sm₂O₃-CaO (molce % 30-64-6) seçilmiştir. Bu kompozisyona ağ. %10 ve 18 oranlarında sert faz (28 GPa) SiC ilavesi yapılmıştır [202].

Çalışmada kullanılan Si₃N₄ tozunun özellikleri Çizelge 4.1 ve 4.2'de ve diğer hammaddelerin özellikleri ise Çizelge 4.3'de verilmektedir. Kompozisyonlar bölüm 4'de anlatıldığı şekilde laboratuvar ortamında hazırlanmış ve şekillendirilmiştir. Sinterleme işlemi ağ. %10 SiC içeren kompozisyon için gaz basınçlı sinterleme fırınında 22 bar azot gaz basıncı altında 1850°C ve 1940°C'de 1 saat süre ile yapılmıştır. %18 SiC içeren kompozisyon gaz basınçlı olarak 1900°C de 1 saat süre ile 100 bar azot gaz basınçları altında sinterlenmiştir. Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ölçümü, faz analizi, mikroyapı karakterizasyonu, kırılma tokluğu ve sertlik ölçümleri bölüm 4'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

5.6.2. Sonuçlar ve Tartışma

5.6.2.1. Yoğunluk ve Faz Karakterizasyonu Sonuçları

Sinterlenmiş numunelerin yoğunlaşma ve faz analizi sonuçları izelge 5.17’de verilmektedir. B0.5+10SiC kompozisyonu ilk olarak 1850°C’de 22 bar azot gaz basıncı altında sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Sinterleme sonrasında malzemenin tamamen yoğunlaşmadığı görülmüş ve sinterleme sıcaklığı 90°C arttırılarak 1940°C’ye çıkarılmıştır. 1940°C’de 22 bar azot gaz basıncı altında sinterleme sonrasında ağırlık kayıplarında artış olup (%3.53’den %4.63), ağırlık kayıplarından dolayı açık gözenek miktarı 0.03’den 0.59’a artmıştır. Ağırlık kaybındaki artış, sıcaklığın yüksek gelmesinden kaynaklanmaktadır.

Tamamen yoğun malzeme elde etmek için sinterleme sıcaklığının arttırılmasına alternatif bir yöntem sinterlemede uygulanan gaz basıncının arttırılmasıdır. Yüksek azot gaz basıncıları, malzemenin bozunmadan yüksek sıcaklıklarda sinterlenerek tamamen yoğun malzeme eldesine imkân verir. Bu nedenle B0.5+18 SiC kompozisyonu için sinterleme sıcaklığı 1900°C’de, 100 bar azot gaz basıncı altında 1 saat olarak seçilmiştir. Bu kompozisyonun 100 bar azot gaz basıncı altında sinterlenmesi sonrasında malzemenin yoğunlaşma davranışı iyileşmiş ve %99.88 teorik yoğunluk seviyesine ulaşmıştır. Tüm malzemelerde 100β-SiAlON ve β-SiC fazları tespit edilmiştir.

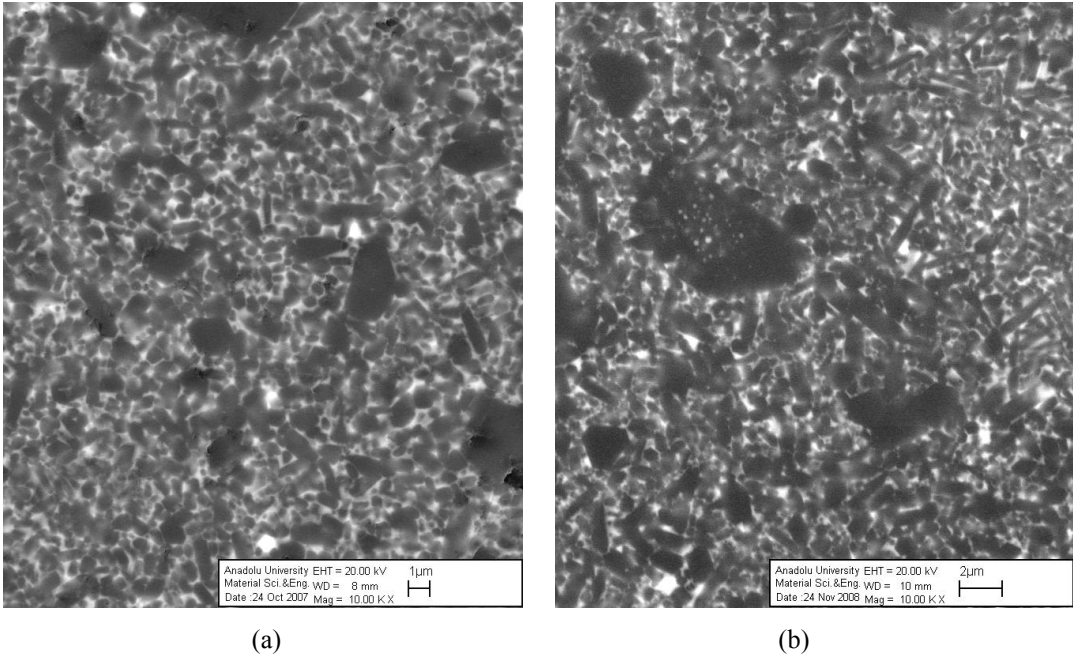
Çizelge 5.17. Sinterlenen numunelerin yoğunluk ve faz analizi sonuçları

	B0.5+10SiC		B0.5+18SiC
	1850°C 22 bar	1940°C 22 bar	1900°C 100 bar
B.Y.	3.2953	3.2875	3.3101
%T.Y.	99.12	98.90	99.88
%A.P.	0.03	0.59	0.63
%A.K.	3.54	4.63	3.20
XRD	100β+SiC Amorf	100β+SiC Amorf	100β+SiC Amorf

5.6.2.2.Mikroyapısal Karakterizasyon

Şekil 5.44'de SiC içermeyen B0.5 ve 100 barda sinterlenmiş %18 SiC içeren B0.5+18SiC malzemelerine ait mikroyapı görüntüleri verilmektedir. Her iki mikroyapıda da ince matris içinde çapı geniş ve kaba β -SiAlON taneleri gözlenmiştir. Aşırı büyümüş taneler, başlangıç β -Si₃N₄ tozu içerisindeki kaba tanelerden kaynaklanmaktadır. β -SiAlON tanelerin içerisinde sıvı faz bileşenleri beyaz renkli bölgeler olarak gözlenmektedir. B0.5+18SiC malzemesinde, SiC taneleri homojen bir şekilde dağılmış olup, oldukça ince boyutta ve açık gri renktedirler.

Literatürde yapılan çalışmalarda SiC tanelerinin SiAlON tane sınırlarına yerleşerek tane büyümesini engellediği (Zener etkisi) ve daha küçük taneler elde edildiği belirtilmiştir [203]. B0.5 malzemesinde matris taneler yeterince ince olduğu için, SiC'ün tane büyümesine etkisi net olarak gözlenememiştir.



Şekil 5.44. (a) 1850°C'de sinterlenmiş B0.5 ve (b) 100 barda sinterlenmiş B0.5+18SiC malzemelerinin mikroyapı görüntüleri

5.6.2.3.Mekanik Özellikler

Malzemelerin sahip oldukları sertlik ve kırılma tokluğu sonuçları Çizelge 5.18’de verilmektedir. B0.5 kompozisyonuna %10 SiC ilavesiyle malzemenin sertliği 13 GPa’dan 14.5 GPa’a ve %18 SiC ilavesiyle 15.2 GPa’a ulaşmıştır. β -SiAlON+SiC kompozitleri ile sertliği, 15 GPa ve tokluğu 4.58 MPam^{1/2} olan malzeme gelişimi sağlanmıştır.

Çizelge 5.18. SiC içeren B0.5 kompozisyonlarının sertlik ve kırılma tokluğu değerleri

	B0.5+10SiC		B0.5+18SiC
	1850°C 22 bar	1940°C 22 bar	1900°C 100 bar
Kıc (MPam^{1/2})	4.19 ±0.21	4.57 ±0.21	4.58 ±0.14
HV10 (GPa)	14.55 ±0.09	14.38 ±0.11	15.19 ±0.18

5.6.3.Özet

Bu bölümde, β -Si₃N₄ (B0.5) tozundan başlayarak hem sert (15 GPa) hem de yeterince tok (4.6 MPam^{1/2}), β -SiAlON+SiC kompozitleri geliştirilmiştir. Sertliği ~25 GPa olan ağ. %18 SiC ilavesi ile B0.5 malzemesinin sertliği 13 GPa’dan 15 GPa’a artmıştır. Sertlikteki artış SiC miktarıyla orantılıdır. %10 SiC ilave edildiğinde teorik olarak hesaplanan değer 14.2 GPa iken %18 SiC ilavesinde 15.16 GPa olup, elde edilen veriler deneysel sonuçlar ile örtüşmektedir.

6. MALZEMELERE UYGULANAN TESTLER

6.1. Triboloji Testleri

Birçok uygulama alanında aşınma ve sürtünme, malzeme özelliklerinin bozulmasına, parçaların değiştirilmesine ve dolayısıyla ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Bu nedenle malzemelerin tribolojik özellikleri önem kazanmaktadır. Triboloji, bilindiği üzere tribolojik parçaların aşınma, sürtünme ve yağlama konuları üzerine çalışmaktadır. Farklı temas geometrilerine sahip triboloji testi cihazları mevcuttur. Bu çalışmada geliştirilen SiAlON seramiklerine “fretting triboloji” testi uygulanmıştır. Tribolojide “fretting terimi”, mekanik olarak temas halinde iki yüzeyin mikro genlikli izafi harekete maruz kaldığı herhangi bir temas durumunu ifade etmek için kullanılmaktadır [118]. Fretting testinde parçalar kayma testine göre daha fazla temas, ısı birikimi ve dolayısıyla daha şiddetli aşınmaya maruz kalmaktadırlar [204].

Silisyum nitrür seramiklerinin fretting aşınma testine yönelik literatürde az sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda test parametreleri (bilye kompozisyonu, kayma hızı, genlik, frekans, yük, sıcaklık) ve malzeme özelliklerinin (tane sınır fazı miktarı, türü, sinterleme ilave türü ve mekanik özellikler) aşınma davranışı üzerine etkisi tartışılmıştır [98,105,107,108,204]. Van Der Biest ve ark. [204] SiAlON/Cr-çelik çiftinin, oda sıcaklığında, %50-70 relatif nemde, 1 N yük altında, 8 Hz frekans fretting test koşullarında sürtünme katsayısının 0.6-0.7 arasında değiştiğini ve tribo kimyasal reaksiyonun aşınma mekanizması olduğu bildirmişlerdir. Yine benzer araştırmacılar [98], 100 µm genlikte, 1 N yük altında, 8 Hz frekansta, yağlayıcı kullanmaksızın, oda sıcaklığı ve 500°C’de, çelik ve gri dökme demir bilyeler ile farklı tane sınır fazı miktarında (ağ.%4.5-12 sinterleme ilave miktarı) ve türünde (kristal ve amorf) SiAlON seramiklerinin tribolojik davranışını incelemişlerdir. Tüm SiAlON kompozisyonları için oda sıcaklığında sürtünme katsayısının 0.6-0.7 arasında değiştiği ve benzer olduğu görülmüştür. Yüksek sıcaklıkta (500°C) ise kalın ve koruyucu reaksiyon tabakası oluşumu ile sürtünme katsayısı değerleri azalmış ve 0.4-0.5 arasında değişmiştir. Oda sıcaklığında yapılan testlerde artan tane sınır

fazı miktarıyla aşınma hacminin arttığını gözlemlemişlerdir. Yüksek sıcaklıkta (500°C) ise oldukça kalın (15-20 µm) koruyucu reaksiyon tabakası oluşarak SiAlON malzemelerde aşınma gözlenmemiştir. Basu ve ark. [107] SiAlON seramiklerinin farklı bilyeler (SiAlON, alumina, çelik ve sert metal) kullanarak 8N yük, 200 µm genlikte, 10 Hz frekansta, yağlayıcı kullanmaksızın fretting testini gerçekleştirmişlerdir. Tribokimyasal ve abraziv aşınmanın etkin aşınma mekanizmaları olduğunu gözlemlemişlerdir. SiAlON/SiAlON çifti için sürtünme katsayısının 0.62 olduğunu, Klaffke eşitliği kullanılarak aşınma hacmini $0.3 \cdot 10^{-6} \mu\text{m}^3$ olarak hesaplamışlardır. Wani [108]'nin yaptığı çalışmada ise z:0.5 olan β -SiAlON/çelik çiftinin 20 ve 60N yük uygulandığında sürtünme katsayısının benzer (0.45) olduğu bildirilmiştir. Test süresi ve uygulanan yük miktarı arttıkça aşınma miktarının arttığını ve genlik arttıkça aşınmanın azaldığını gözlemlemişlerdir. Düşük genliklerde (100 µm) yüksek genlikli (150 µm) test koşullarına göre daha fazla aşınma olduğunu tespit etmişlerdir. Uygulanan test koşullarında aşınma katsayısı $7 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ olarak hesaplanmıştır. Abraziv aşınma ve tribofilm oluşumunun temel aşınma mekanizmaları olduğunu bildirmişlerdir. Kurama ve ark. [105], 2000 µm genlikte, 25 Hz frekansta, 10, 20, 30 N yük uygulayarak çelik ve Si_3N_4 bilyeler ile α ve $\alpha:\beta$ -SiAlON seramiklerinin fretting aşınma davranışını incelemişler ve β - Si_3N_4 seramikleri ile karşılaştırmışlardır. Uygulanan yük 10 N'dan 30N'a arttırıldığında tüm SiAlON seramiklerinde hem sürtünme katsayısında (1.3'den 0.8'e) azalma hem de spesifik aşınma oranlarında azalma ($10\text{-}16 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2\text{N}^{-1}$ den $5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2\text{N}^{-1}$) gözlenmiştir. $\alpha:\beta$ -SiAlON seramiklerinin aşınma direncinin, α -SiAlON seramiklerden daha iyi olduğu bildirilmiştir. Sinterleme ilave türlerinin ve tane sınır fazı miktarının aşınma davranışına önemli etkisi olduğunu vurgulamışlardır. Y^{3+} (0.89 Å) ilaveli SiAlON seramiklerinin Nd^{3+} (0.99 Å) ilaveli SiAlON seramiklerine göre daha iyi aşınma davranışı sergiledikleri görülmüştür. Nd ilave edilmiş SiAlON seramiklerinin tane sınırı mukavemetinin, Y ilavelilere göre daha zayıf olduğu ve zayıf tane sınırı mukavemetinin ve artan tane sınır fazının aşınma davranışını olumsuz etkilediği vurgulanmıştır. β - Si_3N_4 seramiklerinin Y- $\alpha:\beta$ -SiAlON seramiklerine göre ince mikroyapı ve daha yüksek kırılma tokluğuna sahip olmalarına rağmen, yüksek miktarda amorf tane sınır fazı içerdiği ve tane sınır

mukavemeti zayıf olduğu için daha kötü aşınma davranışı sergilediğini bildirmişlerdir. Aşınma mekanizmaları mikro çatlak oluşumu ve tane çıkması olarak açıklanmıştır.

Literatürdeki mevcut çalışmalar değerlendirildiğinde, malzeme mikroyapı (tane boyutu, tane sınır fazı kimyası, $\alpha:\beta$ -SiAlON faz oranı, z değeri)-mekanik özellik (tokluk, sertlik)-aşınma direnci ilişkisinin incelendiği ayrıntılı bir çalışma mevcut değildir.

Bu çalışmada farklı başlangıç Si_3N_4 tozları kullanılarak ve farklı üretim süreçleri ile geliştirilen SiAlON seramiklerinin, fretting aşınma testleri yapılarak malzeme mikroyapısı - mekanik özellik - aşınma direnci ilişkisi kurulmuş ve aşınma mekanizmaları açıklanmıştır. Bu tarz bir çalışma ile hem literatüre yeni bilgiler kazandırılacak hem de aşınmaya etken parametreler belirlenerek tribolojik uygulamalarda kullanılmak üzere yeni malzeme tasarımlarına imkân tanınacaktır.

6.1.1. Malzemelerin Hazırlanması

SiAlON kompozisyonu olarak $30\alpha:70\beta$ (30A) kompozisyonu ile çalışılmıştır. Katyon sistemi $Y_2O_3-Sm_2O_3-CaO$ (molce % 30-64-6) seçilmiştir. Toz hazırlama, şekillendirme ve sinterleme süreçleri 4 nolu bölümde belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiş ve sinterleme koşulları Çizelge 6.1'de verilmiştir. Tüm kompozisyonlarda aynı miktarda sinterleme ilavesi kullanılmasına rağmen, farklı başlangıç Si_3N_4 tozları ($\alpha:\beta$ Si_3N_4 faz oranı, safsızlık, tane boyutu, proses koşulları vb.) ile başlanıldığı için farklı $\alpha:\beta$ -SiAlON faz oranları ve tane sınır fazı kimyası elde edilmiştir. β - Si_3N_4 tozu sulu ortamda şiddetli öğütme koşullarında $0.5 \mu m$ partikül boyutuna öğütüldüğünde hidroliz olmakta ve tasarlanan $\alpha:\beta$ SiAlON faz oranları elde edilememektedir. Bu nedenle S9 ve S10 malzemeleri, β - Si_3N_4 tozunun alkol ortamında partikül boyutu $0.8 \mu m$ 'ye öğütülmesi sonucu elde edilen tozdan hazırlanmışlardır. S7 ve S9 kodlu malzemeler basınçsız sinterleme tekniği ile sinterlenirken diğer SiAlON seramikleri gaz basınçlı olarak sinterlenmiştir. S5 ve S9 kodlu malzemelere sinterleme sonrası tane büyümesini sağlamak amacıyla, S5 malzemesine 5 saat $1990^\circ C$ 'de 22 bar azot gaz basıncında ve S9 malzemesine 3 saat $1900^\circ C$ 'de 1 bar azot gaz basıncında altında ısıtma işlemi (HT) uygulanmıştır.

Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ölçümü, faz analizi, mikroyapı karakterizasyonu, kırılma tokluğu, sertlik, elastik modül, ısı geçirgenlik ölçümleri ve triboloji testleri bölüm 4'de anlatıldığı şekilde yapılmıştır.

Çizelge 6.1 Triboloji testi yapılan SiAlON seramiklerinin özellikleri

Kod	Si ₃ N ₄ Tozu	Sinterleme Koşulu	HV ₁₀ (GPa)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})	Elastik Modul (GPa)	Isıl İletkenlik (W/m/K)	XRD (yüzeyden)	Mikroyapı
S1	R	1940°C, 2 saat, 22 bar N ₂	16.07 ±0.06	5.61 ±0.21	316.7	16.20	67β:33α M:0.89 z: 0.33	İnce-bimodal
S2	A1	1940°C, 2 saat, 22 bar N ₂	15.76 ±0.15	5.27 ±0.13	302.6	16.04	76β:24α M:0.71 z:0.35	İnce-bimodal
S3	B1	1940°C, 2 saat, 22 bar N ₂	14.22 ±0.13	4.10 ±0.15	292.5	17.46	92β:8α M:0.24 z: 0.42	Kaba
S4	50A1:50B1	1940°C, 2 saat, 22 bar N ₂	14.69 ±0.16	4.15 ±0.17	312.7	18.66	84β:16α M:0.20 z: 0.20	Kaba
S5	B0.5+5B3	1800°C, 1 saat, 22 bar N ₂ HT: 1990°C, 5 saat, 22 bar N ₂	12.41 ±0.18	5.45 ±0.17	230.4	23.90	100β Amorf z:0.10	Kaba-bimodal
S6	B0.5	1850°C, 1 saat, 22 bar N ₂	13.22 ±0.08	4.98 ±0.40	264.8	15.78	100β Amorf z:0.24	İnce
S7	B0.5	1850°C, 1 saat, 1 bar N ₂	12.70 ±0.20	3.01 ±0.20	263.9	14.32	100β Amorf z:0.35	Çok ince
S8	R	1850°C, 1 saat, 22 bar N ₂	17.59 ±0.19	6.24 ±0.23	293.3	12.63	71β:29α M:0.65 z:0.59	Çok ince
S9	B0.8	1800°C, 1 saat, 1 bar N ₂ HT: 1900°C, 3 saat, 1 bar N ₂	14.10 ±0.07	4.00 ±0.10	297.4	15.67	81β:19α M: 0.39 z:0.16	Orta-bimodal
S10	B0.8+18SiC	1940°C, 2 saat, 100 bar N ₂	15.60 ±0.12	5.10 ±0.14	331.4	18.68	68β:32α+ β-SiC M: 0.46 z:0.27	İnce-bimodal

6.1.2. Sonuçlar ve Tartışma

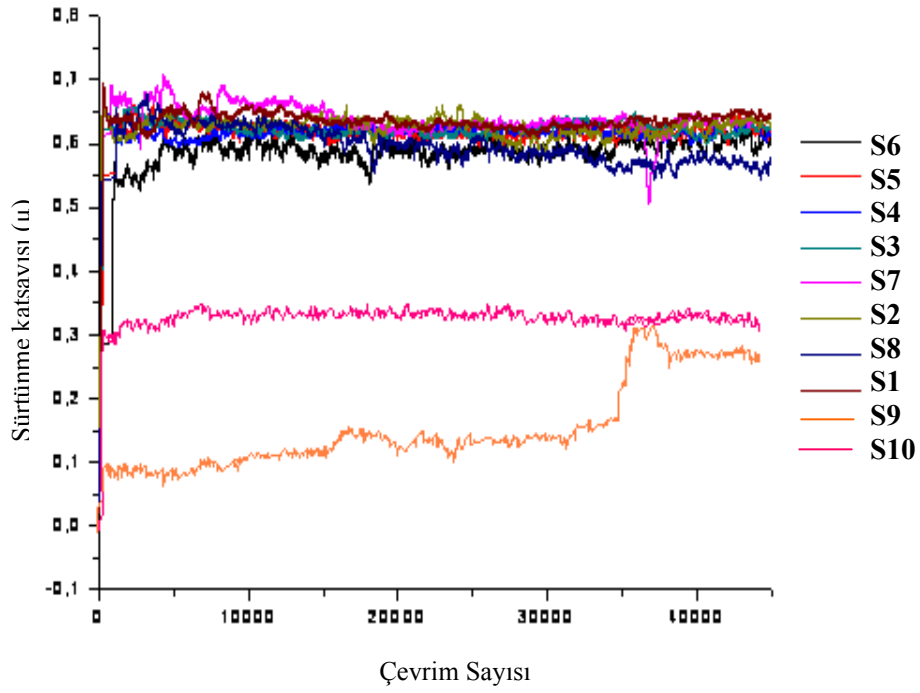
6.1.2.1. Sürtünme Davranışı

Sürtünme, birbirine yüzeysel olarak temas eden ve birbiri üzerinde kaydırılmaya çalışınca iki cisim arasında ortaya çıkan direnç kuvvetidir. Sürtünme katsayısı her çevrim için ortalama teğetsel sürtünme kuvveti kullanılarak hesaplanmıştır. Sürtünme katsayısı aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir [4].

$$\mu = (\text{teğetsel kuvvet/normal yük}) \quad (6.1)$$

Triboloji testleri sonrasında SiAlON numunelerin çevrim sayısına karşılık sürtünme katsayısının değışimi Şekil 6.1'de verilmiştir. Test edilen SiAlON seramiklerinin sürtünme katsayısının 0.2 ile 0.64 arasında değıştiğı görülmüştür. S1-S8 SiAlON malzemeleri benzer ve S9 ve S10 malzemeleri benzer sürtünme davranışı sergilemektedir. S1-S8 SiAlON malzemelerinin sürtünme katsayısı 0.6-0.7 arasında değışirken, S9 ve S10 malzemelerinin 0.1-0.3 arasında değışmektedir. S9 malzemesi diğer malzemelerden farklı sürtünme davranışı sergilemiştir. Sürtünme katsayısı 40000. evrime kadar 0.1-0.3 arasında değışirken, 40000. evrim sonrasında kararlı hale gelmiş ve 0.25 civarlarında devam etmiştir.

Malzemelerin sürtünme davranışını etkileyen faktörler; malzemelerin sertliğı, uygulanan yük, ortam koşulları (sıcaklık, nem, yağlayıcı vb.), yüzey pürüzlülüğü, malzemelerin mikroyapısı ve temas alanıdır [1]. Çizelge 6.2'de incelenen SiAlON seramiklerin sürtünme katsayısı, sertlik, α -SiAlON miktarı ve mikroyapı ilişkisi verilmiştir.



Şekil 6.1. Çevrim sayısına bağlı olarak sürtünme katsayısının değişimi

Çizelge 6.2. SiAlON malzemelerin μ -sertlik-faz-mikroyapı ilişkisi

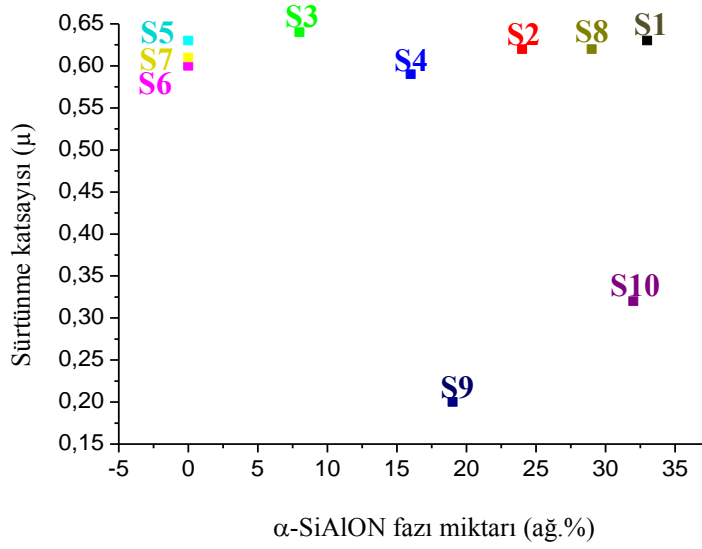
Malzeme	μ	HV ₁₀ (GPa)	XRD (yüzey)	Mikroyapı
S1	0.63	16.07 ±0.06	67 β :33 α M:0.89	İnce-bimodal
S2	0.62	15.76 ±0.15	76 β :24 α M:0.71	İnce-bimodal
S3	0.64	14.22 ±0.13	92 β :8 α M:0.24	Kaba
S4	0.59	14.69 ±0.16	84 β :16 α M:0.20	Kaba
S5	0.63	12.41 ±0.18	100 β Amorf	Kaba-bimodal
S6	0.60	13.22 ±0.08	100 β Amorf	İnce
S7	0.61	12.70 ±0.20	100 β Amorf	Çok ince
S8	0.62	17.59 ±0.19	71 β :29 α M:0.65	Çok ince
S9	0.20	14.10 ±0.07	81 β :19 α M: 0.39	Orta-bimodal
S10	0.32	15.60 ±0.12	68 β :32 α + β -SiC M: 0.46	İnce-bimodal

Literatürde SiAlON seramiklerinin sürtünme katsayısının test koşullarına ve malzeme özelliklerine bağlı olarak 0.21-0.8 arasında değiştiği bildirilmiştir. Bu çalışmadaki uygulanan test koşullarına benzer koşullar altında, SiAlON seramikleri için yapılan fretting testlerinde SiAlON seramiklerinin sürtünme katsayısının 0.55-0.65 arasında değiştiği [108] bildirilmiştir. Bu değerler çalışmada elde edilen sonuçlarla örtüşmektedir. Parakash ve ark. [103] SiAlON seramiklerinin sürtünme katsayısının α -SiAlON miktarı ve sertlikle ilişkili olduğu söylerken Hirao ve ark. [101] sürtünme katsayısının, numune kompozisyonundan çok az etkilendiğini, yük ve aşınma testi türüne göre değiştiğini gözlemlemişlerdir.

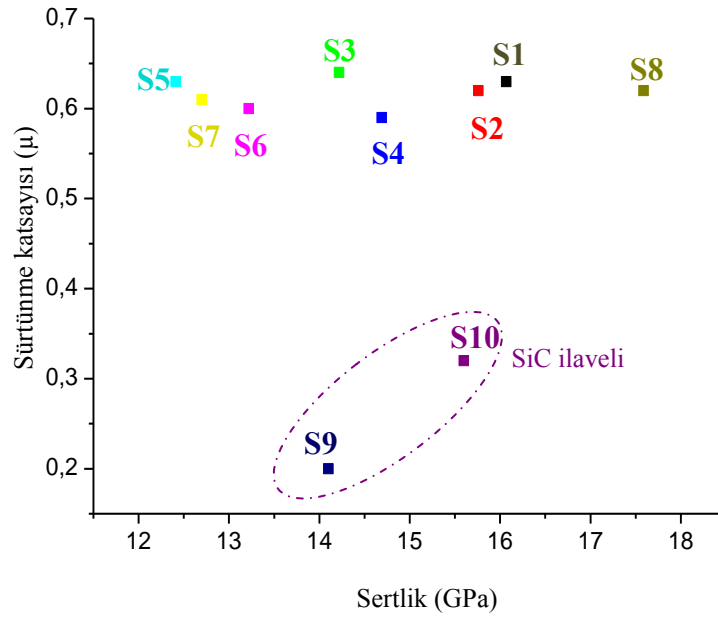
Uygulanan test koşullarında SiAlON seramiklerinin α -SiAlON fazı miktarı ile sürtünme katsayısı (μ) arasında ilişkisinin olduğunu söylemek mümkün değildir (Şekil 6.2). B0.8 tozundan üretilen malzemelerde (S9 ve S10) α -SiAlON fazı miktarının 19α 'dan 32α 'ya artışıyla sürtünme katsayısı 0.25'den 0.35'e artmıştır. Satoh ve ark. [106] β -SiAlON seramiklerinin, α -SiAlON seramiklerine göre daha düşük sürtünme katsayısına sahip olduklarını göstermişlerdir. Bu durumu α -SiAlON'un kristal yapısına katyonlar yerleştiği için, hidrasyon ve oksidasyon reaksiyonları daha az olması ile yağlayıcı tabaka oluşumu azalması ve böylece daha yüksek sürtünme katsayısı elde edildiği şeklinde yorumlamışlardır.

Sertlik-sürtünme katsayısı grafiğini incelendiğinde (Şekil 6.3) sertliğe bağlı olarak sürtünme katsayısının değişimi ile ilişki kurulamamıştır. Diğer malzemelere göre daha düşük sürtünme katsayısına sahip malzemelerde (S9 ve S10) sertliğin artışıyla sürtünme katsayısı 0.2'den 0.32'ye artmıştır. Bu sonuca dayanarak sertlik ile sürtünme katsayısı arasında ilişki olduğunu söylemek mümkün değildir. Benzer şekilde mikroyapı gelişimi ile de ilişki kurulamamıştır (Şekil 6.4). En ince ve en kaba mikroyapı gelişimi gösteren malzemelerin sürtünme katsayıları birbirine benzerdir (0.62 ve 0.63). S9 ve S10 malzemeleri birbirleri ile benzer mikroyapı gelişimine sahip olup, diğer malzemelerden daha düşük sürtünme katsayısına sahiptirler.

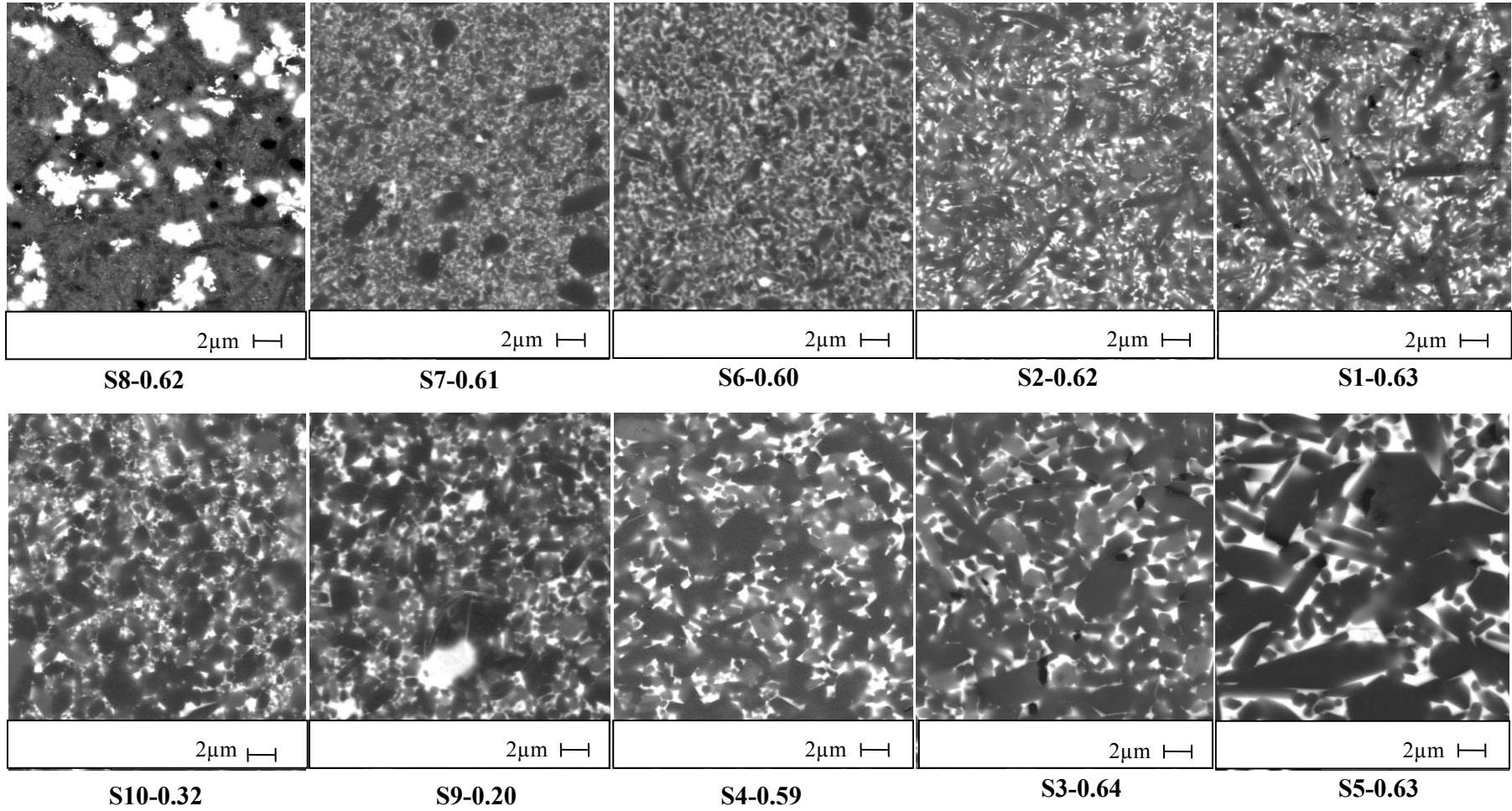
Sürtünme katsayısını etkileyen diğer bir parametre ise malzemelerin yüzey pürüzlülüğüdür. S1-S8 malzemelerinin yüzey pürüzlülüğü 0.2 µm iken S9 ve S10 malzemelerinin 0.05 µm'dir. Sonuç olarak sürtünme katsayılarındaki değişimler malzeme özellikleri ile ilişkili olmayıp, malzemelerin yüzey pürüzlülükleri arasındaki farktan kaynaklanmaktadır. Literatürde de benzer şekilde yüzey pürüzlülüğünün artışıyla sürtünme katsayısının arttığı bildirilmiştir [4,77].



Şekil 6.2. Sürtünme katsayısı-α:SiAlON fazı miktarı ilişkisi



Şekil 6.3. Sürtünme katsayısı-sertlik ilişkisi



Şekil 6.4. Sürtünme katsayısı-mikroyapı ilişkisi

6.1.2.2. Aşınma Davranışı

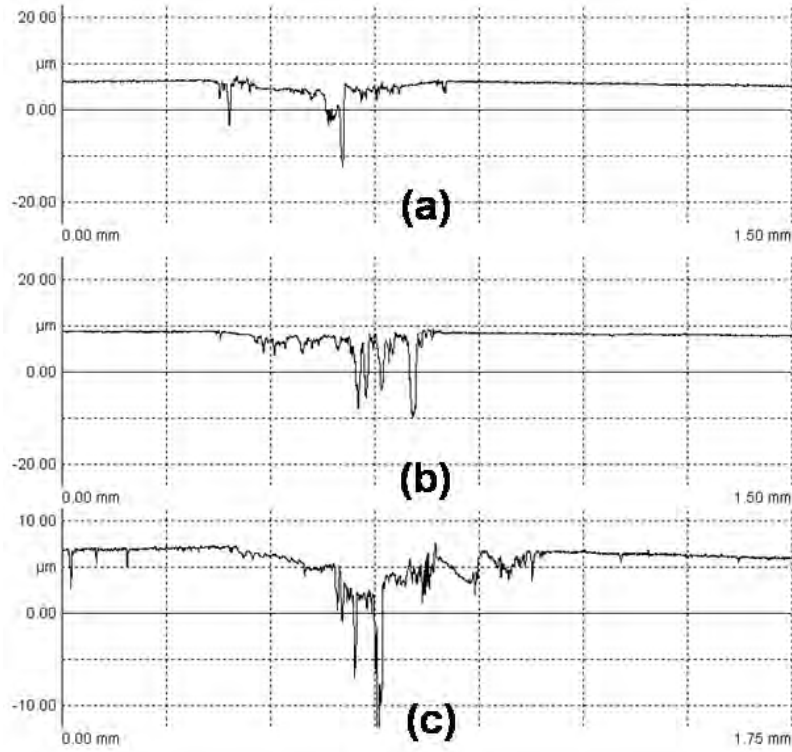
SiAlON malzemelerin aşınma hacmi lazer yüzey profilometresi (LSP) yardımıyla 2D profilinin yüzey alanının entegrali alınarak ve aşınma oranları ise Eşitlik 4.11 kullanılarak hesaplanmıştır. Aşınma hacmini değerlendirmek için 2-D yüzey profillerine karşılık aşınma yüzeyi, lazer yüzey profilometresi kullanılarak ölçüm alınmıştır. Bazı temsili 2-D aşınma derinliği görüntüleri Şekil 6.5'da görülmektedir. Aşınma izinin derinliğinde bölgesel farklar mevcuttur. Bu durum LSP grafiğinde keskin tepeler şeklinde gözlenmektedir. Genellikle aşınma izinin maksimum derinliği 10 ile 20 μm arasında değişmektedir. Hesaplanan aşınma hacmi ve spesifik aşınma oranı Çizelge 6.3'de verilmiştir. Aşınma oranı 10^{-5} - 10^{-6} $\text{mm}^3/\text{N.m}$ ve aşınma hacmi 10^{-3} - 10^{-4} mm^3 arasında değişmektedir. Literatürde benzer test koşullarında SiAlON seramikleri üzerine yapılan çalışmalarda sürtünme katsayısı 0.62, aşınma hacmi $1.24 \cdot 10^{-3}$ mm^3 ve aşınma oranı $3.87 \cdot 10^{-6}$ $\text{mm}^3/\text{N.m}$ olarak elde edilmiştir [108]. Bu çalışmada geliştirilen SiAlON seramiklerinin sürtünme katsayısı ve aşınma oranları genel olarak bu malzemeler ile benzerdir.

Literatürde yapılan çalışmalarda sürtünme katsayısının azalmasıyla daha düşük aşınma hacimlerinin elde edildiği bildirilmiştir [93,94,97]. Bu çalışmada da benzer durum gözlenmiştir.

Bu çalışmada aşınma oranı ve hacmi hesaplamalarının yanı sıra SiAlON seramiklerinin mikroyapı (α : β SiAlON faz oranı, tane boyutu, z değeri, tane sınır fazı)-mekanik özellik (sertlik, kırılma tokluğu)-aşınma direnci ilişkisi de araştırılmıştır. Aşınma testleri sonrasında aşınma izleri incelenerek aşınma esnasında meydana gelen reaksiyonlar ve aşınma mekanizmaları açıklanmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda aşınma uygulamaları için malzemeden istenen özellikler belirlenerek, malzeme tasarımı yapabilme imkânı elde edilmiştir.

Çizelge 6.3. SiAlON seramiklerin aşınma hacmi ve aşınma oranı değerleri

Malzeme	Aşınma Hacmi (mm ³)	Aşınma Oranı (mm ³ / N.m)
S1	3.9E-03	5.5E-05
S2	2.2E-03	3.0E-05
S3	3.0E-03	4.2E-05
S4	6.0E-03	8.4E-05
S5	9.8E-04	1.4E-05
S6	2.1E-04	2.8E-06
S7	5.3E-04	7.3E-06
S8	3.9E-04	5.5E-06
S9	1.6E-04	2.3E-06
S10	3.1E-04	4.3E-06



Şekil 6.5. Aşınma testi sonrasında lazer yüzey profilometresi ile ölçülmüş SiAlON seramiklerinin 2-D yüzey profilleri (a) S6, (b) S7 ve (c) S8.

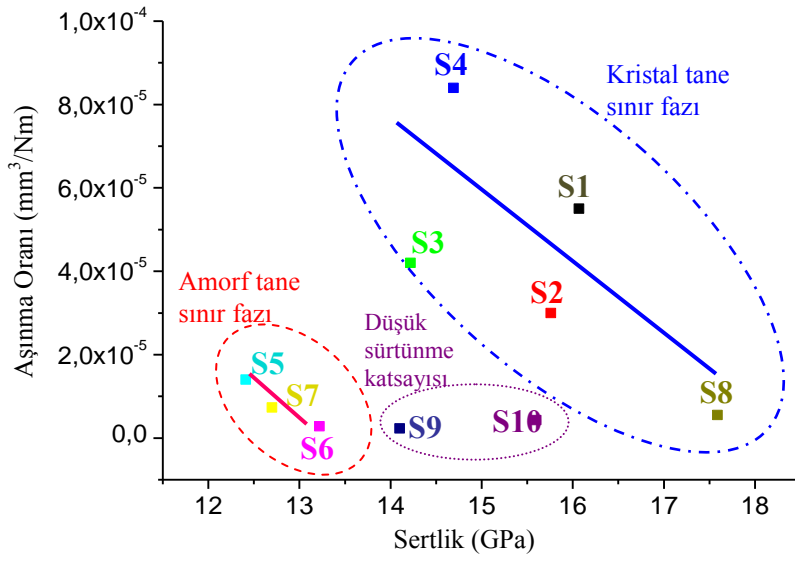
i) Aşınma Direnci-Mekanik Özellik İlişkisi

Şekil 6.6 ve 6.7’de spesifik aşınma oranına karşılık sertlik ve kırılma tokluğu grafikleri verilmiştir. Elde edilen verilerden kesin lineer bir ilişki olduğunu söylemek mümkün değildir. Aşınma oranına karşılık sertlik grafiğine (Şekil 6.7) bakıldığında üç farklı veri grubu dikkati çekmektedir. Birinci grup çizgili elips ile gösterilmiş olup yüksek sürtünme katsayısına (0.59-0.64) ve amorf tane sınır fazına sahip malzemeleri içermektedir. İkinci grup, çizgili-noktalı elips ile gösterilmiş olup yüksek sürtünme katsayısına (0.59-0.64) ve kristal tane sınır fazına sahip malzemeleri ve üçüncü grup ise noktalı elips ile gösterilmiş olup sürtünme katsayısı düşük (0.2-0.3) ve kristal tane sınır fazına sahip malzemeleri içermektedir. İlk iki malzeme grubu kendi içinde lineer bir ilişki sergilemekte ve sertlik arttıkça aşınma oranı azalmaktadır. Üçüncü malzeme grubundaki S9 ve S10 malzemelerinin aşınma oranları benzer olup, sertliğe bağlı olarak değişim gözlenmemektedir.

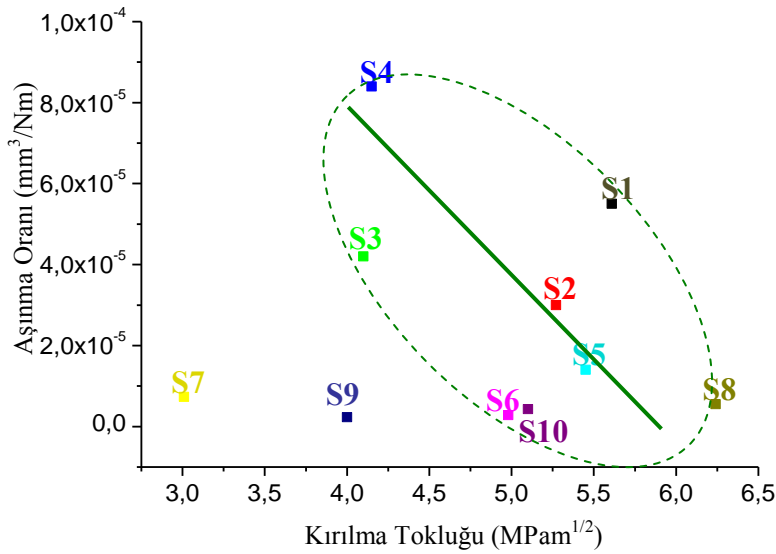
Düşük sertliğe (~13 GPa) ve amorf tane sınır fazına sahip olan ilk malzeme grubu (S5, S6 ve S7) değerlendirildiğinde, sertliğin artışıyla aşınma oranında bir miktar azalma gözlenmiştir. Sertlikleri düşük olsa da bu gruptaki malzemelerin aşınma direnci ikinci gruptaki malzemelere göre amorf tane sınır fazı içerdikleri için daha iyidir. İkinci malzeme grubu (S1, S2, S3, S4, S8) kristal tane sınır fazına sahip olup, malzemelerin sertliği arttıkça aşınma oranında bir hayli azalma gözlenmiştir. Bu sonuç iki malzeme grubunun farklı aşınma mekanizmalarına sahip olduğunu göstermektedir.

Üçüncü malzeme grubu ise diğer malzemelere göre (μ :0.59-0.64) daha düşük sürtünme katsayısına (μ : 0.2-0.32) sahip olan S9 ve S10 malzemelerinden oluşmaktadır. Bu malzeme grubunda sertliğin artışıyla (14.1 →15.6 GPa) aşınma oranında kayda değer bir değişiklik gözlenmemiş ve aşınma oranları oldukça düşük seviyelerde olup birbirine benzerdir (2.3 ve 4.3E-06 mm³/Nm). İlk iki gruptaki malzemelerde sertliğe bağlı olarak aşınma oranı değişirken, sürtünme katsayısı düşük olan grupta sertliğe bağlı olarak değişim gözlenmemesi sürtünme katsayısının aşınma mekanizmasını etkilediğinin göstergesidir. Bu durum aşınma mekanizmaları bölümünde ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

Kırılma tokluğu-aşınma oranı grafiği çizildiğinde (Şekil 6.7) yüksek sürtünme katsayısına sahip malzeme grubunda, basınçsız sinterleme tekniği ile üretilen düşük tokluktaki (3 MPam^{1/2}) S7 malzemesi hariç diğer malzemelerin tokluğu ve aşınma oranı arasında ters linear bir ilişki olduğu görülmektedir. Kırılma tokluğunun artışıyla aşınma oranı azalmıştır. Sürtünme katsayısı düşük malzeme grubunda ise iki malzemenin toklukları birbirinden farklı olmasına rağmen (4 ve 5.1 MPam^{1/2}) aşınma oranları birbirine oldukça yakın olup, aşınma oranı kırılma tokluğundan bağımsızdır.



Şekil 6.6. Sertlik- aşınma oranı ilişkisi



Şekil 6.7. Kırılma tokluğu- aşınma oranı ilişkisi

ii) Aşınma Direnci-Mikroyapı İlişkisi

Bilindiği üzere SiAlON, Si₃N₄ kristal yapısı üzerine kurulmuş bir malzemedir. Si₃N₄'ün en iyi bilinen α ve β modifikasyonları SiAlON malzemelerinde aynı isim ile anılmaktadırlar. β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z} oluşumu, β -Si₃N₄ kristal yapısında Al³⁺'in Si⁴⁺ yerine girmesi ve O²⁻'nin N³⁻ yerine girerek yük dengesinin sağlanmasıyla gerçekleşir. Burada “z” Al³⁺ ve O²⁻'nin Si₃N₄ yapısı içindeki çözünme miktarını ifade etmektedir. α -SiAlON seramiklerinde ise birim hücrede iki adet arayer boşluğu olduğu için, nötralite arayer boşluklarına metal katyonlarının girmesi ile sağlanmaktadır. Bu nedenle geri yansımali taramalı elektron mikroskopundan elde edilen mikroyapıda α -SiAlON taneleri açık gri renkte gözlenirken, β -SiAlON taneleri koyu gri renkte gözlenmektedirler. SiAlON seramiklerinin sinterlenmesi, silisyum ve azot atomları arasında kuvvetli (%70) kovalent bağlar olduğundan ve difüzyon katsayıları oldukça düşük olduğundan, sinterleme ilavesi kullanmaksızın tamamen yoğunlaşması neredeyse imkansızdır. Kullanılan sinterleme ilaveleri de tane sınır fazında amorf ya da kristal olarak kalmaktadırlar. Sinterleme ilaveleri ağır metal katyonları olduklarından mikroyapıda parlak beyaz renkte gözlenmektedirler. Kullanılan sinterleme ilave türleri, başlangıç Si₃N₄ tozu karakteristikleri ve üretim koşullarına bağlı olarak SiAlON seramiklerinin mikroyapı gelişimi farklılık göstermektedir.

Çizelge 6.4'de SiAlON seramiklerinin tane gelişimlerine yönelik mikroyapısal özellikleri kantitatif olarak verilmiş ve Şekil 6.8'de aşınma oranı mikroyapı ilişkisi kurulmuştur. Geliştirilen SiAlON seramikleri genelde bimodal tane boyut dağılımı gösterdikleri için matris ve iğnemsiz tanelerin gelişimi ayrı ayrı ifade edilmiştir. R tozundan hazırlanan ve düşük sıcaklıkta sinterlenen S8 kodlu malzeme en ince matris tanelere (α -SiAlON) sahiptir (0.1 μ m). Mikroyapı gelişimi büyük oranda başlangıç Si₃N₄ tozunun partikül boyutu, polimorf tipi, sinterleme ilave türleri ve sinterleme koşullarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Başlangıç partikül boyutunun etkisi özellikle β -Si₃N₄ tozu ile başlanıldığında gözlenmektedir. Kaba β -Si₃N₄ tozu kullanıldığında kaba mikroyapı gelişimi gözlenirken, ince β -Si₃N₄ tozu kullanıldığında ince mikroyapı gelişimi elde edilir. S1, S2, S3, S4, S8, S9 ve S10 kodlu malzemeler kristal tane

sınır fazına sahipken, S5, S6 ve S7 malzemeleri amorf tane sınır fazına sahiptirler. Başlangıçta aynı kompozisyonlar tasarlanmasına rağmen, Si_3N_4 tozunun öğütme sırasında hidrolizinden dolayı bu malzemelerde (S5, S6, S7) hem tasarlanan $70\beta:30\alpha$ SiAlON faz oranlarına ulaşılamamış hem de azotça zengin melilit ($\text{Ln}_2\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{4-x}$) kristal fazı oluşumu sağlanamamıştır. Dolayısıyla bu malzemelerde tane sınır fazı miktarı diğerlerine göre nispeten daha fazladır.

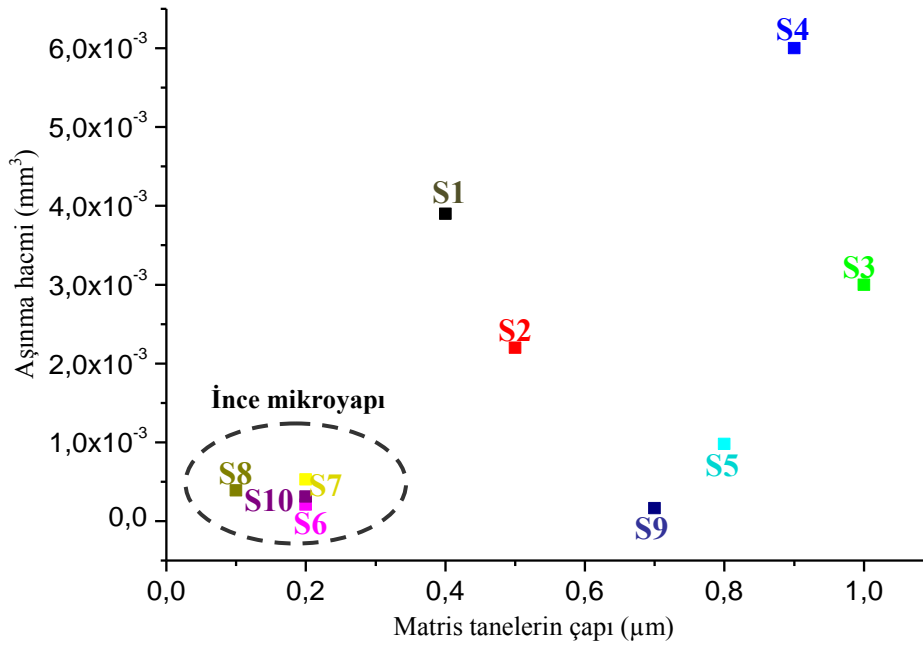
Şekil 6.8’de matris tane boyutu-aşınma hacmi ilişkisi kurulmuştur. Sürtünme katsayısı ve tane sınır fazı kimyasından bağımsız olarak en az aşınma hacmi gösteren malzemeler ince matris tane gelişimi gösteren S6, S7, S8 ve S10 kodlu malzemelerdir. Tane boyutu ne kadar ince ise daha az malzeme uzaklaşacağından daha az aşınma hacmi elde edilmektedir. Artan tane boyutuyla S1, S2, S3 ve S4 malzemelerinin aşınma hacmi artmıştır. Malzemeler bimodal mikroyapı gelişimi gösterdikleri için lineerlikte bazı sapmalar mevcuttur. Bimodal dağılım gösteren malzemelerde, büyük taneler kolayca aşınma yüzeyinden koparılarak, malzeme kaybında artışa ve yüksek aşınma oranlarına sebep olurlar. Literatürde yapılan çalışmalarda da tane boyutunun azalmasıyla daha iyi aşınma dayanımı elde edildiği bildirilmiştir [170-180]. Ancak S5 ve S9 malzemeleri bu kurala uymamaktadır. S5 malzemesinde amorf tane sınır fazı koruyucu reaksiyon tabakasının oluşumunu sağlamış ve böylece aşınma hacminin azalmasına neden olmuştur. S9 malzemesinde ise kristal tane sınır fazına sahip olmasına rağmen, düşük sürtünme katsayısı nedeniyle daha az aşınma hacmi elde edilmiştir.

Mikroyapısal karakteristiklerden bir diğeri de tane sınır fazı kimyasıdır. S5, S6 ve S7 malzemelerinde amorf tane sınır fazı gözlenirken, diğer malzemelerde kristal tane sınır fazı gözlenmiştir. S6 ve S7 malzemeleri, ince mikroyapı gelişimi ile düşük aşınma hacmine sahipken, S5 malzemesi bu malzemelerden oldukça farklı mikroyapı gelişimi sergilemesine rağmen (ince matris taneler içerisinde aşırı büyümüş tane gelişimi), kristal tane sınır fazı içeren ve kendisi gibi bimodal mikroyapı gelişimi gösteren (S1, S2, S3, S4) malzemelere göre daha az aşınma hacmine sahiptir. Amorf tane sınır fazı içeren SiAlON seramiklerinde reaksiyon tabakası koruyucu etki yaparak malzeme kaybını engellemiştir. Aşınma direnci bu reaksiyon tabakasının kalınlığı ve kırılma karakteristiklerine bağlıdır. Aşınma yüzeylerinin incelenmesi ile bu sonuca

ulaşımış olup, aşınma mekanizmalarının belirlenmesi bölümünde ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

S9 ve S10 malzemeleri, kristal tane sınır fazına sahip olup, amorf tane sınır fazı içeren S6 ve S7 malzemelerine göre daha kaba mikroyapı gelişimi ile bu malzemelere benzer aşınma oranı sergilemektedirler. Bu malzemelerin özelliği diğer malzemelere göre düşük sürtünme katsayısına sahip olmalarıdır. Bu sonuç tane boyutu ve tane sınır fazı kimyasının yanı sıra sürtünme katsayısının da aşınma davranışına önemli etkisi olduğunu göstermektedir.

Malzemelerin mikroyapısal karakteristikleri arasında gözenek miktarı da yer almaktadır. S8 kodlu malzemede tamamen yoğunlaşma elde edilememesine rağmen (%98.8 T.D.) ince mikroyapı gelişimi nedeniyle oldukça düşük aşınma hacmi ve oranı sergilemiştir. Ancak sadece aşınma hacmi ve oranına değil aynı zamanda da aşınma izlerine de bakılarak daha güvenilir sonuçlar elde edilmektedir. Çünkü gözenek içeren seramiklerde, aşınma yüzeyindeki tanecikler gözeneklere yerleşerek plastik deformasyonu sınırlarlar. Bu nedenle aşınma tabakası oluşmaz ya da oluşsa bile zamanla koruyucu özelliğini kaybederek, yüzey altı çatlakların oluşumu ile delaminasyon şeklinde malzeme kayıplarına sebep olur.



Şekil 6.8. Matris tane boyutu-aşınma hacmi ilişkisi

Çizelge 6.4. Geliştirilen SiAlON seramiklerinin mikroyapısal özellikleri

Mlz	Mikroyapı	Matris taneler (ortalama çap)	*İğnemi taneler	Tane sınır fazı türü	% Teorik yoğunluk	Aşınma Oranı (mm ³ /N.m)
S1	İnce-bimodal	0.4 µm	L:14 µm D: 1.4 µm A.R≈10	Kristal (M:0.89)	99.93	5.5E-05
S2	İnce-bimodal	0.5 µm	L:5 µm D: 0.6 µm A.R≈8	Kristal (M:0.71)	99.70	3.0E-05
S3	Kaba	1 µm	L:6 µm D: 1.4 µm A.R≈4.5	Kristal (M:0.24)	99.90	4.2E-05
S4	Kaba	0.9 µm	L:8 µm D: 1.6 µm A.R≈5	Kristal (M:0.20)	99.96	8.4E-05
S5	Kaba-bimodal	0.8 µm	L: 20 µm D: 3 µm A.R≈7	Amorf	99.90	1.4E-05
S6	İnce	0.2 µm	L: 1.4 µm D: 0.2µm A.R ≈ 7	Amorf	99.43	2.8E-06
S7	İnce	0.2 µm	L: 1 µm D: 0.5 µm A.R≈ 2	Amorf	99.92	7.3E-06
S8	Çok ince	0.1µm	L: 3.3 µm D: 0.3 µm A.R≈ 11	Kristal (M:0.65)	98.80	5.5E-06
S9	Orta-bimodal	0.7 µm	L: 3 µm D: 0.5-2 µm A.R≈1.5-6	Kristal (M:0.39)	99.90	2.3E-06
S10	İnce-bimodal	0.2 µm	L: 3-13 µm D: 0.8-2.3 µm A.R≈ 4-8	Kristal (M:0.46)	99.90	4.3E-06

*boy (L), en (D), aspekt oranı (A.R.)

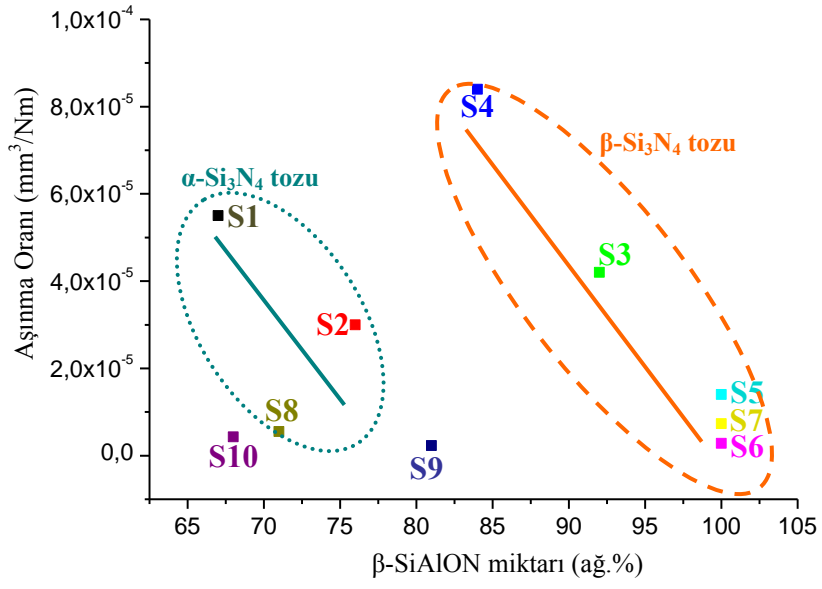
Mikroyapı özelliklerinden bir diğeri de α : β -SiAlON faz oranıdır. Literatürde yapılan çalışmalarda hafif yükler altında tribokimyasal aşınma mekanizmasının aktif olduğu ve sertliği yüksek α -SiAlON seramiklerinin daha iyi aşınma direnci gösterdiği, ağır yükler altında ise aşınma mekanizmasının mekanik aşınma olduğu ve kırılma tokluğu yüksek β -SiAlON seramiklerinin daha iyi performans gösterdiği bildirilmiştir [102]. β -SiAlON faz içeriğine karşılık aşınma oranı grafiği çizildiğinde (Şekil 6.9) sürtünme katsayısı benzer malzemeleri ele aldığımızda (0.59-0.64), iki farklı veri grubu ters lineer ilişki göstermekte ve β -SiAlON miktarı arttıkça aşınma oranı azalmaktadır. Bu iki veri grubundaki

malzemelerin ortak özellikleri başlangıç Si_3N_4 tozunun polimorf tipidir. S1, S2 ve S8 malzemeleri $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ce zengin tozdan üretilirken, diğerleri (S3, S5, S6 ve S7) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ve S4 α ve $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozlarının karışımından üretilmiştir. Farklı başlangıç tozları farklı çözünme-çökme prosesleri ve dolayısıyla farklı mikroyapı gelişimine sahiptirler. Tane gelişiminin yanı sıra tane sınır fazı kimyaları da farklılık göstermektedir.

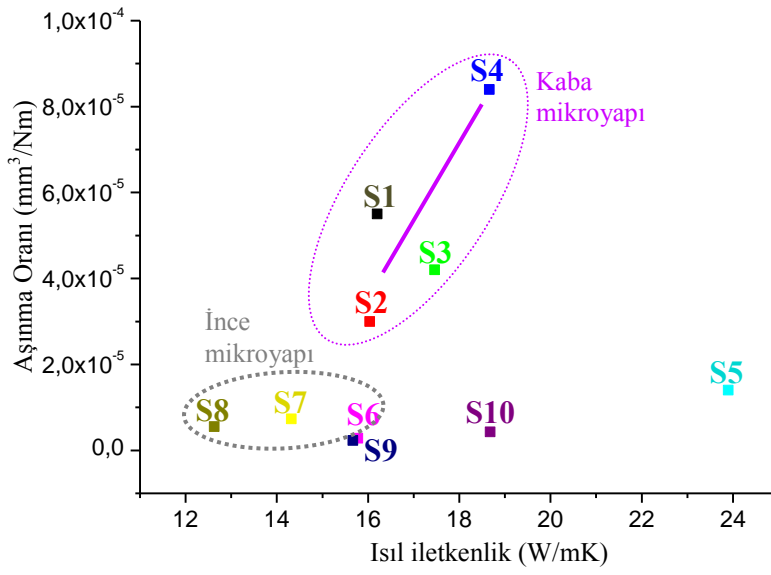
Sürtünme katsayısı diğerlerine göre düşük olan S9 ve S10 malzemeleri değerlendirildiğinde, $\beta\text{-SiAlON}$ faz içeriğinin artışıyla aşınma oranında nispeten azalma olmakla birlikte bu azalış çok düşük seviyelerdedir.

$\beta\text{-SiAlON}$ miktarı arttıkça aşınma oranının azalması, test koşullarında ısınma meydana geldiğinden ısı iletkenliğinin aşınma davranışını etkileyebileceğini akıllara getirmiştir. Bu nedenle SiAlON seramiklerin oda sıcaklığındaki ısı iletkenlik değerlerine karşılık aşınma oranı grafiği çizilmiştir (Şekil 6.10). Bu grafik incelendiğinde, ince mikroyapıya sahip SiAlON seramiklerinin (S6, S7, S8) düşük ısı iletkenlik gösterdiği ve mikroyapı kabalaştıkça ısı iletkenliğinin arttığı, en kaba mikroyapıya sahip S5 malzemesinin en yüksek ısı iletkenlik değerine sahip olduğu görülmüştür. Tane boyutu büyüdükçe, yüzey alanı ve tane sınırı azalarak fonon-tane sınırı saçılımı azalır ve böylece büyük taneler ile daha yüksek ısı iletkenlik elde edilir. Düşük sürtünme katsayısına sahip S9 ve S10 malzemelerini değerlendirdiğimizde, SiC ilavesiyle (S10) malzemenin özellikleri SiC'e benzemekte ve SiC kristal yapısının basit olması ve benzer atom ağırlığına sahip Si ve C elementlerinden oluştuğu için SiAlON'dan daha düşük fonon saçılımına neden olarak S9'a göre daha yüksek ısı iletkenlik elde edilmiştir.

Mikroyapının kabalaşmasıyla ısı iletkenlik artmakla birlikte (S1, S2, S3 ve S4) aşınma oranı artmıştır (Şekil 6.10). Bu gruptaki malzemelerin ortak özelliği kristal tane sınır fazına sahip olmalarıdır. S5 malzemesi en kaba mikroyapı gelişimi göstermesine rağmen, tane sınır fazı amorf türden olduğu için daha az aşınma oranı sergilemiştir. Sonuç olarak mevcut test koşullarında malzemelerin ısı iletkenliğinin aşınma davranışına etkisi olmadığı görülmüştür. Isı iletkenliği yüksek ve kaba mikroyapı gelişimine sahip S5 kodlu malzemenin iyi aşınma dayanımı göstermesinin nedeni yüksek ısı iletkenliğinden değil oluşan koruyucu reaksiyon tabakasının oluşumundan kaynaklanmaktadır.



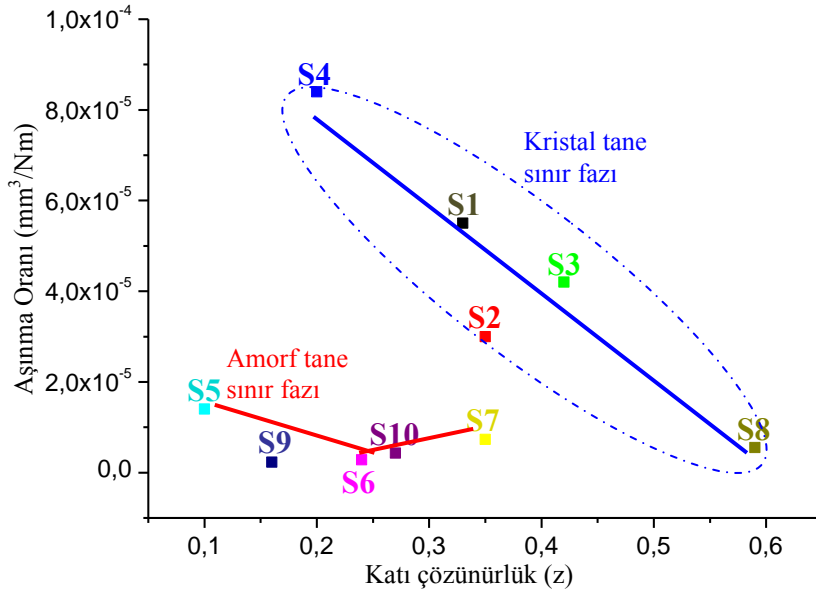
Şekil 6.9. β-SiAlON miktarı- aşınma oranı ilişkisi



Şekil 6.10. Isıl iletkenlik- aşınma oranı ilişkisi

Katı çözünürlük seviyesinin aşınma davranışı üzerine etkisini incelemek amacıyla z değerine karşılık aşınma oranı grafiği çizilmiştir (Şekil 6.11). Bu grafikte sürtünme katsayısı yüksek olan malzemeler iki farklı gruba ayrılmaktadır. İki grupta da z değerinin artmasıyla aşınma oranı azalmıştır. İlk grubun (S5, S6 ve S7) z değerleri 0.1 ile 0.35 arasında değişmekte ve bu malzemelerinin ortak özelliği, amorf tane sınır fazı içermeleridir. Kristal tane sınır fazının elde edildiği gruba ele aldığımızda z değeri 0.2 ile 0.59 arasında değişmekte ve iki grupta da aşınma oranı ile z değeri arasında ters lineer bir ilişki olduğu görülmektedir. Sürtünme katsayısı düşük olan S9 ve S10 malzemelerinin z değerleri birbirine oldukça yakın olduğu için net bir sonuç söylemek mümkün değildir.

Literatürde SiAlON seramiklerinin katı çözünürlük-aşınma direnci ilişkisini inceleyen sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Mukerji ve Prakash'ın yaptığı çalışmada [83] z değeri 1 ve 0.5 için aşınma hacmi ve sürtünme katsayısında farklılık gözlenmezken, z değeri 2 olduğunda hem aşınma hacmi hem de sürtünme katsayısı artmıştır. Satoh ve ark. [106] z değeri arttıkça sürtünme katsayısının arttığını görmüşler ve bu sonuca dayanarak sürtünme katsayısının artışıyla aşınma dayanımının azalacağı sonucuna varmışlardır.



Şekil 6.11. Katı çözünürlük- aşınma oranı ilişkisi

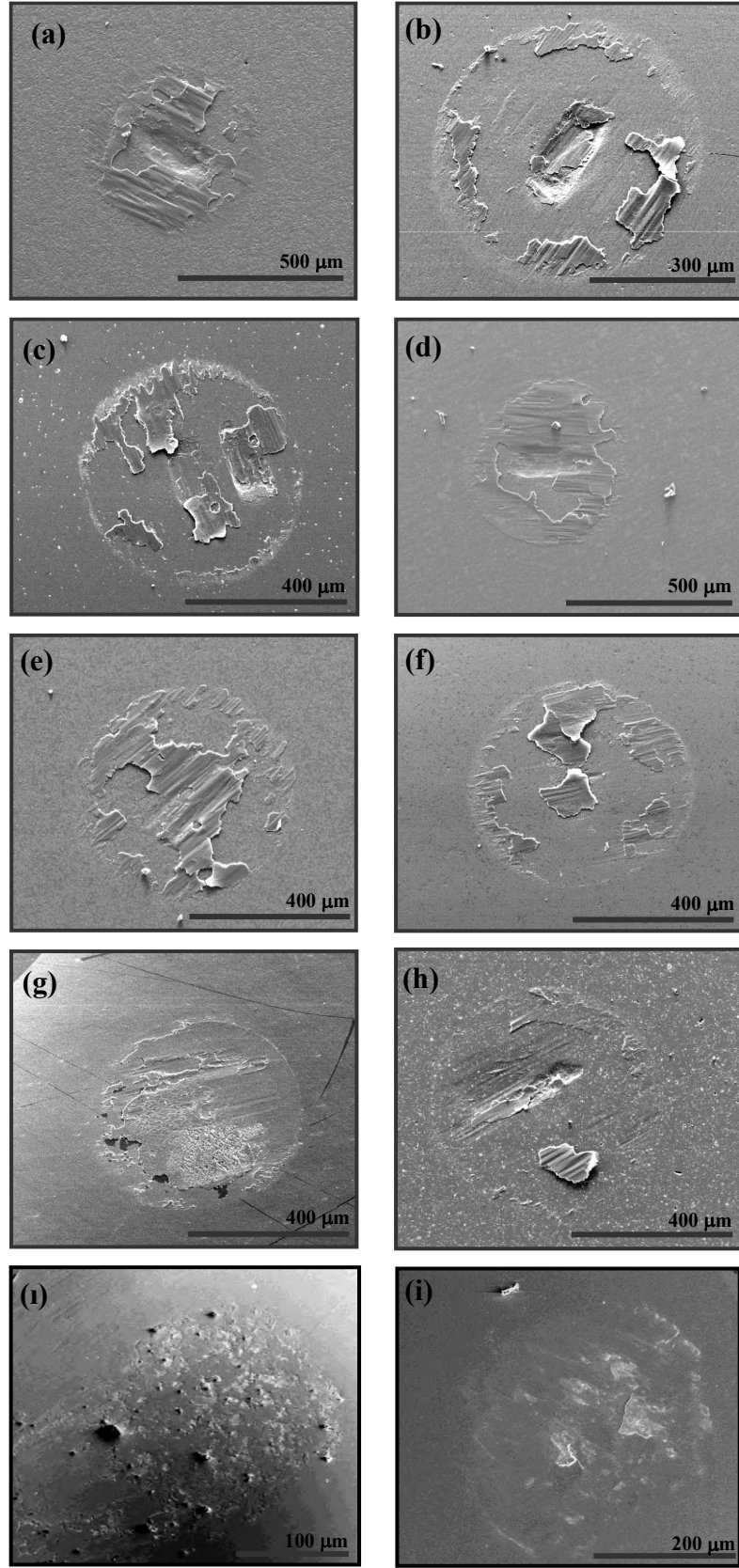
iii) Aşınma Mekanizmalarının Belirlenmesi

Malzemelerin triboloji testleri sonrasındaki aşınma mekanizmalarını belirlemek için detaylı mikroyapı incelemeleri taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Kompozisyondaki değişimleri tespit etmek için EDX analizi uygulanmıştır. Triboloji testleri sonrasında aşınmış yüzeylerin SEM görüntüleri Şekil 6.12 ve 6.13-22 arasında verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde reaksiyon tabakası oluşumu, temas bölgesinde derin oyuk oluşumu, kazıyarak malzeme uzaklaşması ve tane çıkmasının aşınma mekanizmaları olduğu görülmüştür. Bu sonuç hem kimyasal hem de mekanik aşınmanın etkin olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla hem mekanik özellik-aşınma direnci ilişkisi hem de kimyasal özellik-aşınma direnci ilişkisi kurulmalıdır.

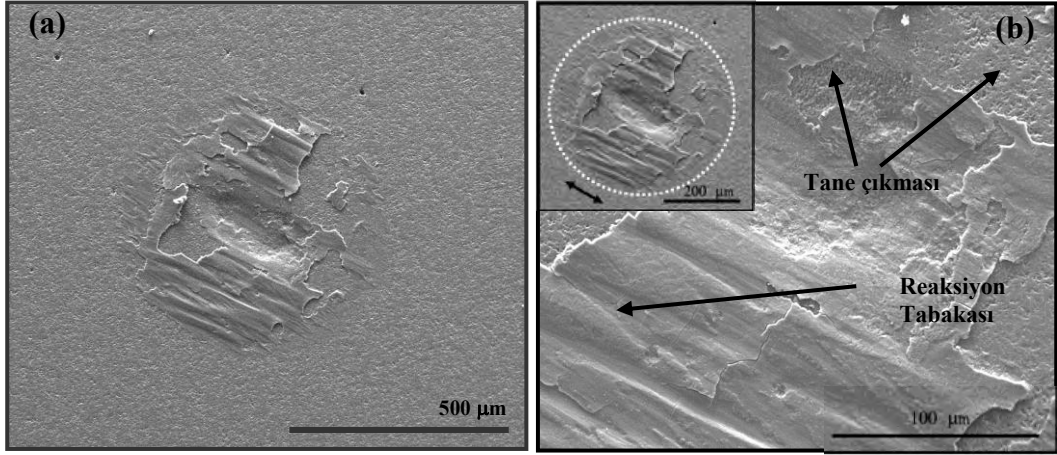
Literatürde seramik malzemelerin aşınma hacmi, aşınma rejimi ve aşınma mekanizması ilişkisi kurulmuş ve bu ilişki Çizelge 6.5’de verilmektedir [13]. Bu çalışmada SiAlON seramiklerinin aşınma testleri sonrasında aşınma hacmi 10^{-3} ile 10^{-4} mm³ arasında değişmekte olup hafif şiddetle aşınma rejimi gözlenmiştir.

Çizelge 6.5. Seramik malzemelerin aşınma haritası verilerinin sınıflandırılması [13]

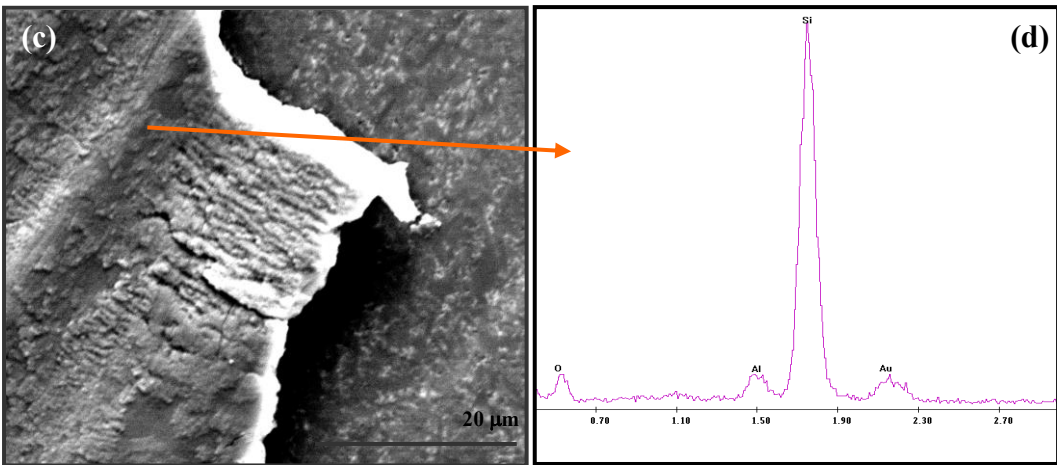
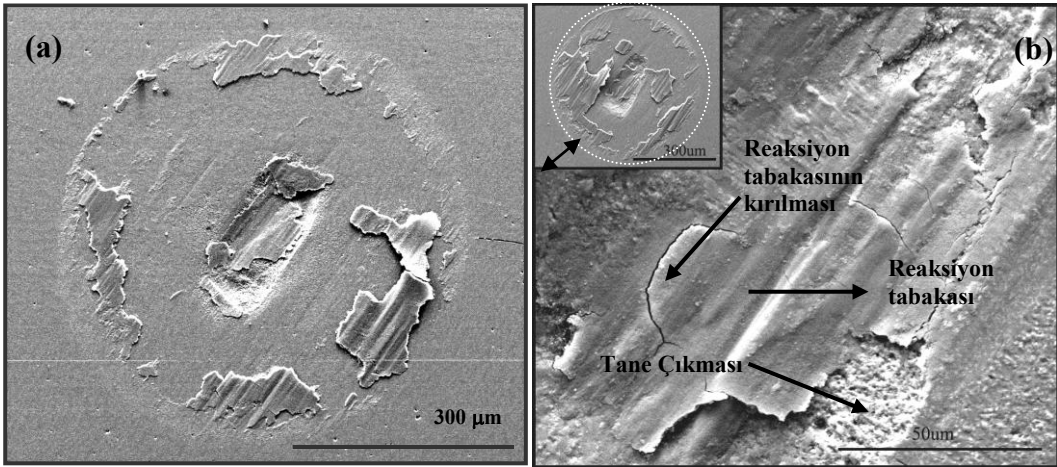
Aşınma Rejimi	Aşınma Hacmi (mm ³)	Aşınma Mekanizmaları
Hafif aşınma (gerilim şiddeti < K _{IC})	10 ⁻⁷ ile 10 ⁻⁴	Abraziv aşınma, taneler arası kırılma, yüzeyaltı çatlak oluşumu, tane çıkması, tribokimyasal aşınma
Şiddetli aşınma (gerilim şiddeti > K _{IC})	10 ⁻⁵ ile 10 ⁻²	Mekanik aşınma, çekme gerilimi çatlaklarının oluşumu, tane çıkması
Çok şiddetli aşınma (gerilim şiddeti >> K _{IC})	10 ⁻³ ile 10 ¹	Termal şok, büyük oyukların oluşumu, delaminasyon çatlakları



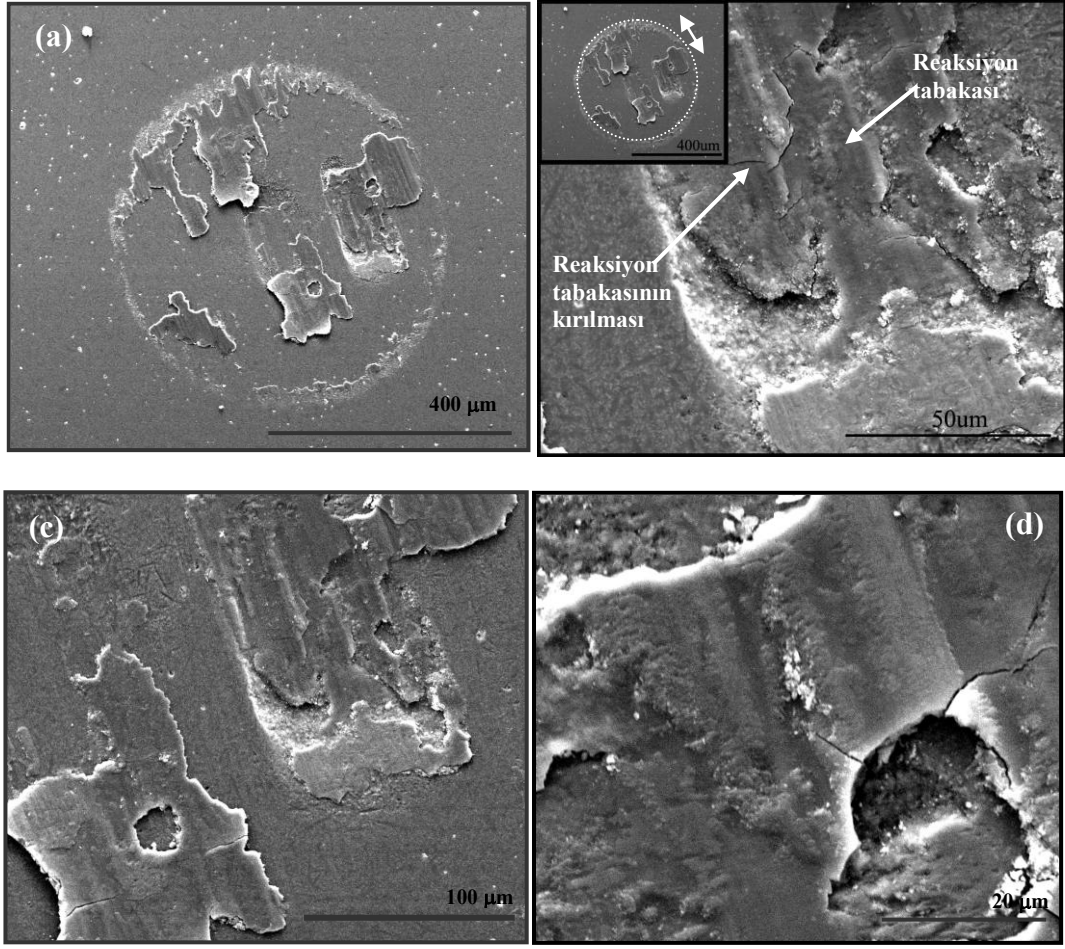
Şekil 6.12. SEM-SE moduyla alınan aşınma izleri (a) S1, (b) S2, (c) S3, (d) S4, (e) S5, (f) S6, (g) S7, (h) S8, (i) S9 ve (i) S10



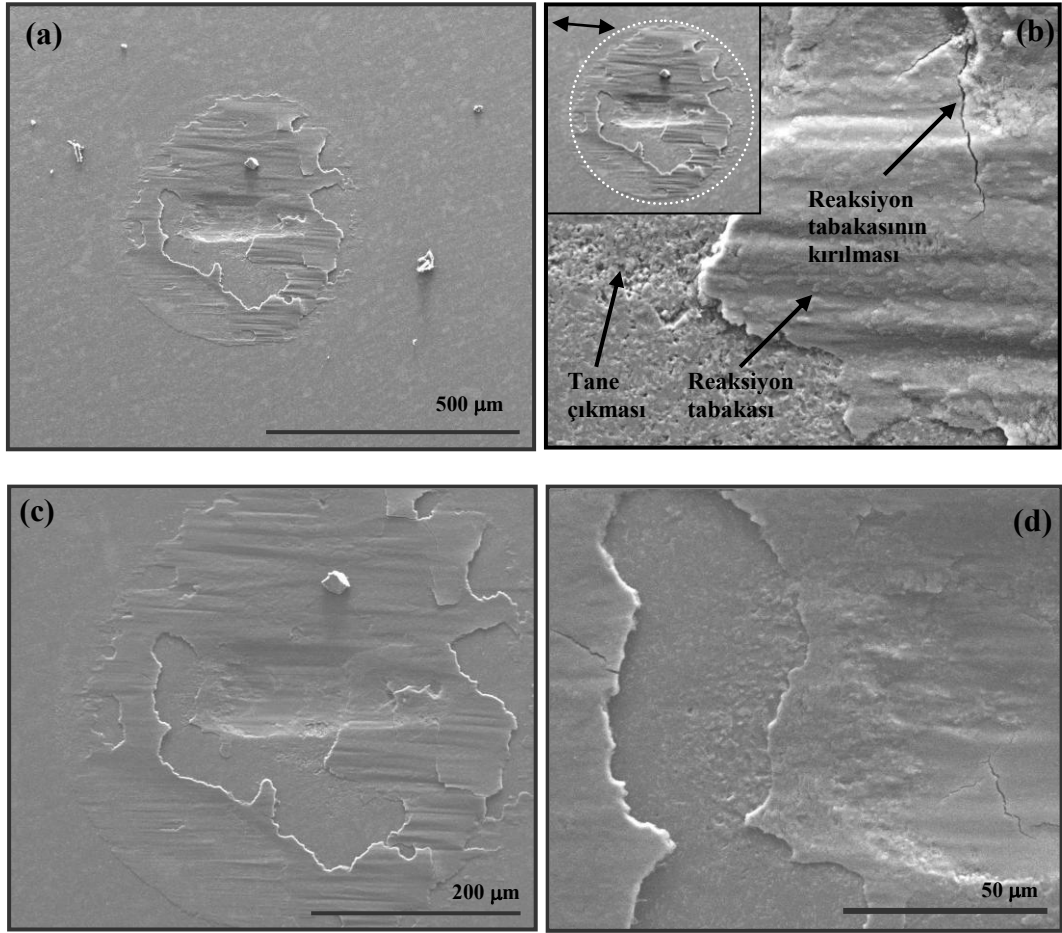
(a) (b)
Şekil 6.13. S1 malzemesine ait aşınma izi görüntüleri (a) ve (b)



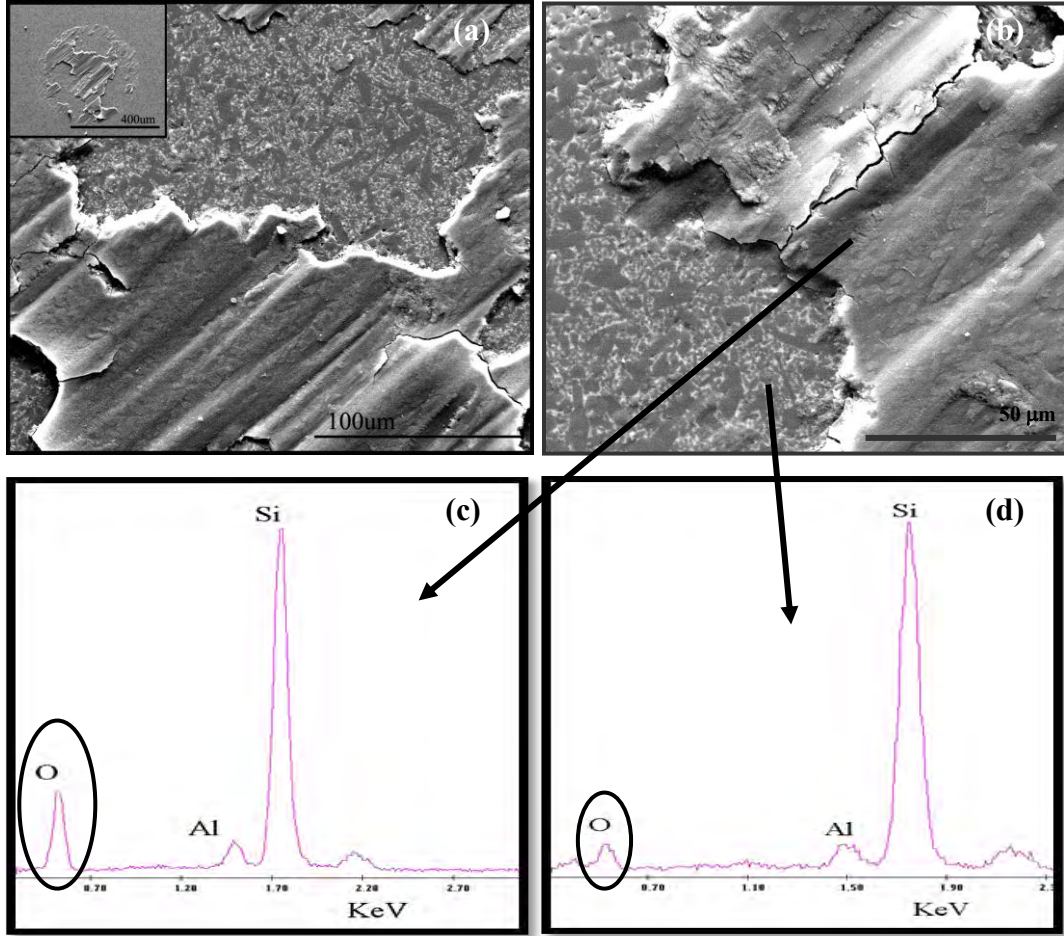
Şekil 6.14. S2 malzemesine ait (a) ve (b) aşınma izi, (c) reaksiyon tabakasının SE görüntüsü, (d) malzemenin yüzeyindeki reaksiyon tabakasından alınan EDS spectrumu (ok ile gösterilen bölge)



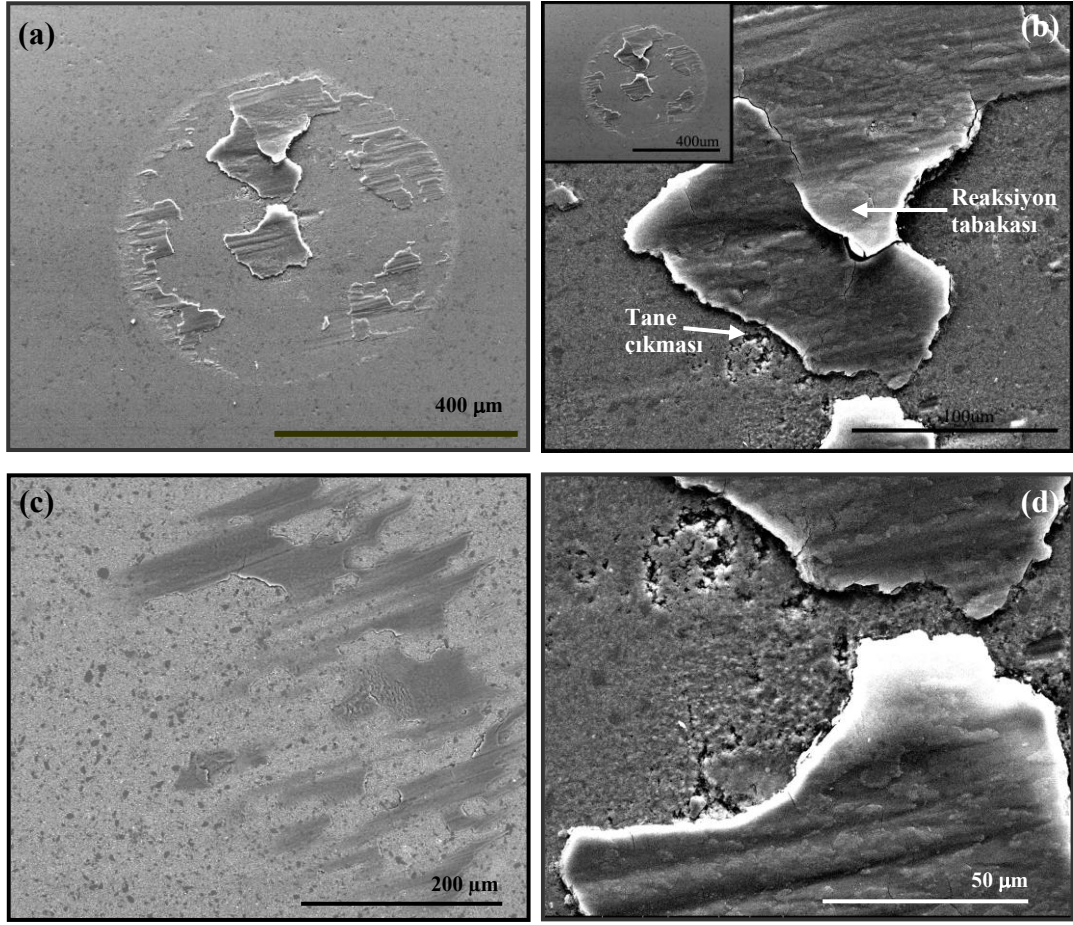
Şekil 6.15. S3 malzemesine ait (a) ve (b) aşınma izi, (c) ve (d) reaksiyon tabakasının SE görüntüsü



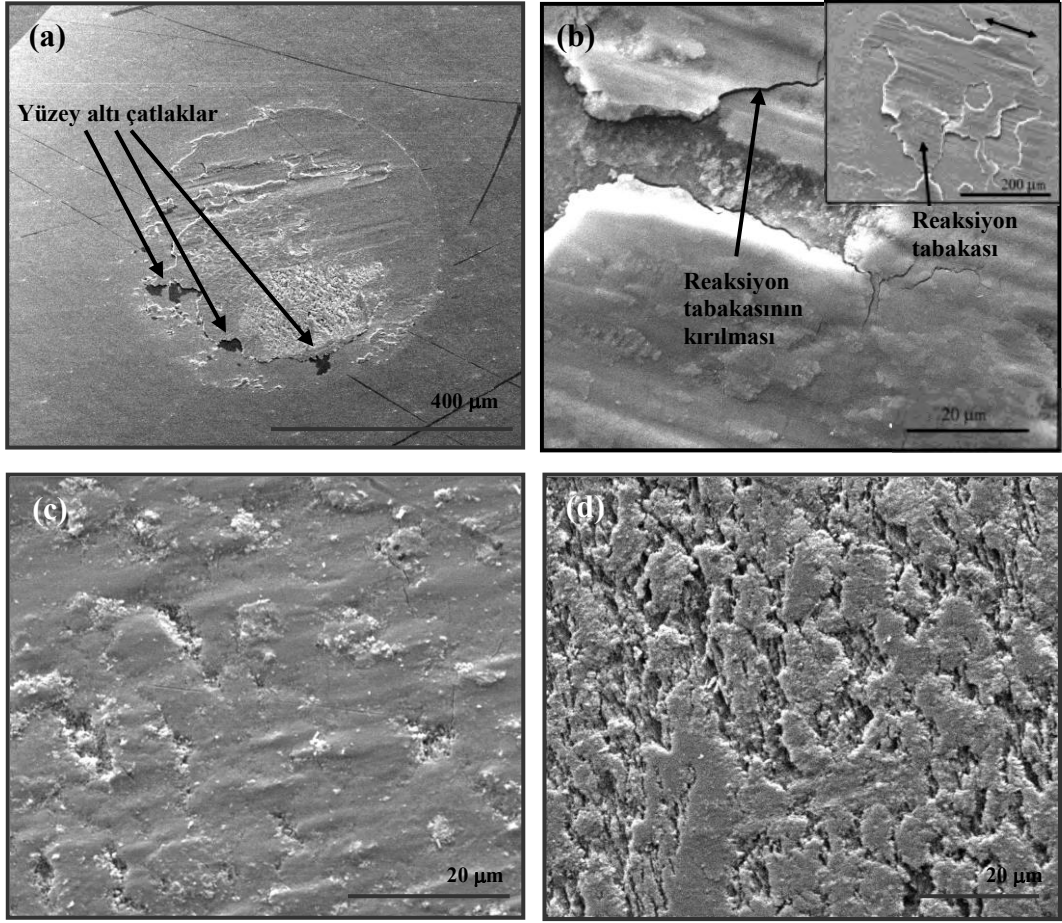
Şekil 6.16. S4 malzemesine ait (a) ve (b) aşınma izi, (c) ve (d) reaksiyon tabakasının SE görüntüsü



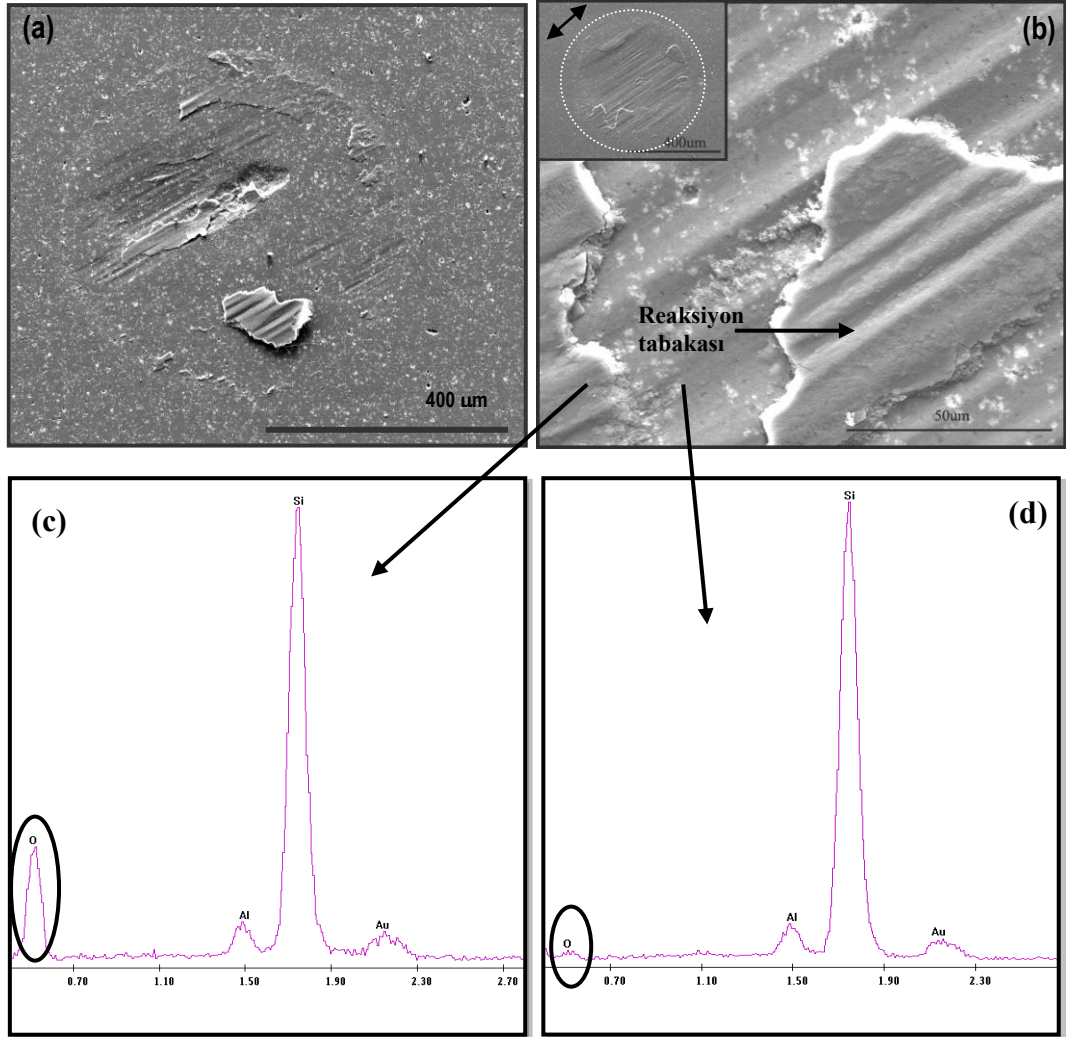
Şekil 6.17. S5 malzemesine ait (a) ve (b) aşınma izi, (c) reaksiyon tabakasından alınan EDS spektrumu, (d) malzemedan alınan EDS spektrumu (ok ile gösterilen bölgeler)



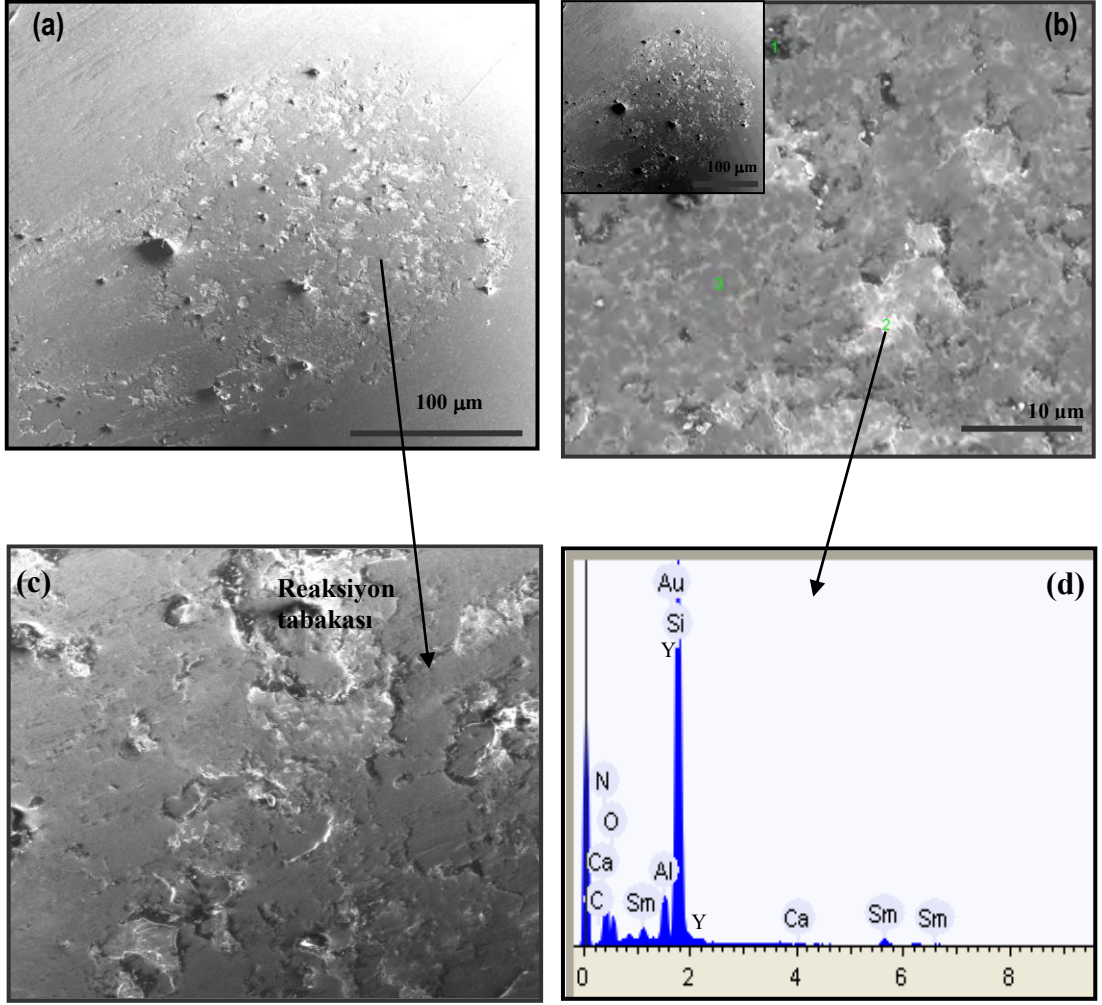
Şekil 6.18. S6 malzemesine ait (a) ve (b) aşınma izi, (c) BSE görüntüsü ve (d) reaksiyon tabakasının SE görüntüsü



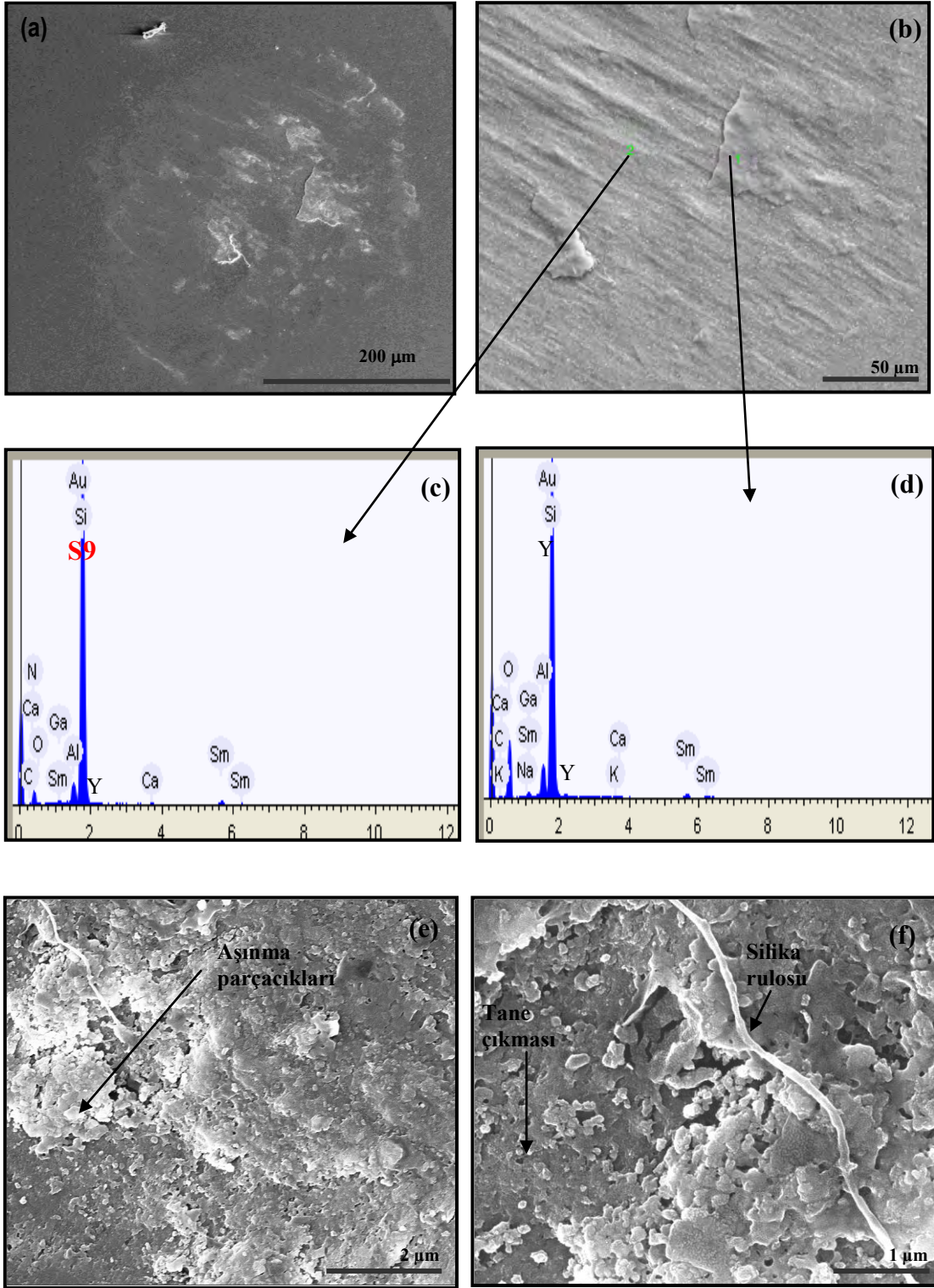
Şekil 6.19 S7 malzemesine ait (a) ve (b) aşınma izi, (c) ve (d) reaksiyon tabakasının SE görüntüsü



Şekil 6.20. S8 malzemesine ait (a) aşınma izi, (b) reaksiyon tabakasının SE görüntüsü, (c) malzemenin yüzeyinden alınan EDS spectrumu (ok ile gösterilen bölge), (d) malzemenin yüzeyindeki reaksiyon tabakasından alınan EDS spectrumu (ok ile gösterilen bölge)



Şekil 6.21. S9 malzemesine ait (a) aşınma izi, (b) reaksiyon tabakasının BSE görüntüsü, (c) reaksiyon tabakasının SE görüntüsü (ok ile gösterilen bölge), (d) malzemenin yüzeyindeki reaksiyon tabakasından alınan EDS spectrumu (ok ile gösterilen bölge)



Şekil 6.22. S10 malzemesine ait (a,b) aşınma izi, (c) malzeme yüzeyinden (d) reaksiyon tabakasından alınan EDS spektrumu, (e) reaksiyon tabakasinda oluşan aşındırıcı tanecikler, (f) reaksiyon tabakasinda oluşan silika rulosu

SiAlON/SiAlON tribo çiftlerinin abraziv aşınma esnasındaki malzeme kaybı, plastik deformasyon, reaksiyon tabakasının oluşumu, kırılması ve yüzey altı çatlakların oluşumu ve taneler arası kırılmadır. Malzemeler temas haline geçtiklerinde önemli miktarda kırılma olur ve yüzey aşındırıcı taneler ile karşılaştıkça malzeme kaybına neden olur. Belli bir süre sonra aşınma esnasında iki yüzey arasında kırılan taneler yüzeydeki hareket ve ısı birikimi nedeniyle birleşir ve bu tanelerin bir araya toplanması ile SiAlON numune üzerinde reaksiyon tabakası oluşur. Reaksiyon tabakası aynı zamanda SiAlON tanelerine göre daha zayıf olan tane sınır fazının aşınmasıyla da gerçekleşir. Aşınma tabakasının oluşumu, kırılma karakteristikleri ve deformasyonu malzemenin aşınma dayanımını önemli derecede etkilemektedir. Bu özellikler daha çok mikroyapıya (tane sınır fazı kimyası, tane boyutu, gözenekler) ve malzemenin mekanik özelliklerine (sertlik ve tokluk) bağlıdır.

Sürtünme katsayısı düşük malzemelerde tribokimyasal aşınma aktif aşınma mekanizması iken, sürtünme katsayısı yüksek malzemelerde abraziv aşınma aktif aşınma mekanizmasıdır. Abraziv aşınma mekanizması gözlenen SiAlON seramiklerinde, tane sınır fazı kimyasına ve kırılma tokluğuna bağlı olarak malzeme uzaklaşma mekanizmalarında farklılıklar gözlenerek üç farklı gruba ayrılmıştır.

İlk malzeme grubu, S9 ve S10'a göre daha yüksek sürtünme katsayısına ve kristal tane sınır fazına sahip olan S1, S2, S3 S4 ve S8 SiAlON seramikleridir. Bu malzemelerde aşınma testi sonrasında merkez bölgede derin abraziv oyuklar gözlenmiştir (Şekil 6.12). Bilyenin SiAlON numune üzerindeki hareketinden dolayı aşırı deformasyon sonrasında bu derin oyuklar oluşmaktadır. Bu hareket plastik deformasyon olarak tanımlanmaktadır. İki etkileşim halinde olan yüzeydeki pürüzlülüklerin yer değiştirmesi olayıdır. Aşınma izinin merkez bölgesinden farklı olarak diğer bölgelerde daha az aşınma gözlenmiştir. Tribokimyasal tabaka oluşumu gözlenmesine rağmen, oluşan tabaka ince ve kolayca parçalandığı için yeterince iyi koruyucu özellik göstermemiştir. Temas bölgesi ile malzemenin aşınmamış yüzeyi arasında farklılıklar mevcuttur. Temas bölgesi daha düz ve parlamış şekildedir. Literatürde sertliği yüksek olan Si₃N₄ seramiklerinde daha ince ve kolay kırılan reaksiyon tabakası oluşumu gözleendiği

için aşınma dayanımlarının düşük olduğu bildirilmiştir [179]. Bu çalışmada S8 malzemesi en sert malzeme olmasına rağmen aşınma dayanımı S1, S2, S3 ve S4 malzemelerinden farklı olarak oldukça iyidir. Bu malzeme ince mikroyapıya sahip olduğu için oluşan reaksiyon tabakası çok ince tanelerden oluşmakta ve kırılma yine ince taneler şeklinde gerçekleştiğinden iki yüzeyin sürtünmesi esnasında malzemeyi kaba tanelere göre daha az aşındırır. Vanderbiest ve ark. [107] ve Kurama ve ark. [105] kristal tane sınır fazı gösteren SiAlON seramiklerinin amorf tane sınır fazı içerenlere göre daha iyi aşınma dayanımına sahip olduğunu göstermişlerdir. Diğer yandan Doğan ve Hawk'ın yaptığı çalışmada [179] kristalizasyon sonrasında genleşme ve elastik uyumsuzluklardan kaynaklanan iç gerilimlerin oluşumu ile tane sınırı tokluğunun azalarak bu yolla daha kolay tane çıkması olduğu anlatılmıştır.

İkinci malzeme grubu, gaz basınçlı olarak sinterlenmiş, yüksek sürtünme katsayısı ve amorf tane sınır fazına sahip S5 ve S6 kodlu SiAlON seramikleridir. S5 ve S6 malzemelerinin aşınma izi görüntülerine (Şekil 6.12) bakıldığında, kalın ve koruyucu reaksiyon tabakasının oluşumu gözlenmekte ve temasın en yüksek olduğu noktada aşınma neredeyse hiç yoktur. Malzemenin temas altında olan yüzeyi ile aşınmamış yüzey tamamen benzerdir. Bu tabaka yağlayıcı özellik göstererek malzemelerin aşınmasını engellemiştir. Bu malzemelerin mikroyapı gelişimleri ve ısı iletkenlikleri oldukça farklı olmasına rağmen, tane sınır fazı amorf, düşük sertlik (~ 13 GPa), yeterince iyi kırılma tokluğu ($5 \text{ MPam}^{1/2}$), 100β -SiAlON fazına ve düşük z değerine sahiptirler. Doğan ve Hawk'ın yaptığı çalışmada da [179] düşük sertlikteki Si_3N_4 seramiklerinin kalın ve koruyucu aşınma tabakası oluşumuyla iyi aşınma dayanımına sahip oldukları bildirilmiştir. Literatürde [180] tane çapı oldukça ince ($0.2 \mu\text{m}$) ve uzunluğu $10 \mu\text{m}$ olan silisyum nitrür seramiklerinin oldukça ince mikroyapı sergilemesine rağmen yüksek kırılma tokluğuna ($7-9 \text{ MPam}^{1/2}$) ve iyi aşınma dayanımına sahip olduğu bildirilmiştir. S6 malzemesi de oldukça ince ($0.2 \mu\text{m}$) ve yüksek aspekt oranında (≥ 7) olan tane gelişimine sahip olup tanımlanan malzeme ile benzer özelliklere sahiptir.

Üçüncü farklı aşınma mekanizması ise tokluğu ve sertliği en düşük olan S7 malzemesinde yüzey altı kırılma ile malzeme uzaklaşmasıdır. S7 malzemesinin

tokluğu oldukça düşük olmasına rağmen ($3 \text{ MPam}^{1/2}$) LSP ile aşınma hacminin en az hesaplandığı malzemedir. Bu malzemenin aşınma yüzeyinde orta kısımda oyuk ve ayrıca reaksiyon tabakasının oluşumu da gözlenmemektedir (Şekil 6.19). Bu durum triboloji testinin başlangıç aşamalarında reaksiyon tabakasının oluştuğu ve koruyucu özellik göstererek şiddetli temas bölgesinde oyuk oluşumunu engellediğini düşündürmektedir. Ancak belli bir süre sonra tabaka özelliğini koruyamaz hale gelmiş ve yok olmuştur. Aşınma bölgesinde tane çıkması bir hayli fazla ve yüzey altı çatlaklarının oluşumu çok nettir. Test süresi uzatılmış olsaydı, geniş bir tabaka şeklinde yüzeyden malzeme uzaklaşacak ve aşınma hacmi bir hayli fazla olacaktır. Tane boyutu ince olduğu için bu malzemede aşınma tabakası küçük parçalara ayrılrsa da basınçsız sinterleme tekniği ile üretildiğinden tane sınırı mukavemeti oldukça zayıf olduğu için yüzey altı kırılmalara sebep olmakta ve delaminasyon şeklinde yoğun malzeme kayıpları meydana gelmektedir. Yüzey altı kırılmalar taneler arasında olduğunda, tane sınır fazı kimyası aşınma direncini etkileyen en önemli parametre olabilir. Tane sınırı mukavemeti kırılmaya dayanacak kadar kuvvetli ancak tane içi kırılmaya izin vermeyecek kadar zayıf olmalıdır.

Diğer malzeme grubu ise düşük sürtünme katsayısı (0.2-0.32) gösteren S9 ve S10 malzemeleridir. Bu malzemelerdeki temel aşınma mekanizması tribokimyasal aşınma olmakla birlikte abrazyon aşınma da gözlenmiştir. Aşınma testi sonrasında temasın en yoğun olduğu merkez bölgede diğer sertliği yüksek olan (S1, S2, S3, S4, S8) malzemelerdeki gibi oyuk oluşumu gözlenmemiştir (Şekil 6.21-22). Düşük sürtünme katsayısı plastik deformasyonu sınırlamıştır. Reaksiyon tabakası oluşumu gözlenmesine rağmen, oluşan tabaka diğer malzemelerin oluşturduğu tabakaya göre oldukça incedir. Bu tabaka sürekli olmayıp bölgesel parçalara ayrılmıştır. Reaksiyon tabakasından alınan EDS analizleri sonrasında sinterleme ilavesi olarak kullanılan oksitlerin pikleri (Y-Sm-Ca) ile Si-Al-O-N-(C) elementlerine rastlanmıştır. Bu durum reaksiyon tabakasının tanelere göre daha zayıf olan tane sınır fazının aşınması ve SiAlON tanelerin koparak bir araya toplanması ile oluştuğunu göstermektedir. S10 malzemesinde (SiC-SiAlON kompozit), S9 malzemesinden farklı olarak silika rulolarının oluşumu gözlenmiştir (Şekil 6.22f). Literatürde [205] %50-52 nemli

ortamda SiC'ün hidroliz olarak silika jel oluşturduğu ve oluşan jelin sürtünmeyi azaltarak aşınma direncini iyileştirdiği bildirilmiştir. Bu çalışmada da S10 malzemesinde silika jeller oluşarak aşınma direncinin artmasına yardımcı olmuşlardır. Sonuç olarak malzemelerin yüzey pürüzlülüğünün sürtünme katsayısını ve dolayısıyla aşınma davranışını önemli derecede etkilediği tespit edilmiştir. Sürtünme katsayısı düşük (0.2-0.35) malzemelerde tribokimyasal reaksiyon aktif mekanizma iken, sürtünme katsayısı yüksek (0.59-0.64) malzemelerde mekanik aşınma aktif mekanizma aktif olmaktadır. Anderson'un yaptığı çalışmada da benzer durum gözlenmiştir [206].

Genelde kırılğan malzemelerde abraziv aşınma sert tanelerin yumuşak yüzeyi aşındırması şeklinde gerçekleşmektedir. Bunun sonucunda yüzey altı çatlakların oluşumu ve yoğun malzeme kaybı gözlenir. Abraziv aşınmaya yüzey altı kırılmanın neden olduğunu temel alan modellerle seramik malzemenin tribolojik dayanımını belirlemeye yönelik yaklaşımlar geliştirilmiştir [207]. Bu yolla malzeme uzaklaşması deneysel ve malzeme parametrelerine bağlı olarak belirlenebilir. Bu modellerin çoğu Evans ve Marshall tarafından geliştirilen aşınma hacminin tahminini esas alan eşitliklerdir.

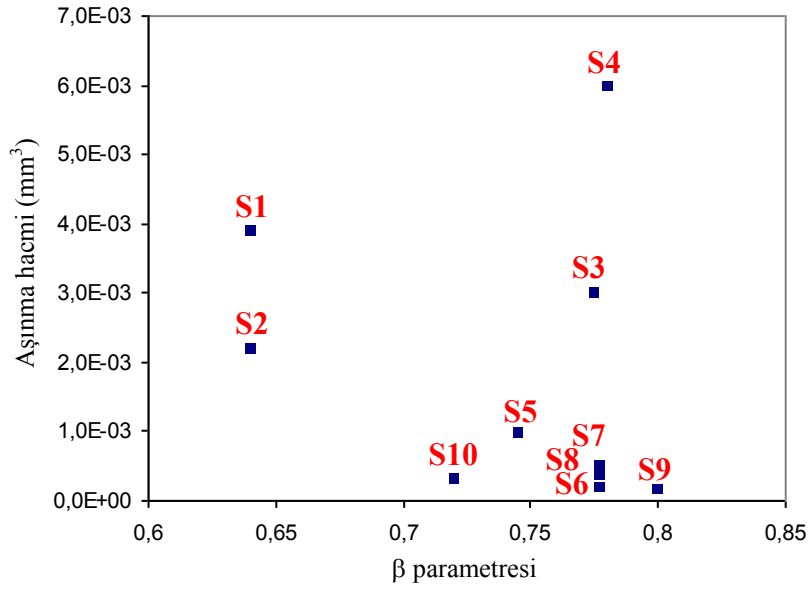
$$V = \alpha \frac{P_N^{9/8}}{K_c^{1/2} H^{5/8}} \left(\frac{E}{H} \right)^{4/5} l \quad (6.2)$$

Burada α malzemedan bağımsız sabit, P_N , normal yük, K_c , kırılma tokluğu, H , sertlik, E elastik modülü ve l kayma mesafesidir. Elastik modül sertlik oranı farklı katılar için çok fazla değişiklik göstermeyeceğinden aşınma hacmi abraziv aşınma terimi ile yani “ β ” ile orantılı olmalıdır.

$$V = \alpha P_N^{9/8} l \beta \quad (6.3)$$

$$\beta = \frac{(E/H)^{4/5}}{K_c^{1/2} H^{5/8}} \quad (6.4)$$

Eşitlik 6.4, β terimiyle kırılğan malzemelerin abraziv aşınma davranışını tahmin etmek için kullanılmaktadır. β değeri düşük ise aşınma hacminin ve oranının düşük olacağı tahmininde bulunmaktadır. Ancak geliştirilen SiAlON seramiklerinin β -aşınma hacmi grafiği çizildiğinde beklenen sonuç elde edilememiştir (Şekil 6.23). Bu sonuç triboloji testi yapılan SiAlON seramiklerinin sadece yüzey altı kırılma ile aşınmadıklarını aynı zamanda tribo kimyasal aşınmanın en önemli aşınma mekanizması olduğunu doğrulamaktadır. Doğan ve Hawk'ın yaptıkları çalışmada da farklı mekanik özellikler ve mikroyapı gelişimi gösteren Si_3N_4 seramiklerinin β parametresine karşı aşınma hacmi ilişkisi incelenmiş ve aşınma hacminin β parametresi ile lineer ilişki içinde olmadığı bildirmiştir [179].

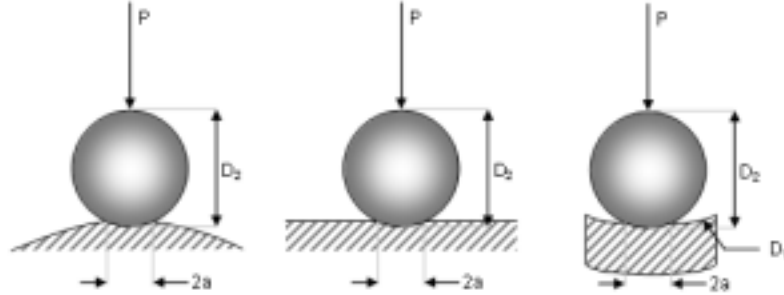


Şekil 6.23. β parametresi-aşınma hacmi ilişkisi

iv) *Temas Gerilimi ve Sıcaklığı*

Hertzian temas gerilimi küre ve diğer farklı geometrideki (düz, konveks ya da konkav) iki yüzey arasında yük uygulandıktan sonra oluşan bölgesel gerilmeleri ifade eder (Şekil 6.24). Bu temas sonrasında yüzeyde deformasyon gözlenir. Deformasyon miktarı temas halinde olan malzemelerin elastik özelliklerine bağlıdır. Rulman yatakları gibi parçalarda bu temas gerilmeleri çevrimsel olduğu

için zamanla yüzey altı yorulma çatlaklarının oluşumuna neden olur [208]. Hertzian temas gerilmeleri bu tarz uygulamalarda parçaların dayanımının hesaplanmasında temel oluşturur.



Şekil 6.24. Farklı geometrilerdeki yüzeylere küre tarafından uygulanan basınç [208]

Aşınma sonrası oluşan hasar, başlangıç Hertzian temas basıncı ile ilişkilendirilebilir. Bu durum temas gerilim şiddetinin olası etkisini anlamada yardımcı olmaktadır. Başlangıç temas basıncı (maksimum) aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır [7]:

$$P_o = (3/2) P_m = (6WE^{*2}/\pi^3R^2)^{1/3} \quad (6.5)$$

Başlangıç temas çapı aşağıdaki formül ile verilmektedir:

$$a = (3WR/4E^*)^{1/3} \quad (6.6)$$

Burada P_o maksimum temas basıncı, P_m ortalama temas basıncı, W uygulanan yük, E^* efektif elastik modül, R bilyenin yarıçapını ifade etmektedir. E^* efektif elastik modülü aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir:

$$1/E^* = (1-\nu_1^2)/E_1 + (1-\nu_2^2)/E_2 \quad (6.7)$$

E_1 ve E_2 temas halinde olan katıların elastik modülleri, ν_1 ve ν_2 poisson oranlarıdır. Çizelge 6.6'da SiAlON seramiklerinin başlangıç Hertzian temas basıncı ve temas çapı verilmiştir. Sertliği 16.07 GPa ve 316.7 GPa ile en yüksek elastik modülüne

sahip olan S1 malzemesi 1267 MPa maksimum temas basıncı sergilemektedir. En düşük sertliğe (12.41 GPa) ve elastik modülüne sahip olan S5 malzemesi (230.4 GPa) ve 1131 MPa ile en düşük maksimum temas basıncına sahiptir. Yüksek sertlik ve elastik modülüne sahip olan malzemelerde elastik deformasyon daha az olacak ve dolayısıyla başlangıç Hertzian temas alanı daha az olacaktır. Dolayısıyla verilen yük altında temas alanı az ise temas gerilimi yüksek olacaktır. Aşınma izinin çapları incelendiğinde, en düşük aşınma izi çapına S9 kodlu malzemenin ve en yüksek aşınma izi çapına S3 kodlu malzemenin sahip olduğu görülmektedir.

Kayma işleminin olduğu ya da çevrimsel yüklere maruz kalan yüzeylerde yüksek bölgesel ısı birikimi olur ve bu durum oksidasyon ile sonuçlanabilir. Daha öncede belirtildiği üzere SiAlON malzeme üzerindeki silikaca zengin reaksiyon tabakası fretting testleri esnasında oluşmaktadır. Oksit tabakasının oluşumu aşınma testleri esnasındaki oksijen kısmi basıncına ve temas sıcaklığına bağlıdır. Dolayısıyla temas sıcaklığının tribokimyasal tabaka oluşumuna etkisi göz önüne alınmalıdır.

Bundan dolayı temas sıcaklığı Archard's model [209] kullanarak hesaplanmıştır. Archard's modeline göre temas sıcaklığı ısı iletkenlik, sürtünme katsayısı, temas gerilimi ve kayma hızına bağlıdır. Temas sıcaklığındaki artış (ΔT_m) aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir:

$$\Delta T_m = [(\mu * (\pi * P_m)^{1/2} * W^{1/2} * V) / (8 * k)] \quad (6.8)$$

Burada μ sürtünme katsayısı, P_m akma anındaki Hertzian temas gerilimi, W uygulanan yük, V kayma hızı ve k ise SiAlON numunelerin ısı iletkenliğidir.

Akma anındaki Hertzian temas gerilimi aşağıdaki formül ile hesaplanabilir.

$$P_m = [W_y / (\pi * a^2)] \quad (6.9)$$

Burada W_y akmayı başlatmak için uygulanan yük ve a akma anındaki temas çapıdır. Akma anındaki temas çapı Eşitlik 6.6 kullanılarak hesaplanabilir (W , W_y ile yer değiştirilir). Sürtünme temasındaki plastiklik teorisine göre, bilye ve aşınma

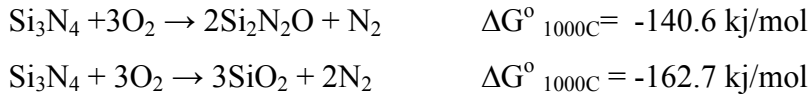
testi yapılacak numunenin teması anında akma için gerekli yük (W_Y) aşağıdaki eşitlik ile açıklanabilir [210],

$$W_Y = 21.17 * R^2 * Y * (Y/E^*)^2 \quad (6.10)$$

Burada Y , SiAlON numunenin akma mukavemeti, E^* efektif elastik modülü ve R bilyenin yarıçapıdır. Formülasyonda tüm SiAlON numunlerin akma mukavemeti 3 GPa olarak alınmıştır. Maksimum temas sıcaklığı artışı (ΔT_{max}) aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanabilir [211]:

$$\Delta T_{max} = 1.67 * \Delta T_m \quad (6.11)$$

SiAlON seramiklerin maksimum sıcaklık artışı (ΔT_{max}) değerleri Çizelge 6.6'da verilmektedir. Maksimum sıcaklık artışı (ΔT_m) 60-115°C arasında değişmektedir. Böylesine düşük sıcaklıklar düşük kayma hızı ($1.2 * 10^{-3}$ m/s) ve düşük uygulanan yük (8N)'den kaynaklanmaktadır. Böylesi düşük sıcaklıklar SiAlON seramiklerinin oksitlenmesi için yeterli değildir. Si_3N_4 'ün pasif oksidasyonu havada yaklaşık 800°C'lerde başlamakta ve gerçekleşen reaksiyon aşağıda verilmektedir [212,213]:



Pasif oksidasyon, yani kütle kazanımı ile yüzeyde koruyucu tabaka oluşumu " $P_{O_2} > P_{SiO} + P_{N_2}$ " olduğu durumda gerçekleşir. 1000-1400°C aralığında Si_3N_4 'ün oksidasyonu için gerekli aktivasyon enerjisi ~486 kJ/mol'dür. Bu değer oldukça yüksek olup aşınma testi esnasında pasif oksidasyonun gerçekleşmediğinin bir göstergesidir.

Bu durumda reaksiyon tabakası, fretting testleri esnasında sürtünme ile birlikte sertliği SiAlON tanelerine göre düşük tane sınır fazının aşınması ve tane çıkması ve bu yapıların bir araya toplanması ile oluşmaktadır. Yapılan EDS analizleri de bu durumu doğrulamaktadır. Kristal tane sınır fazının sertliği camı

faza göre daha yüksek olduğundan reaksiyon tabakasının oluşum özellikleri ve kompozisyonu farklıdır. Amorf tane sınır fazı içeren sertliği düşük (13 GPa) numunelerde kalın, koruyucu ve yağlayıcı özellik gösteren reaksiyon tabakası oluşumu gözlenirken, sertliği yüksek ve kristal tane sınır fazı içeren numunelerde ince ve koruyucu olmayan reaksiyon tabakası gözlenmiştir. Reaksiyon tabakasının özelliğini belirlemede hem tane sınır fazı karakteristikleri hem de tanelerin deformasyon özelliği önem kazanmaktadır.

Çizelge 6.6 Hertzian temas basınçları ve temas sıcaklığı artışı

Mlz	P_o (MPa) Mak. Hertzian temas basıncı	P_m (MPa) Ort. Hertzian temas basıncı	Başlangıç Hertzian temas çapı (μm)	Maksimum temas sıcaklığı artışı ($^{\circ}\text{C}$)	Aşınma izi çapı (μm)
S1	1267	845	54.9	92.89	522
S2	1248	832	55.3	90.17	483
S3	1234	822	55.6	83.99	550
S4	1262	841	55	76.43	506
S5	1131	754	58.1	60.14	477
S6	1191	794	56.6	87.67	533
S7	1190	793	56.7	106.65	539
S8	1235	823	55.6	115.58	495
S9	1200	800	60.0	67.88	191
S10	1240	830	60.0	81.20	350

6.2. Performans Testleri

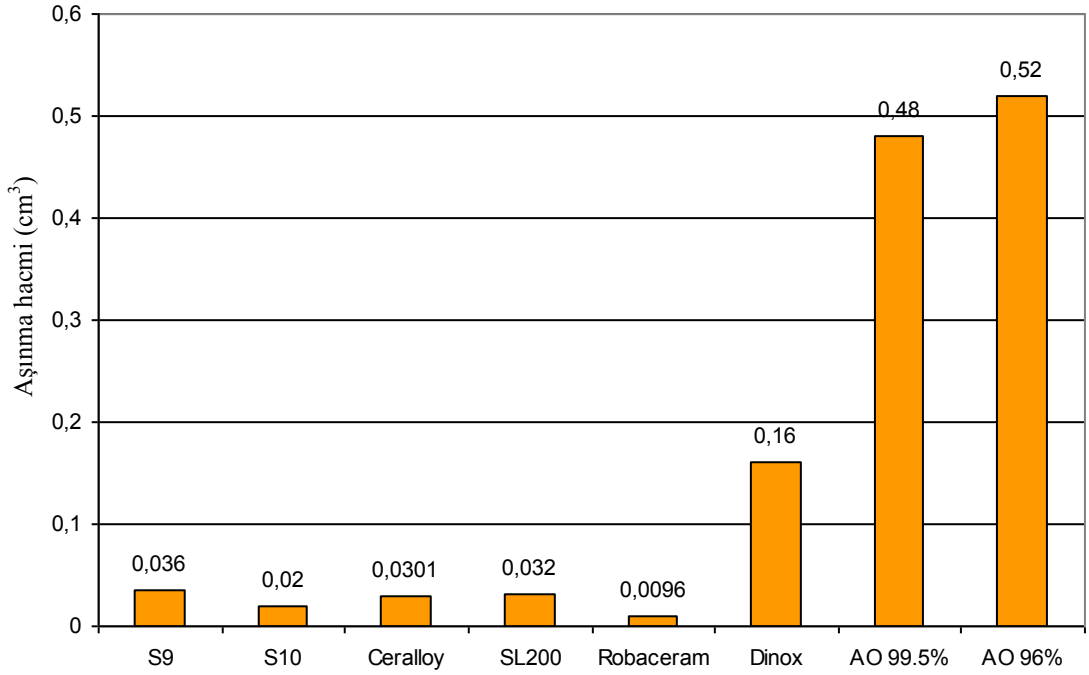
Performans testleri, yüzey hazırlama endüstrisinde nozul olarak kullanılmak üzere parçalar üretilerek gerçekleştirilmiştir. Test esnasında seramik tanecikler (Al_2O_3) şiddetli bir şekilde yüksek hava basınçları ile numune üzerine püskürtülürler ve parça eroziv aşınmaya maruz kalır. Tanecikler yüzeye çarptıkça küçük kırılmalara neden olurlar. Bu tür uygulamalarda malzemedeki istenen özellikler yüksek mukavemet, sertlik ve kırılma tokluğudur.

Performans testi için triboloji testleri sonrasında en düşük aşınma hacmine sahip olan S9 ve S10 kodlu SiAlON seramikleri seçilmiştir. Bu malzemelerin performansları Ceradyne (Amerika) ve Ceramtec AG (Almanya) firmalarının piyasada tribolojik uygulamalarda kullanılmak üzere ürettikleri silisyum nitrür ve SiAlON malzemeleri ve yine Ceramtec firmasının ürettiği zirkonya ile kararlı kılınmış alümina (Dinox) ve alümina seramikleri ile karşılaştırılmıştır. Test edilen malzemelere ait özellikler ve aşınma verileri Çizelge 6.7’de verilmektedir.

Aşınma hacmi belirlenirken numunelerin test öncesindeki ağırlıkları ve sonrasındaki ağırlıkları alınarak aradaki fark tespit edilmiş ve kütle/yoğunluk ilişkisinden hacimsel hesaplamalar yapılmıştır. Her malzemedeki üç adet numune test için kullanılmış ve ortalama aşınma hacimleri grafiğe yansıtılmıştır. Test edilen numunelerin aşınma hacimleri Şekil 6.25’de verilmektedir.

Çizelge 6.7. Performans testi yapılan malzemelerin özellikleri

Malzeme	HV (GPa)	K _{IC} (MPam ^{1/2})	Mukavemet (MPa)	Fazlar	Aşınma Hacmi (cm ³)	Relatif Aşınma
S9	14.10 (HV10)	4.0	530	81β:19α Melilit	0.0360	373
S10	15.60 (HV10)	5.1	570	68β:32α Melilit β-SiC	0.0200	210
Ceralloy (Ceradyne)	14.50 (HV0.3)	6.0	700	β-Si ₃ N ₄	0.0301	312
SL200 (Ceramtec)	16.00 (HV10)	5.5	850	β-Si ₃ N ₄ Y-Silikat	0.0320	331
Robaceram (Ceramtec)	16.10 (HV10)	5.6	775	85β:15α β-SiC	0.0096	100
Dinox (Ceramtec)	17.00 (HV10)	4.4	450	Al ₂ O ₃ ZrO ₂	0.1600	1656
AO 99.5%	17.00 (HV10)	4.0	380	Al ₂ O ₃	0.4800	4969
AO 96%	16.00 (HV10)	4.0	360	Al ₂ O ₃	0.5200	5383



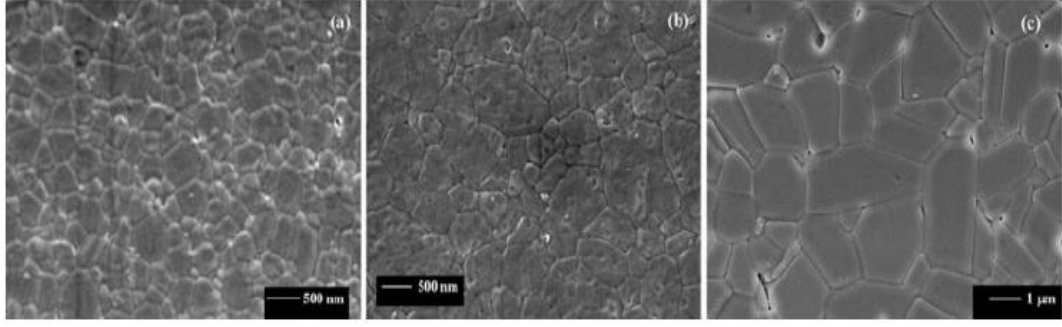
Şekil 6.25 Performans testi sonrasında malzemelerin aşınma hacimleri

Sonuçlar değerlendirildiğinde Robaceram malzemesinin en düşük aşınma hacmine ve dolayısıyla en iyi performansa sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu malzeme 775 MPa gibi iyi bir mukavemete, $5.6 \text{ MPam}^{1/2}$ kırılma tokluğuna, 16.1 GPa sertliğe sahip olup $\alpha:\beta\text{-SiAlON}+\text{SiC}$ kompozit malzemedir. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fazındaki Ceralloy ve SL200 malzemelerine göre ~3 kat daha iyi performans sergilemiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda da $\alpha:\beta\text{-SiAlON}$ seramiklerinin $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ seramiklerine göre daha iyi erozyon dayanımına sahip oldukları bildirilmiştir [214]. Çalışmada geliştirilen S10 kodlu malzeme ise Robaceram malzemesinden sonra en iyi aşınma dayanımı sergileyen malzemedir. S10 malzemesi de Robaceram malzemesi gibi $\alpha:\beta\text{-SiAlON}+\text{SiC}$ kompozittir.

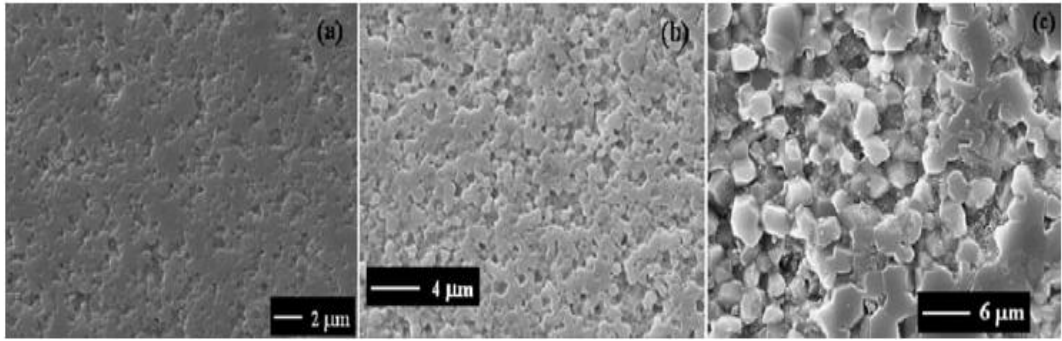
En yüksek aşınma hacmi ise AO 96% kodlu alümina malzemesinde elde edilmiştir. Bu malzeme diğer test edilen malzemelere göre daha az yoğun olup, mukavemeti en düşük olan (360 MPa) malzemedir. AO 99.5% malzemesi AO 96% kodlu alümina malzemesine göre %3.5 daha fazla yoğun olduğu için aşınma hacmi AO 96% malzemesine göre nispeten daha azdır. Dinox (zirkonya ile kararlı kılınmış alumina) malzemesi diğer alümina malzemelerine göre ~3 kat daha iyi aşınma dayanımına sahiptir. Zirkonya, alümina seramiklerine tane

büyümesini engellemek ve böylece mukavemeti arttırmak amaçlı ilave edilmektedir. Bu nedenle Dincox malzemesi diğer alümina malzemelerine göre daha ince tane boyutuna sahip olup daha yüksek mukavemet ile daha iyi aşınma dayanımı sergilemiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda da [174] ince tane boyutuna sahip alümina seramiklerinin daha iyi aşınma dayanımına sahip oldukları bildirilmiştir.

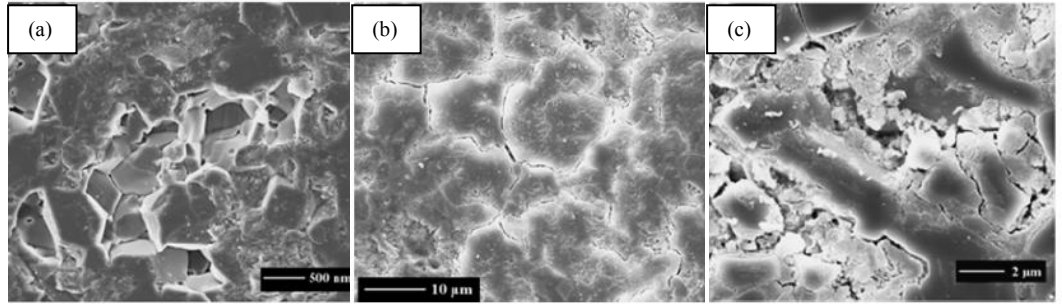
Diğer yandan Dincox malzemesi S9 malzemesine göre daha iyi kırılma tokluğu ($4.4 \text{ MPam}^{1/2}$) ve sertlik (17 GPa) değerlerine sahip olmasına rağmen aşınma hacmi S9 malzemesinin 4.5 katıdır. Bu durum malzemelerin tane boyutu, tane şekli ve SiAlON ile alümina seramiklerinin çatlak ilerleme davranışlarının farklılığından kaynaklanmaktadır. Alümina seramikleri eşeksenli tane gelişimine sahip iken silisyum nitrür esaslı seramikler genelde iğnemsiz tane gelişimi gösterirler. İğnemsiz gelişim gösteren taneleri koparmak için daha fazla enerji gerektiğinden tane çıkması daha az olup, bu tür seramikler daha iyi aşınma dayanımı sergilerler [215]. Şekil 6.26'da farklı tane boyutundaki alümina seramiklerinin mikroyapısı ve Şekil 6.27 ve 28'de taneler arası kırılma, mikroçatlakların oluşumu ve tane çıkması mekanizmalarının şematik gösterimi verilmektedir. Miranda ve ark. [174] tane boyutu 1-12 μm arasında değişen polikristal alüminanın eroziv aşınma davranışını incelemişlerdir. Mikroçatlakların oluşumu ile tane çıkması ve tribokimyasal aşınmanın iki temel aşınma mekanizması olduğunu bildirmişlerdir. Tane boyutu $>2 \mu\text{m}$ olduğu durumda tane çıkması temel aşınma mekanizması olmaktadır. Aşınma oranı tane boyutuna bağlı olarak lineer şekilde değişmiştir. Roy ve ark. [216-217], alümina seramiklerinde taneler arası mikro kırılmanın temel aşınma mekanizması olduğunu bildirmişlerdir. Mikroçatlakların tanelerin çevresinde ilerleyerek birleşmesiyle taneler arası kırılma ve tane çıkması olmaktadır. Tane boyutu ne kadar ince ise o kadar az tane çıkması olarak daha az aşınmaya sebep olmaktadır. Kaba tanelerde tane içi artık gerilimler fazla miktarda olduğu için tane boyutunun artmasıyla tane sınırı mukavemeti azalarak daha fazla aşınma kayıplarına sebep olduğu bildirilmiştir.



Şekil 6.26. Farklı tane boyutundaki alümina seramiklerinin mikroyapı görüntüleri (a) 0.45 μm , (b) 0.95 μm , (c) 4 μm [216]



Şekil 6.27. Farklı tane boyutundaki alümina seramiklerinin aşınmış yüzeylerinin mikroyapı görüntüleri (a) 0.45 μm , (b) 0.95 μm , (c) 4 μm [216]

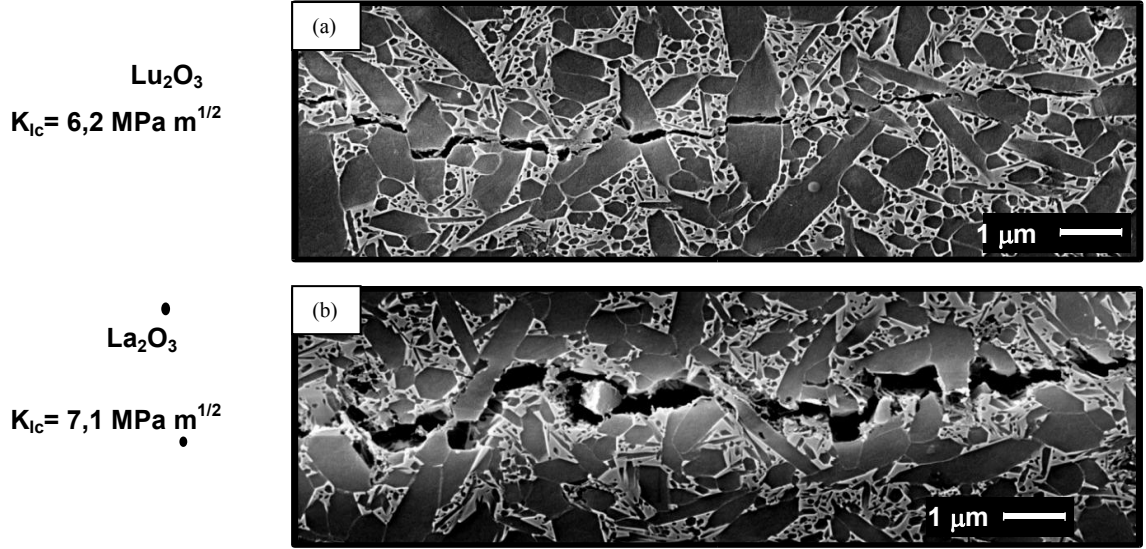


Şekil 6.28. Alümina seramiklerinin aşınma mekanizmaları (a) taneler arası kırılma ve tane çıkması, (b,c) mikroçatlakların oluşumu [217]

Silisyum nitrür esaslı seramiklerde ise aşınma mekanizması tane şekli ve tane-tane sınırı bağ mukavemetine bağlı olarak tane içi ya da taneler arası kırılma olabilmektedir [149,215]. Tane sınırı bağ mukavemeti kullanılan katyona göre değişmektedir. Lu esaslı camlarda arayüzey mukavemeti yüksek iken La esaslı camlarda daha düşüktür (Şekil 6.29). Büyük iyon çaplı katyonların silisyum nitrür

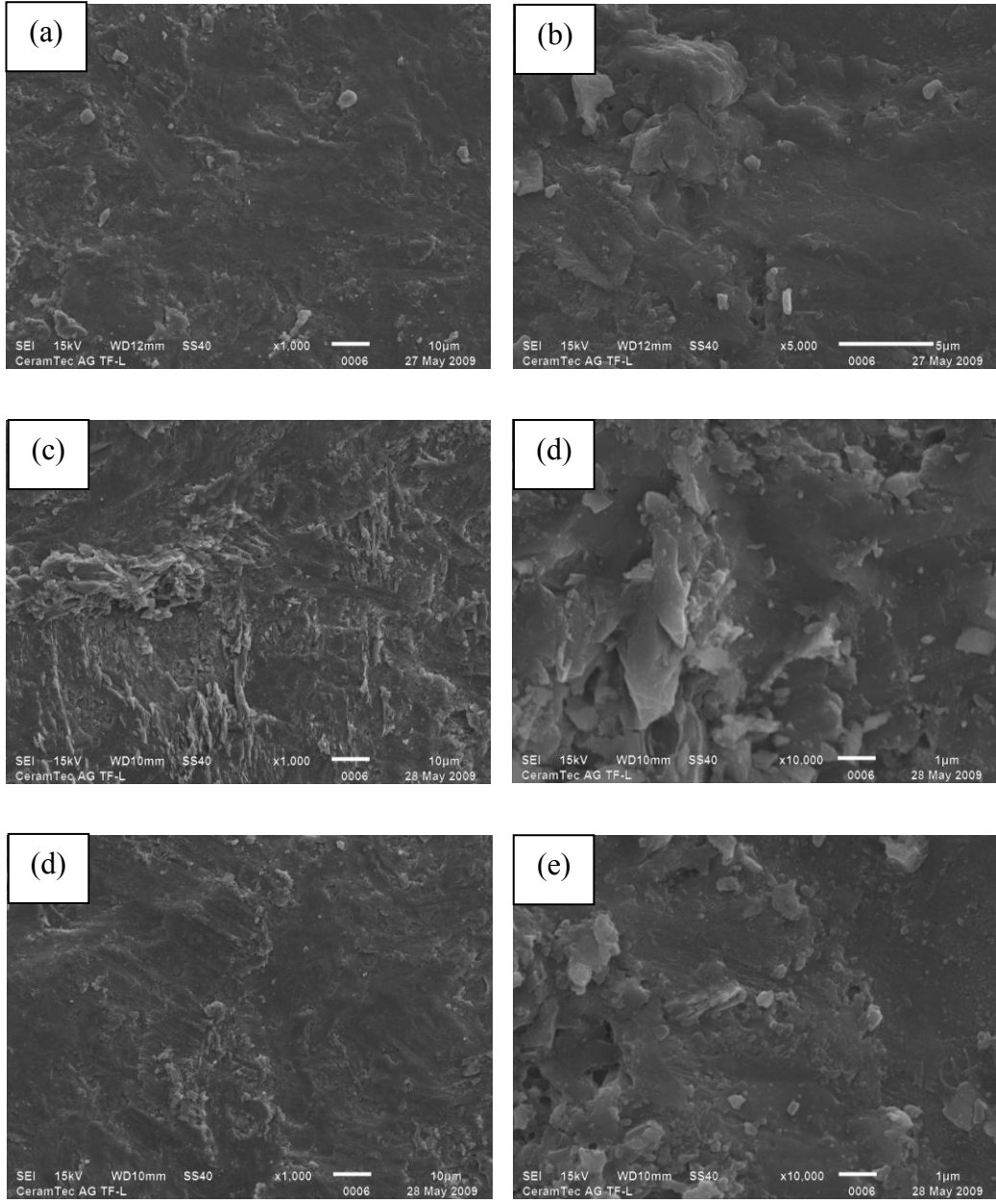
tanelerinin yüzeyine çökelti oluşturma eğilimi daha fazla olup arayüzey mukavemetinin azalmasına sebep olurlar. [149].

Sonuç olarak, alümina seramiklerinde silisyum nitrür seramiklerine göre taneler arası kırılma ve tane çıkması mekanizmaları daha aktif olduğundan aşınma testi esnasında daha fazla malzeme kaybına neden olmaktadır.



Şekil 6.29. Arayüzey bağ mukavemeti yüksek Si_3N_4 seramiği ve tane içi kırılma (a), arayüzey mukavemeti düşük Si_3N_4 seramiği ve taneler arası kırılma (b) [149]

Performans testleri sonrasında başarılı olan Robaceram, S9 ve S10 malzemelerinin taramalı elektron mikroskobu ile aşınma yüzeyleri incelenmiştir (Şekil 6.30). Robaceram ve S10 malzemesinin aşınma yüzeyleri birbirine benzer iken, S9 malzemesinin erozyon yönünde tane çıkması olduğu görülmüştür. S9 malzemesi Robaceram ve S10 malzemelerine göre daha kaba tane boyutu ve düşük kırılma tokluğu nedeniyle bu tarz aşınma davranışı sergilemektedir.



Şekil 6.30. Performans testi sonrasında malzemelerin aşınmış yüzeylerinin mikroyapı görüntüleri
(a,b) Robaceram, (c,d) S9, (e,f) S10

Kırılgan malzemeler sert tanecikler tarafından erozyona maruz kaldıklarında oluşan aşınma yüzeyleri vikere piramit indenti tarafından oluşturulmuş aşınma yüzeyiyle benzerlik göstermektedir. Keskin tanecikler tarafından oluşturulan plastik ve elastik hasarı belirlemek amacıyla dinamik ve yarı statik olmak üzere iki teorik model geliştirilmiştir [218,219]. Her iki modelde de erozyon oranı aşağıdaki formülasyon ile ifade edilmektedir.

$$\Delta E \propto v^n D^{3.7} \rho^p K_c^{-1.3} H^q \quad (6.12)$$

ΔE erozyon oranı, v çarpma hızı, ρ taneciklerin yoğunluğu, D taneciklerin çapı, K_c ve H malzemenin kırılma tokluğu ve sertliğini ifade etmektedir. N , p ve q eksponansiyelleri ise dinamik model için sırasıyla 3.2, -1.3, -0.25 ve yarı statik model için 2.4, -1.2 ve -0.11'dir. Her iki modelde de erozyon oranının kırılma tokluğuna sertlikten daha fazla bağımlı olduğu görülmektedir. Bu modellerin geçerliliği birçok seramik malzemede test edilmiştir [220-222]. Ancak bir sistemden diğer sisteme farklılıklar mevcuttur. Örneğin alümina seramiklerinde erozyon oranı sertlik ve tokluktan daha çok mikroyapı tarafından kontrol edilmektedir [223-225]. SiAlON seramiklerinin erozyon davranışı üzerine ise literatürde yalnızca üç çalışma mevcuttur [214,215,226]. İlk iki çalışmada erozyon oranının sertlikten çok kırılma tokluğuna bağlı olduğu [214,226] bildirilirken, diğerinde mikroyapı parametrelerinin (tane boyutu, şekli ve tane sınır fazı kimyası) erozyon davranışı üzerine etkisi araştırılmıştır. Sonuç olarak, ince eşeksenli tane yapısına sahip Ca- α -SiAlON seramiklerinde tane çıkması temel aşınma mekanizması iken iğnemsiz tane gelişimine sahip mikroyapıda tane içi kırılmanın etkin aşınma mekanizması olduğu bildirilmiştir. Optimum miktarda tane sınır fazının aşınma davranışını olumlu yönde etkilediği ve kristal tane sınır fazına sahip SiAlON seramiklerinin tane sınırı bağ mukavemeti azaldığı için daha fazla erozyona uğradıkları tespit edilmiştir [215].

Test edilen seramikler için erozyon oranı formülasyonu kullanıldığında, Dincox malzemesi ile Robaceram malzemesinin benzer erozyon oranına sahip olduğu hesaplanmıştır. Bu sonuç alümina ve silisyum nitrür esaslı seramiklerin eroziv aşınma mekanizmasının kırılma tokluğu ve sertlikten çok mikroyapı tarafından kontrol edildiğinin göstergesidir.

6.3. Özet

Bu bölümde farklı mekanik özelliklere ve mikroyapıya sahip SiAlON seramiklerinin fretting aşınma dayanımları incelenmiş ve triboloji testleri sonrasında iyi performans gösteren S9 ve S10 malzemeleri pilot ölçekte üretilerek performans testleri yapılmıştır. Yapılan testler sonrasında elde edilen bulgular aşağıda sırasıyla özetlenmiştir.

Triboloji Testleri:

Tasarlanan SiAlON kompozisyonlarında aynı sinterleme ilaveleri kullanılmasına rağmen, farklı başlangıç Si_3N_4 tozu kullanımı ve tozların içerdiği safsızlıklar, başlangıçta tasarlanandan farklı (30 α :70 β SiAlON) α : β -SiAlON faz oranlarına, tane sınır fazına ve farklı mikroyapı gelişimlerine neden olmuştur. Bu olay aşınma testlerinin yorumunu güçleştirmiştir. Farklı başlangıç tozları farklı çözünme-çökme prosesleri ve dolayısıyla farklı mikroyapı gelişimine sahiptirler. Tane gelişiminin yanı sıra tane sınır fazı kimyaları da farklılık göstermektedir.

SiAlON malzemelerin yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak sürtünme katsayıları değişim göstermiştir. Düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip (0.05 μm) S9 ve S10 kodlu malzemelerin sürtünme katsayısı 0.2-0.35 arasında değişirken, yüksek yüzey pürüzlülüğüne (0.2 μm) sahip S1-S8 kodlu malzemelerin sürtünme katsayısı 0.59-0.64 arasında değişim göstermiştir. Test edilen SiAlON seramiklerinin aşınma oranı 10^{-5} - 10^{-6} $\text{mm}^3/\text{N.m}$ arasında ve aşınma hacmi 10^{-3} ile 10^{-4} mm^3 arasında değişmektedir.

Triboloji testleri sonrasında malzeme mikroyapısı (tane boyutu, α : β -SiAlON faz oranı, z değeri)-mekanik özellik (tokluk, sertlik)-aşınma direnci ilişkisi kurulmuş ve Çizelge 6.8'de özetlenmiştir.

Çizelge 6.8. Mikroyapı-mekanik özellik-aşınma direnci ilişkisi

Tane sınır fazı	μ	HV10 (GPa)	Kıc (MPam ^{1/2})	β -SiAlON (ağ.%)	z değeri	Mikroyapı	Reaksiyon tabakası karakteristiği	Aşınma Direnci	
Amorf	~0.6	12.4-13.2	5-5.5	100	0.1-0.24	S6: D:0.2 μ m A.R. \geq 7	S5 ve S6 çok farklı mikroyapı gelişimi göstermelerine rağmen amorf tane sınır fazından dolayı kalın ve koruyucu reaksiyon tabakası oluşumu.	İyi	
						S5: D: 0.8 μ m, A.R.~7			
Amorf	~0.6	12.7	3.01	100	0.35	S7: D: 0.2 μ m A.R. ~2	Sürekli olmayan reaksiyon tabakasının oluşumu. Düşük kırılma tokluğu nedeniyle yüzey altı çatlakların oluşumu ve yoğun malzeme kaybı.	Kötü	
Kristal	~0.6	14.2-17.6	4.1-6.2	67-92	0.2-0.6	S8: D: 0.1 μm A.R.~11	Yüksek sertlikten dolayı ince ve kolay kırılan reaksiyon tabakası oluşumu Etkin parametre, tane boyutu. Tane boyutu ince ise kırılma ince taneler şeklinde olarak aşınma dayanımını arttırmaktadır.	İyi	
						S1, S2: D: 0.4-0.5 μ m A.R. \geq 8			Orta
						S3, S4: D: 0.9-1 μ m A.R. ~5			Orta
Kristal	~0.3	14.1-15.6	4-5.1	68-81	0.16-0.27	S9: D: 0.7 μ m A.R: 1.5-6	Yüksek sertlikten dolayı ince ve kolay kırılan reaksiyon tabakası oluşmasına rağmen, düşük sürtünme katsayısı daha az aşınmaya sebep olmaktadır.	İyi	
						S10: D: 0.2 μ m A.R.: 4-8			

Uygulanan test koşullarında SiAlON seramiklerinin aşınma direnci-sertlik ilişkisi incelendiğinde, sertliği ≥ 14 GPa olan malzemelerde reaksiyon tabakası ince ve kırılğan olup bu malzemelerde temasın şiddetli olduğu bölgede oyuk oluşumu gözlenmiştir. Bu nedenle aşınma hacmi artmaktadır. Ancak hem sertliği ≥ 14 GPa hem de ince tane gelişimine sahip (0.1-0.2 μm) olan malzemelerde oluşan reaksiyon tabakası yine ince taneler şeklinde kırıldığından sürtünme azalarak daha az malzeme kaybına sebep olur. Sonuç olarak sertliği ≥ 14 GPa olan malzemelerde ince tane boyutu olduğu taktirde aşınma direnci artar.

Aşınma direnci-kırılma tokluğu ilişkisi incelendiğinde, kırılma tokluğu < 4 MPam^{1/2} olan malzemede (S7) yüzey altı çatlakların oluşumu ile delaminasyon şeklinde yoğun malzeme kaybına sebep olduğu görülmüştür. Bu nedenle aşınma uygulamalarında kullanılacak malzemenin kırılma tokluğu ≥ 4 MPam^{1/2} olmalıdır.

Aşınma direnci-tane boyutu ilişkisi değerlendirildiğinde, ince tane boyutu (0.1-0.2 μm) hem daha az malzeme kaybına hem de ince taneler şeklinde kırılan reaksiyon tabakasına sebep olduğu için daha az aşınma hacmi sağlamaktadır. Ayrıca tane boyutu küçük ise aşınma testi esnasında oluşan çatlaklar üçlü tane sınırları ile daha fazla karşılaşılarak, çatlak ilerleme yönü değişir ve çatlak ilerleme hızı yavaşlayarak daha az malzeme kayıplarına sebep olur. İnce tane boyutlu malzemelerde tane sınırındaki mikro gerilimler, kaba taneli malzemelerdekinden daha kolay serbest kaldığı için tane sınırındaki mikro çatlakların başlaması ince tanelilerde daha zordur ve böylece tane çıkması engellenir. Büyük tanelerde dislokasyon yoğunluğu daha fazla olup, tane sınırında yüksek gerilim konsantrasyonu oluşur ve daha fazla tane çıkması gözlenir. Literatürde alumina seramiklerinin tane boyutu-aşınma davranışı üzerine yapılan çalışmalarda da [170-180] benzer durum gözlenmiştir.

Aşınma direnci-tane sınır fazı kimyası ilişkisi incelendiğinde, amorf tane sınır fazı kristal tane sınır fazına göre daha fazla aşındığı için kalın, koruyucu reaksiyon tabakasının oluşumuna neden olmaktadır. Ancak yüksek sıcaklık ve şiddetli aşınma koşulları için amorf tane sınır fazı tercih edilmemektedir. Isının etkisiyle camsı faz ergir ve viskozitesi yüksek reaksiyon tabakasının oluşumuna neden olur. Viskozitesi yüksek reaksiyon tabakası sürtünme katsayısının ve aşınma hacminin artmasına sebep olmaktadır. Melandri ve ark. nın [87] yaptığı

çalışmada Si_3N_4 seramiklerinin 1200°C 'de yapılan triboloji testlerinde viskoz ergimiş camsı faz nedeniyle sürtünme katsayısının 1.3'e ulaştığı bildirilmiştir.

Çalışmada geliştirilen SiAlON seramikleri β -SiAlON fazınca zengin (≥ 67) oldukları ve z değerleri dar bir aralıkta (0.1-0.6) değiştiği için aşınma direnci- α : β /SiAlON faz oranı ve z değeri arasındaki ilişkiyi net olarak söylemek mümkün değildir.

SiC ilavesinin SiAlON seramiklerinin aşınma dayanımı üzerine etkisini incelediğimizde, SiC'ün nemli ortamda (%50-60) hidroliz olarak kaygan yapıda silika jel oluşturduğu ve aşınma direncini olumlu yönde etkilediği tespit edilmiştir.

Malzeme mikroyapısı ve mekanik özelliklerinin yanı sıra aşınma direncini etkileyen bir diğer parametre sürtünme katsayısıdır. Yüzey pürüzlülüğü az ($0.05 \mu\text{m}$) ve dolayısıyla düşük sürtünme katsayısına sahip S9 ve S10 malzemelerinde daha iyi aşınma direnci elde edilmiştir.

Sürtünme katsayısı düşük (0.2-0.35) malzemelerde tribokimyasal reaksiyon aktif mekanizma iken, sürtünme katsayısı yüksek (0.59-0.64) malzemelerde mekanik aşınma aktif mekanizma olmaktadır.

Sonuç olarak aşınma uygulamaları için malzemeden istenen özellikler: düşük yüzey pürüzlülüğü ($\leq 0.05 \mu\text{m}$), ince tane boyutu ($0.1-0.2 \mu\text{m}$), $\geq 4 \text{ MPam}^{1/2}$ kırılma tokluğu, $\geq 14 \text{ GPa}$ sertlik ve sıcaklığa bağlı olarak amorf/kristal tane sınırlarıdır.

Performans Testleri:

Performans testleri sonrasında alümina ve silisyum nitrür esaslı seramiklerin eroziv aşınma mekanizmasında mikroyapının önemli rolü olduğu tespit edilmiştir. Silisyum nitrür esaslı seramikler iğnemsiz tane gelişimi ile eşeksen tane gelişimi gösteren alümina seramiklerine göre daha az tane çıkması ve dolayısıyla daha iyi aşınma dayanımına sahiptirler. Çalışmada geliştirilen S10 kodlu α : β -SiAlON+SiC malzemesi Ceramtec firmasının ürettiği Robaceram malzemesinden sonra en iyi aşınma dayanımına sahip malzemedir.

7. TARTIŞMA

Gerçekleştirilen doktora tezinde, SiAlON seramiklerinin tribolojik davranışını etkileyen en önemli parametreler olan mikroyapı, sertlik ve kırılma tokluğunun mevcut test koşulları altında tribolojik davranış üzerine etkisi araştırılmış ve bu parametrelerin nasıl kontrol edildiği ve tribolojik davranış üzerine etki dereceleri açıklanmıştır. Bu parametrelerden ilki olan mikroyapı gelişimi başlangıç Si_3N_4 tozu özellikleri (polimorf tipi (α ya da β), partikül boyutu, partikül boyut dağılımı, safsızlıklar vb.), ilave kompozisyonları ve sinterleme koşulları olmak üzere başlıca üç faktör tarafından kontrol edilmektedir. Literatürde SiAlON seramiklerinin mikroyapı gelişimi üzerine çalışmalar mevcut olmasına rağmen, özellikle başlangıç Si_3N_4 tozu özelliklerinin mikroyapı gelişimi ve mekanik özellikler üzerine etkisi konusunda hala açıklanmamış noktalar mevcuttur. Mevcut tez çalışması ile hem tribolojik uygulamalar için uygun malzemelerin mikroyapısal özellikleri tespit edilmiş hem de etkileyen parametreler ve etki dereceleri tartışılmıştır. Çizelge 7.1’de bu parametrelerin mikroyapı gelişimi, kırılma tokluğu ve sertlik üzerine etki dereceleri açıklanmıştır.

β - Si_3N_4 tozunun α - Si_3N_4 tozuna göre reaktivitesi düşük, safsızlık oranı yüksek ve proses edilebilirliği güç olduğundan literatürde α : β -SiAlON seramiklerinin β - Si_3N_4 tozu kullanarak üretimine yönelik sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Bu nedenle gerçekleştirilen çalışmada, β - Si_3N_4 tozu kullanımının α : β -SiAlON seramiklerinin mikroyapı ve mekanik özelliklerine etkisi üzerine yoğunlaşmıştır. Diğer yandan $\sim 1410^\circ\text{C}$ ’de $\alpha \rightarrow \beta$ - Si_3N_4 ’e dönüşüm olduğundan α - Si_3N_4 tozu üretmek için kontrollü sıcaklık ve basınç gerekirken β - Si_3N_4 tozu eldesi daha kolay olup bu yönüyle avantaj sağlamaktadır.

Çizelge 7.1. Başlangıç Si₃N₄ tozu özellikleri, ilave kompozisyonları ve sinterleme koşullarının mikroyapı gelişimi, kırılma tokluğu ve sertliğe etki dereceleri

Parametre	Mikroyapıya Etkisi	Tokluğa Etkisi	Sertliğe Etkisi	Açıklama
Si ₃ N ₄ tozu polimorf tipi	◆◆◆◆	◆◆◆◆	◆	<ul style="list-style-type: none"> • α-Si₃N₄'ce zengin toz ya da β-Si₃N₄'ce zengin toz kullanıldığında farklı mikroyapı gelişimleri ve kırılma tokluğu değerleri elde edilmektedir. • SiAlON faz-denge ilişkisi başlangıç Si₃N₄ tozu polimorf tipinden ya da oranından bağımsızdır. • Tanelerin sıvı faz içindeki çözünürlüğü, mikroyapı ve mekanik özellikleri etkileyen en önemli parametredir. α fazı kararlı olmadığından kolay çözünmekte ve daha iğnemsiz tanelerin gelişimine imkân tanımaktadır.
Si ₃ N ₄ tozu partikül boyutu	◆◆◆◆◆	◆◆◆◆◆	◆◆◆	<ul style="list-style-type: none"> • β-Si₃N₄ tozu kullanılarak hazırlanan malzemelerde mikroyapı gelişimi ve kırılma tokluğu başlangıç partikül boyutuna bağlıdır. Tane büyümesi için kritik tane çapı ≤0.5μm'dir. • α-Si₃N₄ tozu boyutu 1 μm olsa dahi taneler yüksek sıcaklıkta kararsız olduğundan çözünme gerçekleşmekte ve iğnemsiz tane gelişimi elde edilmektedir. • β-Si₃N₄ tozunun partikül boyutuna bağlı olarak tane gelişimi sağlandığından, büyük partikül boyutlu toz kullanımı düşük sertlikte malzeme gelişimine sebep olmaktadır.
β-Si ₃ N ₄ tozu partikül boyut dağılımı	◆◆◆	◆◆◆	◆	<ul style="list-style-type: none"> • Yeterince ince boyutta β-Si₃N₄ tozu kullanıldığında çekirdek ilavesi tane büyümesini sağlamasına karşın tek başına yeterli değildir. Tane büyüme kinetiklerini aktif hale getirmek için daha yüksek sıcaklığa ve zamana gereksinim vardır. • β-Si₃N₄ tozu partikül boyutu >0.5μm olduğu durumda, çözünme yeterli seviyede olmadığından geniş partikül boyut dağılımı olsa dahi tane büyümesi gerçekleşmemektedir.
Sinterleme tekniği	◆◆◆◆◆	◆◆◆	◆	<ul style="list-style-type: none"> • 0.5 μm boyutundaki β-Si₃N₄ tozunun farklı gaz basınçlarında (1 veya 22 bar) sinterlenmesi sonrasında farklı mikroyapı gelişimleri ve farklı (3 ve 5 MPam^{1/2}) kırılma tokluğu elde edilmiştir. Yüksek gaz basınçları iğnemsiz tane gelişimine (A.R. ~7) sebep olurken, basınçsız sinterleme sonrasında eşeksenli tane gelişimi elde edilmiştir.
Sinterleme sonrası ısıtma işlemi	◆◆◆◆	◆◆◆◆	◆	<ul style="list-style-type: none"> • Başlangıç β-Si₃N₄ tozunun partikül boyutuna bağlı olarak mikroyapı gelişimi ve kırılma tokluğu değişim göstermektedir. • β-Si₃N₄ tozu partikül boyutu 0.5μm olduğu durumda tane büyümesi sağlanırken >1 μm tane büyümesi sınırlıdır.
Sinterleme ilave türü	◆◆◆	◆	◆	<ul style="list-style-type: none"> • Seçilen katyon sistemine göre, mikroyapı ve faz gelişimi değişiklik göstermektedir. • Kaba β-Si₃N₄ tozu ile başlanarak, uygun katyon sisteminin, sıvı faz kompozisyonunun ve sinterleme koşullarının geliştirilmesiyle iğnemsiz şekilde büyümüş (A.R. ≥7) SiAlON tanelerinin gelişimi sağlanabilir.
SiC ilavesi	◆	◆	◆◆◆◆◆	<ul style="list-style-type: none"> • Sert faz SiC ilavesiyle B0.5 tozundan hazırlanan malzemelerin sertlikleri 13 GPa'dan 15 GPa'a ulaşmıştır.

Çalışmanın diğer bir amacı SiAlON seramiklerinin mikroyapı (tane boyutu, α : β -SiAlON faz oranı, z değeri) - mekanik özellik (tokluk, sertlik) - aşınma direnci ilişkisinin araştırılması, aşınma mekanizmaları ve aşınma esnasında meydana gelen reaksiyonların açıklanmasıydı. Böylece literatüre SiAlON seramiklerinin tribolojik davranışlarının açıklanmasına yönelik katkıda bulunulması hedeflenmişti.

Yapılan çalışmalar sonrasında mevcut test koşullarında sürtünme katsayısının yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak değiştiği bulunmuştur. Yüzey pürüzlülüğü 0.2 μ m olan SiAlON seramikleri için sürtünme katsayısı 0.59-0.64 arasında değişirken, yüzey pürüzlülüğü 0.05 μ m olan SiAlON seramikleri için sürtünme katsayısı 0.2-0.35 arasında değişim göstermiştir. Sürtünme katsayısı düşük malzemelerin daha iyi aşınma direnci sergilediği tespit edilmiştir. SiAlON malzemelerinin aşınma direncini etkileyen parametreler, aşınma direncine etki dereceleri ve aşınma direncini etkileyen parametrelerin nasıl kontrol edilebileceği Çizelge 7.2’de özetlenmiştir.

Çalışmada geliştirilen SiAlON seramikleri β -SiAlON fazınca zengin (≥ 67) oldukları ve z değerleri dar bir aralıkta (0.1-0.6) değiştiği için aşınma direnci- α : β /SiAlON faz oranı arasındaki ilişkiyi ve aşınma direnci-z değeri arasındaki ilişkiyi net olarak söylemek mümkün değildir. SiAlON seramiklerine SiC ilavesinin etkisi incelendiğinde, SiC’ün nemli ortamda (%50-60) hidroliz olarak, kaygan yapıda silika jel oluşturduğu ve aşınma direncini olumlu yönde etkilediği tespit edilmiştir.

Çizelge 7.2. Aşınma direncini etkileyen parametreler, etki dereceleri ve parametrelerin kontrolü

<i>Parametre</i>	<i>Etki derecesi</i>	<i>Açıklama</i>	<i>Parametrenin Kontrolü</i>
Kırılma Tokluğu	▲▲▲▲▲	Kırılma tokluğu $\sim 3 \text{ MPam}^{1/2}$ olan malzemede yüzey altı çatlakların oluşumu ile yoğun malzeme kaybı meydana gelmektedir. Bu nedenle aşınma uygulamalarında kullanılacak malzemenin tokluğu $\geq 4 \text{ MPam}^{1/2}$ olmalıdır. $\geq 4 \text{ MPam}^{1/2}$ kırılma tokluğu için A.R. ≥ 5 olan tane gelişimi sağlanmalıdır.	<ol style="list-style-type: none"> 1) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu partikül boyutu $1 \mu\text{m}$ olduğu durumda $\sim 4 \text{ MPam}^{1/2}$, $\leq 0.5 \mu\text{m}$ olduğu durumda $\geq 5 \text{ MPam}^{1/2}$ kırılma tokluğu elde edilir. 2) Tane büyümesi için sinterleme sonrası yüksek sıcaklıkta ve yeterli sürede ısıl işlem gereklidir. 3) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu partikül boyut dağılımı tane büyümesi için itici gücü arttırmaktadır. 4) GPS tekniği PLS tekniğine göre daha iğnemsiz tane gelişimi sağlamaktadır. 5) Uygun kation sisteminin seçimi ile sıvı faz kompozisyonu modifiye edilerek çözünme-çökme için yeterli süre verildiği takdirde kaba $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozları ile de A.R. ~ 7 olan iğnemsiz tane gelişimi sağlanabilir.
Tane sınır fazı kimyası	▲▲▲▲	Amorf tane sınır fazı, kristal tane sınır fazına göre daha fazla aşındığı için kalın, koruyucu reaksiyon tabakasının oluşumuna neden olmaktadır. Bu tabaka yağlayıcı etki yaparak aşınma dayanımını arttırmaktadır. Ancak yüksek sıcaklık ve şiddetli aşınma koşulları için amorf tane sınır fazı tercih edilmemektedir. Isının etkisiyle camsı faz ergir ve viskozitesi yüksek reaksiyon tabakasının oluşumuna neden olarak sürtünme katsayısı ve aşınma oranı artar.	<ol style="list-style-type: none"> 1) Sinterleme işlemi sonrasında atomların düzenlenmesine izin vermeden hızlı soğutma işlemi yapılarak amorf tane sınır fazı elde edilir. 2) Kristal tane sınır fazı eldesi için sinterleme sonrası yavaş soğutma veya sinterlenmiş ürtne $1350\text{-}1700^\circ\text{C}$ arasında ısıl işlem uygulayarak kristal tane sınır fazı elde edilir. 3) Tane sınır fazının kompozisyonu, kullanılan sinterleme ilave türleri ve oranlarına ve ısıl işlem sıcaklığına göre farklılık gösterir.
Tane boyutu	▲▲▲▲	İnce tane boyutu ($0.1\text{-}0.2 \mu\text{m}$) hem daha az malzeme kaybına hem de ince taneler şeklinde kırılan reaksiyon tabakasının oluşumuna sebep olduğu için daha iyi aşınma dayanımı sağlamaktadır.	<ol style="list-style-type: none"> 1) İnce tane boyutu eldesi için Si_3N_4 tozu partikül boyutu $\leq 0.5 \mu\text{m}$ olmalıdır. 2) Tane büyümesinin gerçekleşmediği düşük sıcaklıklarda sinterleme işlemi yapılmalıdır. 3) GPS tekniği, hem ince hem de A.R. ≥ 7 tane gelişimi sağladığı için avantaj sağlamaktadır.
Sertlik	▲▲▲	Sertliği $\geq 14 \text{ GPa}$ olan malzemelerde reaksiyon tabakası ince ve kırılğan olup bu malzemelerde temasın şiddetli olduğu bölgede oyuk oluşumu gözlenmektedir. Bu nedenle aşınma hacmi artmaktadır. Ancak hem sertliği $\geq 14 \text{ GPa}$ hem de ince tane gelişimine sahip ($0.1\text{-}0.2 \mu\text{m}$) olan malzemelerde oluşan reaksiyon tabakası yine ince taneler şeklinde kırıldığından sürtünme azalarak daha az malzeme kaybına sebep olur. Sonuç olarak sertliği $\geq 14 \text{ GPa}$ olan malzemelerde ince tane boyutu olduğu takdirde aşınma direnci artar.	<ol style="list-style-type: none"> 1) Sert $\alpha\text{-SiAlON}$ fazının kararlılığı sağlanarak $\geq 14 \text{ GPa}$ sertlik elde edilir. 2) Sinterleme için yeterli miktarda sıvı faz oluşturacak kompozisyon tasarımı ile sertliği olumsuz etkilemeyecek optimum miktarda tane sınır fazı eldesi sağlanır. 3) Sinterleme sonrası ince tane boyutu Hall-Petch ilişkisine göre yüksek sertlik değerlerinin eldesini sağlar. İnce tane boyutu eldesi için uygun Si_3N_4 tozu partikül boyutu ve sinterleme sıcaklığı seçilmelidir. 4) Kristal tane sınır fazı, amorf tane sınır fazına göre daha yüksek sertliğe sahip olduğundan malzemenin sertliğinin artmasına neden olur.

Triboloji testleri sonrasında SiAlON seramiklerinin aşınma mekanizmalarının sürtünme katsayısına, tane sınırı kimyasına ve kırılma tokluğuna bağlı olarak değiştiği görülmüştür (Çizelge 7.3). Sürtünme katsayısı düşük malzemelerde tribokimyasal aşınma aktif aşınma mekanizması iken, sürtünme katsayısı yüksek malzemelerde abraziv aşınma aktif aşınma mekanizmasıdır. Abraziv aşınma mekanizması gözlenen SiAlON seramiklerinde, tane sınır fazı kimyasına ve kırılma tokluğuna bağlı olarak malzeme uzaklaşma mekanizmalarında farklılıklar gözlenmiştir. Amorf tane sınır fazı içeren malzemelerde koruyucu reaksiyon tabakası oluşumu ile aşınma dayanımı artmaktadır. Kristal tane sınır fazı içeren SiAlON seramiklerinde ise ince ve kırılma tokluğu (3 MPam^{1/2}) ise yüzey altı çatlakların oluşumu ile yoğun malzeme kayıplarına sebep olmaktadır.

Sonuç olarak aşınma uygulamaları için malzemeden istenen özellikler: *düşük yüzey pürüzlülüğü ($\leq 0.05 \mu\text{m}$), ince tane boyutu (0.1-0.2 μm), $\geq 4 \text{ MPam}^{1/2}$ kırılma tokluğu, $\geq 14 \text{ GPa}$ sertlik ve sıcaklığa bağlı olarak amorf/kristal tane sınır fazı olduğu tespit edilmiştir.*

Çizelge 7.3. Malzeme özelliğine bağlı olarak aşınma mekanizmaları

Mlz	μ	HV10 (GPa)	Kıc (MPam ^{1/2})	Tane sınır fazı	Mikroyapı	Aşınma Mekanizması
S1	0.63	16.07 ±0.06	5.61 ±0.21	Kristal	İnce-bimodal	Abraziv aşınma Plastik deformasyon Zayıf reaksiyon tabakası oluşumu ve kırılması Tane çıkması
S2	0.62	15.76 ±0.15	5.27 ±0.13	Kristal	İnce-bimodal	Abraziv aşınma Plastik deformasyon Zayıf reaksiyon tabakası oluşumu ve kırılması Tane çıkması
S3	0.64	14.22 ±0.13	4.10 ±0.15	Kristal	Kaba	Abraziv aşınma Plastik deformasyon Zayıf reaksiyon tabakası oluşumu ve kırılması Tane çıkması
S4	0.59	14.69 ±0.16	4.15 ±0.17	Kristal	Kaba	Abraziv aşınma Plastik deformasyon Zayıf reaksiyon tabakası oluşumu ve kırılması Tane çıkması
S5	0.63	12.41 ±0.18	5.45 ±0.17	Amorf	Kaba-bimodal	Abraziv aşınma Koruyucu reaksiyon tabakası oluşumu Tane çıkması
S6	0.60	13.22 ±0.08	4.98 ±0.40	Amorf	İnce	Abraziv aşınma Koruyucu reaksiyon tabakası oluşumu Tane çıkması
S7	0.61	12.70 ±0.20	3.01 ±0.20	Amorf	Çok ince	Abraziv aşınma Reaksiyon tabakası oluşumu ve uzaklaşması Yüzey altı çatlaklar
S8	0.62	17.59 ±0.19	6.24 ±0.23	Kristal	Çok ince	Abraziv aşınma Plastik deformasyon Zayıf reaksiyon tabakası oluşumu ve kırılması Tane çıkması
S9	0.20	14.10 ±0.07	4.00 ±0.10	Kristal	Orta-bimodal	Tribokimyasal aşınma Abraziv aşınma Tane çıkması
S10	0.35	15.60 ±0.12	5.10 ±0.14	Kristal	İnce-bimodal	Tribokimyasal aşınma Abraziv aşınma Tane çıkması SiC'ün etkisi ile yağlayıcı silika reaksiyon tabakasının oluşumu

Yeni geliştirilen SiAlON seramiklerinin performans testlerinin yapılması ve sonuçların tribolojik uygulamalarda kullanılan mevcut ticari malzemeler ile karşılaştırılması, geliştirilen ürünün teknolojik açıdan değerlendirilmesi için önem arz etmektedir.

Malzemelerin performans testleri yüzey hazırlama endüstrisinde nozul olarak kullanılmak üzere parçalar üretilerek gerçekleştirilmiştir. Performans testi için triboloji testleri sonrasında en iyi aşınma direncine sahip olan S9 ve S10 kodlu SiAlON seramikleri seçilmiştir. Bu malzemelerin performansları Ceradyne (Amerika) ve Ceramtec AG (Almanya) firmalarının tribolojik uygulamalarda kullanılmak üzere ürettikleri silisyum nitrür ve SiAlON malzemeleri ve yine Ceramtec firmasının ürettiği zirkonya ile kararlı kılınmış alümina (Dinox) ve alümina seramikleri ile karşılaştırılmıştır.

Sonuç olarak alümina seramiklerinin silisyum nitrür esaslı seramiklere göre 4 ile 17 kat arasında daha fazla aşındığı tespit edilmiştir. Mikroyapı gelişiminin aşınma davranışını kontrol eden en etkin parametre olduğu bulunmuştur. Silisyum nitrür esaslı seramikler iğnemsiz tane gelişimi ile eşeksen tane gelişimi gösteren alümina seramiklerine göre daha az tane çıkması ve dolayısıyla daha iyi aşınma dayanımına sahiptirler. Çalışmada geliştirilen S10 kodlu $\alpha:\beta$ -SiAlON+SiC malzeme, α -Si₃N₄ tozlarına göre reaktivitesi düşük, safsızlık oranı yüksek, başlangıç partikül boyutu kaba ve dolayısıyla proses edilebilirliği güç olan β -Si₃N₄ tozundan üretilmesine rağmen Ceramtec firmasının α -Si₃N₄ tozundan ürettiği Robaceram malzemesinden sonra en iyi aşınma dayanımına sahip malzemedir. Bu sonuç, tasarım ve süreç parametrelerinin kontrolü ile tribolojik uygulamalarda kullanılan mevcut silisyum nitrür esaslı malzemelere eşdeğer özellikle SiAlON seramiklerinin üretim teknolojilerinin geliştirildiğinin bir göstergesidir. S9 malzemesi ise tribolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan alümina esaslı Dinox malzemesinden 4.5 kat daha iyi performans göstermiştir. S9 malzemesi başlangıç toz maliyeti ve üretim tekniği (basıncsız sinterleme) bakımından alümina seramikleri ile benzerdir. Alümina seramiklerine eşdeğer maliyette ve daha iyi performansa sahip SiAlON seramiklerinin geliştirilmesi, SiAlON seramiklerinin aşınma uygulamalarında alümina seramikleri yerine tercih edilme şansını arttıracaktır.

Sonuç olarak, gerçekleştirilen doktora tezi çalışması ile SiAlON seramiklerinin mikroyapı-mekanik özellik-aşınma direnci ilişkisi, aşınma mekanizmaları ve bu mekanizmaları etkileyen parametreler açıklanarak literatüre katkılarda bulunulmuştur. Ayrıca gerçekleştirilmiş doktora çalışması, evrensel bilime katkıda bulunmanın yanı sıra, performans testleri sonrasında çalışmada geliştirilen SiAlON seramiklerinin tribolojik uygulamalarda kullanılan alümina seramiklerine göre daha dayanıklı ve benzer maliyette ve silisyum nitrür esaslı seramiklere eşdeğer performansta ve daha ekonomik oluşu nedeniyle, tribolojik problemlere de çözüm üretici nitelik taşımaktadır.

8. GENEL SONUÇLAR

Gerçekleştirilen doktora tezi ile SiAlON seramiklerinin fretting triboloji testleri sonrasında, tribolojik davranışı etkileyen malzeme parametreleri, etki dereceleri ve bu parametrelerin nasıl kontrol edilebileceği açıklanmıştır. Mevcut test koşullarında gerçekleşen aşınma mekanizmaları ve bu mekanizmaları etkileyen parametreler tartışılmıştır. Ayrıca evrensel bilime yapılan katkıların yanı sıra, geliştirilen SiAlON seramiklerinin uygulama alanında performans testi yapılarak mevcut ticari tribolojik uygulamalarda kullanılan seramikler ile karşılaştırma yapılmıştır.

Bu nedenle yapılan çalışmalar malzeme geliştirilmesi, tribolojik davranışın incelenmesi ve teknolojik özelliklerin değerlendirilmesi olmak üzere üç ana başlıkta incelenerek sonuçlar değerlendirilmiştir.

Malzeme Geliştirilmesi:

SiAlON seramiklerinin üretiminde yaygın olarak kullanılan UBE-Si₃N₄ tozuna alternatif Si₃N₄ tozları kullanılarak, Si₃N₄ tozu polimorf tipi, partikül boyutu, partikül boyut dağılımı, sinterleme tekniği, sinterleme sonrası ısıl işlem, sinterleme ilave türü ve takviye edici sert ikincil fazların SiAlON seramiklerinin mikroyapı gelişimi ve mekanik özellikler üzerine etkisi araştırılmış ve aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur.

- 1) SiAlON faz-denge ilişkisinin başlangıç Si₃N₄ tozu polimorf tipinden ya da oranından bağımsız olduğu görülmüştür. α -Si₃N₄, β -Si₃N₄ ya da bu tozların farklı oranlarda karışımdan hazırlanan kompozisyonlarla başlangıçta tasarlanan α : β -SiAlON faz oranına yakın değerler elde edilmiştir.
- 2) Başlangıç Si₃N₄ tozu polimorf tipinin, mikroyapı gelişimi ve mekanik özellikler üzerine etkisi olduğu görülmüştür. α -Si₃N₄ tozu yüksek sıcaklıklarda termodinamik olarak kararlı olmadığından daha kolay çözünerek bimodal mikroyapı gelişimi ve yüksek kırılma tokluğu sağlamaktadır. β -Si₃N₄ tozu ise kararlı olduğundan bimodal mikroyapı

gelişimi için, ince boyutta Si_3N_4 tozu, geniş partikül boyut dağılımı ve sinterleme sonrası ısı işlem gereklidir.

- 3) İnce partikül boyutundaki $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu ile başlanıldığında, tane gelişim mekanizması *sıvıdan homojen çekirdeklenme*dir. Ortalama partikül boyutu $1\mu\text{m}$ 'lik $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu kullanıldığında ise kaba partikül boyutu ve $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fazı kararlı olduğundan tamamen çözünürlük gerçekleşmemekte ve *mevcut kristallerden heterojen çekirdeklenme* ile tane büyümesi olmaktadır.
- 4) $\alpha\text{:}\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu faz oranının mikroyapı gelişimi ve mekanik özelliklere etkisi olmakla birlikte mikroyapı gelişimi çözünmesi yavaş ve zor olan $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu tarafından kontrol edilmektedir.
- 5) SiAlON malzemelerinin kırılma tokluğunun tane çapından çok tanelerin aspekt oranından etkilendiği görülmüştür. $\geq 5 \text{ MPam}^{1/2}$ kırılma tokluğu elde etmek için tanelerin aspekt oranının ≥ 7 olması gerekmektedir. Bu sonuç literatürdeki çalışmaları tekrar etmektedir.
- 6) TEM incelemeleri sonrasında Fe atomunun $\beta\text{-SiAlON}$ ve melilit kristal yapılarına yerleştiği görülmüştür. Literatürde böyle bir çalışma mevcut değildir. Böyle bir sonuç evrensel bilime katkıda bulunacak niteliktedir.
- 7) Başlangıç Si_3N_4 tozunun polimorf tipinden (α ya da β) bağımsız olarak, *ince partikül boyutuna sahip toz ile başlanıldığında ince mikroyapı gelişimi, kaba toz ile başlanıldığında kaba mikroyapı gelişimi* elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatür ile örtüşmektedir.
- 8) Seçilen oksit sistemlerinde, başlangıç $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozunun ortalama partikül boyutu $\leq 1 \mu\text{m}$ ve $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozunun partikül boyutu $\leq 0.5 \mu\text{m}$ olduğu durumda, sinterleme sıcaklığına bağlı olarak ince bimodal mikroyapı gelişimi ve $\geq 5 \text{ MPam}^{1/2}$ kırılma tokluğu elde edilmektedir.
- 9) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu termodinamik olarak yüksek sıcaklıklarda da kararlı olduğundan, bu tozdan bimodal mikroyapı gelişimi başlangıç partikül boyutu ile kontrol edilmektedir. Partikül boyutu $\leq 0.5 \mu\text{m}$ olduğu durumda taneler çözünme-çökme prosesi ile bimodal mikroyapı gelişimi sıvıdan homojen çekirdeklenme ile sağlanmakta, aksi taktirde bu boyutun üzerindeki taneler oldukça kararlı olduğundan mevcut kristallerden tane büyümesi heterojen çekirdeklenme ile gerçekleşmekte ve başlangıç

tozunun partikül boyutuna bağlı olarak kaba mikroyapı gelişimi sağlanmaktadır. Tane büyümesi için diğer etken parametreler uygun kation sisteminin, sıvı faz kompozisyonunun ve sinterleme koşullarının seçimidir. Kaba boyutta (1-2 μm) tozlar kullanılsa bile bu parametreler kontrol edilerek kaba $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerinin sıvı faz içindeki çözünürlüğü artarak bimodal mikroyapı gelişimi ve yüksek kırılma tokluğu elde edilebilir.

- 10) Tasarlanan $\alpha\text{:}\beta\text{-SiAlON}$ faz oranlarının eldesi için, tozun öğütme koşulları oldukça önemlidir. Aşırı öğütme süreleri ve hızları, Si_3N_4 tozlarının hidroliz olarak, kompozisyonu $\beta\text{-SiAlON}$ bölgesine kaydırmasına, tane sınır fazı miktarının artarak malzeme sertliğinde azalmaya sebep olmaktadır.
- 11) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu kullanıldığında bimodal mikroyapı gelişimi elde etmede diğer etken parametre, partikül boyut dağılımının kontrolüdür. Burada tane büyüme mekanizması, küçük tanelerin çözünerek büyük tanelerin üzerine çökmesidir. Ancak çalışmada kullanılan $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu kaba olduğu için (1 μm) sınırlı seviyede çözülmüş ve çözünme-çökme ile tane büyümesi gerçekleşmemiştir. Bu nedenle çekirdek ilavesinin mikroyapı gelişimi üzerine etkisi gözlemlenememiştir. Yeterince ince boyutta (0.5 μm) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu kullanıldığında çekirdek ilavesi tane büyümesini sağlamasına rağmen, tek başına yeterli değildir. Tane büyümesi için ısıya ve yeterli süreye gereksinim vardır. Yüksek sıcaklıklar tane sınırlarındaki atomların sıvı fazın içindeki kütle taşınım miktarını arttırarak tane büyümesini sağlamaktadır.
- 12) Isıl işlem ile tane büyümesini sağlamak için sinterleme sonrasında oluşan SiAlON taneleri için kritik tane çapı $\leq 0.5 \mu\text{m}$ olmalıdır. Aksi takdirde ısıl işlem esnasında çözünme-çökme prosesi ile tane büyümesi gerçekleşmemektedir.
- 13) Ağ. %1, 3 μm boyutunda çekirdek ilave edilmiş B1 tozundan hazırlanan malzemenin (B1+1B3) 5 saat süre ile yüksek sıcaklıkta (1990°C) uygulanan ısıl işlemi sonrasında $\alpha\text{-SiAlON}$ fazının miktarının arttığı (28 α →39 α) ve $\alpha\text{-SiAlON}$ tanelerinin enine ve boyuna büyüdüğü

gözlenmiştir. α -SiAlON fazının miktarındaki artış, yüksek sıcaklıklarda α -SiAlON fazının β -SiAlON fazına göre daha kararlı olmasından kaynaklanmaktadır. Çözünme-çökme için yeterli süre ve sıcaklık olduğundan α -SiAlON tanelerinde büyüme gözlenmiştir. Bu sonuç literatüre yeni bir katkı sağlamaktadır.

- 14) α -Si₃N₄ tozundan üretilen malzemelerde *ısıtılma işlemi esnasında uygulanan gaz basıncının ısıtılma işlem süresine göre daha etkin parametre olduğu* görülmüştür. Azot gaz basıncının 22 bardan 100 bara artışıyla iğnemsiz gelişen tanelerin sayısı artarak kırılma tokluğu 5.72'den 6.91 MPam^{1/2}'ye ulaşmıştır.
- 15) B1 tozu içeren 50A150B1 malzemesinde ise, *ısıtılma işlem süresinin azot gaz basıncı miktarına göre daha etkili parametre olduğu* görülmüştür. Kaba β -Si₃N₄ tozu yavaş çözüldüğü için 2 saat ısıtılma işlem süresi tane büyümesi için yeterli değildir.
- 16) 0.5 μ m partikül boyutundaki β -Si₃N₄ tozundan hazırlanan malzemenin, basınçsız sinterlenip sonrasında yine basınçsız ısıtılma işlem uygulanması sonrasında aspekt oranı ≥ 7 olan iğnemsiz tane gelişimi ile kırılma tokluğu 3.01'den 5.16 MPam^{1/2}'ye artmıştır. Bu sonuç ince partikül boyutunda β -Si₃N₄ tozu ile başlanıldığında, malzeme bozunmadan basınçsız sinterleme ile de iğnemsiz tane gelişimi elde edileceğini göstermektedir.
- 17) Kaba β -Si₃N₄ tozları (1-2 μ m) kullanıldığında seçilen katyon sistemine göre, mikroyapı ve faz gelişimi değişiklik göstermektedir. Sinterleme ilavesi türü arttıkça, sıvı fazın ötektik sıcaklığı ve viskozitesi azalarak, kaba β -Si₃N₄ tanelerinin sıvı faz içindeki çözünürlüğü artmış ve böylece daha ince mikroyapı gelişimi elde edilmiştir. Bu sonuç kaba β -Si₃N₄ tozları ile başlanarak, uygun katyon sisteminin, sıvı faz kompozisyonunun ve sinterleme koşullarının geliştirilmesiyle bimodal mikroyapı gelişiminin elde edilebileceğini göstermektedir. Tez sonrasında bu konu üzerinde çalışmalara devam edilecektir.
- 18) Ca²⁺ katyonu α -SiAlON yapısında çözünürlüğü en yüksek olan katyon (1.4) olmasına rağmen, bu çalışmada CaO-CeO₂ sisteminde α -SiAlON fazının kararlılığı sağlanamamıştır. Ca kaynağı olarak CaO yerine CaF₂

kullanıldığında α -SiAlON fazının kararlılığı sağlanmış ve enine ve boyuna abartılı şekilde büyümüş α -SiAlON tanelerinin gelişimi gözlenmiştir. Literatürde böyle bir çalışma mevcut olmayıp tane büyüme mekanizmasının ayrıntılı olarak incelenmesi, bu tarz seramiklerin özelliklerinin daha ayrıntılı anlaşılmasına katkıda bulunacaktır.

- 19) Kaba β -Si₃N₄ tozları (1-2 μ m) kullanıldığında mikroyapı ve faz gelişimleri katyon sistemine göre farklılık göstermesine rağmen malzemelerin kırılma tokluğu değerleri benzerdir. Kaba β -Si₃N₄ tozunun sıvı fazın kompozisyonuna bağlı olarak çözünürlük derecesi değişmesine rağmen, tozun tamamen çözünmesi için yeterli süre tanınmadığı için tane büyümesi mevcut kristallerden heterojen çekirdeklenme ile olup, bu çekirdeklerin sayısı fazla olduğundan tane büyümesi için yeterli alan kalmamakta ve bundan dolayı aspekt oranı düşük (≤ 5) tane gelişimi sağlanmıştır. Bu nedenle malzemelerin kırılma tokluğu $\sim 4 \text{ MPam}^{1/2}$ dir.
- 20) 0.5 μ m boyutundaki β -Si₃N₄ tozunun farklı gaz basınçlarında (1 veya 22 bar) sinterlenmesi sonrasında farklı mikroyapı gelişimleri ve farklı (3 ve 5 $\text{MPam}^{1/2}$) kırılma tokluğu elde edilmiştir. Yüksek gaz basınçları ve düşük sıcaklıklar (1800-1850°C) ince (0.2 μ m) ve iğnemsiz tane gelişimine (A.R. ~ 7) sebep olurken, basınçsız sinterleme sonrasında ince eşeksenli tane gelişimi elde edilmiştir.
- 21) Ağırlıkça %18 sert faz ($\sim 25 \text{ GPa}$) SiC ilavesiyle B0.5 tozundan hazırlanan malzemenin sertliği 13 GPa'dan 15 GPa'a ulaşmıştır.

Tribolojik Davranışın İncelenmesi:

SiAlON seramiklerinin fretting triboloji testleri 8N normal yük, 100 μ m vuruş mesafesi, 6 Hz salınım frekansı ve 45000 çevrim sayısı koşullarında gerçekleştirilmiştir. Mevcut test koşulları altında elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.

- 1) Sürtünme katsayısının yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak değiştiği bulunmuştur. Yüzey pürüzlülüğü 0.2 μ m olan SiAlON seramikleri için

sürtünme katsayısı 0.59-0.64 arasında değişirken, yüzey pürüzlülüğü 0.05 μm olan SiAlON seramikleri için sürtünme katsayısı 0.2-0.35 arasında değişim göstermiştir. Malzemenin sertliğinin, α : β -SiAlON faz oranının ve mikroyapının sürtünme katsayısını etkilemediği görülmüştür.

- 2) SiAlON malzemelerin aşınma oranı 10^{-5} - 10^{-6} $\text{mm}^3/\text{N.m}$ ve aşınma hacmi 10^{-3} - 10^{-4} mm^3 arasında değişmektedir. Literatürde benzer test koşullarında SiAlON seramikleri üzerine yapılan çalışmalarda aşınma hacmi $1.24 \cdot 10^{-3}$ mm^3 ve aşınma oranı $3.87 \cdot 10^{-6}$ $\text{mm}^3/\text{N.m}$ olarak elde edilmiştir. Doktora tezi kapsamında geliştirilen SiAlON malzemelerinin aşınma davranışları bu malzemeler ile benzerdir. Literatürde seramik malzemelerin aşınma hacmi, aşınma rejimi ve aşınma mekanizması ilişkisi kurulmuştur. Bu çalışmada SiAlON seramiklerinin aşınma testleri sonrasında aşınma hacmi 10^{-3} ile 10^{-4} mm^3 arasında değiştiğinden hafif şiddetli aşınma rejimi gözlemlendiğini söyleyebiliriz.
- 3) SiAlON malzemelerinin aşınma direncini etkileyen en önemli parametrenin kırılma tokluğu olduğu tespit edilmiştir. Kırılma tokluğu ~ 3 $\text{MPam}^{1/2}$ olan malzemede yüzey altı çatlakların oluşumu ile yoğun malzeme kaybı meydana gelmektedir. Bu nedenle aşınma uygulamalarında kullanılacak malzemenin tokluğu ≥ 4 $\text{MPam}^{1/2}$ olmalıdır. ≥ 4 $\text{MPam}^{1/2}$ kırılma tokluğu için A.R. ≥ 5 olan tane gelişimi sağlanmalıdır.
- 4) Aşınma direncini etkileyen ikinci önemli parametre tane sınır fazı kimyasıdır. Amorf tane sınır fazı, kristal tane sınır fazına göre daha fazla aşındığı için kalın, koruyucu reaksiyon tabakasının oluşumuna neden olmaktadır. Bu tabaka yağlayıcı etki yaparak aşınma dayanımını arttırmaktadır. Ancak yüksek sıcaklık ve şiddetli aşınma koşulları için amorf tane sınır fazı tercih edilmemektedir. Isının etkisiyle camsı faz ergir ve viskozitesi yüksek reaksiyon tabakasının oluşumuna neden olarak sürtünme katsayısı ve aşınma oranı artar.
- 5) Tane boyutu aşınma direncini etkileyen diğer bir parametredir. İnce tane boyutu (0.1-0.2 μm) hem daha az malzeme kaybına hem de ince taneler şeklinde kırılan reaksiyon tabakasının oluşumuna sebep olduğu için daha iyi aşınma dayanımı sağlamaktadır.

- 6) Aşınma direncine sertliğin etkisi incelendiğinde, sertliği ≥ 14 GPa olan malzemelerde reaksiyon tabakasının ince ve kırılğan olduğu ve bu malzemelerde temasın şiddetli olduğu bölgede oyuk oluşumu gözlenmiştir. Bu nedenle aşınma hacmi artmaktadır. Ancak hem sertliği ≥ 14 GPa hem de ince tane gelişimine sahip (0.1-0.2 μm) olan malzemelerde oluşan reaksiyon tabakası yine ince taneler şeklinde kırıldığından sürtünme azalarak daha az malzeme kaybına sebep olur. Sonuç olarak sertliği ≥ 14 GPa olan malzemelerde ince tane boyutu olduğu takdirde iyi aşınma dayanımı elde edilir.
- 7) Çalışmada geliştirilen SiAlON seramikleri β -SiAlON fazınca zengin (≥ 67) oldukları ve z değerleri dar bir aralıkta (0.1-0.6) değiştiği için aşınma direnci- α : β /SiAlON faz oranı arasındaki ilişkiyi ve aşınma direnci-z değeri arasındaki ilişkiyi net olarak söylemek mümkün değildir.
- 8) SiAlON seramiklerine SiC ilavesinin etkisi incelendiğinde, SiC'ün nemli ortamda (%50-60) hidroliz olarak, kaygan yapıda silika jel oluşturduğu ve aşınma direncini olumlu yönde etkilediği tespit edilmiştir.
- 9) SiAlON seramiklerinin aşınma mekanizmalarının sürtünme katsayısına, tane sınırı kimyasına ve kırılma tokluğuna bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir. Sürtünme katsayısı düşük (0.2-0.35) malzemelerde tribokimyasal aşınma aktif aşınma mekanizması iken, sürtünme katsayısı yüksek (0.59-0.64) malzemelerde abraziv aşınma aktif aşınma mekanizmasıdır.
- 10) Abraziv aşınma mekanizması gözlenen SiAlON seramiklerinde, tane sınır fazı kimyasına ve kırılma tokluğuna bağlı olarak malzeme uzaklaşma mekanizmalarında farklılıklar gözlenmiştir. Amorf tane sınır fazı içeren malzemelerde koruyucu reaksiyon tabakası oluşumu ile aşınma dayanımı artmaktadır. Kristal tane sınır fazı içeren SiAlON seramiklerinde ise ince ve kırılğan reaksiyon tabakası aşınma hacminin artmasına neden olmuştur. Düşük kırılma tokluğu (3 MPam^{1/2}) ise yüzey altı çatlakların oluşumu ile yoğun malzeme kayıplarına sebep olmaktadır.
- 11) Aşınma uygulamaları için malzemedan istenen özellikler: *düşük yüzey pürüzlülüğü* (≤ 0.05 μm), *ince tane boyutu* (0.1-0.2 μm), ≥ 4 MPam^{1/2}

kırılma tokluğu, ≥ 14 GPa sertlik ve sıcaklığa bağılı olarak amorf/kristal tane sınır fazı olduğu tespit edilmiştir.

Teknolojik Özelliklerin Değerlendirilmesi:

Malzemelerin performans testleri yüzey hazırlama endüstrisinde nozul olarak kullanılmak üzere parçalar üretilerek gerçekleştirilmiştir. Yapılan performans testleri sonrasında, SiAlON seramiklerinin tribolojik uygulamalarda kullanılan alümina seramiklerine göre daha dayanıklı ve benzer maliyette ve silisyum nitrür esaslı seramiklere eşdeğer performansta ve daha ekonomik oluşu, çalışmada geliştirilen ürünlerin teknolojik açıdan da oldukça önemli yere sahip olduğunu göstermektedir. Bu açıdan değerlendirildiğinde gerçekleştirilen doktora tezi çalışması, evrensel bilime katkı sağlamanın yanı sıra sanayideki tribolojik problemlere de çözüm üretici nitelik taşımaktadır.

9. GELECEĞE YÖNELİK ÖNERİLER

Tamamlanmış olan bu doktora tezi çalışmasının 5.5. bölümünde β -Si₃N₄ tozu kullanarak hazırlanan kompozisyonlarda sinterleme ilave türlerinin tane büyüme davranışı ve mekanik özelliklere etkisini incelenmişti. Yapılan çalışmalar sonrasında Ca-Ce sisteminde CaO kullanıldığında α -SiAlON fazının kararlılığı sağlanamazken, CaO yerine CaF₂ kullanıldığında başlangıçta tasarlanan faz oranlarına ulaşılamasa da α -SiAlON fazının kararlılığı sağlanmıştı. CaF₂'ün α -SiAlON fazını neden kararlı kıldığı ve abartılı tane büyümesini sağladığını açıklamak için tane sınır fazı kimyası ve α -SiAlON tanelerinin ayrıntılı olarak TEM ile incelenerek sonuçlar yorumlanabilir.

Tez çalışmasının 5.1. bölümünde çift faz içeren α : β -SiAlON seramiklerinde başlangıç Si₃N₄ tozu polimorf tipinin ve oranının, mikroyapı gelişimi ve ürün özelliklere etkisi araştırılmış ve nihai SiAlON faz-denge ilişkisinin başlangıç Si₃N₄ tozu polimorf tipinden ya da oranından bağımsız olduğu ancak mikroyapı gelişimini ve mekanik özellikleri etkilediği görülmüştü. Mikroyapı gelişimi esnasındaki çekirdekleşme ve tane büyüme mekanizmaları hakkında detaylı bilgi sahibi olmak için, sıcaklığa bağlı olarak faz gelişim aşamaları XRD ile ve tane yapıları SEM ile incelenebilir. Böylece başlangıç Si₃N₄ tozu polimorf tipinin (α ya da β) tane büyüme davranışları ayrıntılı olarak açıklanabilir.

Kaba β -Si₃N₄ tozları (1-2 μ m) kullanıldığında seçilen katyon sistemine bağlı olarak, mikroyapı ve faz gelişimi değişiklik gösterirken mekanik özelliklerin değişmediği gözlenmişti. Bu durum, sinterleme ilavesi türüne bağlı olarak sıvı fazın ötektik sıcaklığının ve viskozitesinin değişiklik göstererek taneleri çözme davranışlarının farklılığından kaynaklanmaktaydı. Kaba β -Si₃N₄ tozunun sıvı fazın kompozisyonuna bağlı olarak çözünürlük derecesi değişmesine rağmen, tozun tamamen çözünmesi için yeterli süre tanınmadığı için seçilen tüm katyon sistemlerinde aspekt oranı düşük (≤ 5) tane gelişimi ve ~ 4 MPam^{1/2} kırılma tokluğu elde edilmişti. Uygun katyon sisteminin seçimi ve tanelerin çözünmesi için yeterli süre verilerek, kaba β -Si₃N₄ tozları ile elde edilecek mikroyapı ve mekanik özellikler incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Hutchings, I. M., *Tribology: friction and wear of engineering materials*, Butterworth-Heinemann Ltd, London, İngiltere, 1992.
- [2] Ashby, M. F ve Jones, D. R.H., *Engineering materials 1: An introduction to their properties and applications*, Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, Boston, 1996.
- [3] Rabinowicz, E., *Friction and wear of materials*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1965.
- [4] Jahanmir, S., *Friction and wear of ceramics*, Marcel Decker Inc, New York, 1994.
- [5] Dowson, D., *History of tribology*, Longman Inc, Newyork, 1979.
- [6] Zum Gahr, K-H., *Microstructure and wear of materials*, Elsevier, Oxford, 1987.
- [7] Bhushan, B., *Principles and applications of tribology*, A Wiley-Interscience Publication, New York, A.B.D., 1999.
- [8] Ugur, F., Süper beyinler nano teknoloji için dönüyor, 2006, <http://www.aksiyon.com.tr/detay.php>
- [9] Shi, B., *Tribologic comparison of materials*, PhD. Thesis, University of Alaska, A.B.D., 2004.
- [10] Kato, K., ve Adachi, K., Wear mechanisms (Chapter 7), Modern tribology handbook, Bhushan, B., CRC, A.B.D., 2000.
- [11] Hsu, S. ve Shen, M., Wear maps (Chapter 9), Modern tribology handbook, Bhushan, B., CRC, A.B.D., 2000.
- [12] Pirro, D. M. ve Wessol, A.A., *Lubrication fundamentals*, M. Dekker, New York, 2001.
- [13] Hsu, S. M. ve Shen, M., “Wear prediction of ceramics”, *Wear*, **256**, 867-878, 2004.
- [14] Wang, Y., *A study on the wear and wear transitions of ceramics*, Ph.D. dissertation, University of Maryland, College Park, Maryland, 1994.
- [15] Ying, T.N., *Wear mechanisms for ductile and brittle materials in a micro-contact*, Ph.D. dissertation, University of Maryland, College Park, Maryland, 1996.

- [16] Anonim, 2009, <http://www.ceradyne.com/products/industrialpartssuppliers>
- [17] Erdemir, A., Fenske, G.R., Eric, R. A., “Surface coating technology”, **49**, 435, 1991.
- [18] Bhushan, B., Bölüm 32-41, Modern tribology handbook, CRC, A.B.D., 2000.
- [19] Anonim, www.ceramicbulletin.org/months/Nov03/outlook.pdf
- [20] Anonim, www.electronics.ca/reports/materials/structural_ceramics.html
- [21] Anonim, <http://www.cerbec.saint-gobain.com/About/About.asp>
- [22] K. Berroth ve T. Prescher, “Development and industrial application of silicon nitride based ceramics”, *Key Eng. Mat.*, **287**, 3-9, 2005.
- [23] Anonim, www.forestry.about.com/od/forestindustry
- [24] Anonim, www.kennametal.com/images/repositories/pdf/victoriacatalogold
- [25] Anonim, <http://americas.kyocera.com/kicc/industrial/genprods.html>
- [26] Anonim, www.ibs-ppg.com/
- [27] Anonim, <http://americas.kyocera.com/kicc/industrial/textiles.html>
- [28] Anonim, www.ceramtec.com/index/products/textile
- [29] Anonim, www.syalons.co.uk
- [30] Collins, J. F. ve Gerby, R. W., “New refractory uses for silicon nitride reported”, *J. Metals*, **7**, 612, 1955.
- [31] Ekström, T. ve Nygren, M. “SiAlON ceramics”, *J. Am Ceram Soc.*, **75**, 259-276, 1992.
- [32] Deeley, G.C., Herbert, J.M., Moore, N.C., “Dense silicon nitride”, *Pow. Met.*, **8**, 145, 1961.
- [33] Mitomo, M. ve Tayima, Y., “Sintering, properties and applications of silicon nitride and SiAlON ceramics”, *J. Jpn. Ceram. Soc.*, **99**, 1014, 1991.
- [34] Terwilliger, G. R., “Properties of sintered Si₃N₄”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 48-49, 1974.
- [35] Mitomo, M., “Pressure sintering of Si₃N₄”, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1103, 1976.
- [36] Oyama, Y. ve Kamigaito, O., “Solid solubility of some oxides in Si₃N₄”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**, 1637, 1971.
- [37] Jack, K. H. ve Wilson, W. J., “Ceramics based on the Si-AI-O-N and related systems”, *Nature (Phys. Sci)*, **238**, 28, 1972.

- [38] Jack, K. H., "SiAlONs and related nitrogen ceramics", *J. Mater. Sci.*, **11**, 1135, 1976.
- [39] Grun, R., "The crystal structure of β -Si₃N₄", *Acta Crystallogr*, **B35**, 800-804, 1979.
- [40] Kohatsu, I. ve McCauley, J. W., "Re-examination of the crystal structure of α -Si₃N₄", **9**, 917-20, 1974.
- [41] Peng, H., *Spark plasma sintering of silicon nitride based ceramics*, PhD Thesis, Department of Inorganic Chemistry, Stockholm University, 2004.
- [42] Hampshire, S., Park, H. K., Thompson, D. P. ve Jack, K. H., " α -SiAlON ceramics", *Nature*, **274**, 880, 1978.
- [43] Mandal, H. ve Thompson D.P., "Reversible $\alpha \rightarrow \beta$ phase transformation in heat treated SiAlON Ceramics", *J. Euro. Ceram. Soc.*, **12**, 421-429, 1993.
- [44] Rosenflanz, A. ve Chen, I-Wei, "Kinetics of phase transformations in SiAlON ceramics II. Reaction paths," *J. Euro. Ceram. Soc.* **19**, 2337-48, 1999.
- [45] Rosenflanz, A. ve Chen, I-Wei, "Kinetics of phase transformations in SiAlON ceramics I. Effects of cation size, composition and temperature," *J. Euro. Ceram. Soc.* **19**, 2325-35, 1999.
- [46] Mrotek, D., *Effect of compositional variations on the microstructural development of Ca/ α - β SiAlON materials*, PhD Thesis, 1998, New Jersey, USA.
- [47] Matovic, B., *Low temperature sintering additives for silicon nitride*, PhD Thesis, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, 2003.
- [48] Kijama, K. ve Shirasaki, S., "Nitrogen self diffusion in silicon nitride", *J. Chem Phys*, **65**, 2668. 1976.
- [49] Thompson, D. P., *Preparation and properties of silicon nitride based material*, Aedermannsdorf, Switzerland, Bonnell D A., 1989.
- [50] Hwang, S. L. ve Chen, I. W., "Reaction hot pressing of α and β -SiAlON ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 165-71, 1994.
- [51] Hewett, C. L., Cheng, Y. B., Muddle, B. C. ve Trigg, M. B., "Preparation of fine-grained calcium α -SiAlON", *J. Mater. Sci. Lett.*, **13**, 1612-15, 1994.

- [52] Watari, K., Nagaoka, T. ve Kanzaki, S., "Densification process. of α -SiAlON ceramics", *J. Mat. Sci.*, **29**, 5801, 1994.
- [53] Van ruten, J. T., Hintzen, H. T. ve Metselaar, R., "Phase formation of Ca- α -SiAlON by reaction sintering", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16**, 995, 1996.
- [54] Sun, Y., Walls, P. A. ve Thompson, D. P., "Reaction sequences in preparation of Sialon ceramics", in: Non-Oxide Technical and Engineering Ceramics Proc. Inter. Conf., Limerick, Ireland, 1985, Ed. S. Hampshire. Elsevier Applied Science, London, England, 105-117, 1986.
- [55] Cao, G. Z., Metselaar, R. ve Ziegler, G., "Relations between composition and microstructure of sialons", Euro Ceramics Volume I, edited by G. deWith, R. A. Terpstra, R. Metselar, Elsevier Applied Science, London, p.346, 1989.
- [56] Layden, G. K., Final Report R75-912072, United Technologies Research Center, Conn. 1976.
- [57] S. Boskovic, K. G. Nickel, "Preparation and properties of α : β SiAlON composites", *EuroCeramics* Volume I, edited by G. deWith, R. A. Terpstra, R. Metselaar, Elsevier Applied Science, London, p. 441, 1989.
- [58] Watari, K., Sakaguchi, S., Kanzaki, S., Hamasaki, T., ve Ishizaki, K., "Quantity and Character of Grain Boundary Phase in Mixed α '/ β ' Sialon Ceramics", *J. Mater. Res.*, **9**, 2741-44, 1994.
- [59] Kingery, W. D., "Densification during sintering in the presence of a liquid phase. I. theory", *J. Appl. Phys.* **30**, 301, 1959.
- [60] Kingery, W. D., "Densification during sintering in the presence of a liquid phase. II. experimental", *J. Appl. Phys.* **30**, 307, 1959.
- [61] Pearson, R. G., "Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry", *Inorg. Chem.*, **27**, 734-40, 1988.
- [62] Menon, M. ve Chen, I. W., "Reaction densification of α -SiAlON. I: Wetting behavior and acid-base reactions", *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 545-52, 1995.
- [63] Jennings, H. M., "Review: On Reactions between silicon and nitrogen,. part 1, mechanisms", *J. Mater. Sci.*, **18**, 951, 1983.

- [64] Hwang S. L. ve Chen I. W., “Reaction hot pressing of α and β -SiAlON ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 165-71, 1994.
- [65] 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. Mat. Sci.*, **25**, 1824-32, 1990.
- [66] Li, H. X., Sun, W. Y., Wang, P. L., Yan, D. S. ve Tien, T. Y., “The effect of GPS parameters on mechanical properties of Y- α -SiAlON ceramics”, *Ceramics International*, **23**, 449-56, 1997.
- [67] Biswas, S. ve Riley, F. L., “Gas pressure sintering of silicon nitride-current status”, *Mat Chem. Phys.*, **67**, 175-179, 2001.
- [68] Poper, P., “Application of silicon nitride”, *Key Eng. Mat.*, **89-91**, 719, 1994.
- [69] Xu, G. F. ve Zhuang, H.R., “Microwave reaction sintering of α : β SiAlON composite ceramics”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **17**, 675-680, 1997.
- [70] Nygren, M. ve Shen, Z., “Kinetic aspects of superfast consolidation of silicon nitride based ceramics by spark plazma sintering”, *J. Mater. Chem.*, **23**, 204-207, 2001.
- [71] Riley, F., “Silicon nitride and related materials”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 245-265, 2000.
- [72] Sugita, T., Ueda, K. ve Kanemura, Y., “Material removal mechanism of silicon nitride during rubbing in water”, *Wear*, **97**, 1–8, 1984.
- [73] Tomizawa, H. ve Fischer, T.E., “Friction and wear of silicon nitride and SiAlON”, *ASLE Trans.*, **30**, 41–46, 1987.
- [74] Xu, J., Kato, K. ve Hirayama, T., “The transition of wear mode during the running-in process of silicon nitride sliding in water”, *Wear*, **205**, 55–63, 1997.
- [75] Chen, M., Kato, K. ve Adachi, K., “The comparisons of sliding speed and normal load effect on friction coefficients of self-mated Si_3N_4 and SiC under water lubrication”, *Tribol. Int.*, **35**, 129–135, 2002.
- [76] Gardos, M.N., „Environmental tribology,” tribology research from model experiments to industrial problem G. Dalmaz, ed. (Elsevier, New York, NY, 2001) pp. 253–271.
- [77] Kato, K. ve Adachi, K., “Wear of advanced ceramics”, *Wear*, **253**, 1097-1104, 2002.

- [78] Saito, T., Imada, Y. ve Honda, F., “Chemical influence on wear of Si₃N₄ and hBN in water”, *Wear*, **236**, 153-158, 1999.
- [79] Heshmat, H. ve Jahanmir, S., “Tribological behavior of ceramics at high sliding speeds in steam”, *Tribol. Let.*, **17**, 359–366, 2004.
- [80] Jahanmir, S., Ozmen, Y. ve Ives, L.K., “Water lubrication of Si₃N₄ in sliding”, **17**, 409-417, 2004.
- [81] Dong, X., Jahanmir, S. ve Ives, L.K., “Wear transition diagram for silicon carbide”, *Tribol. Int.*, **288**, 559–572, 1995.
- [82] Gomes, J.R., Osendi, M.I., Miranzo, P., Oliveira, F.J. ve Silva, R.F., “Tribological characteristics of self-mated couples of Si₃N₄–SiC composites in the range 22–700°C”, *Wear*, **233–235**, 222–228, 1999.
- [83] Mukerji, J. ve Prakash, B., “Wear of nitrogen ceramics and composites in contact with bearing steel under oscillating sliding condition”, *Ceramic International*, **24**, 19-24, 1998.
- [84] Skopp, A., Woydt, M. ve Habig, K.H., “Tribological behavior of silicon nitride materials under unlubricated sliding between 22°C and 1000°C”, *Wear*, **181–183**, 571–580, 1995.
- [85] Skopp, A. ve Woydt, M., “Ceramic–ceramic composite materials with improved friction and wear properties”, *Tribol. Int.*, **25**, 61–70, 1992.
- [86] Woydt, M., “Ceramic–ceramic composites for dry sliding in closed tribosystems”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72**, 66–67, 1993.
- [87] Melandri, C., Gee, M.G., Portu, G. ve Guicciardi, S., “High temperature friction and wear testing of silicon nitride ceramics”, *Tribol. Int.*, **28**, 403–413, 1995.
- [88] Saito, T., Hosoe, T. ve Honda, F., “Chemical wear of sintered Si₃N₄, hBN and Si₃N₄–hBN composites by water lubrication”, *Wear*, **247**, 223–230, 2001.
- [89] Gangopadhyay, A., Jahanmir, S. ve Peterson, M.B., “Self-lubricating ceramic matrix composites”, Jahanmir, S., (Ed.), *Friction and Wear of Ceramics*, Marcel Dekker, New York, 1997, pp. 163–197.

- [90] Carrapichano, J.M., Gomes, J.R. ve Silva, R.F., “Tribological behaviour of Si₃N₄-BN ceramic materials for dry sliding applications”, *Wear*, **253**, 1070-1076, 2002.
- [91] Wei, D., Meng, Q. ve Jia, D., “Mechanical and tribological properties of hot-pressed h-BN/Si₃N₄ ceramic composites”, *Ceramic Internationals*, **32**, 549-554, 2006.
- [92] Liuka, T. ve Kita, H. “Tribological behaviour of Mo₅Si₃ particle reinforced Si₃N₄ matrix composites”, *Wear*, **258**, 877-889, 2005.
- [93] Zhang, W.G., Liu, W.M., Liu, H.W., Yu, L.G. ve Xue, Q.J., “Tribological behaviors of (Ca, Mg)-SiAlON under lubrication of polyols”, *Wear*, **223**, 143–149, 1998.
- [94] Zhang, W.G., Liu, W.M., Liu, H.W. ve Yu, L.G., “Friction and wear behaviors of a (Ca,Mg)–SiAlON/SAE 52100 steel pair under the lubrication of various polyols as water-based lubricating additives”, *Tribol. Int.*, **33**, 769–775, 2000.
- [95] Ye, C., Liu, W. ve Ou, Z., “Tribological behaviour of Dy-SiAlON ceramics sliding against Si₃N₄ under lubrication of flourine containing oils”, *Wear*, **253**, 579-584, 2002.
- [96] Xie, Z.H., Hoffmann, M., Moon, R.J., Munroe, P.R. ve Cheng, Y.B., “Sliding wear behaviour of Ca-α-SiAlON ceramics at 600°C in air”, *Wear*, **260**, 1356-1360, 2006.
- [97] Rani, D. A., Yoshizawa, Y., Jones, M.I., Hyuga, H. ve Hirao, K., Yamauchi, Y., “Comparison of tribological behaviour between α-SiAlON/Si₃N₄ and Si₃N₄/Si₃N₄ sliding pairs in water lubrication”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 1655-1658, 2005.
- [98] Wani, M. F., “Fretting wear of SiAlON ceramics”, *J. Eng. Tribology*, **221**, 653-659, 2007.
- [99] Xie, Z.-H., Hoffman, M., Munroe, P. ve Cheng, Y.B., “Friction and wear of α-SiAlON ceramics”, in: E. Pereloma, K. Raviprasad (Eds.), *Proceedings of Engineering Materials 2001*, The Institute of Materials Engineering, Australasia Ltd., Melbourne, Australia, 2001, pp. 183– 189.

- [100] Xie, Z.-H., Hoffman, M., Moon, R., Munroe, P. ve Cheng, Y.B., “Effect of microstructure on sliding wear of calcium α -SiAlON ceramics”, *Key Eng. Mater.*, **45**, 280–283, 2005.
- [101] Hirao, K., Jones, M., Hyuga, H., Yamauchi, Y. ve Kanzaki S., “Tribological behaviour of α : β composite SiAlON ceramics”, *Key Eng. Mat.*, **237**, 203-210, 2003.
- [102] Jones, M., Hirao, K., Shen, Z. ve Nygren, M., “Wear properties of self-reinforced α -SiAlON ceramics produced by SPS”, *Wear*, **257**, 292–296, 2004.
- [103] Prakash, B. Bandyopadhyaya, S. ve Mukerji, J., “Friction and wear behavior of hot Pressed SiAlON–Steel ball tribopair under reciprocating sliding”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 2255, 1999.
- [104] Jones, M., Hirao, K., Hyuka, H., Yamauchi, Y. ve Kanzaki, S., “Wear properties of Y α : β SiAlON ceramics”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **23**, 1743-1750, 2003.
- [105] Kurama, S., Schulz, I. ve Herrmann, M., “Wear behaviour of α and α/β -SiAlON ceramics stabilized with Nd_2O_3 and Y_2O_3 ”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 155-162, 2009.
- [106] Satoh, T., Sakaguchi, S., Hirao, K., Toriyama, M. ve Kanzaki, S., “Influence of Al-O-Y solid solution on the aqueous tribological behaviour of Si_3N_4 ”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 462-64, 2001.
- [107] Compbell, P., Laoui, T., Celis, J.P. ve Van Der Biest, O., “The influence of intergranular phases on tribological performance of SiAlONs”, *Mat. sci. Eng.*, **A207**, 72-86, 1996.
- [108] Basu, B., Vleugels, J., Kalin, M. ve Van Der Biest, O., “Friction and wear behaviour of SiAlON ceramics under fretting contacts”, *Materials and Engineering*, **A359** 228-236, 2003.
- [109] Mandal, H., *Heat Treatment of SiAlON ceramics*, PhD. Thesis, University of Newcastle Upon Tyne, Department of Mechanical, Materials and Manufacturing Engineering, U.K., 1992.
- [110] Levin, E.M. ve McMurdie, F. H., *Phase Diagrams for Ceramists*, Amer. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, Fig. 2596, 1975.

- [111] Pyzik, A. J., Carrol, D. F., Hwang, C. J., “The effect of glass chemistry on the microstructure and properties of self reinforced silicon nitride”, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 287, edited by Chen, I.W., Becher, P. F., Mitomo, M., Petzow, G., Yen, T., MRS, Pittsburgh, 411, 1993.
- [112] Levin, E.M., Robbins, C. R., McMurdie, F.H. ve Reser, M.K., *Phase Diagrams for Ceramists*, Amer. Ceram.Soc., Columbus, Ohio, Fig. 630, 1964.
- [113] Sun, W. Y., Yan, D. S., Gao, L., Mandal, H., Liddell, K., Thompson, D. P., “Subsolidus phase relationships in the systems $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3$ (Ln = Nd, Sm)”, *J.Euro. Ceram. Soc.*, **15**, 349-355, 1995.
- [114] Izhevskiy, V.A., Genova, L.A., Bressiani, J.C., Aldinger, F., “Progress in SiAlON ceramics”, *J.Euro. Ceram. Soc.*, **20**, 2275-2295, 2000.
- [115] Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Echlin, P. D., Joy, C., Roming, Jr. A.D., C.E. Lyman, Fiori, C. ve Lifshin, E., “Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis”, Second Edition, Plenum Pres, New York and London, pp:79-90, 99-101.
- [116] Evans, A. G. ve Charles, E. A., “Fracture Toughness Determinations by Indentation”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 371, 1976.
- [117] Kuşhan Akın, Ş., *$\alpha\text{-SiAlON}$ seramiklerinde çekirdek ilavesi ile mikroyapı gelişimi ve termal özelliklerinin iyileştirilmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Seramik Müh. Anabilim Dalı, Türkiye, 2006.
- [118] Waterhouse, R. B., *Fretting Wear ASM Handbook: Friction, Lubrication and Wear Technology*, ASM, Materials Park, OH, 1992.
- [119] Hoffmann, M. J. ve Petzow, G., “Tailored microstructures of silicon nitride ceramics”, *Pure & Appl. Chem.*, **66**, 1807-1814, 1994.
- [120] Lange, F. F., “Fracture Toughness of Si_3N_4 as a Function of the Initial α -Phase Content”, *J.Am.Ceram.Soc.*, **62**, 428-430, 1979.
- [121] Mitomo, M., Hirotsuru, H., Suematsu, H. ve Nishimura, T., “Fine-Grained Silicon Nitride Ceramics Prepared from β -Powder”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 211-14, 1995.

- [122] Lee, S. K., Lee, K. S., Lawn, B. R. ve Kim, D. K. “Effect of Starting Powder on Damage Resistance of Silicon Nitrides”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2061-70, 1998.
- [123] Mitomo, M., Hirosaki, N., Nishimura, T. ve Xie, R. J., “Microstructure Control in Si₃N₄ ceramics- A Review”, *J. Ceram. Soc. Japan*, **114**, 867-872, 2006.
- [124] Lange, F. F “Relation Between Strength, Fracture Energy, ve Microstructure of Hot-Pressed Si₃N₄”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 518-522, 1973.
- [125] Wild, S., Grieveson, P. ve Jack, K. H.; pp. 385-95 in *Special Ceramics*, Vol. 5. Edited by P. Popper. The British Ceramic Research Association, 1972.
- [126] Hirosaki, N., Akimune, Y. ve Mitomo, M., “Effect of grain growth of β -Si₃N₄ on strength, weibull modulus, ve fracture toughness”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1892-94, 1993.
- [127] Hirosaki N. ve Akimune, Y., “Microstructure characterization of gas pressure sintered β -Si₃N₄ containing large β -Si₃N₄ seeds”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1093-97, 1994.
- [128] Emoto H. ve Mitomo, M., “Control ve Characterization of abnormally grown grains in silicon nitride ceramics”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **17**, 797-804, 1997.
- [129] Lee, C. J., Chae, J. I. ve Kim, D. J., “Effect of β -Si₃N₄ starting powder size on elongated grain growth in β -Si₃N₄ ceramics”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **20**, 2667-2671, 2000.
- [130] Mitomo, M. ve Uenosono, S., “Microstructural development during gas-pressure sintering of α -silicon nitride”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 103, 1992.
- [131] Ekström, T., Ingelström, N., Brage, R., Hatcher, M. ve Johansson, T., “ α - β -SiAlON ceramics made from different silicon nitride powders”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, p.1164-1170, 1988.
- [132] Li, Y. W., Wang, P. L., Chen, W.W., Cheng, Y.B. ve Yan, D.S., “Phase formation ve microstructural evolution of Ca α -SiAlON using different Si₃N₄ starting powders”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **20**, 1803-1808, 2000.

- [133] Rosenflanz, A., *α -SiAlON: phase stability, phase transformations and microstructural evolutions*, PhD Thesis, Michigan University, pp. 178-179, USA, 1997.
- [134] Chatfield, C., Ekström T. ve Mikus, M., “Microstructural investigation of α : β -Y-SiAlON materials”, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2297-2307, 1986.
- [135] Hwang, S. ve Chen, I.W., “Nucleation ve growth of α -SiAlON on α -Si₃N₄”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1711-1718, 1994.
- [136] Chen, I.W. ve Rosenflanz, A., “A tough SiAlON ceramic based on α -Si₃N₄ with a whisker like microstructure”, *Nature*, **389**, 701-704, 1997.
- [137] Li, Y. W., Wang, P.L., Cheng Y.B. ve Yan, D.S., “Microstructure ve property anisotropy of hot pressed Ca- α -SiAlON”, *J. Mater. Sci. Letters*, **19**, 999-1002, 2000.
- [138] Hampshire, S., Drew, R. A. ve Jack, K.H., “Oxynitride glasses”, *Phy. Chem. Glasses*, **26**, 182-186, 1985.
- [139] Hwang, C.J., Susintzky, D.W. ve Beaman, D.R., “Preparation of multication α -SiAlON containing strontium”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 588-592, 1995.
- [140] Wang, H., Cheng, Y-B., Muddle, B.C., Gao, L. ve Yen, T.S., “Preferred orientation in hot-pressed Ca- α -SiAlON ceramics” *J. Mater. Sci. Letters*, **15**, 447, 1996.
- [141] Nordberg, L.-O., Shen, Z., Nygren, M. ve Ekström, T., “On the extension of the α -SiAlON solid solution range ve anisotropic grain growth in Sm-doped α -SiAlON ceramics”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **17**, 575-580, 1997.
- [142] Mandal, H., Oberacker, R., Hoffmann M.J. ve Thompson, D.P., “ α -SiAlON Ceramics Densified with Mixed Oxide Sintering Additives”, *Mater. Sci. Forum*, **325**, 207-212, 2000.
- [143] Mandal, H., Kara, F., Turan, S. ve Kara, A., *Multication Doped α : β -SiAlON Ceramics*, USA, Patent No: US 7,064,095B2 ve EP02723041.
- [144] Kang, S-J. L. ve Han, S-M., “Grain growth in Si₃N₄ based materials”, *MRS Bulletin*, **21**, 33-37, 1995.
- [145] Woetting, G., Kanka B. ve Ziegler, G., pp.83-96 in *Non-oxide Technical ve Engineering Ceramics*, Ed. S. Hampshire, Elsevier Appl. Sci., London, Englve, 1986.

- [146] Hwang, C. M., *The systems SiAlON-Y₃Al₅O₁₂ ve SiAlON-Cordierite: Sintering ve grain growth*, PhD. Thesis, Department of Materials Science and Engineering University of Michigan, Ann Arbor, MI, 1988.
- [147] Hoffmann, M. J., “Analysis of microstructural development ve mechanical properties of silicon nitride ceramics”, pp.59-72 in *Tailoring of Mechanical Properties of Si₃N₄ Ceramics*, Ed. By M. J. Hoffmann ve G. Petzow, Kluwer academic Publishers, The Netherlands, 1994.
- [148] Woetting G. ve Ziegler, G., “Microstructural development of sintered, hot pressed ve hot isostatic pressed silicon nitride”, pp.412-24 in *Proc. Of Intl. symp. On Ceram. Components for Eng.* Ed. By S. Someya, E. Kanai, K. Veo, Japan, Tokyo, 1984.
- [149] Satet, R.L., ve Hoffmann, M. J., “Impact of the intergranular film properties on microstructure ve mechanical behaviour of silicon nitride”, *Key Eng. Mat.*, **264-268**, 775-80, 2004.
- [150] Bressiani, J. C., Izhevskiy, V. ve Bressiani, A.H.A., ”Development of the microstructure silicon nitride based ceramics”, *Mater. Research*, **2**, 165-172, 1999.
- [151] Dressler, W., Kleebe, H-J., Hoffmann, M. J., Rühle M. ve Petzow, G., “Model experiments concerning abnormal grain growth in silicon nitride”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **16**, 3-14, 1996.
- [152] Lee, D-D., Kang, S-J., Petzow, G. ve Yoon, D. N., “Effect of α to β phase transition on the sintering of silicon nitride ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 767, 1990.
- [153] Mitomo, M., Tsutsumi, M., Tanaka, H., Uenosono, S. ve Saito, F., “Grain Growth During Gas Pressure Sintering of β -Si₃N₄”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2441-45, 1990.
- [154] Evans, A. G., “Perspective on the Development of High-Toughness Ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 187–206, 1990.
- [155] Becher, F., “Microstructural Design of Toughened Ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 255–69, 1991.
- [156] Mitomo M. ve Uenosono, S., “Gas-Pressure Sintering of β -Silicon Nitride,” *J. Mater. Sci.*, **26**, 3940–44, 1991.

- [157] Kawashima, T., Okamoto, H., Yamamoto, H. ve Kitamura, A., “Grain Size Dependence of the Fracture Toughness of Silicon Nitride Ceramics,” *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**, 320–23, 1991.
- [158] Kleebe, H-J, Pezzotti, G. ve Ziegler, G., “Microstructure ve Fracture Toughness of Si₃N₄ Ceramics: Combined Roles of Grain Morphology ve Secondary Phase Chemistry”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 1857–67, 1999.
- [159] Shibata, N., Pennycook, S. J., Gosnell, T. R., Painter, S. G., Shelton, W.A. ve Becher, P. F., “Observation of rare earth segregation in silicon nitride ceramics at subnanometre dimensions”, *Nature*, **428**, 730-33, 2004.
- [160] Zhang, H.Y., Hu Z.Q. ve Lu, K., “Hall-Petch relationship in the nanocrystalline selenium prepared by crystallization from the amorphous state”, *J. Appl. Phys.*, **77**, 2811-2813, 1995.
- [161] Chen, W-W., Steel, J., Zhang, Y., Jiang, J-X., Cheng, Y-B., Wang, P-L. ve Yan, D-S., “Mechanical ve erosion-resistance properties of slag α -SiAlON ceramics”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **24**, 2847–2851, 2004.
- [162] Yurdakul H., 4. Doktora Tez İzleme Raporu, 2009.
- [163] Huseby, I.C., Lukas, H.L. ve Petzow, G., “Phase equilibria in the system Si₃N₄-SiO₂-BeO-Be₃N₂”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 378-380, 1975.
- [164] Jack, K.H., “Nitrogen Ceramics”, *Trans, J. Br. Ceram. Soc.*, **72**, 376-384, 1973.
- [165] Oyama, Y., “Solid Solution in the System Si₃N₄-Ga₂O₃-Al₂O₃”, *Jap. J. Appl., Phys.*, **12**, 500, 1973.
- [166] Winter, M., The University of Sheffield and Web Elements Ltd, UK, 1993, Size of elements and atoms, <http://www.webelements.com>
- [167] Wang, P. L., Werner, P. E., Gao, L., R., Harris, K. ve Thompson, D.P., “Ordering of nitrogen ve oxygen in nitrogen containing melilites Y₂Si₃O₃N₄ ve Nd₂Si_{2.5}Al_{0.5}O_{3.5}N_{3.5}”, *J. Mater. Chem.*, **7**, 2127-2130, 1997.
- [168] Rhee, S-H., Lee, J-D ve Kim, D.Y., “Effect of α -Si₃N₄ initial particle size on the microstructural evolution and phase transformation during sintering of Si₃N₄ ceramics”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **20**, 1787-1794, 2000.

- [169] Boris E. L., Zhmud, V. ve Bergstrom, L., “Dissolution and Deagglomeration of Silicon Nitride in Aqueous Medium”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 2394–400, 2000.
- [170] He, C., Wang, Y.S., Wallance, J. S. ve Hsu, S. M., “Effect of microstructure on the wear transition of zirconia-toughened alumina”, *Wear*, **162-164**, 314-321, 1993.
- [171] Ajayi, O. O. ve Ludema, K.C., “Surface damage of structural ceramics:implications for wear modelling”, *Wear*, **124**, 237-257, 1988.
- [172] Zum Gahr, K. H., Bundschuh, W. ve Zimmerlin, B., “Effect of grain size on friction and sliding wear of oxide ceramics”, *Wear*, **162-164**, 269-279, 1993.
- [173] Mukhopadhyay, A. K. ve Mai, Y-W., “Grain size effect on abrasive wear mechanisms in alumina ceramics”, *Wear*, **162-164**, 258-268, 1993.
- [174] Miranda-Martinez, M. R., Davidge, W. ve Riley, F. L., “Grain size effects on the wet erosive wear of high purity polycrystalline alumina”, *Wear*, **172**, 41-48, 1994.
- [175] Davidge, R. W. ve Riley, F. L., “Grain size dependence of the wear of alumina”, *Wear*, **186-187**, 45-49, 1995.
- [176] Sedlacek, J., Galusek, D., Svancarek, P., Riedel, R., Atkinson, A. ve Wang, X., “Abrasive wear of Al₂O₃-SiC and Al₂O₃-(SiC)-C composites with micrometer and submicrometer sized alumina matrix grains”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **28**, 2983-2993, 2008.
- [177] Roy, R. S., Basu, D., Chanda, A. ve Mitra, M. K., “Distinct wear characteristics of submicrometer grained alumina in air and distilled water:A brief analysis on experimental observation”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 2987-2991, 2007.
- [178] Doğan, C. P. ve Hawk, J. A., “Role of composition and microstructure in the abrasive wear of high alumina ceramics”, *Wear*, **225-229**, 1050-1058, 1999.
- [179] Doğan, C. P. ve Hawk, J. A., “Microstructure and abrasive wear in silicon nitride ceramics”, *Wear*, **250**, 256-263, 2001.

- [180] Herrmann, M., Schulz, I., Schubert, C., Hermel, W., Zalite, D. I. ve Ziegler, G., "Ultrafine Si₃N₄ materials with low coefficients of friction and wear rates", *Ceramic forum international*, **75**, 38-45, 1998.
- [181] Tanaka, I., Nasu, S., Adachi, H., Miyamoto Y. ve Nihara, K., "Electronic structure behind the mechanical properties of β-SiAlONs", *Acta. Mater.*, **40**, 1995-2001, 1992.
- [182] Lemercier, H., Rouxel, T., Fargeot D. ve Besson, J.L., "Yttrium sialon glasses: structure and mechanical properties-elasticity and viscosity", *J. Non-Cryst. Solids*, **201**, 128-145, 1996.
- [183] Rosenflanz, A., *α-SiAlON: phase stability, phase transformations and microstructural evolutions*, PhD Thesis, Michigan University, pp. 139, USA, 1997.
- [184] Ching, W.Y., Mo S.D. ve Chen, Y., "Calculation of XANES/ELNES spectra of all edges in Si₃N₄ and Si₂N₂O", *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 11-15, 2002.
- [185] Yoshiya, M., Tatsumi, K., Tanaka I. ve Adachi, H., "Theoretical study on the chemistry of intergranular glassy film in Si₃N₄-SiO₂ ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 109-112, 2002.
- [186] Painter, G. S., Becher P. F. ve Sun, E. Y. "Bond energetics at intergranular interfaces in alumina-doped silicon nitride", *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 65-67, 2002.
- [187] Pezzotti G. ve Painter, G. S. "Mechanisms of dopant induced changes in intergranular SiO₂ viscosity in polycrystalline silicon nitride", *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 91-96, 2002.
- [188] Garofalini S. H. ve Luo, W. "Molecular dynamics simulations of calcium silicate intergranular films between silicon nitride crystals", *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 1741-1752, 2003.
- [189] Su X. ve Garofalini, S. H., "Atomistic structure of calcium silicate intergranular films between prism and basal planes in silicon nitride: a molecular dynamics study", *J. Mater. Res.*, **19**, 752-758, 2004.
- [190] Dudsek P. ve Benco, L., "Cation-Aided Joining of Surfaces of β-Silicon Nitride: structural and Electronic Aspects", *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1248-54, 1998.

- [191] Nakayasu, T., Yamada, T., Tanaka, I. ve Adachi H., "Goto Calculation of grain boundary bonding in Rare earth-doped β - Si_3N_4 " *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 565-70, 1998.
- [192] Ziegler, A., Kisielowski, C., Hoffmann M.J. ve Ritchie R.O., "Atomic resolution Transmission Electron Microscopy of the Intergranular Structure of a Y_2O_3 containing Silicon Nitride ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 1777-85, 2003.
- [193] Gu, H., Pan, X., Cannon, R. M. ve Rühle, M., "Dopant distribution in grain boundary films in calcia-doped silicon nitride ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 3125-35, 1998.
- [194] Becher, P. F., Painter, G. S., Sun, E. Y., Hsueh C. H. ve Lance, M. J., "The Importance Of Amorphous Intergranular Films In Self-Reinforced Si_3N_4 Ceramics", *Acta Mater.*, **48**, 4493–4499, 2000.
- [195] Hanifi, A. R., Genson, A., Pomeroy, M. J. ve Hampshire, S., "An introduction to the glass formation and properties of Ca-Si-Al-O-F glasses", *Mater. Sci. Forum*, **554**, 17-23, 2007.
- [196] Genson, A., Hanifi, A. R., Put, A. V. ve Pomeroy, M. J. ve Hampshire, S., "Effect of fluorine and nitrogen anions on properties of Ca-Si-Al-O glasses", *Mater. Sci. Forum*, **554**, 31-35.
- [197] Ekstrom, T., "Sialon ceramics sintered with yttria and rare earth oxides". In Materials Research Society Symposium Proceedings, ed. I-W. Chen, P. F. Becher, M. Mitomo, G Petzow and T. S. Yen. MRS, Pittsburgh, 1993, pp.121.
- [198] Söderlung, E. ve Ekström, T. "Pressureless sintering of Y_2O_3 - CeO_2 doped sialons", *J. Mater. Sci.*, **25**, 4815-, 1990.
- [199] Clarke, D.R. "Densification of silicon nitride: effect of chlorine impurities", *J. Am. Ceram. Soc.*, **1**, 21-23, 1982.
- [200] Huang, Z. K., Sun, W. Y. ve Yan, D. S., "Phase relations of the Si_3N_4 -AlN-CaO system", *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**, 255-259, 1985.
- [201] Wang, P.L., Zhang, C., Sun, W.Y. ve Yan, D.S., "Formation behavior of multi-cation α -sialons containin calcium and magnesium", *Mater. Lett.*, **38**, 178-185, 1999.

- [202] Pearson, H. O. Handbook of refractory carbide and nitrides, pp.139, 1996.
- [203] Petzow G. ve Herrmann, M. “Silicon nitride ceramics”, *Structure and Bonding*, **102**, 47-166, 2002.
- [204] Campbell, P.Q., Celis, J.P., Roos J.R. ve Van Der Biest, O., “Fretting wear of selected ceramics and cermets”, *Wear*, **174**, 47-56, 1994.
- [205] Murthy, V. S., Kobayashi, R. H., Tamari, N., Tsurekawa, S., Watanabe, T. ve Kato, K., “Effect of doping elements on the friction and wear properties of SiC in unlubricated sliding condition”, *Wear*, **257**, 89-96, 2004.
- [206] Anderson, P., “Water lubricated and dry running properties of ceramic journal bearings”, *Tribotest Journal*, **10**, 147-161, 2003.
- [207] Evans, A. G., Marshall, D. B. ve Rigney, D.A., (Ed.), Fundamentals of friction and wear of materials, ASM, Metals Park, OH, 1981, pp.439-452.
- [208] Fisher-Cripps, A. C., “The hertzian contact stress”, *J. Mater. Sci.*, **34**, 129-137, 1999.
- [209] Archard, J. F., “The temperature of rubbing surfaces”, *Wear*, 1958, **2**, 438–455.
- [210] Ko, Y.G., Shin, D.H., Park, K.T. ve Lee, C.S., “An analysis of the strain hardening behavior of ultra-fine grain pure titanium”, *Scripta Mater.*, **54**, 1785-1789, 2006.
- [211] Guha D. ve Chowdhuri, S. K., “The Effect of Surface Roughness on the Temperature at the Contact Between Sliding Bodies”, *Wear*, **197**, 63–73, 1996.
- [212] Materials Science and Technology, Ed. R. W. Chan, P. Haasen, E. J. Kramer, Vol.11, Structure and properties of ceramics, Weinheim, 1994. pp.144.
- [213] Taguchi, S. P. ve Ribeiro, S., “Silicon nitride oxidation behaviour at 1000 and 1200°C”, *J. Mater. Processing Technology*, **147**, 336-342, 2004.
- [214] Wada, S.M “Effect of hardness and fracture toughness of target materials and impact particles on erosion of ceramic materials”, Erosion of Ceramic Materials, ed. J.E. Ritter, Trans. Tech. Pub., Switzerland, 1992, pp.51-74.

- [215] Zhang, Y., Cheng Y.-B. ve Lathabai, S., “Influence of microstructure on the erosive wear behavior of Ca α -sialon materials”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **21**, 2435-2445, 2001.
- [216] Singha Roy R., Mondal, A., Chanda, A., Basu, D. ve Mitra, M. K., “Sliding wear behavior of submicron grained alumina in biological environment”, *J. Biomedical Mat. Research*, 257-262, 2006.
- [217] Singha Roy R., Chanda, A., Basu, D. ve Mitra, M. K., “Distinct wear characteristics of submicrometer grained alumina in air and distilled water: A brief analysis on experimental observation”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 2987-2991, 2007.
- [218] Evans, A.G., Gulden M. E. ve Rosenblatt, M., “Impact damage in brittle materials in the elastic-plastic response regime”, *Proc. Roy., Soc., London, Ser., A.*, **361**, 343-365, 1978.
- [219] Wiederhorn S. M. ve Lawn, B.R., “Strength degradation of glass impacted with sharp particles: I Annealed surfaces”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 66-70, 1979.
- [220] Routbort, J. L., Scattergood R.O. ve Kay, E. W., “Erosion of silicon single crystals”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 635-640, 1980.
- [221] Wiederhorn S. M. ve Hockey, B. J., “Effect of material parameters on the erosion resistance of brittle materials”, *J. Mater. Sci.*, **18**, 766-780, 1983.
- [222] Routbort, J. L. ve Scattergood, R.O., “Solid particle erosion of ceramics and ceramic composites”, *Erosion of Ceramic Materials*, ed. J. E. Ritter, trans. Tech. Pub., Switzerland, 1992, 766-780.
- [223] Lathabai S. ve Pender, D.C., “Microstructural influence in slurry erosion of ceramics”, *Wear*, **189**, 122-135, 1995.
- [224] Lathabai, S., “Erosion of ceramics”, *Materials Forum*, **19**, 101-116, 1995.
- [225] Health, G.R., Johnson, T.D., Parry, M. T. ve Wall, D. J., “Solid particle erosion of alumina linings for pulverised fuel transport piping”, *Br. Ceram. Trans., J.*, **89**, 17-21, 1990.
- [226] Liu, D., Lin J. ve Lee, R.R., “Erosive wear behaviour in duophase sialon composites”, *Ceram. Int.*, **24**, 217-221, 1998.