

**Si₃N₄ ESASLI KOMPOZİT MALZEMELERİN
ELEKTRİKSEL VE ISIL
İLETKENLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

Erhan AYAS

Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz-2009

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Erhan AYAS'ın "Si₃N₄ Esaslı Kompozit Malzemelerin Elektriksel ve Isıl İletkenliklerinin Geliştirilmesi" başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 10.07.2009 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Doç. Dr. ALPAGUT KARA
Üye :	Prof. Dr. FERHAT KARA
Üye :	Prof. Dr. HASAN MANDAL
Üye :	Prof. Dr. ABDULLAH ÖZTÜRK
Üye :	Yrd. Doç. Dr. OSMAN NURİ ÇELİK

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

Si₃N₄ ESASLI KOMPOZİT MALZEMELERİN ELEKTRİKSEL VE ISIL İLETKENLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Erhan AYAS

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

Danışman: Doç. Dr. Alpagut KARA

2009, 199 sayfa

Bu doktora tezinin temel amacı, yalıtkan özelliğe sahip Si₃N₄ esaslı seramiklerin elektriksel iletkenliğinin artırılarak fonksiyonel kullanım alanlarını genişletmektir. Bu amaçla çeşitli elektriksel iletkenlik teorileri ve segregasyon ağ yapısı yaklaşımı temel alınarak ekonomik olarak ucuz, kolay ve yenilikçi bir üretim prosesi geliştirilmiştir. Geleneksel partikül takviyeli kompozit yaklaşımından farklı olarak hacimce % 2,5 - 10 aralığında nano boyutta oksit (TiO₂) ve oksit dışı (TiCN, SiC) tozlar ile küresel SiAlON esaslı granüller mekanik olarak kaplanmıştır. Elde edilen kompozit malzemeler ilave türüne göre Gaz basınçlı (GPS), spark plazma (SPS) ve basınçsız sinterleme metotları ile sinterlenmiştir. Nihai kompozitlerde ilave türüne bağlı olarak granül sınırlarında hacimce % 2,5 ilave miktarında bile, iletken bir ağ yapısı oluşturularak, kompozitlerin mekanik ve fiziksel diğer özellikleri kötüleştirilmeden, elektriksel iletkenlik sağlanmıştır. Üretilen kompozit malzemeler geleneksel yöntemlerle üretilen kompozitler ile karşılaştırılarak çalışmanın önemi vurgulanmıştır. Uygulanan proses ile sadece elektriksel iletkenlik özelliği değil yüksek ısı yayılımı değerleri de elde edilerek, prosesin farklı özelliklerin eldesinde başarı ile kullanılabilmesi kanıtlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Elektriksel iletkenlik, kompozit, segregasyon ağ yapısı, Si₃N₄, SiAlON.

ABSTRACT

PhD Dissertation

IMPROVING THE ELECTRICAL AND THERMAL CONDUCTIVITY OF Si₃N₄ BASED COMPOSITES

Erhan AYAS

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Alpagut KARA

2009, 199 pages

The aim of this PhD dissertation is to improve the electrical conductivity of Si₃N₄ based ceramics for expanding the application areas of this materials. For this purpose, basic conductivity theories and segregated network concept taken as basis and an innovative, easy and cost effective process is developed. Apart from traditional particulate reinforced composite approach, spherical SiAlON based granules are coated with nano sized oxide (TiO₂) and non-oxide powders (TiCN, SiC) in the range of 2.5-10 vol. % by mechanical mixing. Depending on the additive type gas pressure sintering (GPS), spark plasma sintering (SPS) and pressureless sintering (PS) techniques are employed to densify composites. Even coating with very low amounts such as 2.5 vol. % highly conductive segregated network of particles are achieved without deteriorating the mechanical and physical properties of Si₃N₄ based matrix material. For comparison and to emphasis the importance of production route, composites produced by particle reinforcement concept are also prepared. In addition to electrical conductivity, high thermal diffusivity values are obtained. Instead all within this process other properties of the materials such as thermal conductivity is also improved.

Anahtar Kelimeler: Electrical conductivity, composite, segregated network, Si₃N₄, SiAlON.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1.GİRİŞ	1
2. Si₃N₄ ve SiAlON SERAMİKLERİ	3
2.1. Tarihsel Gelişim	3
2.2. Kristal Yapı ve Faz Diyagramları	6
2.3. Sinterleme ve Üretim Yöntemleri	10
2.3.1. Sinterleme aşamaları	10
2.3.2. Sinterleme yöntemleri.....	12
2.4. Si ₃ N ₄ Esaslı Seramiklerin Özellikleri.....	15
2.4.1. Mekanik özellikler	17
2.4.2. Isıl özellikler	18
2.4.3. Elektriksel özellikler	18
3. ELEKTRİKSEL İLETKENLİK	20
3.1. İletkenlik Mekanizmaları	21
3.1.1. Elektronik iletkenlik	21
3.1.2. İyonik iletkenlik.....	24
3.2. Kompozit Malzemelerde Elektriksel İletkenlik	26
3.3. Kompozit Malzemelerde Elektriksel İletkenlik Teorileri	28
3.3.1. Karışım kuralı	28
3.3.2. Efektif ortam teorileri	29

3.3.3. Perkolasyon teorisi.....	33
3.3.4. Genel efektif ortam teorisi	37
4. Si₃N₄ ESASLI KOMPOZİTLERDE ELEKTRİKSEL İLETKENLİK... 39	
4.1. Yüksek İletkenliğe Sahip Partikül Takviyeli Kompozitler	39
4.1.1. TiN ve TiCN partikül takviyeli kompozitler	40
4.1.2. SiC partikül takviyeli kompozitler.....	45
4.1.3. MoSi ₂ partikül takviyeli kompozitler	48
4.1.4. Karbon nanotüp (CNT) takviyeli kompozitler.....	50
4.2. Segrege Ağ Yapısı Yaklaşımı ile Elektriksel İletkenlik.....	53
5. AMAÇ ve ÖNEM..... 58	
6. MATERYAL ve YÖNTEM 60	
6.1. Kompozisyon Tasarımı	60
6.2. Kullanılan Tozlar ve Özellikleri.....	60
6.3. Toz Hazırlama	62
6.3.1. Partikül takviyeli kompozitler	62
6.3.2. Granül kaplama yöntemi ile üretilen kompozitler	62
6.4. Sinterleme.....	64
6.5. Karakterizasyon.....	66
6.5.1. Yoğunluk ölçümü	66
6.5.2. Faz analizi	66
6.5.3. Mikroyapı analizi	67
6.5.4. Sertlik ve kırılma tokluğu ölçümü	67
6.5.5. Mukavemet ve elastik modül ölçümü.....	68
6.5.6. Elektriksel direnç ölçümü	68
6.5.7. Isıl difüzyon hızı ölçümü	70
7. TiN, TiCN ve MoSi₂ PARTİKÜL TAKVİYELİ SiAlON	
ESASLI KOMPOZİTLER..... 71	
7.1. Giriş.....	71

7.2. Yoğunluk ve Faz Analizi.....	71
7.3. Mikroyapı Analizi	79
7.4. Mekanik Özellikler.....	85
7.5. Elektriksel Özellikler.....	89

8. TiN SEGREGA AĞ YAPISINA SAHİP SiAlON ESASLI

KOMPOZİTLER.....	92
8.1. Giriş.....	92
8.2. TiO ₂ -TiN Dönüşümü: Termodinamik Yaklaşım.....	93
8.3. Kaplama Prosesinin Etkinliği.....	95
8.4. Basınçsız Sinterleme Yöntemi ile Üretilen Kompozitler.....	99
8.4.1. Yoğunluk ve faz analizi.....	99
8.4.2. Mikroyapı analizi	104
8.4.3. Mekanik özellikler.....	111
8.4.4. Elektriksel özellikler	114
8.5. Gaz basınçlı sinterleme yöntemi ile Üretilen Kompozitler	116
8.5.1. Yoğunluk ve faz analizi.....	116
8.5.2. Mikroyapı analizi	122
8.5.3. Mekanik Özellikler.....	127
8.5.4. Elektriksel Özellikler.....	128
8.6. Spark Plazma Sinterleme Yöntemi ile Üretilen Kompozitler	131
8.6.1. Yoğunluk ve faz analizi.....	132
8.6.2. Mikroyapı analizi	137
8.6.3. Mekanik özellikler.....	144
8.6.4. Elektriksel özellikler	145

9. TiCN SEGREGA AĞ YAPISINA SAHİP SiAlON ESASLI

KOMPOZİTLER.....	149
9.1. Giriş.....	149
9.2. Yoğunluk ve Faz Analizi.....	150
9.3. Mikroyapı Analizi	156
9.4. Mekanik Özellikler.....	159

9.5. Elektriksel Özellikler.....	164
10. SiC SEGREG E AĞ YAPISINA SAHİP SiAlON ESASLI KOMPOZİTLER.....	166
10.1. Giriş.....	166
10.2. Yoğunluk ve Faz Analizi	167
10.3. Mikroyapı Analizi	170
10.4. Mekanik Özellikler	174
10.5. Elektriksel Özellikler	176
10.6. Isıl Yayınım Sonuçları	180
11. SONUÇLAR.....	183
12. ÖNERİLER	186
KAYNAKLAR	188

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. a) Visker takviyeli b) Fiber takviyeli c) Plaka takviyeli d) Partikül takviyeli kompozit sistemlerin şematik olarak gösterimi	1
1.2. Elektro erozyon yöntemi ile şekillendirilmiş Si ₃ N ₄ -TiN kompozit malzemesi.....	2
2.1. α-Si ₃ N ₄ ve β-Si ₃ N ₄ kristal yapılarının gösterimi	6
2.2. β-SiAlON ve O-SiAlON fazlarının 1700°C' de elde edilen Si ₃ N ₄ -AlN-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ faz diyagramı üzerinde gösterimi.....	9
2.3. Y-Si-Al-O-N sistemine ait Jänecke Prizması üzerinde α-SiAlON faz kararlılık bölgesinin gösterimi.....	9
2.4. Si ₃ N ₄ esaslı seramiklerin sinterleme aşamaları	11
2.5. SPS fırının şematik gösterimi	13
2.6. SiAlON seramiklerinin sıcak presleme ve SPS metodları ile sinterleme profillerinin karşılaştırılması	14
2.7. β-SiAlON tanelerinin çatlağın ilerlemesine olan etkisi	17
3.1. Kesit alanı A, uzunluğu l olan bir malzemede elektrik akımının akışı.....	19
3.2. (a) Metalik kristal ve (b) yarıiletken veya yalıtkan kristal malzemelere ait elektron enerji bant yapıları.....	21
3.3. İletken ve yalıtkan tanelere sahip iki bileşenli kompozit sistemlerde faz miktarına bağlı olarak taneler arası etkileşim	26
3.4. Sürekli iletken bir matris içerisinde dağılmış a) yalıtkan küresel taneler, b) yönlendirilmiş yalıtkan elipsoidal taneler, c) dağınık yalıtkan elipsoidal taneler için Maxwell denkleminin gösterimi	29
3.5. Maxwell-Wagner denklemine göre iletken fazın hacimsel oranına bağlı olarak iletkenlikteki değişim.....	30
3.6. Karışım modeli ve çeşitli efektif ortam teorilerinin σ _c =1x10 ⁹ (Ω.cm) ⁻¹ ve σ _i =1 (Ω.cm) ⁻¹ kabullerinde gösterimi.....	32
3.7. Bağlantılı kanallara sahip gözenekli bir sistemde, perkolasyonun gösterimi.....	33

3.8. Kare dizilim perkolasyon problemi a) boş dizilim b) rastgele doldurulankareler c) küme oluşumları d) paralel kümelerin artışı.....	34
3.9. Olası çember problemi ve devamlı perkolasyon örneği.....	35
3.10. Klasik perkolasyon teorisi grafiği	35
4.1. TiN ilave miktarına göre kompozitlerdeki elektriksel direnç değişimi	41
4.2. a) TiO ₂ -Si ₃ N ₄ b) TiN-Si ₃ N ₄ tozlarına ait TEM görüntüleri	45
4.3. Hacimce TiN miktarına bağlı olarak kompozitlerin elektriksel dirençleri.....	45
4.4. Hacimce SiC ilave miktarına bağlı olarak kompozitlerin elektriksel direnç değerleri.....	46
4.5. Si ₃ N ₄ -SiC kompozitinden alınan TEM görüntüsü	47
4.6. DENSO firması tarafından üretilen Si ₃ N ₄ -MoSi ₂ esaslı kızdırma bujisi	48
4.7. Si ₃ N ₄ -MoSi ₂ kompozitlerinin SEM görüntüleri, a) yalıtkan kompozit b) iletken kompozit	49
4.8. Si ₃ N ₄ –MoSi ₂ kompozitlerinin iletkenliğinin perkolasyon teorisi ile karşılaştırılması	49
4.9. a) Tek duvarlı CNT b) Çok duvarlı CNT	50
4.10. CNT ilaveli polimer matrisin kırılma mekanizması.....	51
4.11. Farklı sinterleme tekniklerine göre ve CNT miktarına bağlı olarak elektriksel iletkenlik değerleri	52
4.12. a) GPS ile üretilmiş b) HP ile üretilmiş Si ₃ N ₄ -CNT kompozitlerine ait SEM görüntüleri	53
4.13. Matris ve takviye fazın tane boyutu oranının segrege ağ yapısı oluşumuna etkisi.....	54
4.14. Farklı tane boyutlarına sahip polimer-TiN kompozitlerin hacimce iletken tane miktarına bağlı olarak değişen elektriksel direnç değerleri	55
4.15. Polimer-TiN kompozitlerin a)SEM b) X-ışınları emisyonu (Ti) görüntüleri	55

4.16. TiN içeriğine bağlı olarak SiAlON (\diamond) ve Si_3N_4 (\square) esaslı kompozitlerin elektriksel direncindeki değişim	56
4.17. a) 1500°C b) 1600°C de SPS ile sinterlenmiş hacimce % 25 TiN içeren numunelerin SEM görüntüleri.....	57
5.1. Çalışmada üretilen kompozitlerde hedeflenen mikroyapı oluşumunun şematik olarak gösterimi.	59
6.1. SN kompozisyonunun faz diyagramı üzerinde gösterimi	60
6.2. Püskürtmeli kurutma sonrası elde edilen granüllerin temsili SEM görüntüsü	63
6.3. Spreyli kurutucu ile elde edilmiş granüllerin SEM görüntüleri a) Standart granül yüzeyi b) Siklon kaplama sonrası elde edilen granül yüzeyi	64
6.4. a) Keithley marka yüksek direnç ölçer b) numunelerin yerleştirilmesi	68
6.5. a) Solartron 1260 empedans analizörü b) Platinyum elektrotlar.....	69
7.1. a) N_2 ve b) Ar gazı altında GPS yöntemi ile sinterlenmiş hacimce % 30 TiN içeren kompozitlerin XRD paternleri.	73
7.2. a) N_2 ve b) Ar gazı altında GPS yöntemi ile sinterlenmiş hacimce % 30 TiCN içeren kompozitlerin XRD paternleri.....	75
7.3. Hacimce % 30 TiCN ilaveli kompozitlerde oluşan içsel SiC tanelerine ait SEM görüntüsü.....	76
7.4. a) N_2 ve b) Ar gazı altında GPS yöntemi ile sinterlenmiş hacimce % 30 MoSi_2 içeren kompozitlerin XRD paternleri.....	77
7.5. N_2 atmosferi altında sinterlenmiş MoSi_2 ilaveli kompozitlerde oluşan Mo_5Si_3 tanelerine ait SEM görüntüsü.....	78
7.6. a) N_2 ve b) Ar gazı altında sinterlenmiş SiAlON matris malzemesine ait SEM görüntüleri.....	80
7.7. a) N_2 ve b) Ar gazı altında sinterlenmiş hacimce % 30 TiN takviyeli kompozitlere ait SEM görüntüleri	82
7.8. a) N_2 ve b) Ar gazı altında sinterlenmiş hacimce % 30 TiCN takviyeli kompozitlere ait SEM görüntüleri	83
7.9. a) N_2 ve b) Ar gazı altında sinterlenmiş hacimce % 30 MoSi_2 takviyeli kompozitlere ait SEM görüntüleri	84

7.10. Ar gazı altında sinterlenmiş MoSi ₂ takviyeli kompozitte çatlak ilerlemesi ve oluşan tokluk mekanizmalarının gösterimi	87
7.11. a) N ₂ ve b) Ar gazı altında sinterlenmiş. TiN takviyeli SiAlON kompozitlerinde çatlak ilerlemesi.....	88
7.12. a) N ₂ ve b) Ar gazı altında sinterlenmiş TiCN takviyeli SiAlON kompozitlerinde çatlak ilerlemesi.....	89
7.13. Farklı malzemelere ait elektriksel iletkenlik değerleri.....	91
8.1. Hacimce % 10 TiO ₂ ile kaplanan granüllerin nitrürleme öncesi ve sonrası XRD paternleri.....	94
8.2. Farklı büyütmelelerde elde edilen kuru karıştırma öncesi Granül yüzeylerinin ikincil elektron görüntüleri. a) 1600 büyütme b) 25000 büyütme	96
8.3. Hacimce a) % 2,5, b) % 5, c) 7,5 ve d)% 10 TiO ₂ ilaveli granüllerin karıştırma sonrası yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri.....	97
8.4. 1850°C’de 2 saat süre ile basınçsız sinterlenen hacimce % 10 TiO ₂ ilaveli numuneye ait gözenekli yüzey tabakası.....	100
8.5. a) 1 saat ve b) 2 saat süre ile basınçsız sinterlenmiş TiO ₂ ilaveli numunelerin XRD paternleri.....	101
8.6. a) 1500 ve b) 12000 büyütmede alınan bölgesel O-SiAlON oluşumuna ait SEM görüntüleri	103
8.7. 1 saat süre ile basınçsız sinterlenmiş TiO ₂ ilaveli Kompozitlerin SEM görüntüleri. a) % 2,5 TiO ₂ b) % 5 TiO ₂ c) % 7,5 TiO ₂ d) % 10 TiO ₂	104
8.8. Sinterleme esnasında granül ve TiN tanelerinin çekme davranışlarının gösterimi	106
8.9. 2 saat süre ile basınçsız sinterlenmiş TiO ₂ ilaveli kompozitlerin SEM görüntüleri. a) % 2,5 TiO ₂ b) % 5 TiO ₂ c) % 7,5 TiO ₂ d) % 10 TiO ₂	107
8.10. Gözenek oluşumlarının gösterimi.....	109

8.11. a) 1 saat ve b) 2 saat süre ile basınçsız sinterlenmiş hacimce % 10 TiO ₂ ilaveli kompozitlerde TiN tanelerinin büyüme davranışı.....	110
8.12. 1 saat süreyle basınçsız sinterlenmiş ilavesiz SN numunesinde çatlak ilerleyişinin gösterimi.....	112
8.13. 2 saat süreyle basınçsız sinterlenen numunelerden alınan farklı çatlak ilerleme görüntüleri	113
8.14. Basınçsız sinterlenmiş TiO ₂ ilaveli kompozitlerin elektriksel direnç değerleri.	114
8.15. 2 saat süreyle basınçsız sinterlenmiş TiO ₂ ilaveli kompozitlerin granül sınırlarından alınan SEM görüntüleri. a) % 2,5 TiO ₂ b) % 5 TiO ₂	115
8.16. 1790–1840°C de a) 22 bar b) 100 bar N ₂ gaz basıncı altında sinterlenmiş SN matris malzemesine ait SEM görüntüleri.....	117
8.17. Granül şeklinin üretilen kompozit malzemelerin yoğunlaşma davranışına etkisi.	118
8.18. 1890-1940°C’de 22 bar N ₂ gaz basıncı altında sinterlenmiş hacimce % 10 TiO ₂ ilaveli kompozite ait SEM görüntüleri.	119
8.19. a) 22 bar ve b) 100 bar N ₂ gaz basıncı altında 1790–1840°C’de sinterlenmiş TiO ₂ ilaveli numunelerin XRD paternleri	120
8.20. 22 bar N ₂ basıncı altında 1890–1940°C’de sinterlenmiş % 10 TiO ₂ ilaveli numunenin XRD paterni.....	121
8.21. 22 bar N ₂ gaz basıncı altında 1790-1840°C sinterlenmiş TiO ₂ ilaveli kompozitlerin SEM görüntüleri. a) % 2,5 TiO ₂ b) % 5 TiO ₂ c) % 7,5 TiO ₂ d) % 10 TiO ₂	122
8.22. 22 bar N ₂ gaz basıncı altında 1790-1840°C sinterlenmiş % 5 TiO ₂ ilaveli numunenin granül içinden alınan SEM görüntüsü	124
8.23. 100 bar N ₂ gaz basıncı altında 1790–1840°C’de sinterlenmiş TiO ₂ ilaveli kompozitlerin SEM görüntüleri. a) % 2,5 TiO ₂ b) % 5 TiO ₂ c) % 7,5 TiO ₂ d) % 10 TiO ₂	125
8.24. % 10 TiO ₂ ilaveli numunede çatlak ilerlemesinin gösterimi	128

8.25. GPS yöntemi ile sinterlenmiş TiO ₂ ilaveli kompozitlerin elektriksel direnç değerleri	129
8.26. TiN tanelerinin büyümesinin taneler arası temasa olan etkisi	130
8.27. SPS ile sinterleme esnasında kompozitlerin sıcaklığa bağlı çekme davranışları	134
8.28. Kompozitlerin 1650°C’de 5 dk.’lık bekleme süresinde gösterdikleri çekme davranışları.....	135
8.29. SPS yöntemi ile üretilmiş TiO ₂ ilaveli kompozitlerin XRD paternleri.....	136
8.30. SPS yöntemi ile sinterlenmiş kompozitlerin SEM görüntüleri. a) % 2,5 TiO ₂ b) % 5 TiO ₂ c) % 7,5 TiO ₂ d) % 10 TiO ₂	138
8.31. a)SPS-1650°C 5 dk. b) GPS, 1890-1940°C 100 bar N ₂ basıncı 1 saat koşulları altında sinterlenmiş SN kompozisyonunun SEM görüntüleri.....	140
8.32. SPS yöntemi ile sinterlenmiş numunelerin yüksek Büyütmeye alınmış SEM görüntüleri a) % 2,5 TiO ₂ b) % 5 TiO ₂ c) % 7,5 TiO ₂ d) % 10 TiO ₂	142
8.33. SPS yöntemi ile sinterlenmiş TiO ₂ ilaveli kompozitlerin elektriksel direnç değerleri	145
8.34. SPS ile sinterlenmiş numunelerin görüntü işleme programlarında analiz edilmiş SEM görüntüleri a) % 2,5 TiO ₂ b) % 5 TiO ₂ c) % 7,5 TiO ₂ d) % 10 TiO ₂	146
9.1. a) 1790–1840°C ve b) 1940-1990°C sıcaklıkta 100 bar N ₂ gaz basıncı altında sinterlenmiş SN matris malzemesine ait SEM görüntüleri.....	151
9.2. a) 1790-1840 °C’de ve b) 1940-1990 °C’ de sinterlenmiş, hacimce % 10 TiCN ilaveli numunelere ait SEM görüntüleri	152
9.3. 1790-1840 °C’de 100 bar N ₂ gaz basıncı altında sinterlenen TiCN ilaveli kompozitlere ait XRD paternleri.....	153
9.4. 1940-1990°C’de 100 bar N ₂ gaz basıncı altında sinterlenen TiCN ilaveli kompozitlere ait X-ışınları difraksiyon paternleri.....	154
9.5. TiCN ile kaplanan kompozitlerde içsel oluşan SiC taneleri	155

9.6. 1940–1990°C sıcaklıkta 100 bar N ₂ gaz basıncı altında sinterlenmiş TiCN ilaveli kompozitlerin SEM görüntüleri.	
a) % 2,5 TiCN b) % 5 TiCN c) % 7,5 TiCN d) % 10 TiCN.	156
9.7. % 2,5 TiCN kaplı kompozitde granül sınırlarından alınan SEM görüntüsü	159
9.8. Vickers indentasyonu esnasında oluşan çatlak ilerlemesi.....	160
9.9. Üç nokta eğme testi sonrası numunelerin kırık yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri. a) % 2,5 TiCN b) % 5 TiCN c) % 7,5 TiCN d) % 10 TiCN.	162
9.10. GPS yöntemi ile sinterlenen TiCN ilaveli kompozitlerin elektriksel direnç değerleri.	164
10.1. Hacimce % 10 SiC ilaveli kompozitlerde gözenek oluşumu	168
10.2. 1940-1990°C’de sinterlenmiş SiC ilaveli kompozitlere ait XRD paternleri.....	168
10.3. Granül etrafında oluşan β-SiAlON tanelerinin gösterimi	170
10.4. 1940–1990°C sıcaklıkta 100 bar N ₂ gaz basıncı altında sinterlenmiş SiC ilaveli kompozitlerin geri yansımali elektron görüntüleri. a) % 2,5 SiC b) % 5 SiC c) % 7,5 SiC d) % 10 SiC.	171
10.5. SiC taneleri etrafında β-SiAlON tanelerinin oluşumunun Gösterimi a) SiC topağı b) topak-matris sınırı	173
10.6. SiC ilaveli kompozitlerde indentasyon sonrası elde edilen çatlak ilerleme görüntüleri. a) % 2,5 SiC b) % 5 SiC c) % 7,5 SiC d) % 10 SiC.	175
10.7. SiC tanelerinin çatlak ilerlemeye olan etkisi.....	176
10.8. GPS yöntemi ile sinterlenmiş SiC ilaveli kompozitlerin elektriksel direnç değerleri	176
10.9. SiC ilaveli kompozitlere ait karmaşık empedans eğrileri a) 2,5 SiC b) 5 SiC c) 7,5 SiC d) 10 SiC	178
10.10. SiC ilaveli kompozitlerin açısali frekansa bağıli elektriksel iletkenlikleri.....	180

10.11. SiC ilaveli kompozitlerin oda sıcaklığında ölçülen ısıl yayılım değerleri	181
10.12. SiC ilaveli kompozitlerin 20-600°C sıcaklık aralığında ölçülen ısıl yayılım değerleri	182

ÇİZELGELER DİZİNİ

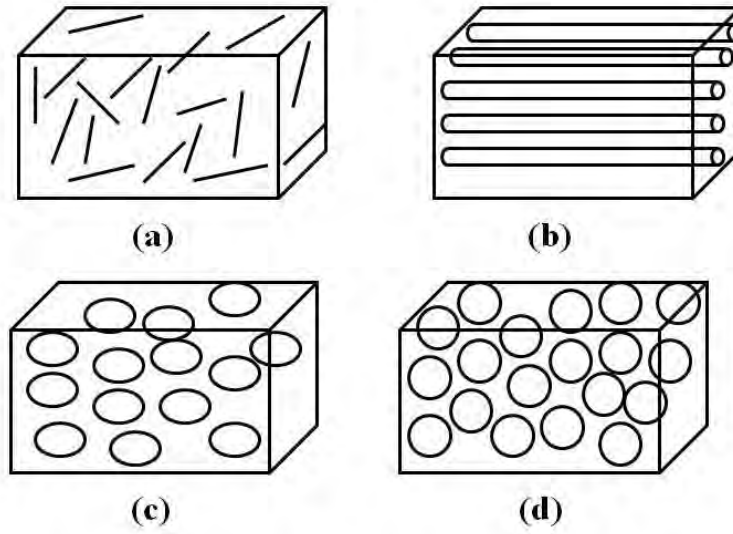
2.1. Otomotiv sektöründe kullanılan Si_3N_4 esaslı ürünler.....	4
2.2. Çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılan Si_3N_4 esaslı ürünler.....	5
2.3. SiAlON fazları ve formülleri	7
2.4. Si_3N_4 ve SiAlON esaslı malzemelerin diğer ileri teknoloji seramikleri ile karşılaştırmalı olarak özellikleri.....	16
3.1. Bazı metal, seramik ve polimerlerin oda sıcaklığı elektriksel direnç değerleri.....	23
3.2. Çeşitli bileşiklerin sıcaklığa bağlı iletim sayıları	25
3.3. Farklı sistemler için elde edilen t_s ve ϕ_c değerleri	37
4.1. Si_3N_4 -%36 TiN kompozitlerinin sinterleme ilavelerine ve sinterleme süresine bağlı olarak elektriksel dirençleri	42
4.2. TiO_2 miktarına ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak O-SiAlON/TiN kompozitlerinin elektriksel direnç değerleri	44
6.1. Tasarlanan SN kompozisyonunun % bileşimi.....	60
6.2. Çalışmada kullanılan tozlar ve özellikleri.....	61
6.3. Kompozitlerin SPS yöntemi ile sinterlenmesi esnasında kullanılan parametreler	65
7.1. GPS yöntemi ile sinterlenmiş TiN, TiCN ve MoSi_2 partikül takviyeli kompozitlerin ölçülen yoğunluk değerleri ve yoğunlaşma yüzdeleri	72
7.2. Üretilen kompozitlerin matris malzemesine ve sinterleme atmosferine bağlı olarak XRD analizlerinden elde edilen % α ve β SiAlON faz miktarları.....	72
7.3. TiN, TiCN ve MoSi_2 takviyeli kompozitlerin ölçülen sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.....	85
7.4. SN, TiN, TiCN ve MoSi_2 partikül takviyeli kompozitlerin elektriksel direnç ve iletkenlik değerleri.....	90
8.1. N_2 atmosferinde basınçsız sinterlenen TiO_2 ilaveli kompozitlerin yoğunluk, açık gözenek ve ağırlık kaybı değerleri	99
8.2. 1850°C 'de 1 ve 2 saat süre ile basınçsız sinterlenen TiO_2 ilaveli kompozitlerin mekanik özellikleri.....	111

8.3. Hacimce % 2,5 – 10 TiO ₂ ilaveli kompozitlerin GPS yöntemi ile farklı sıcaklıklarda, 22 ve 100 bar N ₂ basıncı altında sinterleme sonrası özellikleri	116
8.4. 1790-1840 22 ve 100 bar N ₂ basıncı altında sinterlenen m-TiO ₂ ilaveli kompozitlerin ölçülen makro sertlik (H _V 10) ve kırılma tokluğu değerleri	127
8.5. SPS yöntemi ile sinterlenen TiO ₂ ilaveli kompozitlerin özellikleri	132
8.6. Kompozitlerin SPS ile sinterlenmesi esnasında kaydedilen parametreler	133
8.7. Kompozitlerin XRD analizlerinden elde edilen % α ve β SiAlON faz miktarları	137
8.8. SPS yöntemi ile sinterlenen TiO ₂ ilaveli numunelerin ölçülen sertlik ve kırılma tokluğu değerleri	145
9.1. GPS ile farklı sıcaklıklarda sinterlenen TiCN ilaveli kompozitlerin yoğunluk ve çekme oranı değerleri	150
9.2. TiCN ilaveli kompozitlerin matris malzemesine ve sinterleme atmosferine bağlı olarak XRD analizlerinden elde edilen % α ve β SiAlON faz miktarları	154
9.3. TiCN ilaveli kompozitlerin mekanik özellikleri	159
10.1. Hacimce % 2,5-10 SiC partikülleri ile kaplanmış SN kompozitine ait bulk yoğunluk, gözenek ve çekme değerleri	167
10.2. SiC ilaveli numunelerin X-ışınları paterninden elde edilen α , β SiAlON faz oranları	169
10.3. SiC ilaveli kompozitlerin mekanik özellikleri	174
11.1. Çalışmada elde edilen en düşük direnç değerleri	183

1. GİRİŞ

Kompozit yaklaşımında amaç, matris adı verilen ana malzeme içerisine takviye adı verilen ikinci ve/veya üçüncü bir fazın ilavesi ile matris fazın istenilen özelliklerini (mekanik, termal, optik, elektriksel vb.) geliştirmektir [1]. Kompozit yaklaşımı ile bileşenlerin kompozisyon içindeki miktarlarını değiştirerek malzemelerin özellikleri üzerinde kontrollü olarak iyileştirmeler yapılabilir. Örneğin; bileşenlerin hacimsel oranları ile oynanarak matris fazın elektriksel iletkenliği 10^{10} kat arttırabilmek mümkündür. Fakat kompozitlerin özelliklerini teorik olarak tahmin edebilmek kolay değildir.

Kompozit malzemelerin özellikleri mikroyapıları ile doğrudan ilişkilidir. Malzemenin termal, elektriksel, mekanik ve optik özelliklerini belirlerken bileşenlerin şekil, büyüklük, miktar ve birbirleri ile olan bağlantıları büyük önem taşımaktadır. Şekil 1.1'de visker, fiber, plaka ve partikül takviyeli kompozit sistemler gösterilmiştir.



Şekil 1.1. a) Visker takviyeli b) fiber takviyeli c) plaka takviyeli d) partikül takviyeli kompozit sistemlerin şematik olarak gösterimi [1].

Son yıllarda üzerinde durulan en önemli seramikler yapısal seramiklerdir. Dünya genelinde bu tür malzemeler potansiyel olarak birçok endüstriyel alanda kullanıma sunulmakta ve marketleri gün geçtikçe büyümektedir. Kabaca örnek

verilmesi gerekirse kesici uç takımları, aşınma direnci istenen uygulamalar, turbo şarjlar için rotor uygulamaları, uzay sanayinde yalıtıcılar gibi alanlar verilebilir [2].

Silisyum nitrür (Si_3N_4) esaslı yapısal seramikler 40 yıldan uzun bir süredir araştırılmakta ve sahip oldukları yüksek aşınma direnci, mekanik özellikler ve yüksek sıcaklık özellikleri nedeni ile kesici takım ucu, otomotiv parçaları (turbocharger ve yakıt enjeksiyon bağlantıları, gaz kontrol valfları), gaz türbin motorları gibi birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır [3]. Son yıllarda Si_3N_4 ve SiAlON esaslı seramiklerin kullanım alanını genişletmek için birçok çalışma yapılmaktadır. Bunlardan en önemli olanlarından bir tanesi yalıtkan olan bu malzemeleri kompozit yaklaşımı ile elektriksel olarak iletken hale getirerek dizel motorlarda yanma bujisi ve genel ısıtıcı parçaları olarak kullanabilmektir [4]. Ayrıca, elektriksel iletken hale getirilmesi, bu malzemelerden elektro erozyon (EDM) yöntemi ile karmaşık şekiller elde edilmesini de sağlamaktadır [5]. Şekil 1.2'de EDM metodu ile şekillendirilmiş Si_3N_4 -TiN kompozit malzemesi görülmektedir.



Şekil 1.2. Elektro erozyon yöntemi ile şekillendirilmiş Si_3N_4 -TiN kompozit malzemesi [5].

2. Si₃N₄ ve SiAlON SERAMİKLERİ

2.1. Tarihsel Gelişim

Si₃N₄'ün kaydedilmiş tarihsel gelişimi incelendiğinde 100 yıllık bir geçmişi olduğu bilinmektedir. Doğal olarak bulunabilen tek Si₃N₄ malzemesi meteorit taşların analizi sonucu ortaya çıkarılmıştır [6]. İncelenen taşlarda Si₃N₄'ün α -Si₃N₄ olarak çekirdeklendiği görülmüş ve *nierite* olarak isimlendirilmiştir. İlk sentetik Si₃N₄ malzemesi, 1896 yılında SiO₂'nin karbotermal redüksiyonu ile elde edilmiştir [7]. 1950'li yıllarda Si₃N₄'ün refrakter malzeme olarak kullanılabilirliği belirlenmiş ve 1955'te SiC ve farklı oksit refrakter malzeme ilaveleri ile birlikte kullanımı başlamıştır [8, 9, 10]. Daha sonraki yıllarda visker şeklindeki Si₃N₄ tanelerinin metal sistemler içerisine ilave edilerek jet ve roketlerde yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanımı gerçekleştirilmiştir [11].

1970'li yıllarda Amerika Birleşik Devletinde birçok firmanın katılımı ile Si₃N₄'ün seramik içeren gaz türbin motorlarında kullanımı üzerine çalışmalar yapılmıştır [12]. Uzun yıllar süren araştırmalar ve çalışmalar sonucunda hammadde olarak Si₃N₄'ün çok pahalı olması, karmaşık şekil üretiminin zorluğu ve pahalılığı tamamen Si₃N₄'den oluşan bir motor üretimini negatif yönde etkilemiştir [13]. Bu nedenle çalışmalar otomotiv endüstrisi için farklı parçaların üretimine doğru değişmiştir.

Günümüzde otomotiv sektöründe kullanılan Si₃N₄ esaslı bileşenlerin tarihsel sıralaması Çizelge 2.1'de verilmiştir. Sahip olduğu yüksek aşınma direnci nedeniyle turbocharger ve valf kapakçıkları gibi parçalar şeklinde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, daha öncede bahsedildiği üzere elektriksel olarak iletken hale getirilerek dizel arabalarda kızdırma bujisi olarak uygulama alanı bulmuştur [14].

Çizelge 2.1. Otomotiv sektöründe kullanılan Si_3N_4 esaslı ürünler [14].

Bileşen	Yıl	Fayda
Yanma bujisi	1981-1985	Daha hızlı başlangıç
Önyanma odası	1983-1986	Düşük emisyon, düşük gürültü ve hızlı başlangıç
Turbocharger	1985-1989	Düşük atalet gecikmesi
Yakıt enjektör bağlantısı	1989	Düşük aşınma ve emisyon
Yakıt enjektör kontrol valfi	1992	Düşük aşınma ve emisyon
Fren diski	1993	Silindirik aşınma yüzeyinde düşük aşınma oranı
Egzoz gaz kontrol valfi	1993	İyileştirilmiş hızlanma ve düşük gaz kaçıışı

Si_3N_4 esaslı seramik malzemeler, otomotiv endüstrisi dışında da birçok endüstriyel sektörde uygulama alanı bulmuştur. Örneğin, dökme demir ve Ni esaslı süper alaşımların işlenmesinde kesici uç olarak kullanılmaktadır. Çizelge 2.2’de Si_3N_4 esaslı seramiklerin günümüzde endüstride kullanıldıkları alanlar ve uygulama şekilleri verilmiştir.

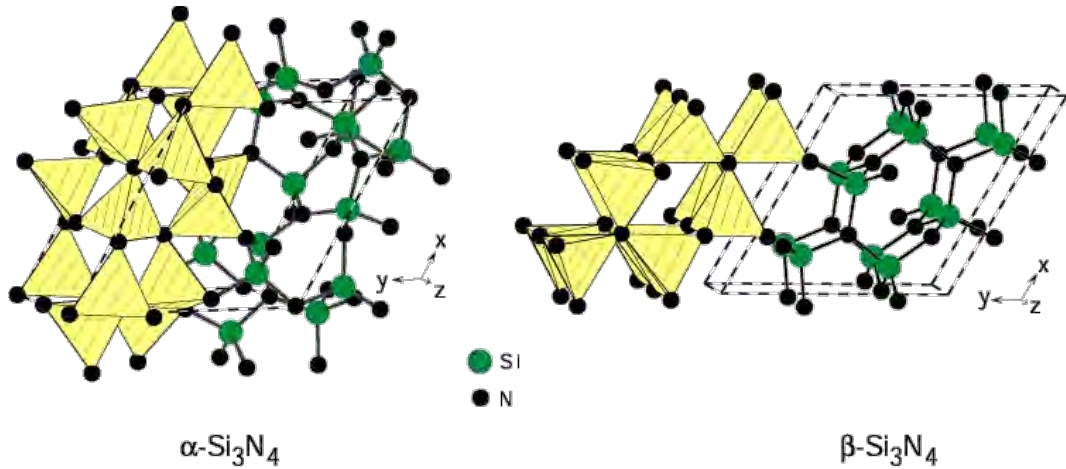
Çizelge 2.2. Çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılan Si_3N_4 esaslı ürünler [15].

Uygulama Alanı	Uygulama
Kesme	Dökme Demir ve Ni esaslı süper alaşımların torna ve frezeleme işlemi, tekstil ve fiber ürünlerin kesme işlemi.
Bilyalı rulman ve conta	Yüksek hızda, yağlayıcı ortamın bulunmadığı sistemler (Ör: vakum pompaları).
Metalürji	- Al metalürjisinde değişik parçalar; lokasyon mili ve kaynak işlemi için farklı parçalar. - RBSN (Reaksiyon Bağlamalı Si_3N_4) refrakter malzemesi - Yay, elektronik bileşenlerin kaplanması esnasında kullanılan mastar.
Metal şekillendirme	Soğuk haddeleme için rulolar, punçlar, kalıplar ve miller.
Uçak motorları	Türbin enjektörü, yağ pompası bileşenleri, aşınma bileşenleri.
Uzay teknolojisi	Uzay araçları için turbo pompalar, roketler için radar camları.
Elektronik	Yalıtkan bariyer amaçlı ince filmler, VLSI yarı iletken üreticileri için XY makineleri.
Kimya / Yağ endüstrisi	- Kimyasal makineelerde valf ve aşınma amaçlı parçalar, - Mikro filtre; yüksek mukavemet, kimyasal olarak dirençli gözenekli malzeme, - Aşınma Parçaları (mil sıralayıcıları, mil topları)
Ev aletleri	Mutfak ve kamp ortamları için düşük voltajda çalışabilen ocak sistemi.

SiAlON seramikleri 1971 yılında birbirinden bağımsız olarak Japonya ve İngiltere’de yapılan çalışmalar sonucu elde edilmiştir. [16, 17]. Al_2O_3 ’ün Si_3N_4 içerisinde Al ve O atomlarının Si ve N atomlarıyla kısmi yer değiştirmesi sonucu oluşan katı çözeltili SiAlON olarak adlandırılmıştır. Atomların yer değiştirmesi esnasında temel Si_3N_4 kristal yapısında çok büyük bir değişim olmadığı için SiAlON ve Si_3N_4 seramikleri benzer kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir. SiAlON un Si_3N_4 e göre en büyük avantajı üretiminin (sinterleme vb.) daha kolay olmasıdır.

2.2. Kristal Yapı ve Faz Diyagramları

Si_3N_4 , α , β ve c olmak üzere üç farklı kristal yapısına sahiptir. α - Si_3N_4 ve β - Si_3N_4 normal azot basıncı altında elde edilebilirken, c- Si_3N_4 yapısı çok yüksek basınç ve sıcaklık altında elde edilebilmektedir ve α ve β kadar yaygın bir yapı değildir. [18]. α ve β - Si_3N_4 hegzagonal kristal yapıya sahipken, c- Si_3N_4 kübik spinel yapıdadır. Şekil 2.1’de α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 kristal yapıları gösterilmiştir.



Şekil 2.1. α - Si_3N_4 ve β - Si_3N_4 kristal yapılarının gösterimi.

α ve β kristal yapılarının her ikisinde SiN_4 tetrahedral ünitelerinden oluşan bir ağ yapısına sahiptir ancak bu ünitelerin dizilimi farklıdır. α - Si_3N_4 ’ün latis parametreleri $a=7,7541\text{Å}$ ve $c=5,6217\text{Å}$ dir ve ABCDABCD... şeklinde Si-N tabaka dizilimine sahiptir. β - Si_3N_4 ise $a=7,6044\text{Å}$ ve $c=2,9075\text{Å}$ latis parametrelerine sahip olup ABAB... şeklinde Si-N tabaka dizilimine sahiptir. Her köşe üç tetrahedra ünitesine aittir.

Yapılan arařtırmalarda ilk olarak, α fazının ađırlıkça % 0,9 -1,8 miktarında oksijen içeren bir oksinitrür olduđu dűőnűlműőtűr [19]. Fakat daha detaylı arařtırmalar sonucunda ađırlıkça % 1 den daha az miktarda oksijen içeriđine sahip olabileceđi de tespit edilmiřtir [20]. α -Si₃N₄'űn dűők sıcaklık polimorfu olduđu ve yűksek sıcaklıklarda geri dűnűőmsűz olarak β -Si₃N₄ fazına dűnűőtűđű kabul edilmektedir [21].

SiAlON seramikleri de daha ۆnce belirtildiği üzere Si₃N₄ ile aynı kristal yapıya sahiptir. Si₃N₄ ile benzer olarak α -SiAlON, β -SiAlON ve O-SiAlON polimorfları vardır. Çizelge 2.3'de SiAlON seramiklerinin polimorfları ve forműlleri verilmiştir.

Çizelge 2.3. SiAlON fazları ve forműlleri.

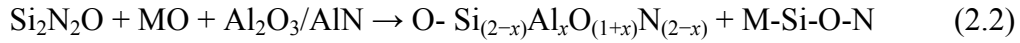
Faz	Forműl	Değer
α -SiAlON	$M_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$	$x=m/val_M (0,3 < x < 2)$
β -SiAlON	$Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$	$0 < z < 4,2$
O-SiAlON	$Si_{(2-x)}Al_xO_{(1+x)}N_{(2-x)}$	$0 < x < 0,2$

β -SiAlON ilk tespit edilen SiAlON fazıdır. Çizelgede de gűrűldűđű üzere bu faz $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ forműlű ile gűsterilmektedir. Forműldeki z deđer Al ve O atomlarının yer deđiřtirme miktarını belirtmekte ve genellikle 0-4,2 arasında deđiřmektedir [22].

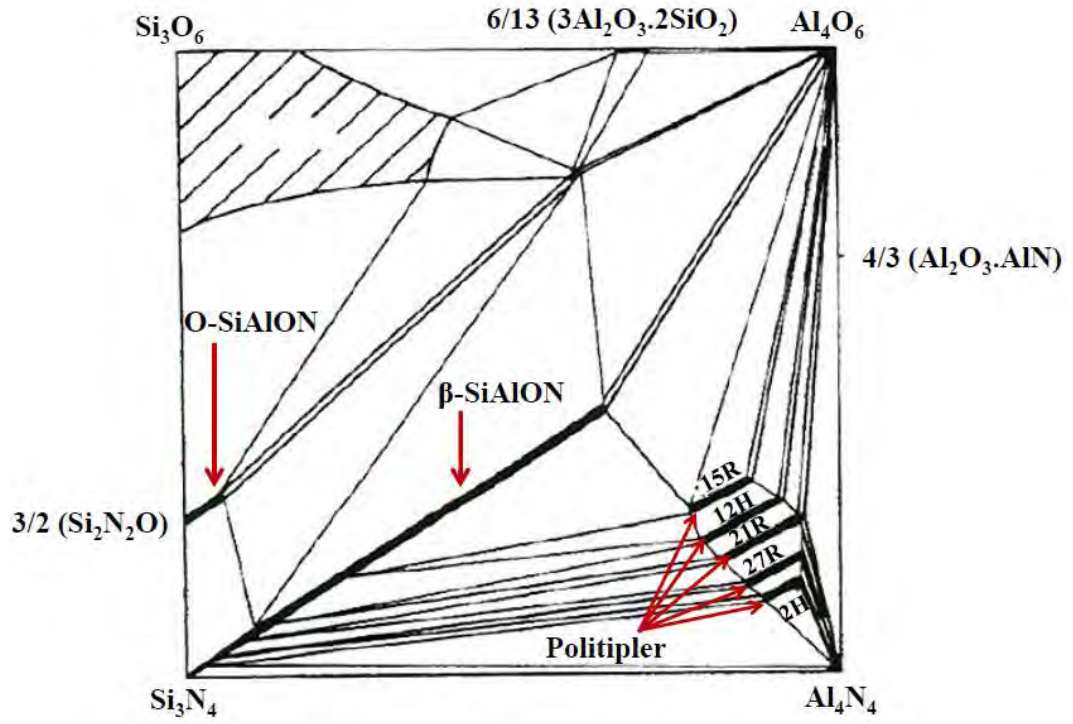
α -SiAlON fazı, $M_{m/val}Si_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ forműlűyle gűsterilmektedir. Daha ۆncede belirtildiđi üzere α -Si₃N₄ yapısında bulunan ara yer atom pozisyonlarının katyonlar tarafından paylařımı α -Si₃N₄ kristal yapısına sahip katı ozelti oluřumunda ۆnemli rol oynamaktadır. Forműldeki M ile gűsterilen elementler Li, Na, Mg, Ca, Sr, Y ya da nadir toprak elementidir ve α -SiAlON yapısını kararlı kılınmasında stabilizűr olarak rol oynamaktadır. m ve n ise yer deđiřtirme katsayılarıdır. Genel kompozisyonda m (Si-N), m(Al-N) ile ve n(Si-N), n(Al-O) ile yer deđiřtirmektedir [23]. Si⁴⁺'nin Al³⁺ ile ve N³⁻'nin O²⁻ ile

kısmi yer değişimi söz konusudur. Burada yük dengesinin korunabilmesi için ilave bir metal iyonu yapıya girebilmektedir. Önemli noktalardan biriside α -SiAlON fazının kararlı olabilmelerini sağlayan katyonların iyon boyutlarıdır. La, Ce, Pr, Eu gibi daha büyük katyonlar ara yer boşluklarına giremedikleri için α fazının kararlılığını sağlayamamaktadır [24, 25]. Fakat son yıllarda yapılan çalışmalarda, büyük katyonların küçük katyonlarla beraber kullanılması halinde yapı içerisine girebildikleri ve kararlılığı sağladıkları tespit edilmiştir [26, 30].

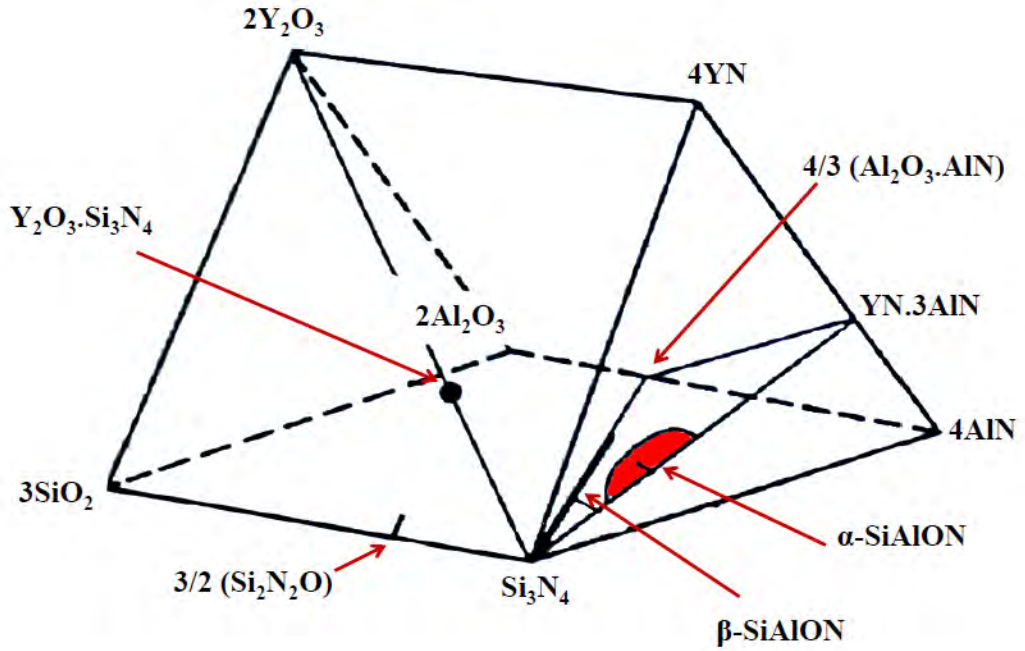
O-SiAlON fazı α ve β fazlarından farklı olarak kararlı bir faz değildir. $\text{Si}_{(2-x)}\text{Al}_x\text{O}_{(1+x)}\text{N}_{(2-x)}$ formülüyle gösterilmekte ve x genellikler 0-0,2 arasında değişmektedir [31]. SiAlON sisteminde O-SiAlON fazı iki reaksiyon sonucu oluşmaktadır. İlk reaksiyonda (2.1) α - Si_3N_4 yeterli miktarda SiO_2 ile reaksiyona girerek sıvı faz içerisinde $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ oluşturmaktadır. İkinci olarak (2.2) sıvı faz içerisinde sınırlı miktarda Si^{+4} ve N^{-3} , Al^{+3} ve O^{-2} ile yer değiştirerek aynı anda O-SiAlON ve diğer SiAlON fazlarının oluşmasını sağlamaktadır [31].



şekil 2.2' de en yaygın olan Si-Al-O-N sistemine ait 1700°C' deki sıvı faz formasyonunu ve faz ilişkilerini gösteren dördü faz diyagramı görölmektedir. β -SiAlON ve O-SiAlON fazlarının kararlı olduğu bölgeler diyagram üzerinde gösterilmiştir. Politip olarak adlandırılan fazlar Ramsdell sembolleriyle gösterilmektedir. Sembollerde R, rombohedral, H ise hegzagonal yapıları temsil etmektedir. α -SiAlON fazının gösteriminde kullanılan faz diyagramı biraz daha karmaşıktır (şekil 2.3).



Şekil 2.2. β -SiAlON ve O-SiAlON fazlarının 1700°C’ de elde edilen Si_3N_4 -AlN-SiO₂-Al₂O₃ faz diyagramı üzerinde gösterimi [26].



Şekil 2.3. Y-Si-Al-O-N sistemine ait Jänecke prizması üzerinde α -SiAlON faz kararlılık bölgesinin gösterimi [32]

2.3. Sinterleme ve Üretim Yöntemleri

2.3.1. Sinterleme aşamaları

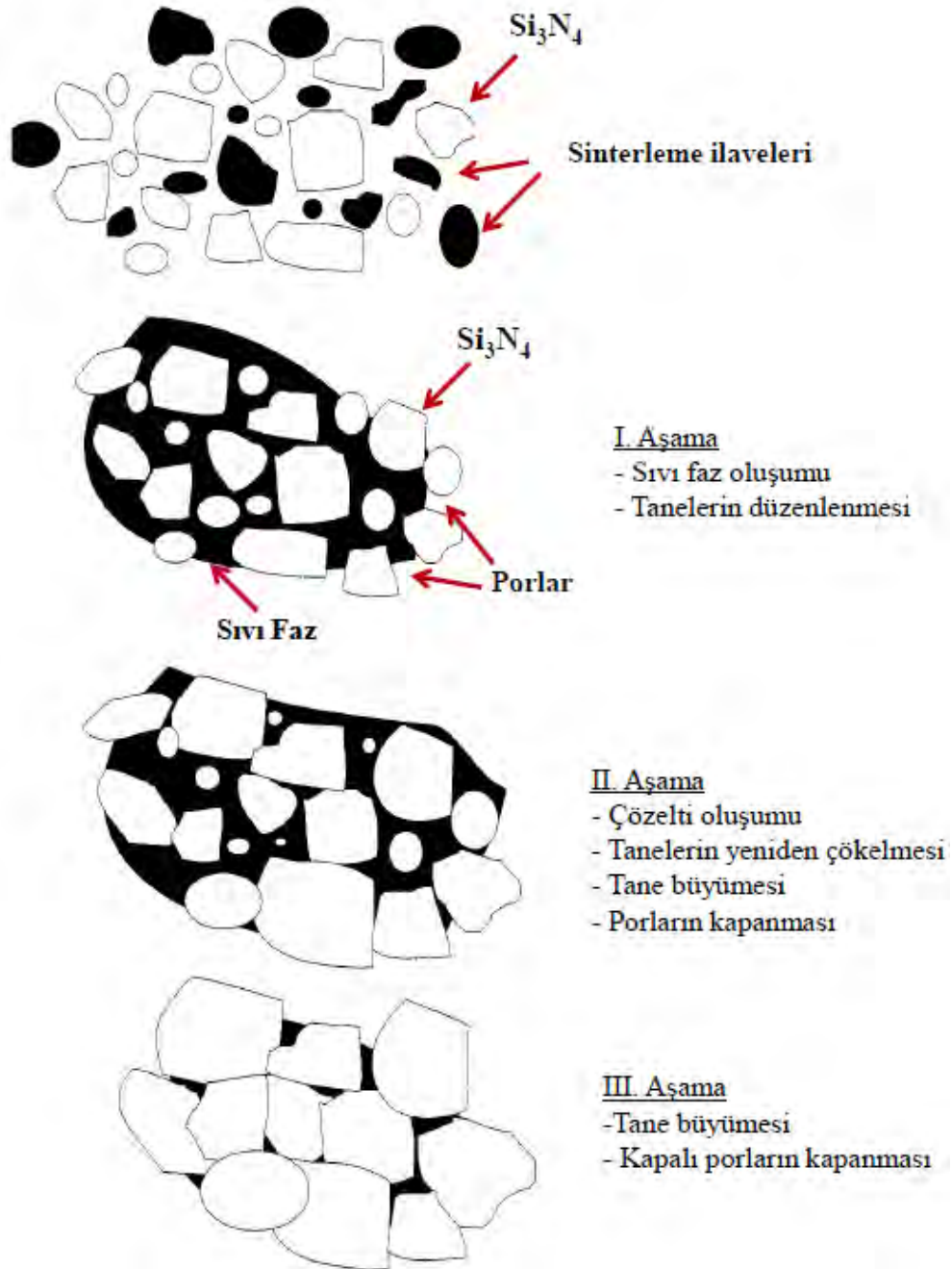
Sinterleme, paketlenmiş tanelerin yüksek sıcaklıklarda difüzyon ve/veya malzeme taşınımıyla birbirlerine bağlanarak monolitik bir yapı oluşturulması olarak tanımlanmaktadır [33]. Sinterlemenin sağlanabilmesi için iki önemli koşul gerekmektedir. Bunlar:

- i) atomların difüzyon hızlarının yüksek olması,
- ii) sistemin serbest enerjisini düşürmek için sinterleme esnasında oluşan tane sınırlarının enerjilerinin düşük olmasıdır.

α -Si₃N₄ kovalent bağ yapısına sahiptir ve yüksek sıcaklıklarda latis difüzyonu çok yavaştır. 1200-1600°C sıcaklıkları arasında α -Si₃N₄'de Si ve N' un difüzyon katsayıları sırasıyla $\sim 10^{-15}$ m²/s ve 10^{-19} m²/s olarak tespit edilmiştir [3]. Bahsedilen düşük difüzyon değerleri nedeniyle sıvı faz olmadan Si₃N₄'ü tamamen yoğunlaştırmak çok zordur. Difüzyonun hızlandırılması için 1850°C gibi yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekmekte, fakat bu sıcaklıklarda da Si₃N₄ erimeden bileşenlerine bozunmaktadır. Bu nedenle sinterleme yönteminden bağımsız olarak sinterleme esnasında oksit esaslı (genellikle MgO, Al₂O₃, Y₂O₃ ve nadir toprak elementi oksitleri) sıvı faz oluşturucu ilaveler olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra sıvı faz oluşumu için ve Si₃N₄'ün sıvı faz içerisinde çözünebilmesi için yüksek sinterleme sıcaklıkları uygulanmalıdır.

Si₃N₄'ün sinterlenmesi esnasında genel olarak 3 temel aşamanın gerçekleştiği kabul edilmektedir [34, 35]. İlk aşamada, oluşan sıvı faz içerisinde taneler yeniden düzenlenmektedir. Yeniden düzenlenme esnasında paketleme artmakta ve dışsal bir basınç durumunda kapiler kuvvetler artarak yoğunlaşma prosesini başlatmaktadır. Bu aşama tane şeklinde, büyüklüğünde ve kristal fazlarda herhangi bir değişikliğe yol açmadan devam eder. Aşamanın süresi oluşan sıvı fazın miktarıyla doğru orantılıdır [34-37]. İkinci aşama çözüldü-difüzyon-yeniden çökme olarak adlandırılmaktadır. Bu aşamada sıvı faz içerisinde küçük taneler çözünmesi, sıvı faz içerisinde difüzyon ve büyük taneler

üzerinde yeniden çökme meydana gelmektedir. α - Si_3N_4 'ün β - Si_3N_4 'e dönüşmesi bu aşamada gerçekleşmektedir. Üçüncü ve son aşamada ise yapı içerisinde bulunan kapalı gözenekler kapanmakta ve yuvarlak köşeli tanelerin oluşumu gerçekleşmektedir. Şekil 2.4'de şematik olarak Si_3N_4 'ün sinterleme aşamaları gösterilmiştir..



Şekil 2.4. Si_3N_4 esaslı seramiklerin sinterleme aşamaları [38]

2.3.2. Sinterleme yöntemleri

Si_3N_4 esaslı malzemelerin sinterlenmesi için uygulanan geleneksel sinterleme teknikleri reaksiyon bağlama (RBSN), basınçsız sinterleme (PLSN), sıcak presleme (HPSN), sıcak izostatik presleme (HIPSIN) ve gaz basınçlı sinterleme (GPS) dir. Bu yöntemlerin yanı sıra son yıllarda spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi de kullanılmaktadır.

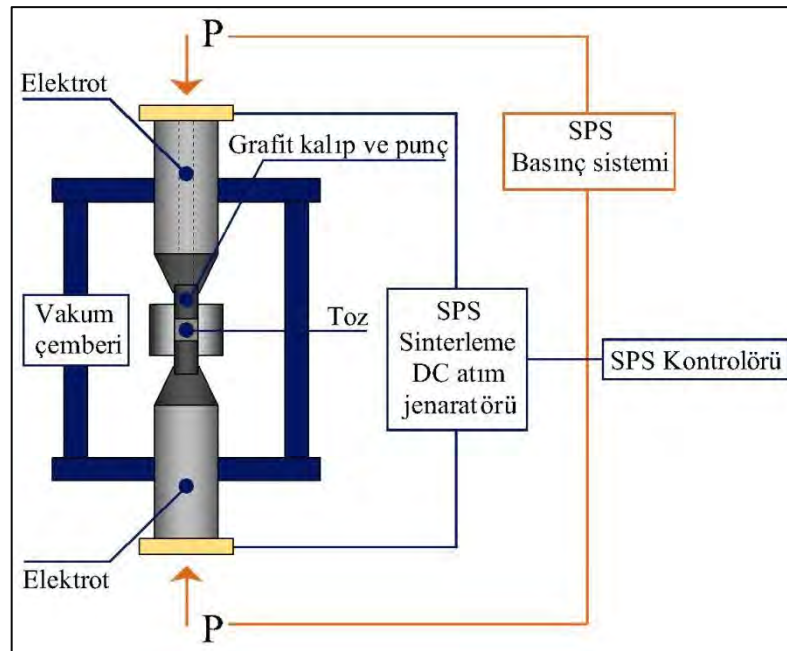
RB metodunda Si ve N_2 'nin direkt olarak reaksiyonu gerçekleşmektedir. Fakat sonuçta yüksek gözeneğe (% 28-30) sahip ürünler elde edilmekte ve tam yoğunlaşma için basınçsız sinterleme gibi ikinci ısıl işlemler uygulanmaktadır [39, 40].

HP metodunda aynı anda hem sıcaklık hem de tek yönlü yüksek basınç uygulaması yapılmaktadır. Si_3N_4 tozu grafit esaslı punçlar arasına yerleştirilir ve sinterlenir. Tamamen yoğunlaştırılmış ilk Si_3N_4 esaslı malzeme bu yöntemle üretilmiştir [41]. Sinterleme işlemi genellikle 1650-1800°C sıcaklıkta 1-4 saat süreyle 15-50 MPa basınç altında yapılmaktadır. Uygulanan basınç nedeniyle sinterleme ilavesi miktarının azaltılması ve yöne bağlı özellikler elde edilebilmesi bu yöntemin en önemli avantajlarından. Fakat bu metotla düşük miktarda, basit şekiller (silindirik veya karesel) üretilebilmektedir. Nihai ürün üretiminde maliyeti arttıran elmas uçlarla işleme gerekmektedir.

HIP metodunda HP metodundan farklı olarak ürüne izostatik olarak her yönden eşit basınç uygulanmaktadır. Si_3N_4 tozu "kapsüle alma" adı verilen gaz geçirgenliğine sahip camlar içerisine yerleştirilir. Bu cam yumuşama sıcaklığında yumuşayarak dışsal gaz basıncını toza iletir. Sinterleme 1700-1900°C sıcaklıkta ve 200 MPa ve üzerinde gaz basıncı kullanılarak yapılmaktadır. Kapsül metoduyla yapılan HIP yönteminde, karmaşık şekiller, yüksek yoğunluk ve özellikler elde etmek mümkündür. Fakat sinterleme sonrası kapsülün üründen ayrılması esnasında kullanılan mekanik ve kimyasal yöntemler üretim süresini uzatmakta ve maliyeti arttırarak bu metodun endüstriyel kullanımını kısıtlamaktadır.

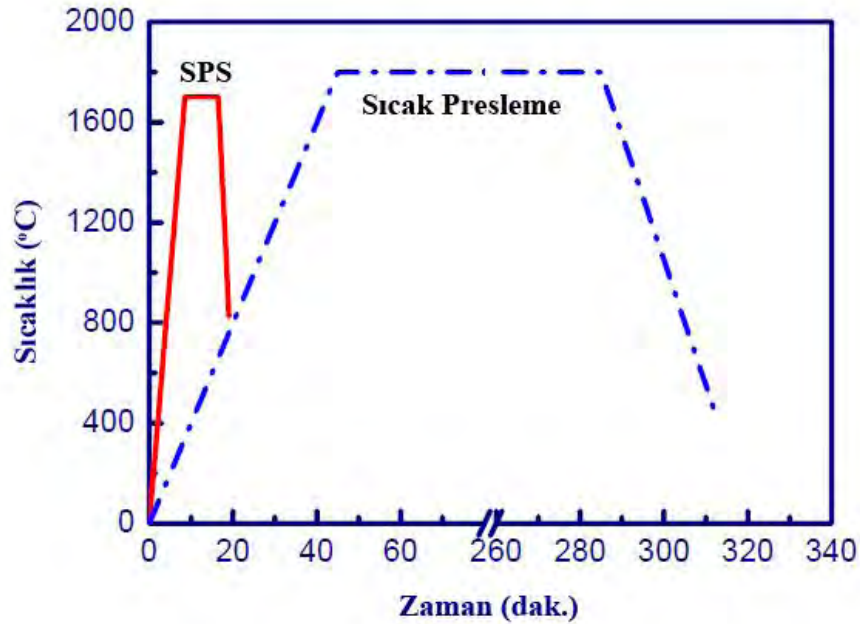
Daha öncede belirtildiği üzere yüksek N_2 gaz basıncı altında Si_3N_4 ün bozunması engellenebilmektedir. Gaz basınçlı sinterleme metodunda uygulanan gaz basıncı hem Si_3N_4 ün bozunmasını engellemekte hem de sinterleme esnasında difüzyon proseslerini hızlandırmak için yüksek sıcaklıklarda uzun sinterleme sürelerine fırsat vermesi nedeniyle en önemli sinterleme metotlarından birisidir. Bu yöntemde şekil ve miktar sınırlaması yoktur. Presleme, enjeksiyon kalıplama, döküm gibi farklı tekniklerle şekillendirilebilen birçok ürün aynı anda bu metotla kolaylıkla sinterlenebilmektedir. Önceden şekillendirilen ürünler grafit, SiC veya BN potalar içerisine yerleştirilir. Ürün yüzeylerine sinterleme öncesi pota ve/veya birbirleriyle reaksiyonları engellemek amacıyla BN sprej uygulanır. GPS ile sinterleme esnasında genellikle iki basamaklı sinterleme işlemi uygulanmaktadır. Birinci aşamada sıvı faz oluşum sıcaklığının üstünde bir sıcaklıkta az miktarda (0-5 bar) gaz basıncı uygulanarak gözeneklerin kapanması ve mikroyapı oluşumu için beklenmektedir. Daha sonra aynı anda sıcaklık ve basınç artırılarak kapalı gözeneklerin tamamen kapanması sağlanarak tam yoğunlaşma sağlanır [42].

SPS yöntemi ise çok yeni bir sinterleme tekniğidir. Atımlı elektrik akımı sinterleme (PECS), elektrik akım yardımcı sinterleme (EPAC) gibi birçok şekilde adlandırılmaktadır [43, 46]. Şekil 2.5’de şematik olarak SPS cihazı görülmektedir.



Şekil 2.5. SPS fırının şematik gösterimi.

Bu yöntemin geleneksel sinterleme yöntemlerine göre çok önemli avantajları bulunmaktadır. Daha düşük sinterleme sıcaklığı, bekleme süresi ve malzeme özelliklerindeki önemli iyileşmeler (tane büyümesinin engellenmesi) bu avantajlar arasında yer almaktadır. SPS yöntemi temel olarak HP yöntemine benzemektedir. Tozlar grafit bir kalıp içerisinde yerleştirilerek sinterlenir, fakat HP yönteminden farklı olarak kalıp çok yüksek direkt elektrik akımı (~3000 A) kullanılarak ısıtılır. Elektrik akımı grafit kalıbın aralarına yerleştirildiği iki metal punç tarafından kalıba iletilir. HP yönteminde kalıp radyasyon yoluyla ısınırken SPS yönteminde iletken grafit kalıptan direkt olarak geçen yüksek akımın oluşturduğu joule enerjisi ısıtmayı sağlamaktadır. Bu sayede çok yüksek hızlarla (~300°C/dak.) istenilen sıcaklığa çıkılabilmekte ve aynı hızla soğuma sağlanabilmektedir. Bu özelliğiyle geleneksel yöntemlerde meydana gelen tane büyümesi engellenerek nano boyuttaki malzemeler kolaylıkla sinterlenmektedir [47]. Şekil 2.6'da HP ve SPS yöntemiyle üretilmiş SiAlON seramiklerine ait sinterleme grafikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere SPS yöntemiyle daha düşük sıcaklıklarda ve sürede yoğunlaşma elde etmek mümkündür.



Şekil 2.6. SiAlON seramiklerinin sıcak presleme ve SPS metotlarıyla sinterleme profillerinin karşılaştırılması [48]

SPS yöntemiyle sinterleme sırasında metal punçlarla kalıp geometrisine bağlı olarak 100MPa basınç uygulanabilmektedir. Bu yöntemle 1500°C' de çok az sinterleme ilavesi kullanılarak (< % 5) Si₃N₄ esaslı malzemelerin tamamen yoğunlaştırılabileceği yapılan çalışmalarla gösterilmiştir [49].

2.4. Si₃N₄ Esaslı Seramiklerin Özellikleri

Si₃N₄ esaslı seramikler diğer ileri teknoloji seramikleriyle karşılaştırıldığında çok ilgi çekici özelliklere sahiptir. Genel olarak;

- Hafiftirler (d: 3,20-3,25 g/cm³).
- Üstün oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklık mekanik özelliklerine sahiptirler.
- Aşınma ve korozyon dirençleri yüksektir.
- Birçok metalle uyumludur.

Bu malzemelerin özellikleri önemli ölçüde, seçilen kompozisyon, tane sınırı fazı, tane boyutu ve şekli gibi parametrelere bağlıdır. Çizelge 2.4' de Si₃N₄ ve SiAlON esaslı seramiklerin önemli mühendislik seramikleriyle karşılaştırmalı olarak bazı özellikleri verilmiştir.

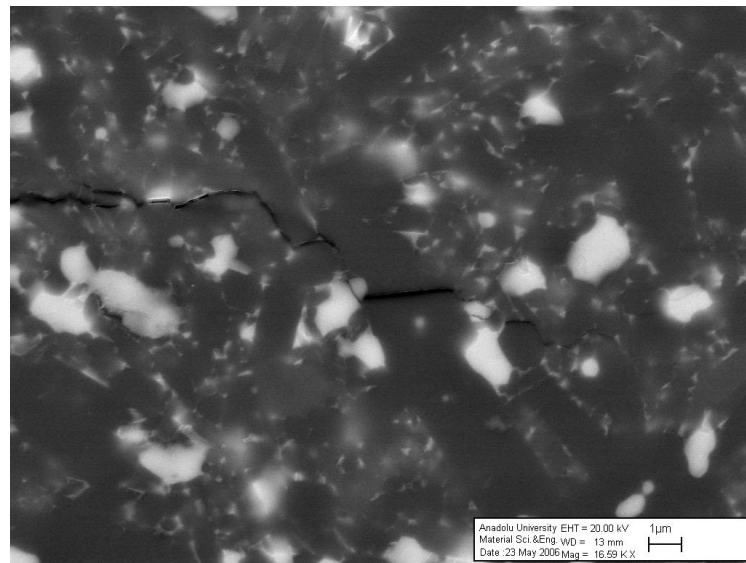
Çizelge 2.4. Si₃N₄ ve SiAlON esaslı malzemelerin diğer ileri teknoloji seramikleriyle karşılaştırılmalı olarak özellikleri [49-51].

Özellik Malzeme	Yoğunluk (g/cm ³)	Sertlik (H _v) (GPa)	Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2})	Elastik Modül (GPa)	Termal İletkenlik (W m ⁻¹ K ⁻¹)	Elektriksel Direnç (Ω.cm)
α-Si₃N₄	3,18-3,20	20	3	-	9-16	>10 ¹³
β-Si₃N₄	3,18-3,20	15	6	-	25-100	>10 ¹³
α-SiAlON	3,22-3,30	20-22	3-3,5	-	7-9	>10 ¹³
β-SiAlON	3,22-3,30	15-20	5-7	-	7-25	>10 ¹³
AlN	3,25	11-13	3,7	330	200	2x10 ¹¹ -10 ¹³
SiC	3,21	22-25	2,8	460	45-150	1x10 ²
Al₂O₃	3,97	19	4-5	370	30	> 10 ¹⁴
ZrO₂ (t)	6,1	12-13	8-11	138	2,5	>10 ¹⁴
WC	15,4	21	7	690	-	-

2.4.1. Mekanik özellikler

Si_3N_4 ve SiAlON esaslı seramiklerin sertlik ve kırılma tokluğu özellikleri seçilen kompozisyondaki α ve β faz miktarına, bu fazların tane boyutuna, şekline ve mikroyapı içerisindeki dağılımına bağlıdır. Monolitik olarak α - Si_3N_4 ve α -SiAlON seramikleri sahip oldukları eşeksenli tane yapısı nedeniyle çubuksu visker yapıya sahip β - Si_3N_4 ve β -SiAlON fazına göre daha yüksek sertliğe sahiptir (~20 GPa) [32]. Sertlik tane büyüklüğüne ve tane sınırı fazının miktarına ve dağılımına bağlı olarak değişmektedir. Çubuksu visker şeklinde tane yapısına bağlı β fazının kırılma tokluğu ($5-7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) davranışı tane kilitlemelerinden dolayı eşeksenli α fazına ($3-3,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) göre daha yüksektir. Yüksek boy/en oranına sahip β taneleri daha yüksek kırılma tokluğu davranışı göstermekte ve genellikle çatlak saptırma, çatlak köprüleme ve tane çıkması mekanizmalarıyla bulunduğu sistemin kırılma tokluğunu arttırmaktadır [51].

Yapılan çalışmalarda her iki fazın aynı mikroyapı içerisinde kararlı kılınması ve faz oranlarının değiştirilebilmesi sonucu aynı anda yüksek sertliğe ve kırılma tokluğuna sahip kompozit seramiklerin üretimi gerçekleştirilmiştir [51-53]. Şekil 2.7'de deneysel çalışmalar esnasında üretilen α - β SiAlON/TiCN esaslı kompozitte β -SiAlON tanelerinin çatlak ilerlemesine olan etkisi görülmektedir.



Şekil 2.7. β -SiAlON tanelerinin çatlakın ilerlemesine olan etkisi.

2.4.2. Isıl özellikler

Si_3N_4 esaslı seramiklerde ısı yayılım ve iletkenlik önemli ölçüde kompozisyona, yoğunluğa ve tane yönelmesine bağlıdır [54]. Çizelge 2.4 göz önüne alınacak olunursa α fazının termal iletkenliği β fazına göre daha düşüktür. Bilindiği üzere ısı iletkenlik seramik sistemlerde fonon hareketiyle sağlanmaktadır. Tanenin kristal yapısındaki karmaşıklığa, hatalara ve tane sınırlarının miktarına bağlı olarak fononlar saçınımına uğrayarak ısı taşınımının azalmasına neden olmaktadır. 2.2 başlığı altında anlatıldığı üzere α fazının kristal yapısının β fazına göre daha karmaşık olması ve yapı içinde hatalar barındırması nedeniyle bu fazın ısı iletkenliği β fazına göre düşüktür. β fazının termal iletkenliği ise özellikle yapıdaki Al atomlarının ve sinterleme ilavelerinin miktarına bağlıdır. β yapısı içerisinde Al ve/veya O atomlarının girmesi veya tane sınırındaki ince film tabakasının kalınlığının artması fononların serbest yolunu düşürdüğü için termal iletkenliğin azalmasına yol açmaktadır [55]. Oda sıcaklığında β fazının termal iletkenliği tane boyutuyla doğru orantılıdır [56]. Sinterleme süresinin artışına bağlı olarak Si_3N_4 sistemi içerisinde yüksek miktarda ve büyük boyutta β fazı oluşturmak mümkündür. Bu nedenle GPS yöntemiyle sinterleme esnasında yüksek N_2 basıncı uygulanması Si_3N_4 bozunmasının engellenmesi ve yüksek sıcaklıklara çıkılarak sinterleme yapılabilmesi nedeniyle termal iletkenliği yüksek malzemelerin üretimi için önemli bir teknik olarak kabul edilebilir.

2.4.3. Elektriksel özellikler

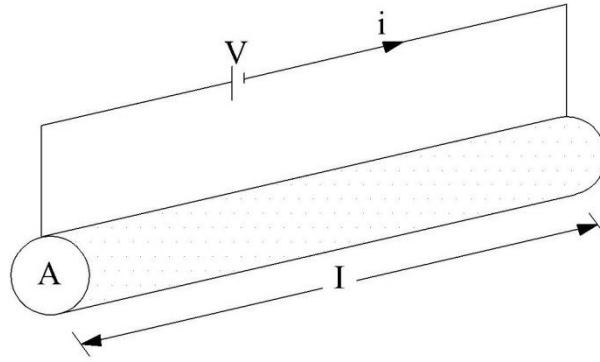
Monolitik Si_3N_4 'ün oda sıcaklığındaki elektriksel direnci $>10^{14} \Omega\cdot\text{cm}$ ve 1200°C 'deki direnci ise $>10^6$ dir [15]. β fazının elektriksel iletkenliğinin z değerine bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir. 700°C sıcaklıkta $z = 1,5$ için $2 \times 10^{-9} (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$, $z=3,2$ için $2 \times 10^{-7} (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ olarak elde edilmiştir [57]. Temel iletkenlik mekanizması olarak oda sıcaklığından 900°C 'ye kadar safsızlıklar nedeniyle elektronik iletkenliğe, 900°C üzerinde ise iyonik iletkenliğe sahip olduğu kabul edilmektedir [57, 58]. Sıcak presleme yöntemiyle üretilmiş Si_3N_4 $200 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ den daha yüksek elektriksel bozunum değerine sahiptir [59].

Düşük dielektrik kaybına ve mukavemete (1 MHz de 6-8) sahip olması nedeni Si_3N_4 esaslı seramikler radar camı uygulamalarında da kullanılabilir.

Çoğu seramik malzeme gibi elektriği iletmediği için Si_3N_4 ve SiAlON seramikleri tek başlarına elektronik endüstrisinde yalıtkan malzemeler olarak kullanılma potansiyelleri vardır. Fakat son yıllarda bu malzemenin çalışma alanını genişletmek amacıyla birçok çalışma yapılmakta ve en ilgi çekici alanlardan bir tanesi daha öncede belirtildiği üzere Si_3N_4 esaslı malzemelerin elektriksel iletkenliğini arttırarak ısıtıcı, buji gibi farklı uygulama alanlarında da bu malzemeyi kullanabilmektir.

3. ELEKTRİKSEL İLETKENLİK

Malzemelerin elektriksel özellikleri çok geniş bir spektruma yayılmaktadır. Çok yüksek bir elektrik alan uygulanmasına rağmen elektrik akımının ilerlemesine izin vermeyen malzemeler yalıtkan olarak adlandırılırlar. Bir kısmı ise sadece belirli koşullar altında veya belirli bir enerji eşik değerine ulaşılmasıyla elektrik akımının ilerlemesine izin verirler ve yarı iletken olarak adlandırılırlar. Elektrik akımını geçiren malzemeler ise iletken olarak adlandırılırlar. İletkenlik elektrik akımı yüklenmiş partiküllerin bir malzeme içerisindeki akışının ifadesidir. Taşıyıcı partiküller oluşturulan potansiyel gradyanında akarlar ($-dV/dx=E$, elektrik alanı) ve iletkenin geometrisi iletkenin elektriksel iletkenliğini (σ) ve direncini (R) belirler (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Kesit alanı A , uzunluğu l olan bir malzemedeki elektrik akımının akışı.

Bir malzemenin elektriksel özdirenci,

$$\rho = R \times \frac{A}{t} \quad (3.1)$$

formülüyle elde edilmektedir. R malzemenin ölçülen direnci, A elektrik akımının geçtiği kesit alanı, t ise uzunluk veya kalınlık olarak kabul edilmektedir. İletkenlik ise direncin ters değeridir.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.2)$$

olarakta gösterilmektedir. Elektriksel direnç birimi $\Omega.m$ veya $\Omega.cm$ iletkenlik ise $(\Omega.m)^{-1}$ veya $(\Omega.cm)^{-1}$ olarak belirtilir.

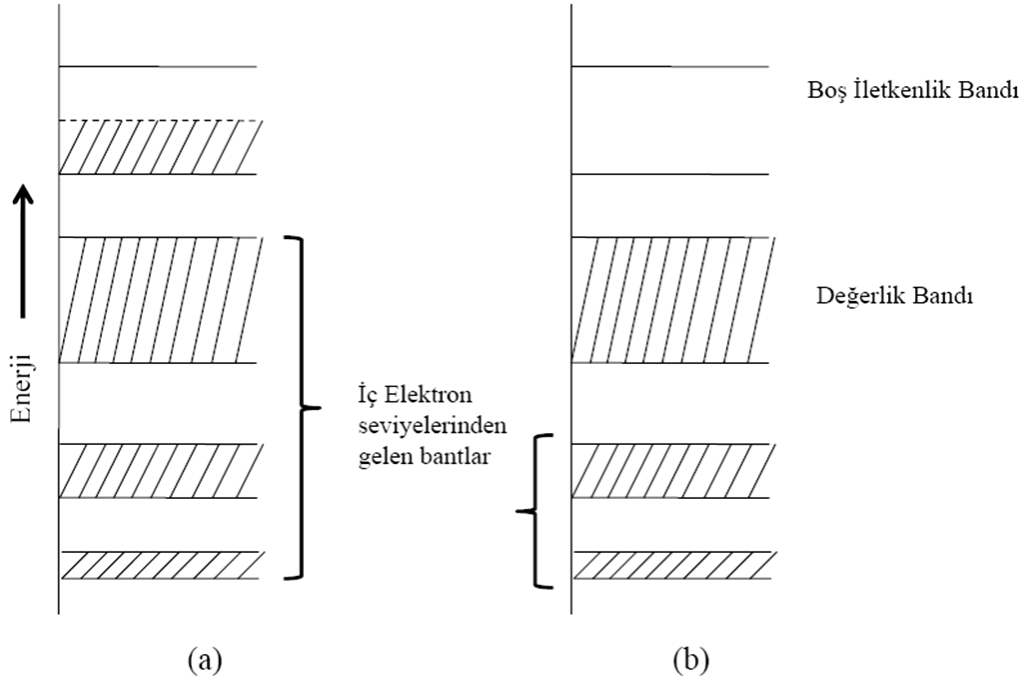
Bütün malzeme türlerinde elektriksel özellikler temel olarak kristal yapılarına ve atomik bağlanma türüne göre belirlenmektedir. Genel olarak elektronik ve iyonik olmak üzere iki iletkenlik mekanizması vardır.

3.1. İletkenlik Mekanizmaları

3.1.1. Elektronik iletkenlik

Metaller elektronik iletkenliğe sahip en önemli malzemelerdir. Bilindiği üzere elektronik iletkenlik ve metalik iletkenlik tanımları aynı anlamda kullanılmaktadır. Elektronlar elektronik iletkenlik mekanizmasında elektrik yükünü diğer bir deyişle elektrik akımını bir noktadan diğer bir noktaya taşıyan taşıyıcılarıdır. Taşıyıcıların izlediği yol ise iletkenlik bandı olarak adlandırılır.

Elektronik iletkenlik ve iletkenlik bantlarını anlamak için atomun yapısı ele alınacak olunursa; elektronlar atom çekirdeğinin etrafında belirli mesafelerde ve spesifik enerji düzeylerinde yerleşmişlerdir. Bu alanlar veya bantlar belirli bir düzeyde elektron içermektedir. Eğer bant içerisindeki uygun bütün elektron pozisyonları dolu ise bant içerisinde elektronlar hareket edemez ve elektronik iletkenlik gerçekleşmez. Eğer bant kısmi olarak dolu ise elektronlar bant içerisinde kolaylıkla hareket edebilir ve elektronik iletkenlik gerçekleşir. Bir başka durum ise bant'ın tamamen boş olmasıdır. Bu koşulda ise herhangi bir taşıyıcı olmadığı için herhangi bir iletim gerçekleşmemektedir. Metallerdeki atomik bağlanma kısmi dolu enerji bantlarının var olmasına ve elektronik iletkenliğinde gerçekleşmesine neden olmaktadır [60]. Şekil 3.2' de karşılaştırmalı olarak metalik ve yarı iletken veya yalıtkan kristallerin elektron enerji bant yapıları verilmiştir.



Şekil 3.2. (a) Metalik kristal ve (b) yarı iletken veya yalıtkan kristal malzemelere ait elektron enerji bant yapıları [60].

Daha öncede bahsedildiği üzere elektronların akışı akım olarak adlandırılmakta ve (I) olarak gösterilmektedir. Elektronlar kendi aralarında etkileşirken başka metal atomlarıyla'da etkileşmektedir Bu etkileşim elektriksel direnç olarak adlandırılmakta ve (R) olarak gösterilmektedir [2]. Sonuç olarak uygulanan elektrik alanı (V, volt), akım (I, amper) ve direnç (R, Ω) aşağıda verilen denklemle ilişkilidir.

$$V=IxR \quad (3.3)$$

Denklemden de anlaşılacağı üzere I ve R birbiriyle ilişkilidir. R düşük ise elektron akışı kolaylıkla gerçekleşmekte ve I yüksek olmaktadır. R yüksek ise elektronlar malzeme içersinde ilerlemekte güçlük çekmekte ve dolayısıyla I düşmektedir. Örnek olarak elektrik lambalarında bulunan tungsten filament verilebilir. Filament çok ince bir kesite sahip tungsten alaşımından meydana gelmektedir. Karşılaştırıldığında birçok metale göre daha yüksek bir dirence

sahiptir ve elektronlar bu ince kesit metal alaşımına geldiğinde ilerlemek istemekte fakat direncin yüksek oluşu geçişi yavaşlatmaktadır. Sonuç olarak tungsten tel ısınmakta ve zamanla beyaz ışık yaymaktadır [2].

Elektriksel iletkenlik (σ), yük taşıyıcıların sayısı (n), her bir taşıyıcı tarafından taşınan yük miktarı (q), taşıyıcıların hareketliliğiyle (μ) tanımlanmakta ve aşağıda verilen formülle gösterilmektedir.

$$\sigma = nq\mu \quad (3.4)$$

Birimi ise;

$$\frac{1}{ohm.cm} = \left(\frac{\text{taşıyıcılar}}{cm^3} \right) \left(\frac{\text{kolomb}}{\text{taşıyıcılar}} \right) \left(\frac{cm/dak.}{volt/cm} \right)$$

şeklinde gösterilmektedir.

Seramik ve polimer gibi yalıtkan ve/veya yarı iletken malzemelerde ise enerji bantları tamamen dolu ve/veya boş olmaktadır. Her iki tür malzemedede de değerlik bandıyla iletkenlik bandı arasında enerji boşluğu bulunmaktadır. Bu boşluk elektron akışını gerçekleştirmesini ve malzemenin iletken hale gelmesini engellemektedir. Birçok seramik malzemenin sahip oldukları kovalent bağ karakteri ve karmaşık kristal yapısı bu malzemelerin düşük elektriksel iletkenliğe sahip olmasına neden olmaktadır. Çizelge 3.1’ de farklı malzemelerin elektriksel direnç değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. Bazı metal, seramik ve polimerlerin oda sıcaklığı elektriksel direnç değerleri [2, 50]

Malzeme	Direnç ($\Omega \cdot \text{cm}$)
Metalik Malzemeler	
Gümüş (Ag)	$1,56 \times 10^6$
Demir (Fe)	10×10^6
Altın (Au)	$2,35 \times 10^6$
Yarı İletken Malzemeler	
Silisyum Karbür (SiC)	10
Bor Karbür (B ₄ C)	0,5
Fe ₃ O ₄	10^2
Yalıtkan Malzemeler	
SiO ₂	$> 10^{14}$
Alumina (Al ₂ O ₃)	$> 10^{14}$
Silisyum Nitrür (Si ₃ N ₄)	$> 10^{14}$
Magnezyum Oksit (MgO)	$> 10^{14}$
Polimer Esaslı Malzemeler	
Teflon	10^{16}
Polistren	10^{18}
Naylon	10^{14}

3.1.2. İyonik iletkenlik

Elektriksel iletkenlik mekanizmalarından ikincisi iyonik iletkenliktir. Bu durumda elektrik akımını ileten taşıyıcı elektronik iletkenlikten farklı olarak bir iyondur. Bu iletkenlik türüne sahip en önemli malzemeler iyonik bağla bağlı seramiklerdir. Bir elektron ile taşınabilen yük miktarı $1,6 \times 10^{-19}$ kolomb dur. Bir iyonla taşınabilen yük miktarı ise bir elektron yükünün değerlik miktarıyla çarpımına eşittir. Örneğin; tek bağlı iyonlar elektronla aynı yükü taşımakta, iki değerlikli bir iyon ise elektron yükünün iki katını taşımaktadır.

Elektronlar elektriksel alan altında serbestçe hareket edebilme kabiliyetine sahiptir fakat iyonlar kristal yapıdaki pozisyonlarına göre kısıtlanmış durumdadır. Her pozitif yüklü iyon (katyon) negatif yüklü iyonlarla (anyon), her negatif yüklü iyonlarda pozitif yüklü iyonlarla çevrilidir ve sistem bir denge içerisindeydir. Bu nedenle bir iyonun hareket edebilmesi için bir dışsal bir enerji yardımıyla enerji bariyerini aşması gerekmektedir.

Birçok seramik malzeme için bahsedilen enerji bariyeri oda sıcaklığında çok yüksektir. Fakat, sıcaklığın yükselmesiyle ısıt titreşimler iyonların denge konumundan uzaklaşmasını ve hareketlenmesine neden olmaktadır. Uygun elektrik alan altında gerekli ısıt enerjisinin etkisiyle iyonlar enerji bariyerini aşarak malzemenin iyonik olarak iletken hale gelmesini sağlamaktadır. Sıcaklık arttıkça iyonik iletkenlik artmaktadır [2].

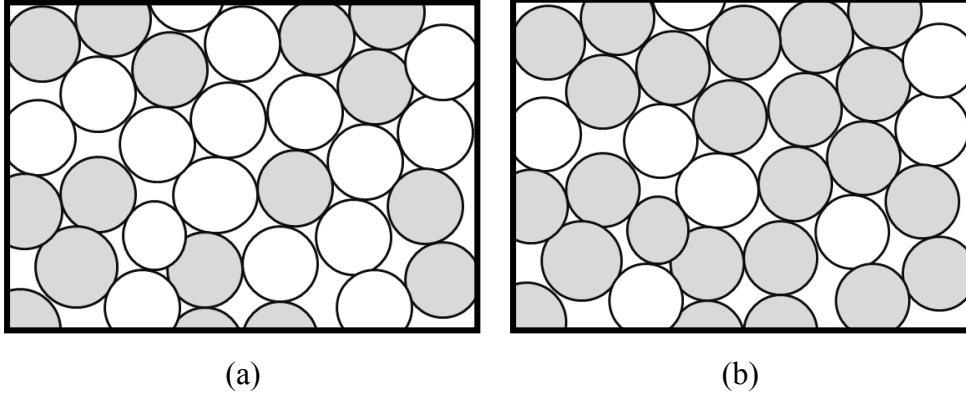
İyonik olarak iletken olan seramik malzemelerde kristal yapıdaki nokta hataları da iletkenlikte önemli rol oynamaktadır. Schottky, Frenkel; boşluk ve arayer olmak üzere dört adet önemli yapısal hata bulunmaktadır. Schottky hatası, aynı anda aynı şarja sahip bir katyon ve bir anyonun yapıda bulunmamasıdır. Frenkel hatası, bir iyonun latis pozisyonunda ara yer pozisyonuna geçmesiyle oluşmaktadır. Boşluk hatası, bir atomun bulunmaması ve ara yer hatası ise farklı bir atomun ara yer pozisyonuna zorlanarak koyulmasıyla oluşmaktadır. Bütün hatalar iyonun aşması gereken enerji bariyerinin seviyesini azaltarak iletkenliğin sağlanmasında rol oynamaktadır. Çizelge 3.2'de farklı malzemelerin sıcaklığa bağlı olarak iyonik iletkenlik özellikleri verilmiştir [2]. Çizelgede t_+ katyon iletkenliğini, t_- anyon iletkenliğini ve $t_{e,h}$ elektron veya elektron boşluğu iletkenliğini ifade etmektedir. Bazı seramikler saf anyon veya katyon iletkenliği göstermektedir ($t_+=1$, $t_-=1$). Bazıları ise karışık olarak hem iyonik hem de metalik iletkenlik göstermektedir.

Çizelge 3.2. Çeşitli bileşiklerin sıcaklığa bağlı iletim sayıları [2]

Bileşik	Sıcaklık	t_+	t_-	$T_{e,h}$
NaCl	400	1	0	-
	600	0,95	0,05	-
KCl	435	0,96	0,04	-
	600	0,88	0,12	-
AgCl	20-350	1	-	-
ZrO ₂ +% 7 CaO	> 700	0	1	10 ⁻⁴
NaO.11Al ₂ O ₃	< 800	1(Na ⁺)	-	0
FeO	800	10 ⁻⁴	-	1
Na ₂ O.CaO.SiO ₂ camı	-	1 (Na ⁺)	-	-

3.2. Kompozit Malzemelerde Elektriksel İletkenlik

Kompozit malzemelerin elektriksel iletkenliği iletken fazın hacimsel oranına bağlı olarak karakterize edilmektedir. Partikül takviyeli kompozitlerde iletkenliğin sağlanması için gerekli olan elektron akışını sağlamak üzere yalıtkan matris (Ör: Si₃N₄, SiAlON, Al₂O₃ vb.) içerisine iletken takviye malzemesi (TiN, TiCN, MoSi₂ vb.) girilmektedir. İletken faza ait tane miktarı arttıkça tanelerin birbirine olan uzaklıkları azalmakta ve belirli bir miktara ulaştığında taneler elektron akışını sağlamak üzere birbiriyle temas etmektedir. Bu kritik orana eşik noktası adı verilmekte ve perkolasyon teorisiyle açıklanmaktadır. Şekil 3.3'de aynı tane boyutuna sahip iletken ve yalıtkan tanelerden oluşan iki fazlı kompozit bir sisteme örnek verilmiştir. Beyaz renkli taneler iletken fazı, gri renkte gösterilen taneler ise yalıtkan fazı göstermektedir. Şekil 3.3a'da iletken faza ait taneler birbiriyle temas halinde olduklarından elektrik akımı kompozit sistem içerisinde devam etmekte ve iletkenlik oluşmaktadır. Şekil 3.3b de ise yalıtkan faza ait taneler iletken taneleri izole ettiği için elektrik iletimi olmamakta ve kompozit yalıtkan davranış sergilemektedir.



Şekil 3.3. İletken ve yalıtkan tanelere sahip iki bileşenli kompozit sistemlerde faz miktarına bağlı olarak taneler arası etkileşim.

Partikül takviyeli kompozit sistemlerde istenen elektriksel iletkenlik değerlerine ulaşılabilme için yüksek hacimsel miktarda iletken tanelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu doktora tezinde seçilen SiAlON seramiği ele alınacak olunursa en az hacimce % 30 oranında iletken fazın kullanılması gerekmektedir. Bazı durumlarda bu oran % 40-50 ye kadar çıkmaktadır. Bu oranda farklı bir fazın matris fazın içerisine ilave edilmesi sonucu birçok farklı problemi de beraberinde getirmektedir. Özellikle matris faz ile iletken fazın sinterleme esnasındaki termodinamik uyumları ve bileşenler arasında gerçekleşen reaksiyonlar, nihai ürünün yoğunlaşmasında büyük rol oynamaktadır. Ayrıca ilave fazlar birçok durumda matris fazın gerek mekanik gerekse ısıl özelliklerini de kötü yönde etkilemektedir. Bu nedenler göz önüne alındığında, bu tez çalışmasının temel hedefi olan iletken faz miktarını en az miktara indirmek amacı ortaya çıkmaktadır. Bir sonraki ana konu başlığı altında literatür de bu konu üzerine yapılan farklı çalışmalar irdelenerek daha detaylı bir şekilde ele alınacaktır.

3.3. Kompozit Malzemelerde Elektriksel İletkenlik Teorileri

3.3.1. Karışım kuralı

Partikül takviyeli kompozit malzemelerin elektriksel özelliklerini tespit etmek için kullanılan en basit kuraldır. Seri ve paralel elektrik devreleri için kullanılmaktadır ve seri direnç model için;

$$\rho_K = f_y \rho_y + f_i \rho_i \quad (3.5)$$

paralel direnç model içinse,

$$\frac{1}{\rho_K} = \frac{f_y}{\rho_y} + \frac{f_i}{\rho_i} \quad (3.6)$$

formülleriyle gösterilmektedir. Formüllerde ρ_K kompozit veya karışımın direncini, ρ_y yalıtkan matris malzemesinin direncini, ρ_i iletken fazın direncini f_y ve f_i ise yalıtkan ve iletken fazın hacimce oranlarını temsil etmektedir. 1 ve 2 numaralı denklem için $f_y + f_i = 1$ olarak kabul edilmektedir. Bu modeller, ayrıca anizotropik yapıya sahip fiber takviyeli veya tabakalı yapıdaki kompozitler için kullanılabilir.

Hashin ve Shtrikman, izotropik kompozit malzemelerin sahip olduğu iletkenliğin alt ve üst sınırlarını tespit etmek için derivasyonlar üretmiştir [61]. Üst sınır,

$$\sigma_{üst} = \sigma_K + \frac{f_i}{\frac{1}{(\sigma_y - \sigma_K)} + \frac{f_i}{3\sigma_K}} \quad (3.7)$$

Alt Sınır,

$$\sigma_{alt} = \sigma_y + \frac{f_y}{\frac{1}{(\sigma_K - \sigma_y)} + \frac{f_y}{3\sigma_y}} \quad (3.8)$$

olarak gösterilmiştir. Bu yaklaşımlar elektriksel iletkenlikten farklı olarak kompozitlerin mekanik özelliklerini tahmin etmekte de kullanılabilir [61]

Kompozitlerin elektriksel iletkenliklerini tahmin etmekte kullanılan diğer bir model ise Lichtenecker tarafından geliştirilmiştir [62]. Model tane şekline ve geometrisine bağlı olmayıp tamamen deneysel bir modellemedir. Fakat iki farklı fazın rastgele karışımı için çok iyi tahminler oluşturmaktadır.

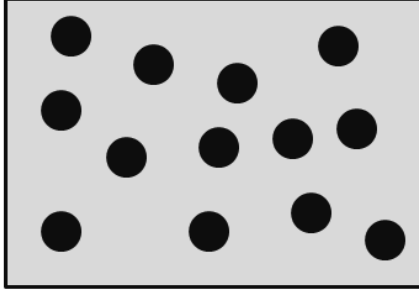
$$\log \rho_K = f_y \log \rho_y + f_i \log \rho_i \quad (3.9)$$

3.3.2. Efektif ortam teorileri

Efektif ortam teorileri seyreltilmiş kompozitlerin özelliklerini tahmin edebilmek için kullanılabilir. 1837 yılında Faraday yalıtkan bir matris tarafından kaplanmış metalik tanelerden oluşan dielektrik bir model tasarlamıştır [62]. Aynı zamanlarda Mossotti benzer sonuçları gösteren bir makale yayınlamıştır [62]. Bu iki modele ve Lorentz'in küresel modelinden yola çıkarak birçok model oluşturulmuştur. İlk modellerden en önemlisi Maxwell denklemidir,

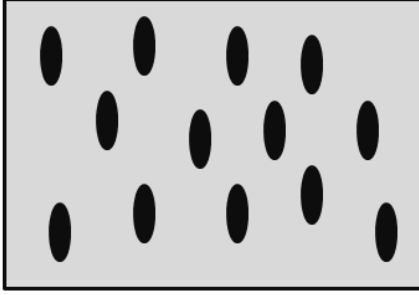
$$\sigma_K = \frac{[\sigma_y + 2 - 2f(1 - \sigma_y)]}{[\sigma_y + 2 + 2f(1 - \sigma_y)]} \quad (3.10)$$

σ_K ve σ_y karışım ve dielektrik matrisin iletkenliğini, f ise iletken partiküllerin hacimce oranını temsil etmektedir [63]. Bu model ilave partiküllerin hacimce oranının 0,1 in altında olduğu durumlarda kullanılabilir. Bu tip kompozitler seyreltik karışımlara girmektedir. Şekil 3.4'de seyreltik karışıma örnek olarak iletken bir matris içerisinde dağıtılmış yalıtkan elipsoidal partiküller verilmiştir (Ör: Al metal matris içerisinde dağıtılmış Al_2O_3 partikülleri). Şekillerin yanında sistemdeki yalıtkan tanelerin şekline ve yönelip yönelmemesine bağlı olarak Maxwell denklemiyle elde edilen iletkenlik formülleri verilmiştir. Denklemler yalıtkan tanelerin kusursuz yalıtkan olduğu ve iletkenlik değerinin 0 olduğu durumlarda geçerli olmaktadır [64].



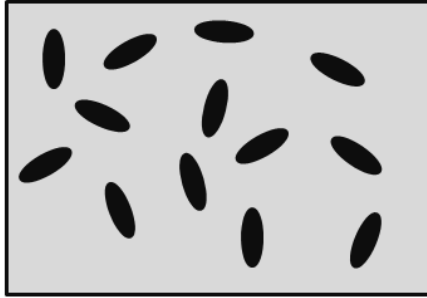
(a)

$$\sigma_K(f) = \sigma_y \left(1 - \frac{3}{2}f\right)$$



(b)

$$\sigma_K(f) = \sigma_y \left(1 - \frac{f}{1 - L_f}\right)$$



(a)

$$\sigma_K(f) = \sigma_y (1 - m_f f)$$

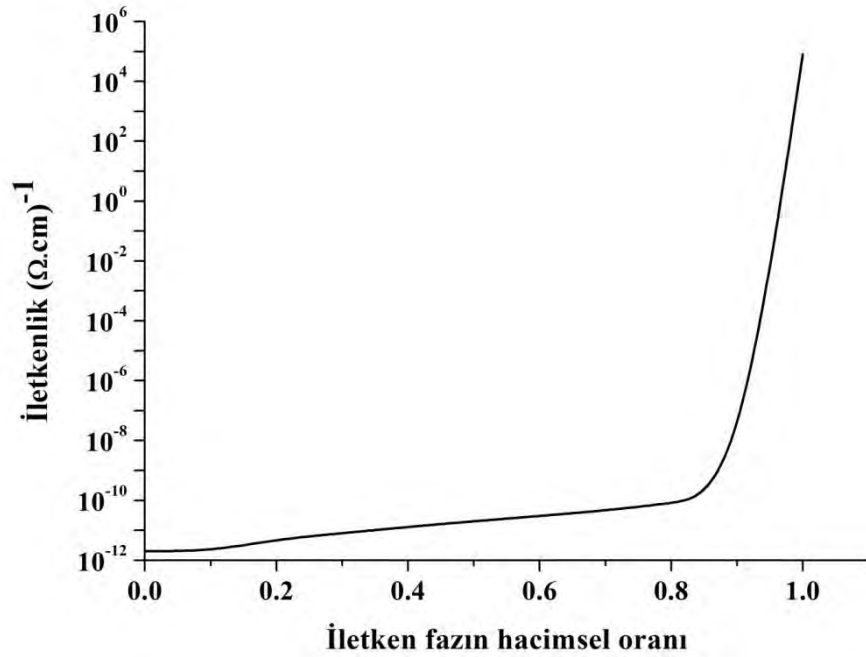
Şekil 3.4. Sürekli iletken bir matris içerisinde dağılmış (gri renkle gösterilmiş kısım) a) yalıtkan küresel taneler, b) yönelmiş yalıtkan elipsoidal taneler, c) dağınık yalıtkan elipsoidal taneler için Maxwell denkleminin gösterimi [64].

Wagner, Maxwell denklemlerini geliştirerek tamamen küresel yalıtkan taneler ve etraflarında iletken tanelerden oluşan bir tabakaya sahip sistemler için aşağıda verilen denklemleri türetmiştir [62]. Denklemlerde σ_K , σ_i ve σ_y sırasıyla kompozit, iletken faz ve yalıtkan fazın iletkenliğini, f ise iletken fazın hacimce oranını göstermektedir.

$$\frac{\sigma_K - \sigma_i}{\sigma_K + 2\sigma_i} = 1 - f \frac{\sigma_y - \sigma_i}{\sigma_y + 2\sigma_i} \quad (3.11)$$

$$\frac{\sigma_K - \sigma_y}{\sigma_K + 2\sigma_y} = f \frac{\sigma_i - \sigma_y}{\sigma_i + 2\sigma_y} \quad (3.12)$$

Maxwell-Wagner yaklaşımına uygun ortamlar yüzeyi iletken bir fazla kaplanmış küre şeklindeki yalıtkan taneler olarak düşünülebilir. Küre yüzeylerindeki kaplama matrix olarak kabul edilirse $f=1$ olana kadar iletkenlikte kompozitin iletkenliği yalıtkan fazın iletkenliğine eşit olmakta ve iletken faz oranı 1 olduğunda iletkenlikte ani bir değişim olarak sistem iletken fazın iletkenlik değerine sahip olmaktadır. Şekil 3.5’de iletken fazın hacimce oranına bağlı olarak 3-10 denkleminin iletkenlik değişim grafiği verilmiştir. Grafik çizilirken yalıtkan fazın iletkenliği (σ_y) $1 \times 10^{-12} \Omega.m$, iletken fazın iletkenliği (σ_i) ise $1 \times 10^5 \Omega.m$ olarak alınmıştır.



Şekil 3.5. Maxwell-Wagner denkleminin göre iletken fazın hacimsel oranına bağlı olarak iletkenlikteki değişim.

Birçok modern efektif ortam teorisi, Bruggeman'ın tasarladığı simetrik ve asimetrik efektif ortam teorilerinden türetilmektedir [62,64]. Bu teori genellikle kompoziti oluşturan fazların aynı şekil ve boyut dağılımına sahip olduğu durumlarda kullanılabilir. Buna bağlı olarak fazlar efektif bir dielektrik sabite ve dirence sahip, sürekli halde kabul edilmektedir. Bruggeman'ın simetrik denklemi,

$$\sigma_K = \frac{1}{4}[\gamma + \gamma^2 + (8\sigma_y\sigma_i)^{\frac{1}{2}}] \quad (3.13)$$

$$\gamma = (3f_y - 1)\sigma_y + (3f_i - 1)\sigma_i \quad (3.14)$$

ile gösterilmektedir. Denklemde f_y ve f_i yalıtkan ve iletken fazların hacimsel oranını, σ_y ve σ_i yalıtkan ve iletken fazların iletkenliğini, σ_K ise kompozit malzemenin iletkenliğini temsil etmektedir.

Bruggeman'ın asimetrik denklemi ise matris malzemesindeki küçük küreleri çıkarıp yerine iletken taneler koyma fikriyle ortaya çıkmıştır. Bu yaklaşımla ikincil olarak ilave edilen fazın matris tanelerini tamamıyla kapladığı kabul edilmektedir. Denklem,

$$\frac{(\sigma_K - \sigma_i)^3}{\sigma_K} = \frac{(1-f)^3(\sigma_y - \sigma_i)^3}{\sigma_y} \quad (3.15)$$

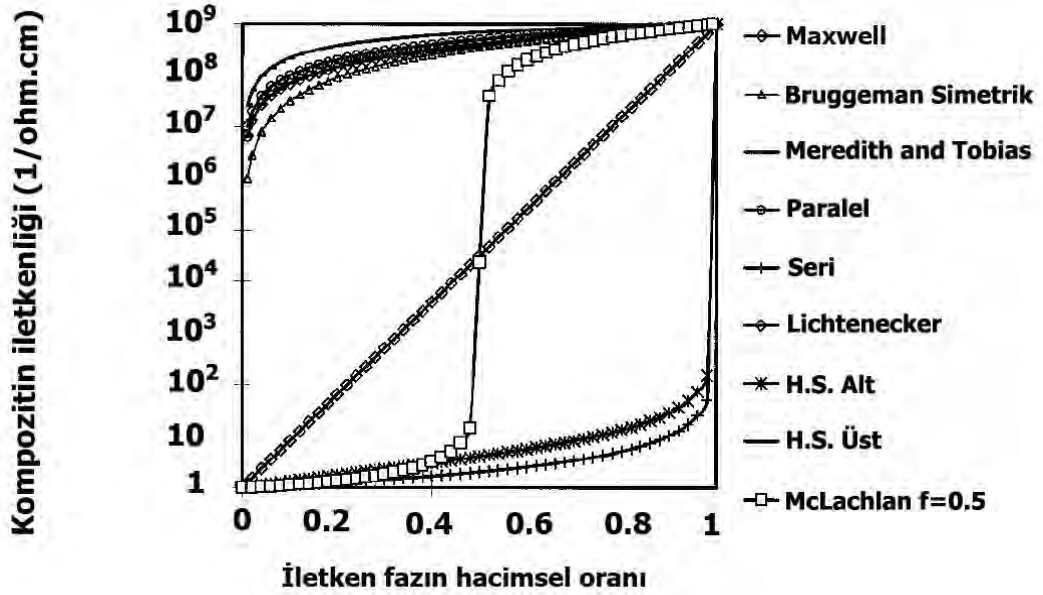
şeklinde gösterilmektedir. Denklemde σ_M ise kompozit malzemenin iletkenliğini, σ_y matris malzemesinin iletkenliğini, σ_i iletken tanelerin iletkenliğini ve f de iletken tanelerin hacimsel oranını temsil etmektedir.

Bu konuda, son olarak Meredith ve Tobias aşağıda verilen denklemi ortaya koymuşlardır.

$$\sigma_K = \left[\frac{2(\sigma_y + 2) + 2f(\sigma_y - 1)}{2(\sigma_y + 2) - f(\sigma_y - 1)} \right] \times \left[\frac{(2-f)(\sigma_y + 2) + 2f(\sigma_y - 1)}{(2-f)(\sigma_y + 2) - f(\sigma_y - 1)} \right] \quad (3.16)$$

Denklemda σ_M ve σ_d kompozit ve yalıtkan malzemenin iletkenliğini, f iletken tanelerin hacimsel oranını temsil etmektedir.

Şekil 3.6' da $\sigma_i=1$ ve $\sigma_y = 1 \times 10^{-9} (\Omega.cm)^{-1}$ kabul edilerek birçok efektif ortam teorisi ve karışım kuralı kullanılarak elde edilmiş modellerin grafikleri verilmiştir. Seyreltik karışımların perkolasyon noktası olmadığı için, efektif ortam teorileri bu tip karışımlar için kolaylıkla uygulanabilmektedir. Ayrıca iletkenlik artışı bütün olasılıklar için doğrusal artış ve azalış göstermekte ve iletken tanelerin teması hesaba katılmamaktadır. Fakat iletken taneler birbiriyle temas halinde ise efektif ortam teorileri doğruluğunu kaybetmektedir.



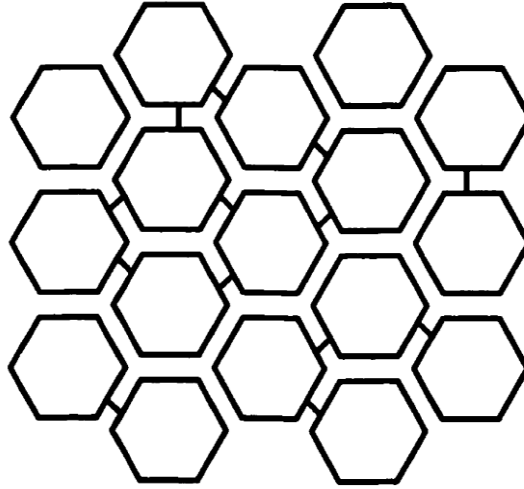
Şekil 3.6. Karışım modeli ve çeşitli efektif ortam teorilerinin $\sigma_c=1 \times 10^9 (\Omega.cm)^{-1}$ ve $\sigma_i=1 (\Omega.cm)^{-1}$ koşullarında gösterimi.

3.3.3. Perkolasyon teorisi

Perkolasyon teorisi günümüzde birçok olayın açıklanmasında ve çözümlenmesinde kullanılmaktadır. Örnek olarak gözenekli bir ortamda sıvının akışını, insan nüfusunda hastalıkların yayılması, orman yangınlarının engellenmesi, galaksilerde yıldız oluşumları ve yalıtkan-iletken kompozitler verilebilir [65]. Teori bir sistemin perkolasyon eşik noktası denen bir noktaya ulaşmasıyla özelliklerinde ani bir değişim meydana gelmesi fikrine

dayanmaktadır. Bir taşıyıcının bir başlangıçtan bir sona ulaşmasıyla perkolasyon eşik noktasına ulaşılmaktadır.

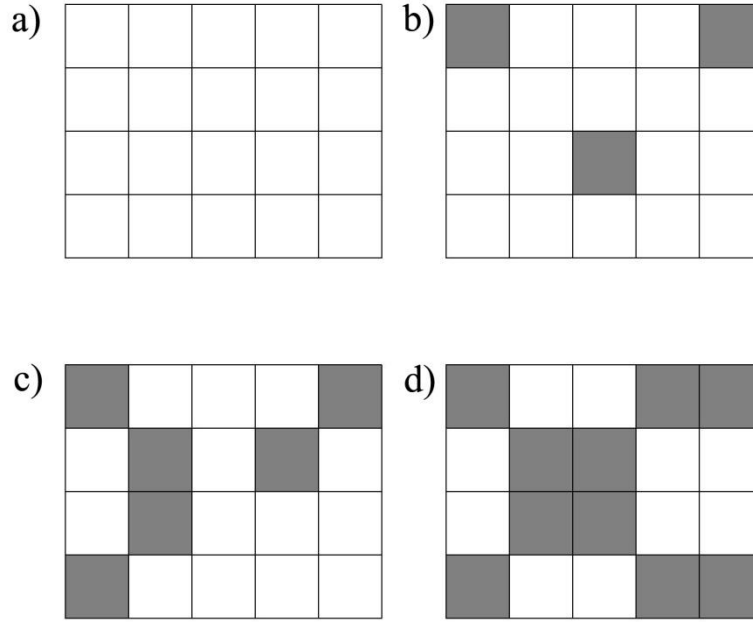
İlk perkolasyon teorisi 1957 yılında Hammersly and Broadbent tarafından ortaya koyulmuştur [66]. Bir ortam içerisinden sıvının geçmesiyle ortamın değişik özelliklerinin nasıl etkilendiğini göstermişlerdir. Ortam ve sıvı için; çözücü ve içerisine difüze eden çözünen, gözenekli bir yapıda hareket eden moleküller, ormanda çıkan bir yangının ilerleyişi, atomik latis içerisindeki elektron akışı gibi farklı tanımlamalar yapılabilmektedir. Şekil 3.7’de örnek olarak kanal sistemi verilmiştir. Her kanal iki farklı kanal oluşturarak devam etmektedir ve her kanalın set olarak davranma olasılığı “q” dur. Ağ yapısındaki kanallarda suyun ilerlediği düşünülürse, düzensiz olan bu setler suyun akış şeklini etkileyecek ve akışın yönü setlere göre değişecektir. Temel olarak bu durum bağ perkolasyonu olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 3.7. Bağlantılı kanallara sahip gözenekli bir sistemde perkolasyonun gösterimi.

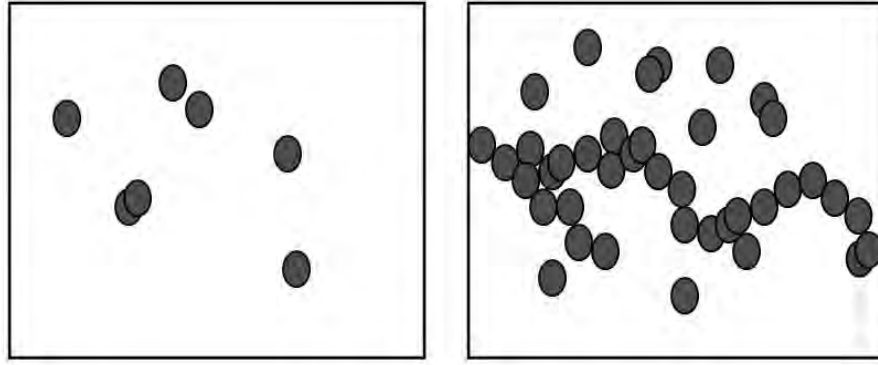
Perkolasyon teorisinin anlatımında kullanılan diğer bir örnek ise iletişim istasyonları arasındaki kablolardır. Acaba istasyonlar arasındaki iletişimin kopması için kabloların hangi oranda kesilmesi gereklidir? Diğer bir deyişle iletişimin kesilmesi için gerekli olan perkolasyon eşik değeri nedir. Sorunun cevabı 0,5 dir [67]. Kabloların yarısı kesildiğinde istasyonlar arasındaki iletişim kopmaktadır.

Bağ, alan ve sürekli olmak üzere üç temel perkolasyon çeşidi bulunmaktadır. Bağ ve alan perkolasyonu seçilen sistemde çizgisel bir sıra veya dizilimler var ise (su kanalları ve iletişim kabloları), devamlı perkolasyon ise dizilim veya sıra olmayan sistemler için geçerli olmaktadır. Şekil 3.8'a da karelerden oluşan bir sistem yer almaktadır. Rastgele karelerin işaretlendiğini ve bir süre sonra birbirine komşu karelerin de dolduğu görülmektedir. Birbirine değen kareler topluluğu küme olarak adlandırılmakta ve birçok farklı noktada kareler birbirine değerek kümeler oluşmaktadır. Bu kümelerin sayısı sistemin başından sonuna birçok paralel yol oluşmaktadır. Bu tip perkolasyona sürekli perkolasyon adı verilmektedir.



Şekil 3.8. Kare dizilim perkolasyon problemi a) boş dizilim b) rastgele doldurulan kareler c) küme oluşumları d) paralel kümelerin artışı.

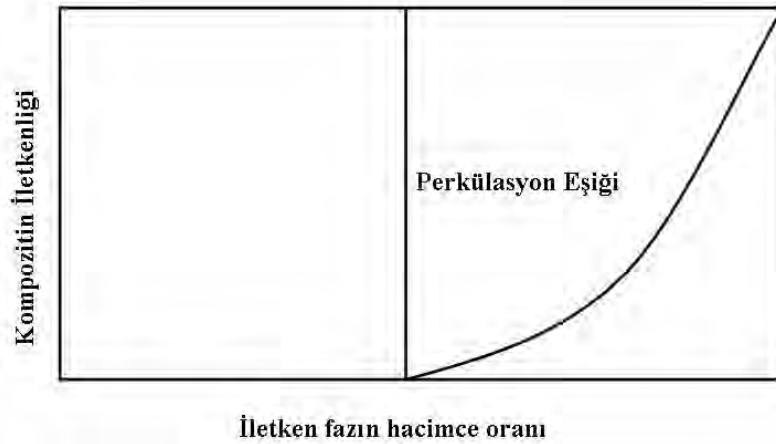
Benzer şekilde bir kağıdın üzerine Şekil 3.9'de görüldüğü üzere aynı anda birçok içi dolu çemberler atılacak olursa bazı çemberlerin üst üste geleceği görülmektedir. Bu durumda devamlı perkolasyona bir örnek olarak verilebilir [68].



Şekil 3.9. Olası çember problemi ve devamlı perkolasyon örneği [68].

Perkolasyon teorisinin formül hali aşağıdaki denklemde verilmiştir. σ_m ilgilenilen özelliği, p bir noktanın doluluğu veya bağ olasılığını, p_c perkolasyon eşik noktasını, s üstel bir ifadeyi ve A bir sabiti ifade etmektedir. Şekil 3.10' da formülün grafik hali verilmiştir.

$$\sigma_m = A(f-f_c)^s \quad (3.17)$$



Şekil 3.10. Klasik perkolasyon teorisi grafiği.

Sürekli perkolasyonda f ve f_c hacimsel oran olarak ele alınmaktadır. Yalıtkan bir matris içerisine iletken taneler ilave edildiğinde f iletken tanelerin herhangi bir durumdaki hacimsel oranını, f_c ise iletken tanelerin matris içerisinde birleşmiş bir ağ yapısı oluşturması için gerekli hacimsel oranını temsil etmektedir.

Perkolasyonla ilgili en önemli problem bir özelliğin derecelendirilmesine izin vermemesidir. Söz konusu özellik ilave miktarı arttıkça değişmektedir.

Özelliğin perkolasyon eşik noktasından uzaklaşması nedeniyle perkolasyon teorisi ve efektif ortam teorileri arasında bir denge oluşturulması malzemenin birçok kompozisyon aralığında özelliklerinin modellenmesine yardımcı olmuştur.

3.3.4. Genel efektif ortam teorisi

McLachlan denklemi, efektif ortam ve perkolasyon teorilerini birleştirmiştir [64, 69, 70, 71]. t , s ve ϕ_c değişkenlerini değiştirerek bir çok farklı şekil elde edilebilir ve sayısız durum için tahminler oluşturulabilmektedir. Denklem,

$$(f_y) \frac{\sigma_y^{1/s} - \sigma_K^{1/s}}{\sigma_y^{1/s} + \left(\frac{1}{\phi_c} - 1\right) \sigma_K^{1/s}} + (f_i) \frac{\sigma_i^{1/t} - \sigma_K^{1/t}}{\sigma_i^{1/t} + \left(\frac{1}{\phi_c} - 1\right) \sigma_K^{1/t}} = 0 \quad (3.18)$$

şeklinde verilmektedir. Denklemden σ_K , σ_y , σ_i sırasıyla kompozitin, yalıtkan matrisin ve iletken tanelerin iletkenliğini, f_i ve f_y iletken ve yalıtkan fazların hacimsel oranlarını, ϕ_c iletken fazın kritik hacimsel oranını, s ve t ise iletken ve yalıtkan kısımların üstel sayılarıdır. Şekil 3.10'da belirtilen McLachlan eğrisinde $t=s=1$ ve $\phi_c=0,5$ olarak kabul edilmiştir. Eğride ϕ_c bir özelliğin aniden değiştiği perkolasyon eşik noktası gibi davranmaktadır. Denklemden iki kısım ϕ_c değerinin üzerinde ve altında yavaş bir artışa ve azalışa neden olmaktadır. Bu değişim diğer modellerden farklı olarak, aynı malzemeler kullanılarak hazırlanabilecek birçok kompozisyon için denklemin kullanılabilme olasılığını sağlamaktadır.

Denklemden t ve s değerlerini fiziksel olarak anlatabilmek için birçok çalışma yapılmıştır [64, 67]. Çizelge 3.3'de literatürden elde edilen t, s ve ϕ_c değerleri verilmiştir. Fakat birçok değer t ve s 'yi birbirine eşit almak suretiyle elde edilmiştir. t ve s 'nin iletken fazın tane şekli ve boyutuyla alakalı olduğu tavsiye edilmektedir.

Çizelge 3.3. Farklı sistemler için elde edilen t, s ve ϕ_c değerleri

t	s	ϕ_c	Mikroyapı
2,0	0,87	0,16	Evrensel 3B sistem [67]
1,7	1,7	0,16	Tipik 3B morfoloji [64]
1,2	1,2	0,5	Evrensel 2B sistem [64]
4,8	0,72	0,12	Grafit-BN [64]
3,2-3,7	3,2-3,7	0,54	GeAl Seramik Metal Sistemleri [67]
3	3	0,42	Epoksi-Grafit[67]

Eğer matris fazının iletkenliğiyle iletken fazın iletkenliği arasında çok yüksek bir değişim varsa ($\sigma_y / \sigma_i \approx 0$ veya $(\sigma_i / \sigma_y \approx 0)$) denklem matematiksel olarak perkolasyon denklemine indirgenebilmektedir. Anlatılan koşullarda;

$$\sigma_y / \sigma_i \approx 0 \text{ ise } \sigma_K = \sigma_y \left[\frac{f_i - \phi_c}{1 - \phi_c} \right]^t \quad (3.19)$$

$$\sigma_i / \sigma_y \approx 0 \text{ ise } \sigma_K = \sigma_i \left[\frac{\phi_c - f_i}{\phi_c} \right]^{-t} \quad (4-20)$$

denklemleri elde edilmektedir.

4. Si₃N₄ ESASLI KOMPOZİTLERDE ELEKTRİKSEL İLETKENLİK

Si₃N₄ ve SiAlON esaslı seramiklerin elektriksel iletkenliğini arttırmak için kullanılan en genel yaklaşım kompozit yaklaşımıdır. Si₃N₄ veya SiAlON matris fazı içerisinde yüksek elektrik iletkenliğine sahip geçiş metallerinin nitrür, karbür ve silisitleri gibi sahip ikincil fazlar ilave edilerek matris fazının gerek mekanik özellikleri gerekse elektriksel özellikleri iyileştirilmektedir.

İletkenliğin sağlanabilmesi için diğer bir yöntem ise Si₃N₄ ve SiAlON esaslı seramiklerde tane sınırı fazın da Na, Ca gibi iyonik iletkenliğini yüksek olan iyonların kararlı kılınmasıdır.

Kimyasal kaplama metotları kullanılarak Si₃N₄ taneleri etrafında içsel oluşturulan iletken tanelerin segrege bir ağ yapısı oluşturma yaklaşımı veya toz yerine kimyasallar kullanarak nano-kompozit üretimi son yıllarda uygulanan metotlardan bir tanesidir.

4.1. Yüksek İletkenliğe Sahip Partikül Takviyeli Kompozitler

Yalıtkan seramik matris içerisinde elektriksel iletkenliği sağlamanın en kolay ve geleneksel yöntemi partikül takviyeli kompozit yaklaşımıdır. SiAlON ve Si₃N₄ seramiklerine gerek mekanik, gerekse elektriksel özelliklerin iyileştirilmesi için yapılan partikül ilaveleri TiN, Ti(C,N), TiB₂, TiC, SiC, TaN, WC gibi geçiş metallerine ait nitrürler ve karbürlerdir.

Seramik matrisli kompozitler de nihai ürünün özelliklerini etkileyen en önemli parametrelerden bir tanesi matris ve takviye fazı arasındaki termodinamik uyumdur. Tamamen yoğun bir kompozit üretimi için bileşenlerin sinterleme esnasında;

- Yüksek sıcaklıklardaki uyumları (sinterleme, ısıl işlem vb.)
- Isıl genleşme katsayıları
- Birbirleri arasında gerçekleşen reaksiyonların geçerli olup olmaması
- Sinterleme sonrası ürünler

gibi parametrelere dikkat edilmesi gerekmektedir. Günümüze kadar yukarıda bahsedilen ilavelerden TiN, TiCN, SiC ve MoSi₂ elektriksel iletkenlik açısından Si₃N₄ ve SiAlON esaslı matris malzemesi içinde kullanılan en önemli takviyelerdir.

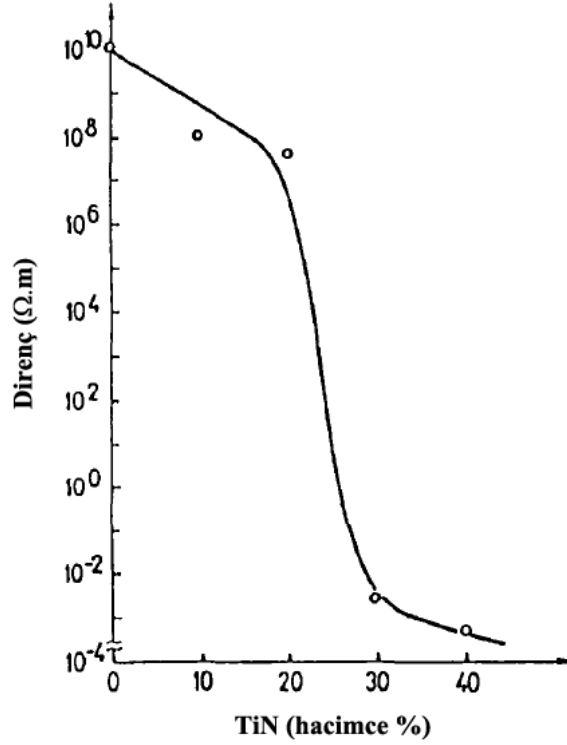
4.1.1. TiN, TiCN ve partikül takviyeli Si₃N₄ esaslı kompozitler

Si₃N₄ matrisine mikron ve nano boyutta TiN partiküllerinin ilavesiyle elektriksel iletkenlik sağlanması bu malzemelerin EDM yöntemiyle işlenebilirliğinin araştırılması esnasında başlamıştır [72,73]. Diğer takviye fazlar arasından TiN'ün tercih edilmesinin en önemli nedeni Si₃N₄'ün sinterleme sıcaklığında iki fazın termodinamik olarak uyumlu olması gösterilmiştir [74]. TiN ilavesi elektriksel iletkenliğin yanı sıra Si₃N₄ ün mekanik ve termal özelliklerinin de gelişmesini sağlamıştır. Ayrıca TiN ($\sigma = 4 \times 10^4 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$), Ti metalinden ($\sigma = 1,25 \times 10^4 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$) daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir [75].

Bu konudaki ilk çalışma Bellosi ve ark. [74] yaptığı çalışmadır. Çalışmada Si₃N₄ matris içerisine farklı tane boyutuna sahip hacimce % 0-40 TiN partikül ilavesi yapılarak basınçsız sinterleme, gaz basınçlı sinterleme ve sıcak presleme yöntemleri kullanılarak kompozitler hazırlanmıştır. Gaz basınçlı sinterleme metoduyla 0,2-0,7 µm tane boyutuna sahip % 40 TiN ilavesiyle $3,5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ değerinde bir elektriksel direnç elde edilmiştir. Düşük tane boyutuna sahip TiN kullanıldığında hacimce % 30 TiN ilavesinin altında istenen elektriksel direnç değerlerinin elde edildiği ve iletkenliğin TiN tanelerinin oluşturduğu ağ yapısı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca sinterleme atmosferinin de iletkenlik üzerine etkileri olduğu ve sıcak presleme esnasında Y₂O₃ ile TiN ün reaksiyonu sonucu oluşan Y₂TiO₅ fazının elektriksel iletkenliği düşürdüğü gözlenmiştir.

Zivkovic ve ark. [76] Si₃N₄-TiN partikül kompozitlerinin sıvı fazla sinterlenmesi ve elektriksel iletkenliği üzerine kapsamlı bir çalışma yapmışlardır. Si₃N₄ matris içerisine ağırlıkça % 0-50 oranında TiN ilavesi (7 µm) yapılmış ve her kompozisyon için sinterleme ilavesi olarak % 10 Y₂O₃ tercih edilmiştir.

Kompozitler, 1780°C sıcaklıkta aynı kompozisyona sahip toz yatağı kullanılarak basınçsız sinterlenmiştir. Karşılaştırma amaçlı olarak aynı kompozisyona sahip kompozitler sıcak presleme yöntemiyle hazırlanmıştır. Elektriksel iletkenlik ölçümlerinde, TiN partikül ağı sayesinde % 30 TiN ve üzerinde ani bir direnç düşüşü gözlenmiştir (Şekil 4.1). Perkülasyon değeri % 38 olarak belirlenmiş ve bu değer başlangıç TiN tane boyutuyla da doğrudan alakalı olduğu da belirtilmiştir. Tane boyutu arttıkça perkülasyon değerinin daha yüksek değerlere çıktığı gözlenmiştir. Basınçsız sinterlenmiş % 38 TiN ilaveli numunenin elektriksel direnciyle ($2 \times 10^{-3} \Omega.m$) sıcak preslenmiş numunenin elektriksel direnci ($7 \times 10^{-4} \Omega.m$) arasında fark bulunması, sinterleme yönteminin de iletkenlik açısından etkili bir parametre olduğunu ortaya koymuştur.



Şekil 4.1. TiN ilave miktarına göre kompozitlerdeki elektriksel direnç değişimi [76].

Zivkoviç ve ark. [77] bu konu üzerine yaptıkları ikinci çalışmada önce anlatılan çalışmalarından farklı olarak kompozit içerisine β - Si_3N_4 çekirdekleri eklemiş ve sinterlemeye yardımcı olarak sadece Y_2O_3 ve Al_2O_3 - Y_2O_3 ilavelerini denemişlerdir. İlk çalışmadan farklı olarak kullandıkları TiN tozunun tane

boyutunu 5 μm 'ye düşürmüşlerdir. Yukarıda belirtildiği üzere iki farklı sinterleme ilavesi koşulu denemişlerdir, bunlardan birincisi % 10 Y_2O_3 ikincisi de

%3 Al_2O_3 + % 7 Y_2O_3 dür. Sinterleme işlemi 1–6 saat süreyle 1780°C'de N_2 atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Sinterleme sonrası yapılan direnç ölçümlerinde % 31,5 TiN miktarı, perkolasyon başlangıcı olarak belirlenmiştir. Bu aşamadan sonra farklı sinterleme ilavesine sahip, aynı sıcaklıkta artan sürelerde sinterlenmiş % 36 TiN ilaveli kompozitler hazırlanarak elektriksel dirençleri ölçülmüştür (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. Si_3N_4 -%36 TiN kompozitlerinin sinterleme ilavelerine ve sinterleme süresine bağlı olarak elektriksel dirençleri [77]

Si_3N_4 -%36 TiN Örneği	Elektriksel Direnç ($\Omega\cdot\text{m}$) / Sinterleme Süresi (saat)			
	1 saat	2 saat	4 saat	6 saat
% 10 Y_2O_3	$5,1 \times 10^{-1}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-3}$	3×10^{-2}
%3 Al_2O_3 ve % 7 Y_2O_3	$5,6 \times 10^{-1}$	$6,8 \times 10^{-3}$	$2,7 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-2}$
%3 Al_2O_3 % 7 Y_2O_3 ve % 3 seed	-	-	-	$3,1 \times 10^{-1}$
%3 Al_2O_3 % 7 Y_2O_3 ve % 5 seed	1x76	$6,2 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-2}$	1,23

Çizelge'de görüldüğü üzere maksimum sinterleme sıcaklığında bekleme süresi arttıkça elektriksel direnç değeri artmaktadır. İletkenliğin azalmasının nedeni olarak, zaman artışıyla Si_3N_4 tanelerinin anizotropik şekillere sahip olması ve bu tanelerin büyüyerek TiN tanelerinin temas noktalarının azalması olduğu belirtilmiştir. Çekirdeklerin sisteme eklenmesiyle tanelerin anizotropik büyümesi gerçekleştiği için kırılma tokluğunda artış gözlenmiş fakat elektriksel iletkenlik değerlerinin düştüğü belirtilmiştir.

Van der Biest ve ark. [77] elektriksel iletken Si_3N_4 - TiN/Ti(C,N) kompozitler üzerine çalışmalar yapmıştır. TiN den farklı olarak Si_3N_4 matris içerisine $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ ilavesi yaparak bu malzemenin EDM yöntemiyle işlenebilirliğini çalışmışlardır. Deneysel çalışmalarda, ilave faz olarak hacimce % 0-40 oranında TiCN partikül ilavesi yapılmıştır. Karşılaştırma amaçlı % 40 TiN içeren Si_3N_4 -TiN kompozit malzemesi hazırlanmıştır. Sinterleme

ilavesi olarak % 2 Al₂O₃ ve % 6 Y₂O₃ kullanılmıştır. Hazırlanan karışımlar sıcak presleme yöntemiyle 1 saat, 1650°C’de 28 MPa basınç altında sinterlenmiştir. Sinterleme sonrası bütün numunelerin tamamen yoğunlaştığı görülmüştür. Örneklerde yapılan XRD analizleri sonucu artan TiCN oranıyla α-Si₃N₄ fazında artış gözlenmiştir. Elektriksel direnç ölçümlerinde en düşük direnç değeri % 40 TiCN ilavesiyle elde edilmiştir (6,9x10⁻⁶ Ω.cm) ve bu değer TiN ilaveli örneğin sahip olduğu direnç değeriyle (3,6x10⁻⁶ Ω.cm) çok yakın bir değerdir. TiCN ilavesinin TiN ilavesine göre elektriksel direnç dışında, α-Si₃N₄ fazının β-Si₃N₄’e dönüşmesini sınırlandırarak ve β-Si₃N₄ tanelerinin yönlenmesini sağlayarak sertlik ve eğme mukavemeti üzerine de pozitif etkisi olduğu belirtilmiştir.

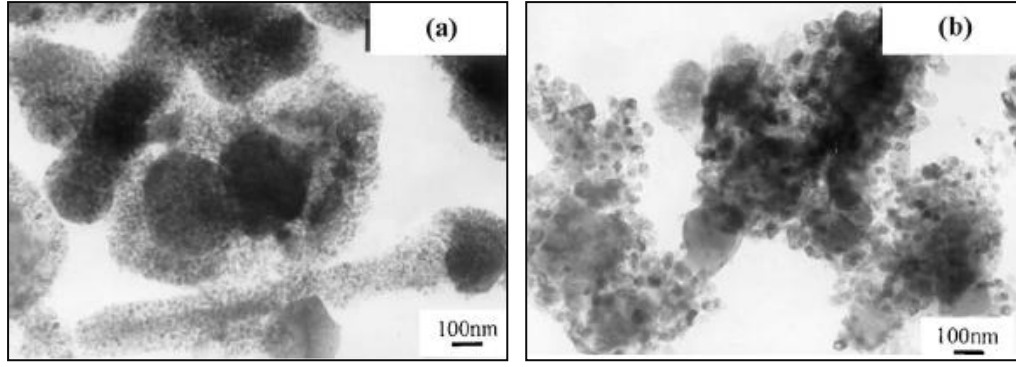
TiN ilaveli kompozitlerde bir başka yaklaşım ise başlangıç ilavesi olarak TiO₂ kullanmaktır. TiO₂, TiN’e göre hem kolay bulunabilir, hem de daha ucuzdur. Yapılan çalışmalarda TiO₂ ile Si₃N₄’ün reaksiyonu sonucu veya her iki bileşenin nitridasyona tabii tutularak TiN fazının oluşması amaçlanmıştır.

Wang ve ark. [75] O-SiAlON matrisinde (z=0,3) içsel olarak TiN oluşturarak kompozit malzemenin elektriksel iletkenlik özelliğini incelemişlerdir. Belirlenen O-SiAlON kompozisyonu içerisine ağırlıkça % 0-40 nano boyutta TiO₂ ilave ederek basınçsız sinterleme yöntemiyle sinterleme işlemi yapılmıştır. Üretilen kompozitlerin iletkenlikleri TiO₂ miktarına ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Çizelge 4.2’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre % 20 ve üzerinde TiO₂ ilavesiyle elektriksel direnç değeri 10⁻² Ω.cm mertebelerine düşmüştür. Fakat, elde edilen kompozitlerin yoğunluklarının çok düşük olduğu ve % 20 civarında açık gözeneğe sahip oldukları belirtilmiştir.

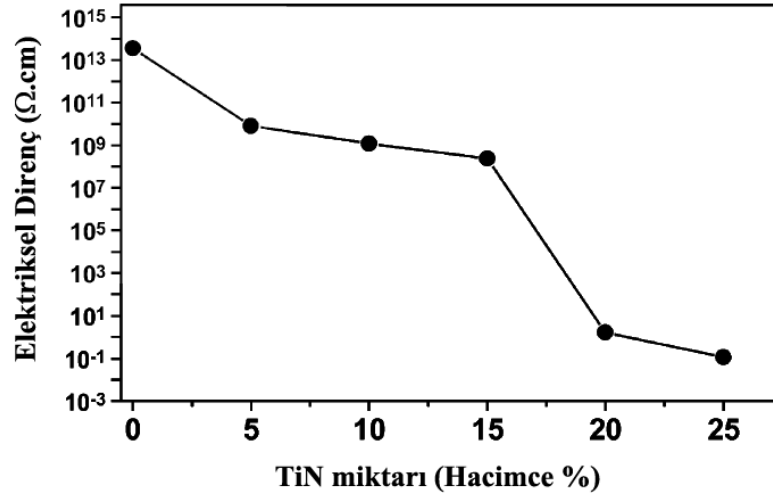
Çizelge 4.2. TiO₂ miktarına ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak O-SiAlON/TiN kompozitlerinin elektriksel direnç değerleri [75].

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	10 TiO ₂	20 TiO ₂	30 TiO ₂	40 TiO ₂	0 TiO ₂
1400	4,1x10 ⁸	8x10 ⁻¹	2x10 ⁻²	9,1x10 ⁻³	-
1500	1,8x10 ⁸	7,1x10 ⁻²	1,6x10 ⁻²	7,9x10 ⁻³	1,7x10 ⁹

Niihara ve ark. [78] tetra butil titanat ve Si₃N₄ kullanarak, heterojen çöktürme yöntemiyle elde ettikleri TiO₂-Si₃N₄ nano tozlarını nitridasyon işlemine tabii tutarak TiN-Si₃N₄ nano kompozitlerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Si₃N₄ ve tetra bütül titanat bilyalı değirmende 8 saat süreyle etanol ortamında homojenize edilmişlerdir. Süspansiyon içerisine, mikserle karıştırılırken Ti/H₂O molar oranı 1:150 olana kadar distile su ilave edilmiştir. Daha sonra Si₃N₄ tozlarının yüzeyinde nano TiO₂ oluşturmak için tetra bütül titanat hidrolize edilmiştir. Oluşan çökelti ana solüsyondan uzaklaştırılarak distile su ve etanol ile yıkanmıştır. Son filtrasyondan sonra kek 120°C'de kurutulmuş ve 450°C'de 2 saat kalsine edilmiştir. Hazırlanan TiO₂-Si₃N₄ tozları ana TiN-Si₃N₄ tozlarının oluşturulması için tüp fırında 700-900°C de NH₃ gazı atmosferinde (1000ml/dak.) 2-5 saat süreyle nitride edilmişlerdir. Sinterleme öncesi elde edilen TiO₂-Si₃N₄ ve TiN-Si₃N₄ tozlarına ait TEM görüntüleri Şekil 4.2'de verilmiştir. Hazırlanan tozlar sıcak presleme yöntemiyle farklı sıcaklıklarda (1600-1800°C) sinterlenmiştir. Nihai ürünlerde maksimum % 98 yoğunlaşma sağlanabilmiştir. Şekil 4.3'de üretilen kompozitlerin elektriksel direnç değerleri görülmektedir. % 20 ve üzerinde TiN içeren kompozitlerde istenilen elektriksel direnç değeri elde edilmiştir. Ayrıca çalışmada TiN miktarının artışıyla kompozitlerin sertlik değerinin düştüğü ve bu düşüşün TiN fazının Si₃N₄ fazından daha düşük sertliğe sahip olmasından dolayı kaynaklandığı belirtilmiştir.



Şekil 4.2. a) $TiO_2-Si_3N_4$ b) $TiN-Si_3N_4$ tozlarına ait TEM görüntüleri [78].

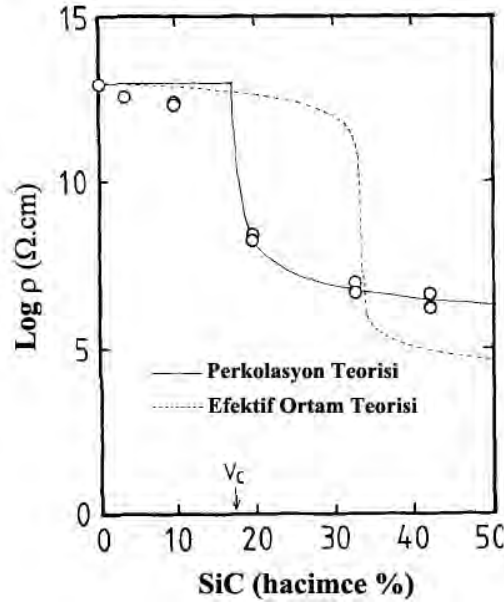


Şekil 4.3. Hacimce TiN miktarına bağlı olarak kompozitlerin elektriksel dirençleri [78].

4.1.2. SiC partikül takviyeli Si_3N_4 esashlı kompozitler

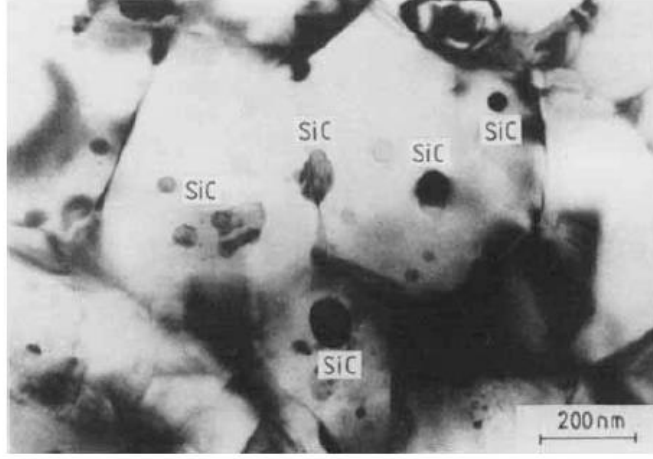
SiC diğer ileri teknoloji seramikleri arasında en yüksek sertliğe sahip seramiklerden birisidir [79]. Bu nedenle Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiAlON gibi seramik matris kompozitlerde özellikle sertlik, kırılma tokluğu ve aşınma direnci gibi mekanik özellikleri arttırmak amaçlı partikül/visker şeklinde takviye faz olarak kullanılmaktadır [80-83]. Yüksek mekanik özelliklerinin yanı sıra SiC yüksek termal iletkenliği (120 W/mK) ve elektriksel olarak yarı iletken özelliğe sahiptir [50]. Tek başına SiC'ün elektriksel iletkenliği [10^{-3} - 10^{-12} ($\Omega.cm$) $^{-1}$] ilave edilen dopant çeşidine göre değişmektedir. Dopant olarak Al kullanıldığında oda sıcaklığında 1.25 - 3.33 ($\Omega.cm$) $^{-1}$ lık bir iletkenliğe sahip olmaktadır [50].

SiC'ün Si₃N₄ matris içerisinde iletkenliği nasıl değiştirebileceğine dair önemli çalışmalardan bir tanesi Niihara ve ark. [84] tarafından gerçekleştirilmiştir. Alumina tüp içerisine buharlaştırılmış ((CH₃)₃Si)₂NH ve NH₃ gazı koyarak farklı C:N oranlarına amorf Si-C-N tozları elde etmişlerdir. Tozlar N₂ gazı altında ısıtılmasıyla stabilize edilmişlerdir. Sinterleme ilavesi olarak % 6 Y₂O₃ ve % 2 Al₂O₃ ilave ederek 2 saat süreyle, 1800°C de, 34 MPa basınç altında sıcak preslenmiştir. Sonuçta % 0- 44 SiC içeren kompozitler üretilmiştir. Numunelerin oda sıcaklığından 400°C'ye kadar olan elektriksel iletkenlik ölçülmüştür. Şekil 4.4'de hacimsel % SiC miktarının fonksiyonu olarak elektriksel direnç eğrileri görülmektedir. Noktaya belirtilen değerleri deneysel iletkenlik sonuçlarını belirtmektedir.



Şekil 4.4. Hacimce SiC ilave miktarına bağlı olarak kompozitlerin elektriksel direnç değerleri [84].

Hacimce % 25 SiC ilavesi ve üzerindeki numunelerde 10⁷Ω.cm'den daha düşük bir elektriksel direnç tespit edilmiştir. Bu değer yarıiletken kategorisinde bir değer olduğu ve tane sınırlarında oluşan SiC tanelerinin iletkenliği sağladığı belirtilmiştir (Şekil 4.5). Çalışmada elde edilen iletkenlik sonuçlarının, modellenen perkülasyon teorisiyle uyduğu, fakat efektif ortam teorisiyle uyummadığı görülmüştür. Perkolasyon denkleminde göre kritik perkülasyon değeri % 17,5 SiC olarak belirlenmiştir.



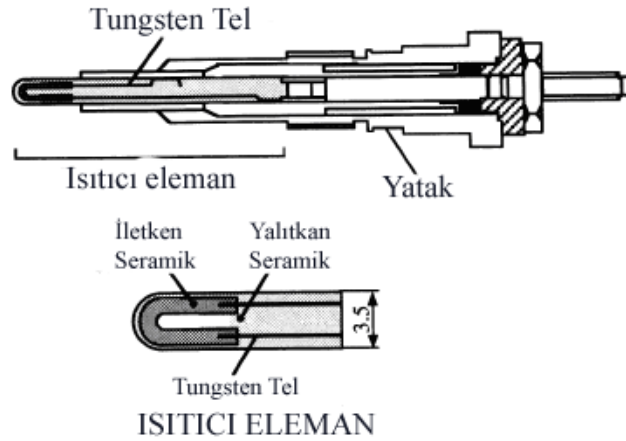
Şekil 4.5. Si₃N₄-SiC kompozitinden alınan TEM görüntüsü [84].

Mukherjee ve ark. [85] SPS yöntemiyle amorf silisyum karbonitrür ve nano TiO₂ kullanarak iletken Si₃N₄/SiC/TiC_xN_{1-x} kompozitlerini üretmişlerdir. Amorf Si-C-N tozunu hazırlamak için poliüresilazan sıvı polimeri ve ceracet inorganik polimeri 200°C de 30 dak. süreyle Ar atmosferinde ısıtılma tabii tutulmuşlardır. Katı polimerler 200 mesh altına inene kadar bilyalı değirmen de öğütülmüştür. Bu polimer karışımı daha sonra 1400°C de 4 saat piroliz yapılmıştır. Piroliz edilmiş Si-C-N tozu ve TiO₂ tozu (32 nm) etanol içerisinde karıştırılarak 2 saat yüksek enerji öğütmeye tabii tutulmuştur. Elde edilen toz karışımları 1600°C de 3 dak. süreyle SPS yöntemiyle sinterlenmiştir. Kompozitlerin elektriksel dirençleri 4-terminal metoduyla ölçülmüştür ve $3,4 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ lik bir elektriksel direnç elde edilmiştir. Karşılaştırma açısından bu çalışmada elde edilen elektriksel direnç değeri aşağıdaki şekil kullanılarak anlatılmıştır. Sahip olunan bu yüksek elektriksel iletkenlik değeri yapı içerisinde elektriksel iletken bir yol oluşturan TiC_xN_{1-x} tanelerine bağlanmıştır. Sistemde oluşan Si₃N₄/SiC agregalarının arasında oluşan bu taneler tam bir ağ yapısı oluşturmaktadır.

4.1.3. MoSi₂ partikül takviyeli Si₃N₄ esaslı kompozitler

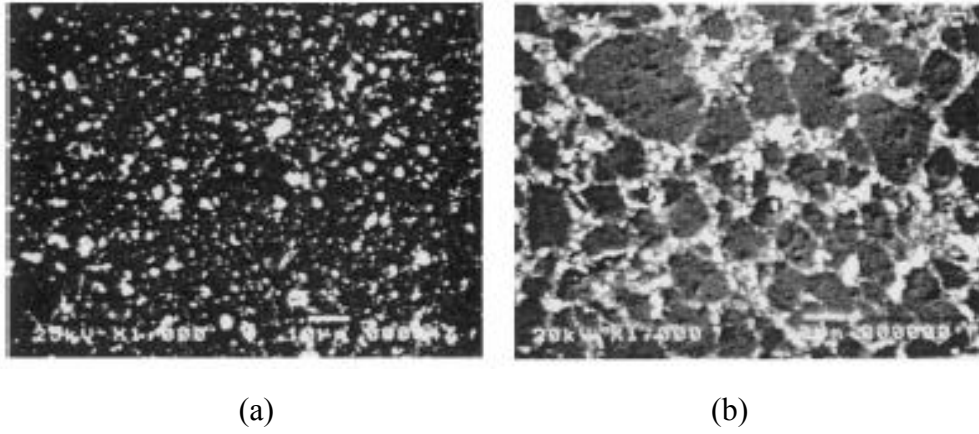
MoSi₂ yüksek ergime sıcaklığına (2030°C) ve $2,16 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}$ 'lik yüksek elektriksel iletkenliğe sahip intermetalik bir malzemedir [50]. Ayrıca, MoSi₂ partikül yüzeyindeki SiO₂ tabakası sayesinde SiC ve Si₃N₄ gibi çok yüksek oksidasyon direncine sahiptir [86]. MoSi₂'nin ilgi çekici bir diğer özelliği ise metaller ve bazı iletken seramiklerden farklı olarak iletkenliğinin sıcaklığa bağlı olarak azalmamasıdır. MoSi₂ yüksek ergime noktası, oksidasyon direnci ve iletkenliği nedeniyle monolitik olarak 1700-1800°C sıcaklıklarda çalışabilen fırınlarda ısıtıcı eleman olarak kullanılmaktadır [87]. Bunun yanı sıra, Si₃N₄ matris içerisinde takviye faz olarak ilave edilerek günümüzde farklı modellere sahip dizel arabalarda kızdırma bujisi olarakda kullanım alanı bulmuştur.

Kamiya ve ark. [88] dizel motorlarda yanma bujisi olarak kullanılan Si₃N₄-MoSi₂ kompozitlerin yüksek sıcaklık mekanik özelliklerini inceleyerek iyileştirme amaçlı teorik bir çalışma yapmışlardır. Dizel arabalarda kullanılan metal bujilerde dizel yakıt 800°C'ye ısıtıldıktan sonra bujini uç kısmına doğru püskürtülmekte ve benzinli arabalara göre bujinin ısıtma süresi 5 kat daha uzun sürmektedir. Bu nedenle daha hızlı ısıtan buji istenmektedir.



Şekil 4.6. DENSO firması tarafından üretilen Si₃N₄-MoSi₂ esaslı kızdırma bujisi [88].

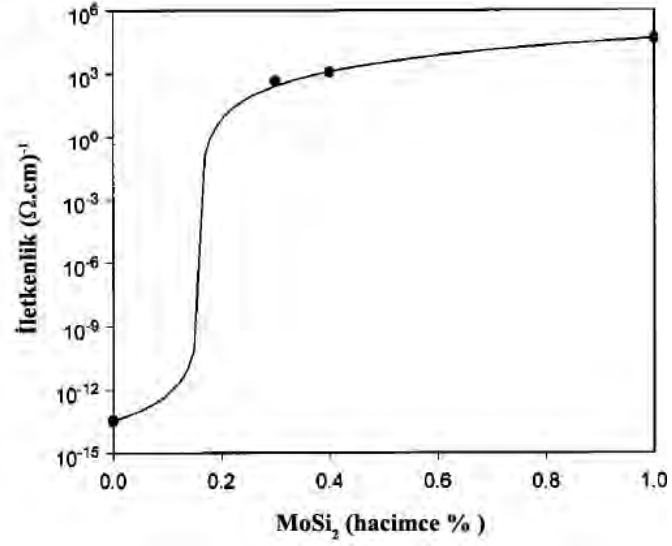
Bujinin ısıtıcı elemanı sadece $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ kompozit malzemesidir. Bu uygulamalarda bu iki malzemenin seçilmesinin nedeni termal genleşme katsayıları arasındaki farkın çok düşük olması ve bu nedenle termal şok dayanımları çok yüksek olmasıdır. Yalıtkan olan Si_3N_4 10^{14} $\Omega\cdot\text{cm}$ 'lik bir elektriksel dirence, iletken MoSi_2 ise $2,2 \times 10^{-5}$ $\Omega\cdot\text{cm}$ 'lik elektriksel dirence sahiptir. Si_3N_4 'ün başlangıç tane boyutu değiştirilerek hem iletken hem de yalıtkan kompozit malzemeler üretilebileceği belirtilmiştir. Şekil 4.7'de görülebileceği üzere Si_3N_4 ve MoSi_2 tozlarının başlangıç tane boyutlarının birbirine oranı 3 den küçük olduğunda elde edilen kompozitlerin elektriksel direnci yaklaşık 10^{10} $\Omega\cdot\text{cm}$ olmakta, oran 10'un üzerine çıktığında ise yaklaşık hacimce % 25 MoSi_2 ilavesi ile 10^{-2} $\Omega\cdot\text{cm}$ 'lik dirence sahip iletken kompozit malzemeler üretilebilmektedir [89]. Şekil 4.7'de aynı kompozisyona sahip fakat farklı tane boyutlarında yalıtkan ve iletken kompozitlere ait SEM görüntüleri görülmektedir. İletken kompozitin yapısında beyaz renkte ve iletken bir ağ oluşturan taneler MoSi_2 taneleri, gri taneler ise ham Si_3N_4 taneleri göstermektedir.



Şekil 4.7. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ kompozitlerinin SEM görüntüleri, a) yalıtkan kompozit b) iletken kompozit [88].

Sciti ve ark. [90] nano boyuttaki ($< 0,2\mu\text{m}$) Si_3N_4 matris içerisine hacimce % 30 ve % 40 MoSi_2 ($0,8 \mu\text{m}$) ilave ederek sıcak presleme yöntemiyle üretilmiş kompozitlerin mekanik ve elektriksel özelliklerinin incelemiştir. Üretilen kompozitlerin oda sıcaklığında 1130 MPa, 1000°C 'de 800 MPa değere sahip eğme mukavemetleri olduğu belirlenmiştir. Çalışmada, her iki kompozit malzemede 10^{-3} $\Omega\cdot\text{cm}$ lik elektriksel direnc elde edilmiştir. Ayrıca elde edilen

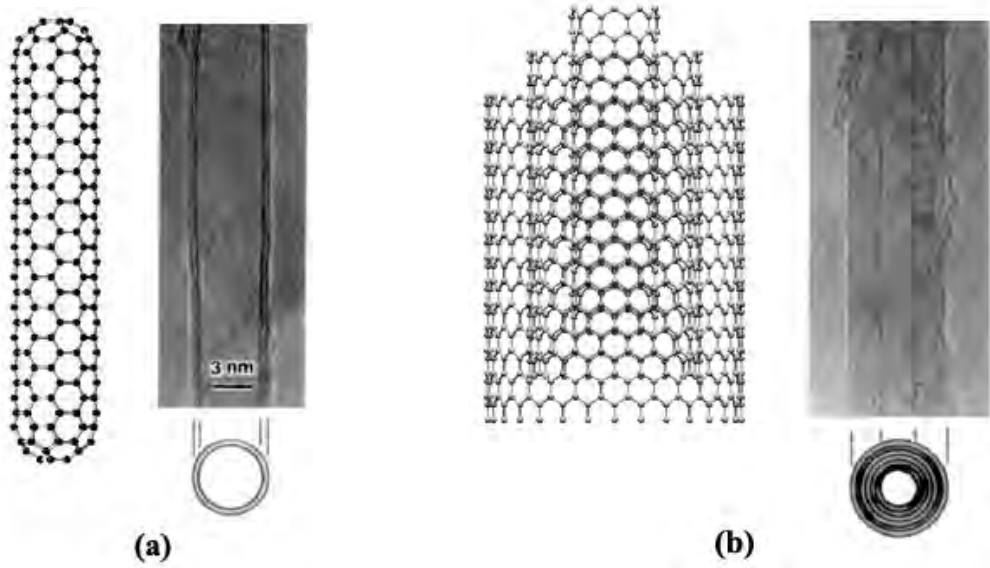
değerler MacLahlan efektif ortam denklemi kullanılarak eşleştirilmiş ve $t=2.89$ değerinde deneysel verilerin teorik eşleştirme ile uyduğu gösterilmiştir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. Si_3N_4 – MoSi_2 kompozitlerinin iletkenliğinin perkülasyon teorisi ile karşılaştırılması[90].

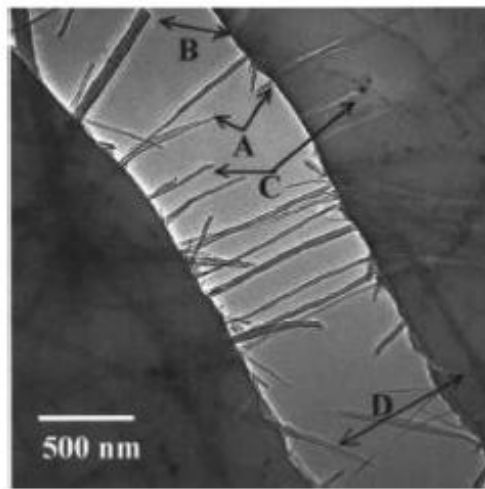
4.1.4. Karbon nanotüp (CNT) takviyeli kompozitler

CNT'ler ilk olarak 1991 yılında ark-deşarj evaporasyonu yöntemiyle Iijima tarafından üretilmiştir [91]. Tek ve çok duvarlı olmak üzere iki çeşit CNT tipi bulunmaktadır (Şekil 4.9).



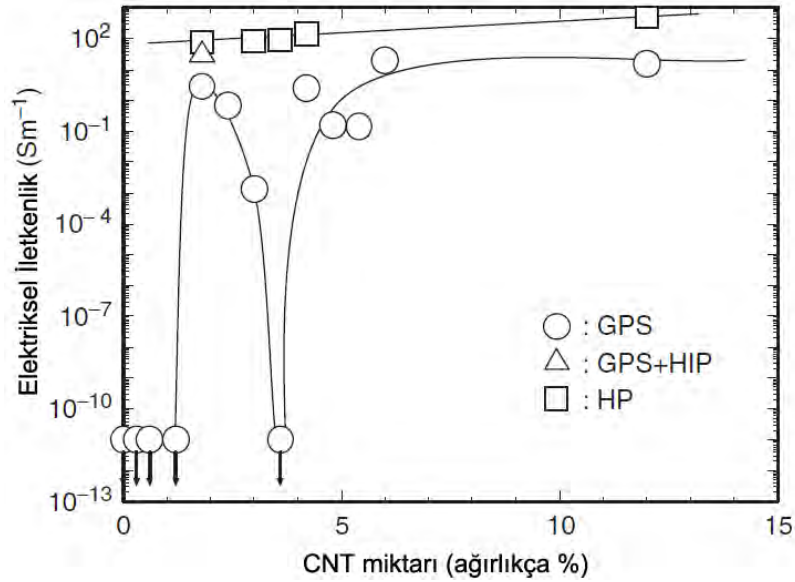
Şekil 4.9. a) Tek duvarlı CNT b) Çok duvarlı CNT [91,92].

CNT'ler tek başlarına çok üstün özelliklere sahiptir. Hernandez ve arkadaşları tek duvarlı CNT lerin tahmini olarak 1 TPa elastik modüle, 0,45 TPa kayma modülüne ve 0,75 TPa yığın modülüne sahip olduklarını belirtmişlerdir [93]. Bu değerler elmasla karşılaştırılabilir değerlerdir. Bu özelliklerinin yanı sıra vakum altında 2800°C'ye kadar kararlılığı, elmastan iki kat daha yüksek termal iletkenliğe sahip olması ve bakır tellerden 1000 kat yüksek elektrik akımı taşıma kapasitesine sahip olması bu malzemeleri günümüzde ileri teknoloji malzemeleri arasında üst seviyelere taşımıştır [94]. Bahsedilen üstün özellikleri nedeniyle CNT'lerin metal, seramik ve özellikle polimer matris kompozitlerde takviye faz olarak mekanik, termal ve iletkenlik özelliklerini geliştirme potansiyeli üzerine birçok çalışma yapılmıştır [95-99]. Polimer matris kompozitlerde özellikle mekanik ve elektriksel anlamda çok önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Şekil 4.10'da CNT ilaveli polimer matris kompozit yapısında kırılma mekanizması görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere CNT'ler kırılma esnasında matris malzemesini köprülerle tutarak mekanik mukavemetini arttırmaktadır. Fakat seramik ve metal matris kompozitlerde istenilen sonuçlara ulaşılamamıştır. Bunun en büyük nedeni olarak ise karbon esaslı olan CNT'lerin yüksek sinterleme sıcaklıklarında gerek oksit gerekse oksit dışı seramik matrislerde bileşenlerle reaksiyona girerek kararlılığını yitirmesi olduğu belirtilmiştir.



Şekil 4.10. CNT ilaveli polimer matrisin kırılma mekanizması [97].

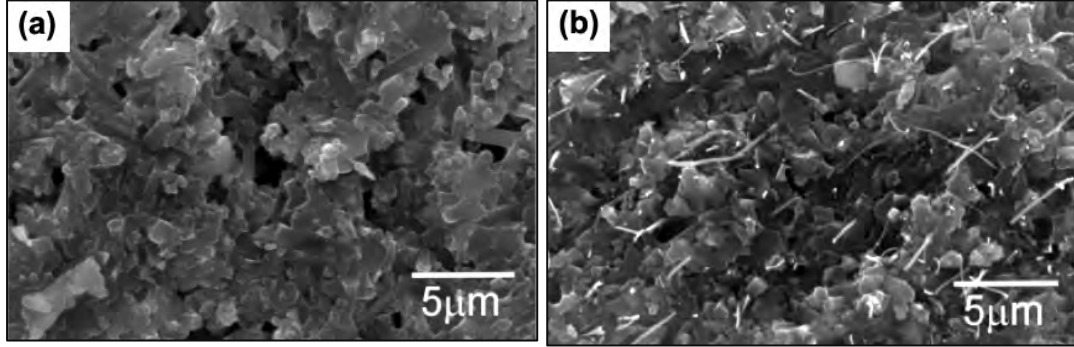
Si_3N_4 esaslı kompozitlerde CNT'lerin elektriksel özelliklerinden yararlanmak amaçlı yapılan en önemli çalışma Tatami ve ark. [100] tarafından gerçekleştirilmiştir. Düşük miktarlarda (ağırlıkça % 0-12) CNT ilavesiyle düşük sıcaklıkta yoğunlaştırılabilen yüksek elektriksel iletkenliğe sahip Si_3N_4 -CNT kompozitlerin üretimi amaçlanmıştır. Düşük sıcaklıkta yoğunlaşma sağlama amacıyla sinterleme ilavesi olarak TiO_2 , AlN , Y_2O_3 ve Al_2O_3 kullanılmıştır. Hazırlanan kompozitler karşılaştırma açısından hem GPS, hem de HP yöntemleriyle sinterlenmiştir. Çalışma sonrası farklı sinterleme tekniklerine ve CNT miktarına göre kompozitlerin elektriksel iletkenlik davranışları Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11. Farklı sinterleme tekniklerine göre ve CNT miktarına bağlı olarak elektriksel iletkenlik değerleri [100].

GPS yöntemiyle sinterlenen numunelerde % 1,8 CNT ilavesine kadar elektriksel iletkenlikte ani bir artış elde edilmiştir. Fakat CNT miktarı % 3,6 ve üzerine çıktığında iletkenliğin düştüğü gözlenmiştir. Sıcak presleme ile üretilen numunelerde ise CNT miktarına bağlı olarak iletkenlik değişmemektedir. En yüksek iletkenlik değerlerine HP numunelerinde elde edilmiştir. Şekil 4.12'de, GPS ve HP yöntemiyle üretilmiş kompozitlerin SEM görüntüleri yer almaktadır. Görüntülerde HP ile üretilmiş % 3,6 CNT ilaveli kompozitlerde viskerimsi CNT taneleri rahatlıkla görülmekte, fakat GPS ile sinterlenen numunede

görülmemektedir. Ayrıca GPS metoduyla sinterlenen numunelerin maksimum yoğunlaşma oranı % 92 dir. GPS yönteminde CNT'lerin sinterleme esnasında yoğunlaşmayı negatif etkiledikleri ve reaksiyona girerek SiC fazının oluşumuna neden oldukları belirtilmiştir.

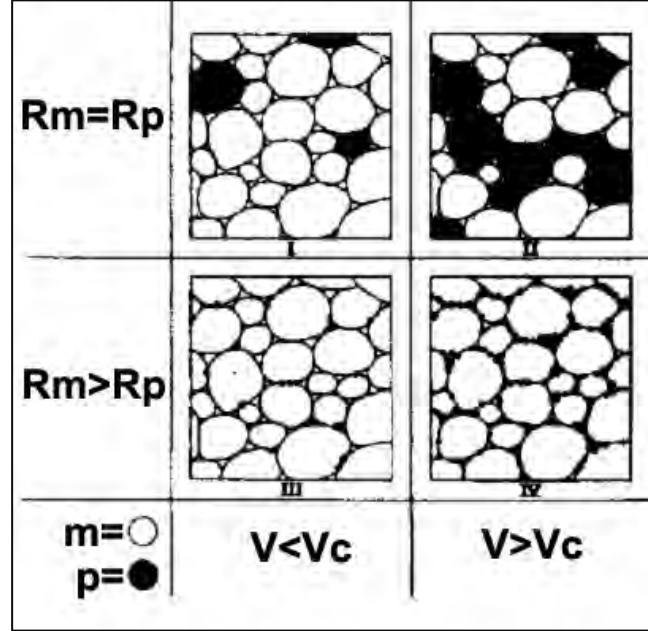


Şekil 4.12. a) GPS ile üretilmiş b) HP ile üretilmiş Si_3N_4 -CNT kompozitlerine ait SEM görüntüleri [100].

4.2. Segrege Ağ Yapısı Yaklaşımı ile Elektriksel İletkenlik

Kompozit sistemlerde segrege ağ yapısıyla elektriksel iletkenliğin sağlanabilmesi farklı yöntemlerle gerçekleştirilebilmektedir. En yaygın kullanılan yöntem matris taneleriyle takviye faz taneleri boyutlarının değiştirilerek toz karışımları hazırlanmasıdır. Bu yöntem temel olarak polimer esaslı kompozitlerde tercih edilmektedir. Kaba tane boyutuna (30-40 μm) sahip polimer taneleriyle ince tane boyutuna sahip (1-2 μm) yüksek iletkenliğe sahip metalik taneler karıştırılarak yalıtkan polimer taneleri etrafında iletken bir ağ yapısı oluşturulmaktadır [101, 102]. Segrege ağ yapısının oluşturulmasının klasik kompozit sistemlere göre en büyük avantajı ise iletken faz miktarının önemli miktarda az olmasıdır. Şekil 4.13'de şematik olarak matris ve takviye fazın aynı tane boyutuna sahip olduğu durumdaki ve iletken tanelere göre çok daha yüksek tane boyutuna sahip matris taneleri etraflarında segrege olarak yerleşmiş iletken partikül esaslı kompozitlerin teorik mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Şekilde R_m ve R_p matris ve takviye fazın tane çaplarını, V takviye fazın hacimsel oranını, V_c ise kritik perkolasyon oranını belirtmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere aynı tane boyutuna sahip kompozitlerde iletken bir ağ yapısı kurmak için çok yüksek oranda iletken faz ilavesi yapılması gerekmektedir. Fakat, matris tanelerin boyutuyla iletken tanelerin boyutu arasında büyük farklılıklar

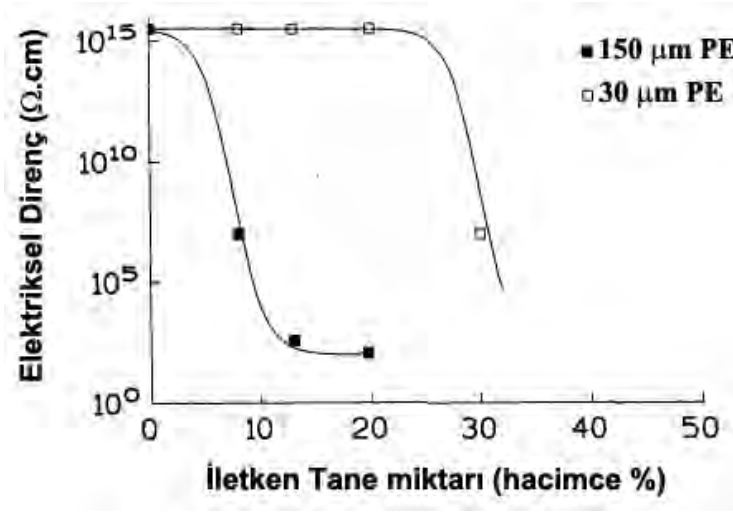
yaratılabilirse teoride hacimsel olarak 0.01 oranında iletken tane ilavesiyle yalıtkan matris tanelerinin etrafında iletken bir ağ yapısı kurulabileceği belirtilmiştir [64].



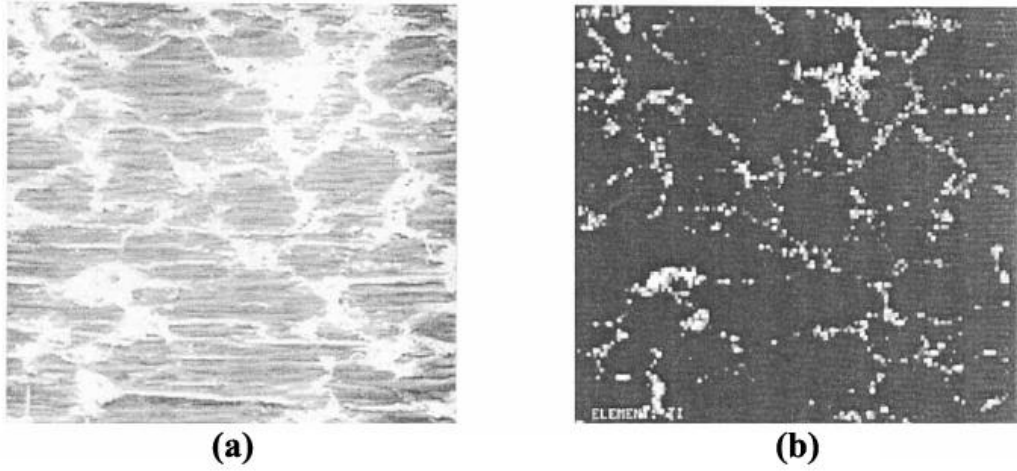
Şekil 4.13. Matris ve takviye fazın tane boyutu oranının segrege ağ yapısı oluşumuna etkisi [101].

Polimer matris kompozitlerde iletken faz olarak genellikle karbon siyahı veya CNT'ler karbon içeriklerinden dolayı tercih edilmektedir [103-106]. Bu konudaki farklı çalışmalardan bir tanesi Bouchet ve ark. [106] tarafından yapılmıştır. Çalışmada farklı tane boyutuna (30 ve 150 µm) sahip polietilen taneleri etrafında iletken bir ağ yapısı oluşturmak için hacimce % 0-40 oranında TiN (0,8 µm) ve TiC (0,5 µm) taneleri kullanılmıştır. Kompozit karışımları 90 dakika süreyle silindirik cam kutuda kuru olarak karıştırılıp, 185°C'de 20 MPa basınç altında 1 saat süreyle sinterlenmiştir. Üretilen kompozitlerin ölçülen elektriksel direnç davranışları Şekil 4.14'de verilmiştir. 150 µm'lik polimer taneleri kullanıldığında istenilen elektriksel direnç değerine hacimce % 13 TiN ilavesinde ulaşılmış, ancak 30 µm lik polimer taneleri kullanıldığında aynı direnç değerini elde etmek için yaklaşık olarak hacimce % 30 TiN ilavesi yapılması gerektiği ortaya çıkmıştır. Anlaşılacağı üzere matris tane boyutunun ilave tane boyutuna oranı yaklaşık 100 olduğunda istenen segrege ağ yapısına ulaşılmıştır.

Şekil 4.15’de elde edilen kompozitlerin SEM ve X-ışınları emisyonu analizi verilmiştir.



Şekil 4.14. Farklı tane boyutlarına sahip polimer-TiN kompozitlerin hacimce iletken tane miktarına bağlı olarak değişen elektriksel direnç değerleri [106].



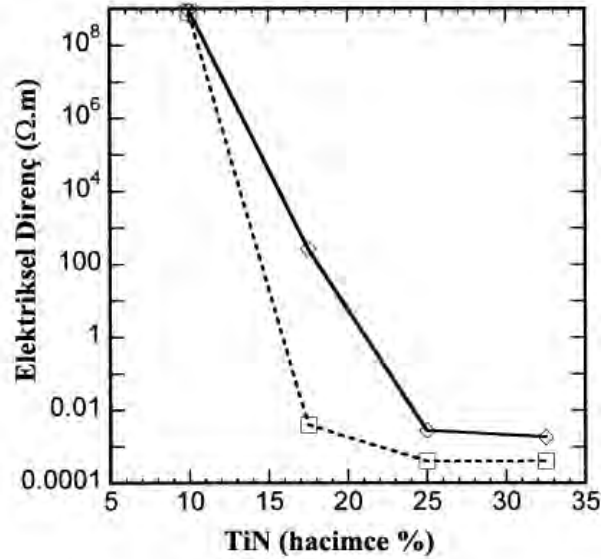
Şekil 4.15. Polimer-TiN kompozitlerin a)SEM b) X-ışınları emisyonu (Ti) görüntüleri [106].

Literatürde seramik matris kompozitlerde benzeri sistemlere rastlanmamıştır. Bunun en büyük nedeninin seramik malzemelerin yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesi olduğu düşünülmektedir. Seramiklerde ise genellikle yüksek sıcaklıklarda gerek sinterleme yöntemine gerekse sinterleme ilavelerine bağlı olarak taneler başlangıç tane boyutlarını koruyamamakta ve iğnemi veya köşeli şekilde farklı morfolojilerde gelişebilmektedir. Gerçekleşen tane büyümesi segrege şekilde ağ oluşumunu negatif etkileyerek bozacağı düşünülmektedir.

Polimer esaslı malzemeler ise genellikle 100-200°C gibi çok düşük sıcaklıklarda yoğunlaştırılmakta ve herhangi bir tane büyümesi gerçekleşmeden sinterleme gerçekleşmektedir. Bu sayede tanelerin başlangıç morfolojileri değişmemekte ve ağ yapısını bozacak herhangi bir durumla karşılaşılmamaktadır.

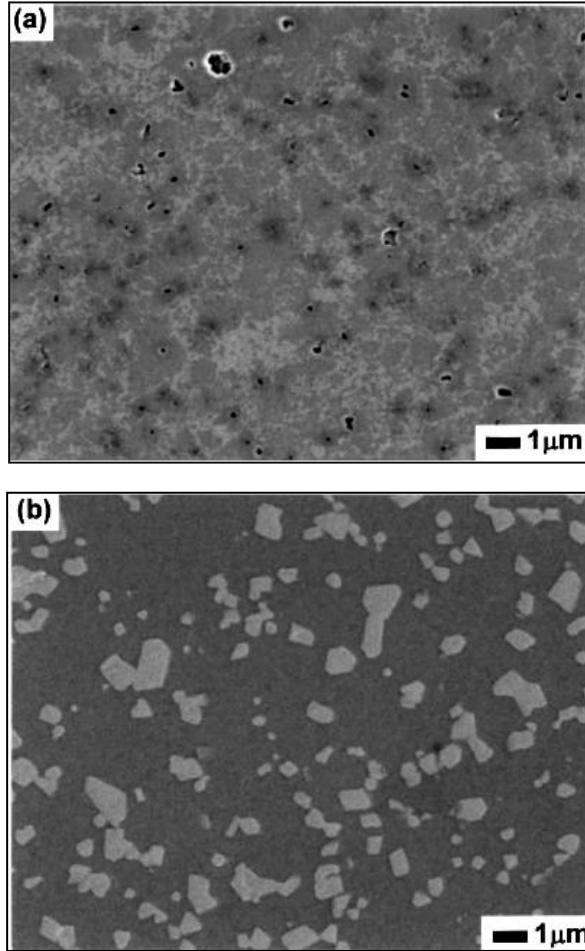
Polimer matrisli kompozitlerden farklı olarak Si_3N_4 esaslı kompozitlerde segregasyon ağ yapısı oluşturmak için farklı bir yol izlenmektedir. Başlangıç Si_3N_4 taneleri kimyasal metotlarla, genellikle TiO_2 ile kaplanarak sinterleme esnasında bileşenler arası reaksiyon sonucu Si_3N_4 taneleri etrafında içsel TiN fazı elde edilmektedir.

Bu yaklaşımla Shimada ve ark. [107] β -SiAlON ve Si_3N_4 başlangıç tozlarını kullanarak, tozların yüzeylerini $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ 'ün kontrollü hidrolizi sonucu TiO_2 kaplamışlardır. Kaplanan tozlar NH_3 atmosferinde nitridasyon işlemine tabii tutularak TiN fazına dönüşmeleri sağlanmıştır. Hacimce % 10, 17,5, 25 ve 32,5 TiN içeren tozlar hazırlanarak SPS yöntemiyle sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelerin elektriksel direncinin TiN miktarına göre değişimi Şekil 4.16'da gösterilmiştir.



Şekil 4.16. TiN içeriğine bağlı olarak SiAlON (◇) ve Si_3N_4 (□) esaslı kompozitlerin elektriksel direncindeki değişim [107].

Grafikten görülebileceği üzere % 17,5 TiN ilavesi ve üzerinde her iki tip kompozitte elektriksel direnç $\sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 'lik bir değere ulaşmaktadır. İlgili çekici bir sonuç ise bu değerlerin 1500°C 'de elde edilmiş olması ve kompozitlerin yoğunluğunun maksimum % 92 ye ulaşmasıdır. Yoğunluğu arttırmak amacıyla sinterleme sıcaklığı yükseltildiğinde, 1600°C de sinterlenen numuneler % 98-99 oranında yoğunlaştırılmış, fakat elektriksel direnç değerinin çok yüksek bir değer olan $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 'ye ulaştığı gözlenmiştir. Mikroyapı incelemelerinde 1600°C sıcaklıkta sinterlenen numunelerde TiN taneleri büyüdüğü ve segrege ağ yapılarının bozularak matris faz içerisinde izole oldukları görülmektedir (Şekil 4.17). TiN tanelerinin izole olması nedeniyle iletkenliğin düştüğü belirtilmiştir.



Şekil 4.17. a) 1500°C b) 1600°C de SPS ile sinterlenmiş Hacimce % 25 TiN içeren numunelerin SEM görüntüleri [107].

5. AMAÇ VE ÖNEM

Bu doktora tezi kapsamında yapılan çalışmalarda temel olarak kızdırma bujisi, ısıtma sistemleri gibi uygulama alanlarında kullanılabilecek yüksek elektriksel iletkenliğe ve mekanik özelliklere sahip α - β SiAlON matrisli kompozitlerin üretimi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır.

Si₃N₄ seramiklerinin elektriksel iletkenliği üzerine çok sayıda rapor, makale ve patent bulunmasına rağmen α - β SiAlON seramiklerinin elektriksel iletkenliği üzerine yapılmış ülkemizde ve dünyada herhangi bir kapsamlı çalışma bulunmamaktadır.

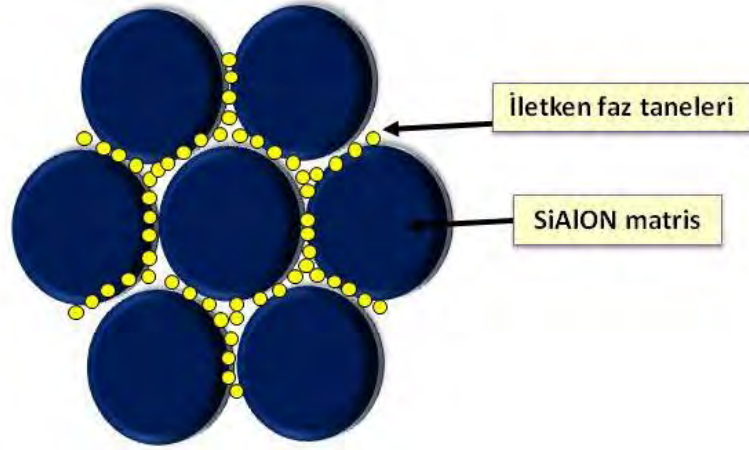
Si₃N₄ üzerine yapılan çalışmalarda birçok farklı metot izlenerek iletken kompozitler üretilmiştir. Partikül takviyeli kompozit yaklaşımında, TiN, TiCN, SiC ve MoSi₂ gibi geçiş metallere nitrür, karbür ve silisitleri kullanılmıştır. Bu metotla istenilen elektriksel iletkenlik değerine ulaşmak için çok yüksek miktarlarda (hacimce % 20-30) ilave yapılması gerekmektedir. Fakat bu miktarda ilaveler içeren seramik matris kompozitlerin hem ilave fazın miktarından dolayı, hem de bileşenlerin düşük difüzyon katsayıları nedeniyle basınçsız ve gaz basınçlı sinterleme gibi geleneksel yöntemlerle sinterlenmeleri çok zordur. Tamamen yoğun kompozitler elde etmek için sıcak presleme veya sıcak izostatik presleme gibi yüksek maliyetli metotlara ihtiyaç duyulduğu da görülmektedir. Bu yöntemlerle üretilen ürünler yüksek maliyetlere neden olan nihai ürünün yüzey işlemeye tabii tutulmakta ve karmaşık şekilli ürünlerin üretimini zorlaştırmaktadır. Partikül takviyeli kompozit yaklaşımı dışında;

- CNT ilavesi,
- iletken segregasyon ağ yapısı oluşturabilmek için kimyasal metotlarıyla başlangıç Si₃N₄ tanelerinin kaplanması,
- başlangıç tozu olarak TiO₂ kullanarak içsel TiN oluşumu

üzerine çalışmalar yapılmıştır. CNT'lerin çok yüksek yüzey alanına sahip olması ve karbondan oluşması, kompozit sistemlerde özellikle oksit esaslı bileşenlerle reaksiyona girerek yüksek sıcaklıklardaki termodinamik kararlılığını (>1000°C) etkilemektedir. Bu durum yoğunlaşma ve elektriksel özelliklerde beklenen

sonuçların elde edilememesine neden olmaktadır. Kimyasal metotlarıyla üretimde, proses aşamalarının fazlalığı ve karmaşıklığı bu yöntemle üretilen malzemelerin ticari olarak üretilme olasılığını kısıtlamaktadır. Başlangıç tozu olarak TiO_2 kullanımını ise maliyet yönünden pozitif katkılar sağlamış fakat sıcak presleme yöntemi dışında tamamen yoğunlaşma elde edilememiştir. İstenilen iletkenlik seviyesine partikül takviyeli kompozit yaklaşımında olduğu gibi yüksek miktarlarda ulaşılmaktadır.

Mevcut çalışmada, teorik iletkenlik modelleri ve polimer matris kompozitlerde uygulanan segregasyon ağ yapısı modelleri ele alınarak elektriksel iletkenliği yüksek α - β SiAlON kompozitlerin üretimi amaçlanmıştır. Çalışmada spreyli kurutma metoduyla hazırlanmış SiAlON esaslı granüller farklı oranlarda oksit (TiO_2) ve oksit dışı tozlar ($TiCN$ ve SiC) ile kaplanarak nihai üründe granül sınırlarında iletkenliği yüksek fazların oluşturulması hedeflenmiştir. Arzu edilen mikroyapı şematik olarak Şekil 5.1'de verilmiştir. Takviye fazlara bağlı olarak gaz basınçlı sinterleme, basınçsız sinterleme ve spark plazma sinterleme metotlarıyla kompozitler sinterlenmiştir. Nihai ürünlerin mekanik ve elektriksel özellikleri belirlenmiştir.

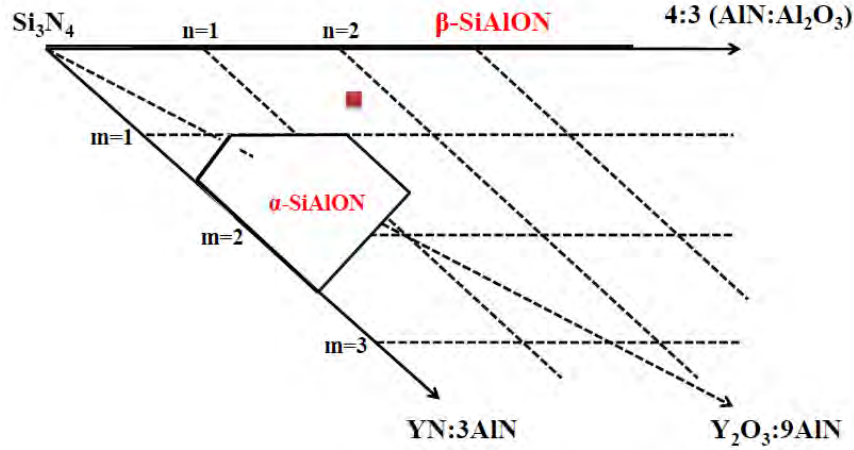


Şekil 5.1. Çalışmada üretilen kompozitlerde hedeflenen mikroyapı oluşumunun şematik olarak gösterimi.

6. MATERYAL VE YÖNTEM

6.1. Kompozisyon Tasarımı

Matris malzemesi olarak seçilen SiAlON bileşimi Şekil 6.1’de kırmızı nokta ile gösterilmiştir. SiAlON kompozisyonu için hesaplamalar yapılırken oksit dışı tozların (Si_3N_4 ve AlN) yüzeyinde bulunan oksit tabakalar da göz önünde bulundurulmuştur. % 25 α -SiAlON ve % 75 β -SiAlON bileşiminde tasarlanmış ve SN adı verilmiş SiAlON’da istenen oranlarda α -SiAlON ve β -SiAlON fazlarının elde edilebilmesi için CaO, Y_2O_3 ve Sm_2O_3 gibi toprak alkali veya nadir toprak alkali oksitler kullanılmıştır. Kompozisyon Çizelge 6.1’de verilmiştir.



Şekil 6.1. SN kompozisyonunun faz diyagramı üzerinde gösterimi.

Çizelge 6.1. Tasarlanan SN kompozisyonunun % bileşimi

Kullanılan Tozlar	Miktar (%)
Si_3N_4	89,4
AlN	5,4
Al_2O_3	2,5
Y_2O_3	4,73
Sm_2O_3	0,405
CaCO_3	0,12

6.2. Kullanılan Tozlar ve Özellikleri

DeneySEL çalışmalarında kullanılan tozların özellikleri Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Çalışmada kullanılan tozlar ve özellikleri.

Toz	Üretici Firma	İçerdiği safsızlık (Ağırlıkça %)	İçerdiği faz (%)	Tane Boyutu (µm)
Si_3N_4	UBE – Japonya (SN-10)	1,4 O	95 α - Si_3N_4 , 5 β - Si_3N_4	0,2
AlN	H.C. Starck - Almanya	1,6 O	100 AlN	-
Al_2O_3	Sumitomo - Japonya	0,01 Fe_2O_3 , 0,06 SiO_2 , 0,04 Na_2O , 0,05 MgO	99,8 Al_2O_3	-
Y_2O_3	Shin-Etsu - Japonya	99,9 saf	100 Y_2O_3	-
Sm_2O_3	Aldrich - Almanya	99,9 saf	100 Sm_2O_3	-
CaCO_3	Riedel-de Haën - Almanya	-	98,5 saf	-
TiO_2	Merck	-	99,9 Anataz formunda	0,2 – 0,8
TiCN	Alfa Aesar	-	99,8 Ti(C,N)	0,06
TiCN	H. C. Starck - Almanya	maks. 1,5 O	99,8 Ti(C,N)	1-1,3
TiN	H. C. Starck - Almanya	maks. 0,2 C, 1,5 O	99,8 TiN	0,8 – 2
MoSi ₂	H. C. Starck - Almanya	maks. 0,3 C, 2 O, 0,2 N	99,7 MoSi ₂	0,4 – 5
SiC	H. C. Starck – Almanya (UF-25)	-	99,9 SiC	0,75

6.3. Toz Hazırlama

6.3.1. Partikül takviyeli kompozitler

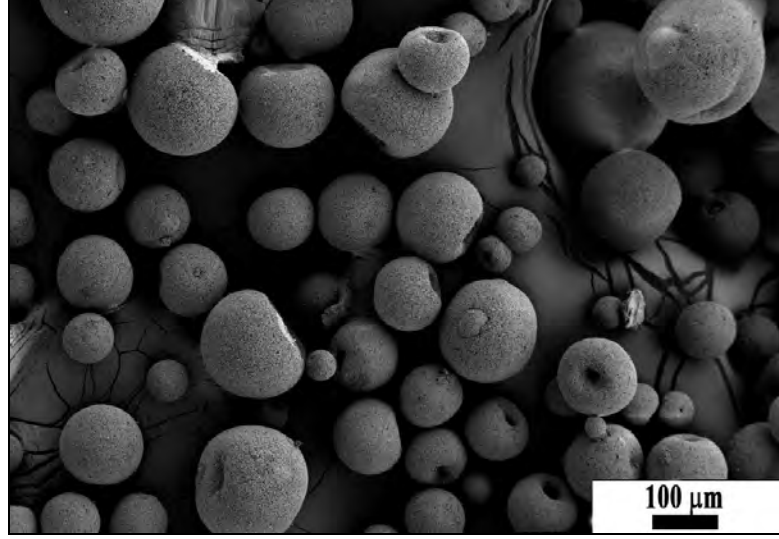
Hacimce % 30 TiN, TiCN ve MoSi₂ ilaveli SiAlON kompozitler yaş öğütme tekniğiyle, izopropil alkol ortamında, Si₃N₄ esaslı bilyeler kullanılarak, Fritsch firmasına ait Pulverisette 6 model eksenel bilyeli değirmende hazırlanmıştır. Tozların karıştırma işlemi 1,5 saat süreyle 450 dev/dak hızla gerçekleştirilmiştir. Karıştırma sonrası elde edilen çamur, alkolden arındırılmak amacıyla sıcaklık ve dönme hızı kontrol edilebilen Heidolph firmasına ait WB2000 model döner kurutucuda kurutulmuştur. Dönme hızı 60 dev/dak ve su sıcaklığı 55 °C'de sabit tutulmuştur. Kurutulan tozlar 250 µm'lik elekten geçirilerek şekillendirmek üzere hazırlanmıştır. Tozlar sinterleme öncesi belirli bir mukavemet kazanmaları amacıyla önce Alfa Firmasına ait tek yönlü el presi ile 15 kg/mm² yük altında tablet haline getirilmiş, daha sonra elastik kalıpların içine yerleştirilerek Stansted Fluid (İngiltere) firmasına ait soğuk izostatik preste 300 MPa yük altında preslenmiştir.

6.3.2. Granül kaplama yöntemi ile üretilen kompozitler

SiAlON esaslı granüllerin hazırlanması için sulu sistem kullanılmıştır. % 64 katı oranına sahip olacak şekilde hazırlanan toz karışımları, Union Process firmasına ait 2 lt hacimli atritör değirmende, % 4 civarında dağıtıcı ilavesiyle iki ayrı kademedede 600 dev/dak ve 300 dev/dak hızlarda olmak üzere toplam 2 saat süreyle öğütülmüştür. Değirmende 2000 g Si₃N₄ esaslı bilye kullanılmıştır. Karıştırma sonrası tane boyut dağılımı kontrolü, laser difraksiyon tane boyut dağılım cihazında belirlendikten sonra değirmendeki çamur bir peristaltik pompa vasıtasıyla çekilerek 32 µm'lik elekten süzölmüştür. Eleme işlemi sonrasında, elde edilen çamura uygun devirde dönen pervaneli bir karıştırıcıda, gerekli miktarlarda bağlayıcı, plastikleştirici ve yağlayıcı ilaveleri yapılmıştır.

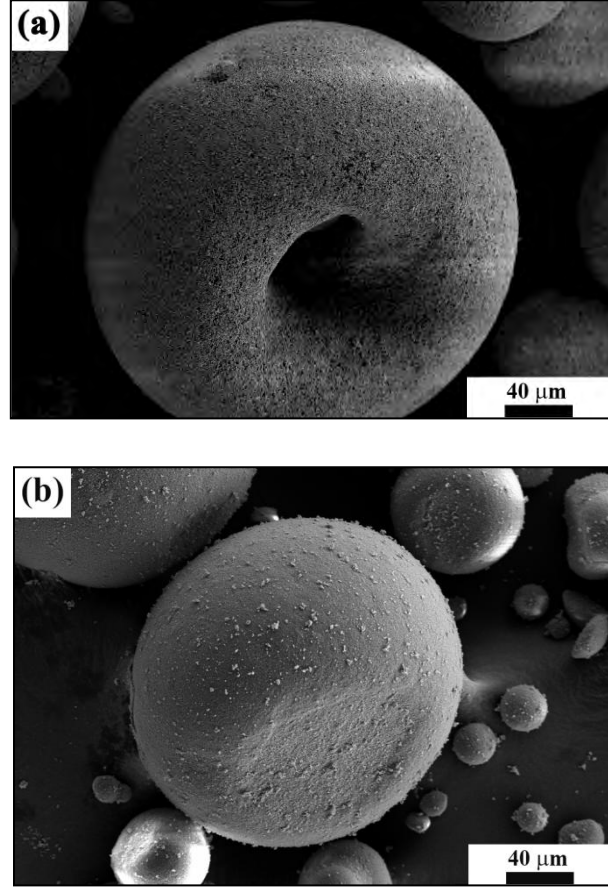
Hazırlanan çamurların granül hale getirilmesi, 1 m çapında ve 2 m yüksekliğinde Nubiosa LTC-2 model bir püskürtmeli kurutucu ile yapılmıştır. Peristaltik pompa vasıtasıyla yaklaşık 30 dev/dak hızla pompalanan çamur, 1-1,5 bar basıncında hava ile kurutucu içine püskürtölmüştür. Bileşimdeki

bağlayıcı, plastikleştirici ve yağlayıcı malzemelerin yanmasını ve/veya sağladığı özelliklerini kaybetmesini engellemek amacıyla kurutucu çıkış sıcaklığı yaklaşık 130 °C'nin altında tutulmuştur. Kurutucu giriş sıcaklığı ise yaklaşık olarak 250 °C dir. Şekil 6.2'de püskürtmeli kurutucu ile elde edilen granüllerin taramalı elektron mikroskopunda (SEM) ikincil elektron modunda çekilmiş temsili SEM görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 6.2. Püskürtmeli kurutma sonrası elde edilen granüllerin temsili SEM görüntüsü.

Büyük boyuta sahip granüllerin donat şeklinde olduğu açıkça görülmektedir. Çalışma dönemlerinde karşılaşılan en önemli problemlerden biri granüllerin kaplanması esnasında ilave edilen partiküllerin bu delikli bölgelere çok miktarda dolarak sinterleme esnasında çekme farklılıkları yaratmasıdır. Bu sorunun çözümü için granüllerin üretimi esnasında elde edilen, granüller ile aynı kompozisyona sahip olan ve siklon tozu adı verilen partiküllerle bu boşlukların doldurulması gerçekleştirilmiştir. Hacimce % 10 siklon tozu ile granüller karıştırılarak granül yüzeylerindeki boşlukların doldurulması sağlanmıştır. Şekil 6.3'de karşılaştırmalı olarak SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 6.3. Spreyli kurutucu ile elde edilmiş granüllerin SEM görüntüleri; a) standart granül yüzeyi b) siklon kaplama sonrası elde edilen granül yüzeyi.

Granüllerin yüzeyi oksit (TiO_2) ve oksit dışı (TiCN , SiC) tozlar ile mekanik olarak kaplanmıştır. Hacimce % 2,5-10 arasında ilave toz ile gerekli miktarda SiAlON granülleri plastik bir şişeye koyularak 24 saat süreyle bilyalı değirmen içerisinde karıştırılmıştır.

6.4. Sinterleme

Kompozitlerin sinterlenmesi hazırlanan bileşimlere bağlı olarak basınçsız sinterleme, gaz basınçlı sinterleme ve spark plazma sinterleme metotları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Basınçsız sinterleme yönteminde, şekillendirme sonrası elde edilen peletler sinterleme esnasında birbiriyle etkileşmelerini önlemek amacıyla yüzeylerine BN esaslı katı yağlayıcı sprey sıkılmıştır. Peletler BN pota içerisinde

Thermal Technology firmasında ait Astro marka basınçsız sinterleme fırınında sinterlenmiştir.

Gaz basınçlı sinterleme yönteminde peletler sinterleme öncesi basınçsız sinterleme yöntemiyle aynı biçimde hazırlanmıştır. Peletler, BN'den yapılmış pota içersinde, KCE marka FPW 100/150-2200-25 tipi 22 bar ve FCT GmbH firmasına ait 100 bar gaz basıncına çıkabilen, grafit ısıtıcı elemanlı gaz basınçlı sinterleme fırınlarında sinterlenmiştir.

Spark plazma sintreleme yönteminde ise, tozlar preslenmeden 4'er gramlık karışımlar halinde grafit esaslı kalıbın içine koyulmuşlardır. Kalıp daha sonra FCT GmbH firmasına ait SPS fırını haznesindeki iki metal piston arasına yerleştirilerek Çizelge 6.3'de verilen parametreler değerleri dahilinde sinterlenmiştir.

Çizelge 6.3. Kompozitlerin SPS yöntemi ile sinterlenmesi esnasında kullanılan parametre değerleri.

Parametre	Değer
Basınç (MPa)	50
Isıtma - Soğutma Hızı (°C/dak)	100
Maksimum Sıcaklık (°C)	1650
Bekleme Süresi (dak)	5-10
Atım süresi (ms : ms)	12-2
Atmosfer	Vakum (1 hPa)
Toplam Sinterleme Süresi (dak)	≅ 30

Sinterleme esnasında 100 °C/dak hızla 1650 °C'ye çıkılarak bu sıcaklıkta 5 dak süreyle beklenmiş ve 100 °C/dak hızla oda sıcaklığına inilmiştir. Sıcaklık grafit kalıp yüzeyinden optik pirometre ile okunmuştur. Sinterleme işleminin başından sonuna kadar metal pistonlar yardımıyla 50 MPa'lık tek yönlü basınç uygulanmıştır. Toplam sinterleme süreci yaklaşık olarak 30 dak sürmüştür.

6.5. Karakterizasyon

6.5.1. Yoğunluk ölçümü

Sinterlenen numunelerin yoğunlukları, Arşimet prensibi ile ölçülmüştür. Kuru ağırlıkları (W_1) alınan numuneler yüzeylerindeki gözeneklerin içinde kalan havanın uzaklaştırılması için yaklaşık 4 saat kaynatıldıktan sonra, askıdaki ağırlıkları (W_2) ve sıvı sızdırılmış haldeki ağırlıkları (W_3) ölçülerek aşağıdaki eşitliğe göre yığınsal yoğunluk hesaplamaları yapılmıştır. Eşitlikteki ρ_{su} terimi suyun özkütlesidir ve hesaplamalarda 1g/cm^3 olarak alınmıştır.

$$\text{Yığınsal Yoğunluk} = \frac{W_1}{W_3 - W_2} \times \rho_{su} \quad (1.1)$$

6.5.2. Faz analizi

Nihai ürünlerin faz analizlerinin tespitinde Rigaku Rint 2000 marka X-ışınları kırınım cihazı kullanılmıştır (XRD). XRD analizinde çubuğu şekle sahip β -SiAlON tanelerinden kaynaklanabilecek yönelme davranışını ortadan kaldırmak için sinterleme sonrası numuneler halkalı değirmende öğütülüp toz haline getirilmiş ve XRD analizi toz haline getirilmiş numunelerden alınmıştır. Elde edilen XRD paternleri JSPDS kartları ile karşılaştırılarak faz analizleri yapılmıştır.

Kompozitlerde oluşan α -SiAlON ve β -SiAlON faz oranları, α -SiAlON için (102) ve (210) düzlemlerinden elde edilen yansıma pik şiddetleri, β -SiAlON için ise (101) ve (210) düzlemlerinden elde edilen yansıma pik şiddetleri kullanılarak aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır [109].

$$\frac{I_\beta}{I_\beta + I_\alpha} = \frac{1}{1 + K \left[\left(\frac{1}{w_\beta} \right) - 1 \right]} \quad (6.1)$$

Bu formülde I_α ve I_β , α ve β -SiAlON için gözlenen şiddet değerlerini, w_β , β -SiAlON'un ağırlık kesrini, K oran sabitini (0.518 β (101)- α (102) ve 0.544 β (210)- α (210)) ifade etmektedir.

6.5.3. Mikroyapı analizi

Numunelerin, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapısal analizi için arakesitleri parlatılmıştır. Parlatma işleminde ilk aşama olarak hassas bir şekilde kesilen numuneler sıcak kalıplama tekniği kullanılarak bakalit malzeme ile kalıba alınmıştır. Parlatma işlemi, Struers Tegradozer marka otomatik parlatma cihazıyla uygun parlatma diskleri kullanılarak önce kaba sonrada ince parlatma yapılarak gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı analizleri Zeiss marka Supra 50 VPTM model SEM kullanılarak, değişken basınç ortamında, geri saçılımlı elektron (BEI) ve ikincil elektron (SE) görüntü modları ile gerçekleştirilmiştir. Numunelere ait elementel analizlerinin tespiti için elektron mikroskobuna bağlı Oxford InstrumentsTM firmasına ait enerji saçınımlı X-ışını (EDX) cihazı kullanılmıştır.

6.5.4. Sertlik ve kırılma tokluğu ölçümü

Kalıba alınmış ve hassas şekilde parlatılmış olan numunelerin sertlikleri Emko firmasında ait sertlik cihazı ile, Vickers sertlik ölçme yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Numunelere 10 s süre ile 10 kg yük uygulanmış, elde edilen iz ve çatlak uzunlukları ölçülmüştür. Ölçümler sonucunda elde edilen değerler aşağıdaki formüllerde yerlerine konularak malzemelerin sertlik (H_V) ve kırılma tokluğu (K_{IC}) değerleri hesaplanmıştır [110]. Her bir numuneden en az 3 adet ölçüm alınmıştır.

$$HV = \frac{0,47 \times F}{a^2} \quad (\text{GPa}) \quad (6.2)$$

$$K_{IC} = \frac{0,15 \times k \times H_V \times \sqrt{a} \times (c/a)^{-\frac{3}{2}}}{\Phi} \quad (\text{MPa.m}^{1/2}) \quad (6.3)$$

F : uygulanan yük (kg)

a : izin köşegen uzunluğunun yarısı (cm)

c : çatlak uzunluğu (cm)

k, Φ : sbt.

6.5.5. Mukavemet ve Elastik Modül Ölçümü

Mukavemet değerleri Instron 5581 cihazında 3-nokta eğme metoduyla belirlenmiştir. Sinterlenen numunelerden ebatları (genişlik x derinlik x yükseklik) 3x2x30 mm olacak şekilde barlar hazırlanarak yüzeyleri hassas bir şekilde uygun parlatma diskleri kullanılarak parlatılmıştır. Testlerde 0.5 mm/dk'lık hızla hareket eden 2 kN'luk yük hücresi kullanılmıştır. Numuneler kırıldıktan sonra, kırık yüzey yakınından genişlik (W) ve kalınlık (D) değerleri dijital kumpas ile ölçülmüştür.

Mukavemet (σ) değerleri 3-nokta eğme testi ile aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenmektedir [58]:

$$\sigma = \frac{3}{2} \cdot \frac{P.L}{W.D^2} \quad (6.4)$$

- P : Kırılma yükü (N)
L : Destekler arası mesafe (m)
W : Numunenin genişliği (m)
D : Numunenin kalınlığı (m)

Elastik modülü değerleride mukavemet ölçümünde olduğu üzere Instron 5581 cihazında, 3-nokta eğme metoduyla belirlenmiştir. Numuneler kırıldıktan sonra, kırık yüzey yakınından genişlik (W) ve kalınlık (D) değerleri dijital kumpas ile ölçülmüştür.

Elastik modülü (E) verileri 3-nokta eğme testi ile aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenmektedir [59]:

$$E_m = \frac{L^3}{4.W.D^3} . m \quad (6.5)$$

- P : Kırılma yükü (N)
L : Destekler arası mesafe (m)
W : Numunenin genişliği (m)
D : Numunenin kalınlığı (m)
m : Gerilim-deformasyon ($\sigma - \epsilon$) eğrisinin eğimi (N/m)

6.5.6. Elektriksel Direnç Ölçümleri

Elektriksel direnç ölçümleri için sinterleme sonrası, 8-10 mm çapında, 2-4 mm kalınlığında silindirik numuneler hazırlanmıştır. Numunelerin her iki yüzeyi hassas bir şekilde parlatılarak paralel hale getirilmiştir. Elektriksel direnç ölçümlerinden önce numunelerin her iki yüzeyi 60 s süreyle saf altın ile kaplanmıştır.

Numunelerin elektriksel direnç ölçümleri iki farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir. Numunelerin doğru akım uygulandığında elektriksel davranışlarını tespit etmek üzere, dirençleri Keithley marka 6517A model elektrometre-yüksek direnç ölçer ile ölçülmüştür. Numuneler Şekil 6.4'de görüldüğü gibi iki altın plaka arasına yerleştirilerek iki prob yöntemi ile direnç değerleri okunmuştur.



Şekil 6.4. a) Keithley marka yüksek direnç ölçer b) Numunelerin yerleştirilmesi.

İkinci yöntemde, frekansa (Hz) bağlı direnç değerlerinin (R) elde edildiği empedans ölçümleridir. Empedans ölçümleri, Şekil 6.5a'da gösterilen Solartron marka Solartron marka SI 1260 model empedans cihazında, 10 Hz – 10 MHz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Yüksek dirence sahip numunelerin sonuçlarının elde etmek için Solartron marka 1296 model dielektrik ara yüzey cihazı kullanılmıştır. Numuneler Şekil 6.5b'de gösterilen platin elektrotlar arasına yerleştirilmiştir. Numunelerin kompleks eğrileri ve frekansa bağlı direnç ölçümleri elde edilmiştir. Her iki yöntemde elde edilen direnç değerleri kullanılarak eşitlik 6.4 kullanılarak kompozitlerin öz direnç değerleri (ρ , $\Omega.m$)

hesaplanmıştır. Formülde A (m²) numunenin yüzey alanını t (m) ise kalınlığını ifade etmektedir.

$$\rho = R \times \frac{A}{t} \quad (6.4)$$

Numunelerin iletkenlikleri (σ , $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$) elde edilen direnç değerlerinin tersi alınarak hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (6.5)$$



Şekil 6.5. a) Solartron 1260 empedans analizörü b) Platinyum elektrotlar

6.5.7. Isıl Yayımlı Ölçümü

Çalışmada, SiC ilaveli SiAlON kompozitlerin ısıl iletkenlik davranışını incelemek üzere, ısıl yayılım ölçümleri Netzsch marka LFA-457 lazer-flaş cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 20-600 °C aralığında yapılmıştır. Ölçümlerde elektriksel iletkenlik ölçümü için hazırlanan numune boyutları tercih edilmiştir. Yayılım ölçümleri her sıcaklıkta en az üç kez yapılarak ortalama değerler alınmıştır. Numunelerin her iki yüzeyi de ölçüm öncesinde ilk olarak ince bir altın tabakasıyla sonrada karbon sprej ile kaplanmıştır. Altın tabakası lazer ışınının direkt geçmesini önlemek için kullanılmıştır. Karbon ise ön yüzeyde soğurmayı, arka yüzeyde ise emmisivite arttırmak için kullanılmaktadır. Ölçümler, yüksek sıcaklıklarda malzemelerin oksitlenmesini önlemek amacıyla N₂ gazı ortamında gerçekleştirilmiştir.

7. TiN, TiCN ve MoSi₂ PARTİKÜL TAKVİYELİ SiAlON ESASLI KOMPOZİTLER

7.1. Giriş

Çalışmanın bu aşamasında, tasarlanan α - β SiAlON matris içerisine ağırlıkça % 0-30 TiN, TiCN ve MoSi₂ partikül takviyeleri yapılarak kompozit üretimi ve elde edilen kompozitlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Öncelikle kompozit malzemelerin farklı sinterleme atmosferlerine bağlı olarak,

- Sinterlenmeleri ve yoğunlaşmaları,
- Nihai ürünlerdeki α ve β SiAlON faz miktarları ve oluşan fazlar,
- SiAlON matrisin sertliği ve kırılma tokluğu gibi mekanik özellikleri,
- Elektriksel iletkenlik değişimi

araştırılıp literatürle karşılaştırılması hedeflenmiştir. Bu tez çalışmasının başlangıç noktasını oluşturan sonuçlar daha sonraki başlıklar altında incelenen iletken segregasyon yapısına sahip kompozitlerle karşılaştırılmıştır.

7.2. Yoğunluk ve Faz Analizi

Çizelge 7.1’de GPS yöntemi ile 1890-1940 °C sıcaklıkta 100 bar N₂ ve Ar gaz basıncı altında üretilen ilavesiz matris malzemesi ve TiN, TiCN ve MoSi₂ takviyeli kompozitlerin yoğunluk ve açık gözenek değerleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Ar atmosferinde sinterlenen kompozitlerin yoğunlukları diğer numunelere göre daha düşüktür. Mikroyapı çalışmaları bölümünde kompozitlerin sinterlenme davranışları ayrıntılı bir biçimde tartışılmıştır.

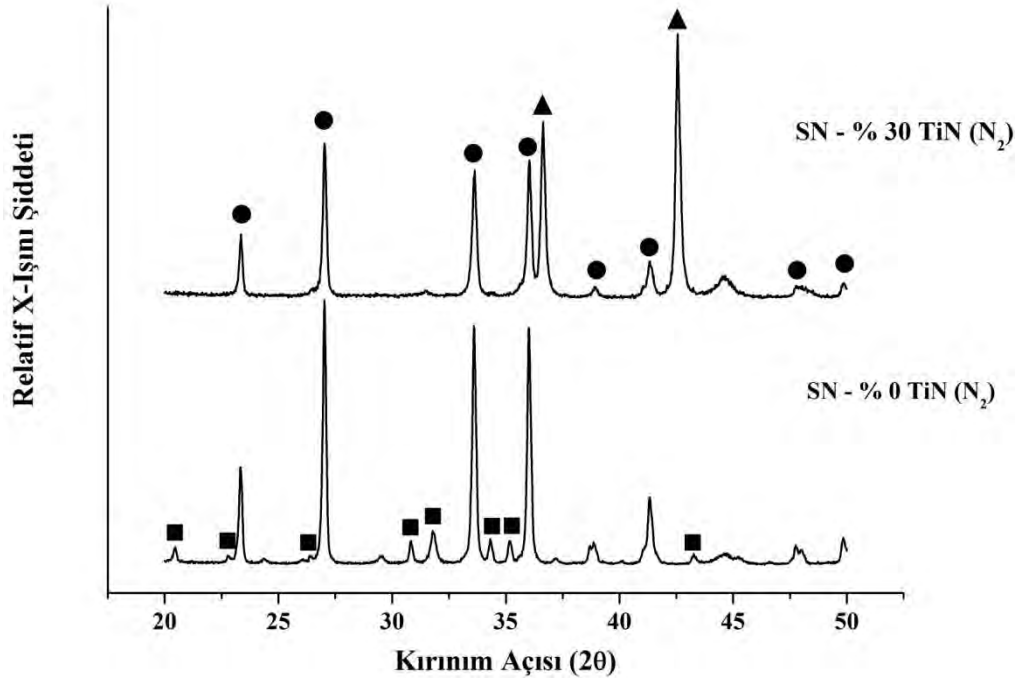
Çizelge 7.1. GPS yöntemi ile sinterlenmiş TiN, TiCN ve MoSi₂ partikül takviyeli kompozitlerin ölçülen yoğunluk değerleri ve yoğunlaşma yüzdeleri.

Kompozisyon	N ₂ Gazı		Ar Gazı	
	Yoğunluk (g/cm ³)	Açık Gözenek (%)	Yoğunluk (g/cm ³)	Açık Gözenek (%)
SN	3,25	0,03	3,23	0,05
SN – 30 TiN	3,84	0,04	3,83	0,02
SN – 30 TiCN	3,84	0,09	3,82	0,05
SN – 30 MoSi ₂	3,90	0.14	3,88	0,06

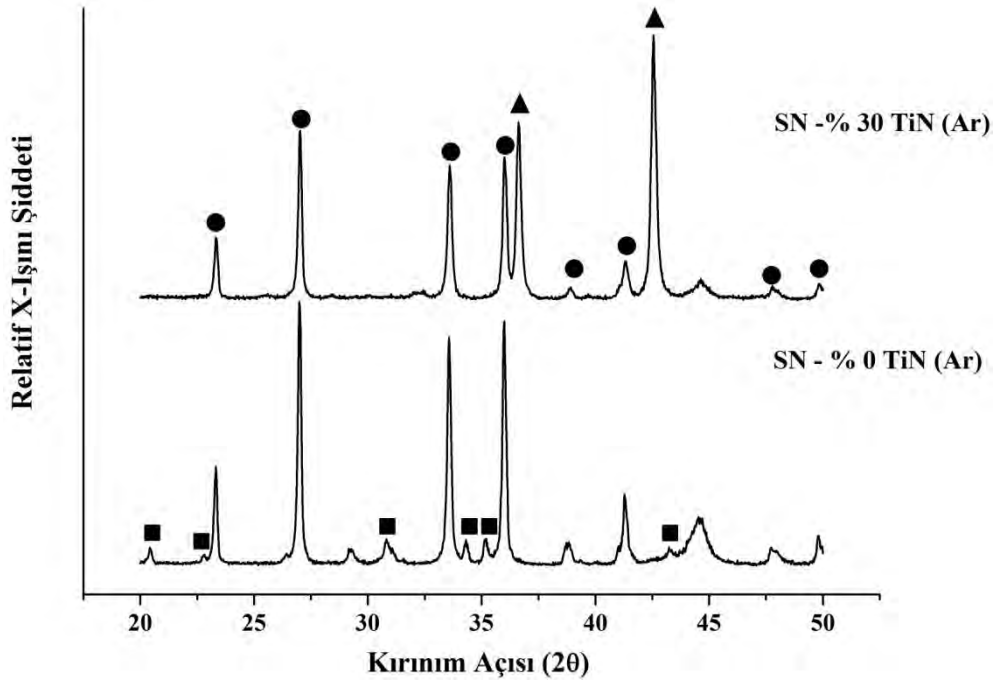
Şekil 7.1’de N₂ ve Ar gazı altında sinterlenen TiN takviyeli kompozitlerin XRD paternleri verilmiştir. Çizelge 7.2’de kompozitlerin ve matris malzemesinin eşitlik 6.2’ye kullanılarak hesaplanan α - SiAlON ve β SiAlON faz yüzdeleri yer almaktadır.

Çizelge 7.2. Üretilen kompozitlerin matris malzemesine ve sinterleme atmosferine bağlı olarak XRD analizlerinden elde edilen % α ve β SiAlON faz miktarları

Kompozisyon	α : β (%)	
	N ₂ Gazı	Ar Gazı
SN	21:79	18:82
SN – 30 TiN	0:100	0:100
SN – 30 TiCN	60:40	37:63
SN – 30 MoSi ₂	0:100	0:100



(a)

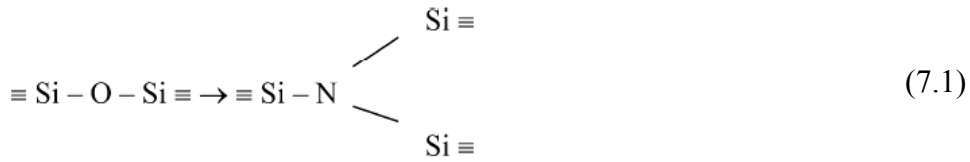


(b)

Şekil 7.1. a) N₂ ve b) Ar gazı altında GPS yöntemi ile sinterlenmiş hacimce % 30 TiN içeren kompozitlerin XRD paternleri. (■: α-SiAlON, ●: β-SiAlON, ▲: TiN (osbornite))

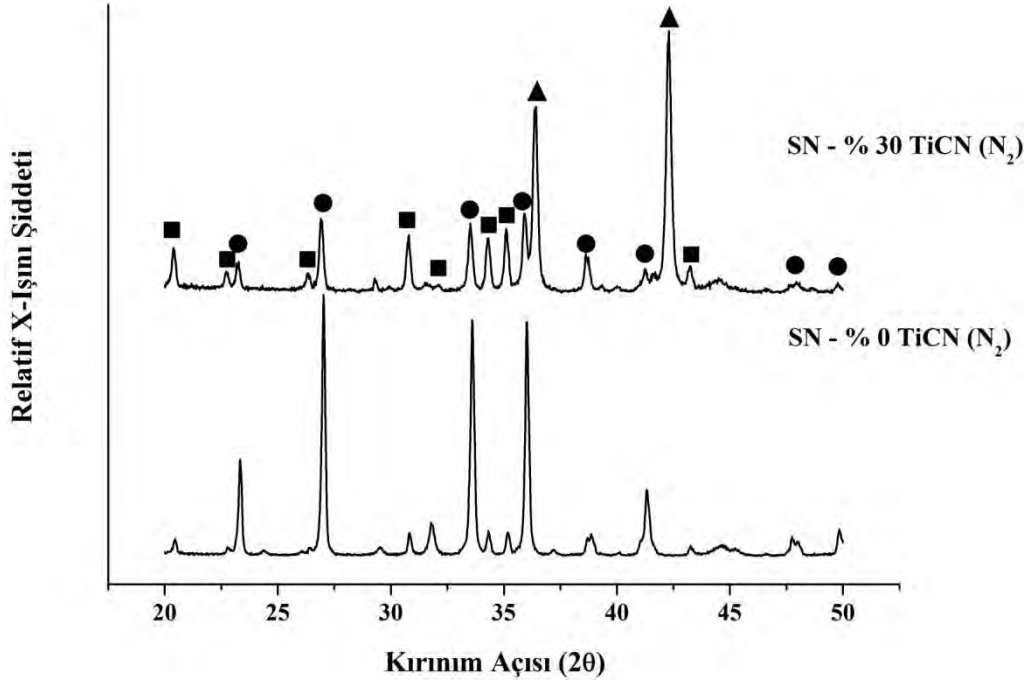
Farklı atmosferlerde sinterlenmiş TiN takviyeli kompozitlerin XRD paternleri incelendiğinde sinterleme sonrası yeni bir faz oluşumuna rastlanmamıştır. Fakat TiN ilavesinin, sinterleme esnasında $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON faz dönüşümünü etkilediği ve nihai üründe α -SiAlON fazının tamamen β -SiAlON fazına dönüşmesine neden olduğu görülmektedir. $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON faz dönüşümü termodinamiksel olarak sinterleme sıcaklığı ve süresi, oluşan camsı fazın miktarı ve viskozitesi ile ilişkilidir [110].

Si_3N_4 esaslı seramiklerin sinterlemesi esnasında sıvı fazdaki [N]:[O] oranı sıvı fazın viskozitesini belirleyen en önemli parametrelerden birisidir [111, 112]. N miktarının artması sıvı fazda oluşan SiO_4 tetrahedralarındaki O atomlarının N atomları ile yer değiştirmesine yol açmaktadır. Bunun sonucunda eşitlik 7.1'de görüldüğü üzere yüksek koordinasyon sayısına sahip çapraz bağlı Si-N bağlarının oluşmasına neden olmakta ve sonuçta daha rijit bir cam yapısı elde edilebilmektedir. Yapılan çalışmalarda bu yer değiştirme sonucunda sıvı faza yüksek miktarda N girişi, oluşan cam geçiş sıcaklığının yükselmesine ve oluşan sıvı fazın viskozitesinin önemli ölçüde arttığına dikkat çekilmiştir [110].

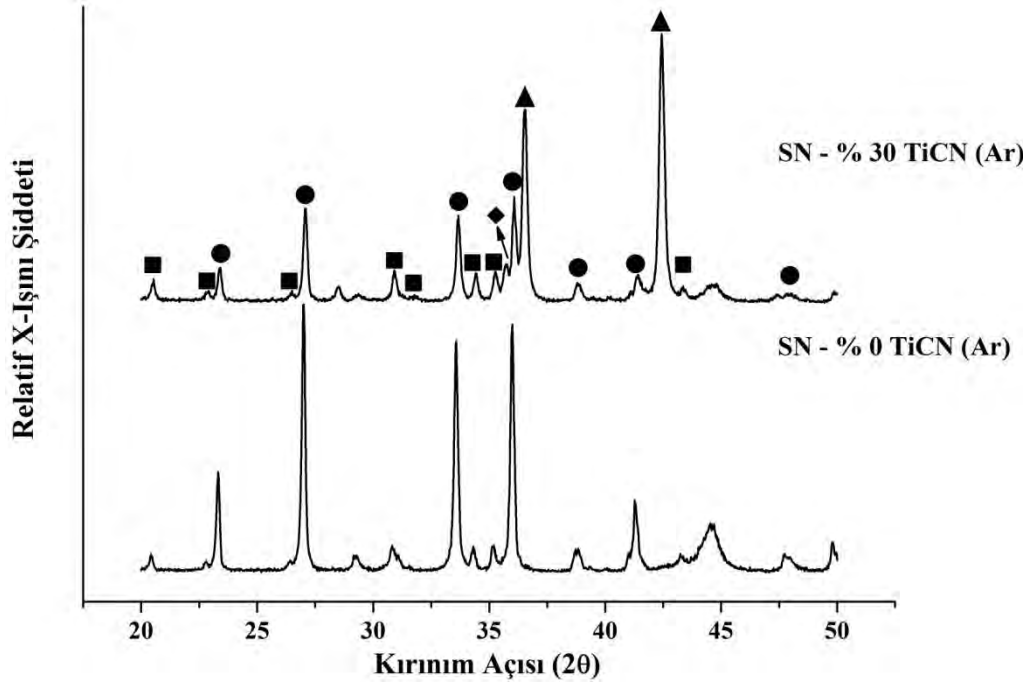


Çalışmada kullanılan TiN tozunun üretici verilerinde maksimum % 1,5 O bulunduğu belirtilmektedir. TiN tanelerinin yüzeyinde bulunan TiO_2 fazı sinterleme esnasında sıvı faza yüksek miktarda O girişine neden olmuştur. Bu durum teorik olarak oluşan sıvı fazın ötektik sıcaklığını düşürmüştür. Bunun yanı sıra yüksek miktarda O giriş, bahsedilen [N]:[O] oranı göz önüne alındığında sıvı fazın viskozitesinde büyük ölçüde düşmesine neden olmuştur. Düşük viskoziteye sahip yüksek miktardaki sıvı faz ise $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON faz dönüşüm hızını artırarak tamamen β -SiAlON oluşumuna neden olmaktadır.

Şekil 7.2'de N_2 ve Ar gazı altında sinterlenen TiCN takviyeli kompozitlere ait XRD paternleri verilmiştir.



(a)

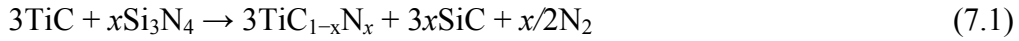


(b)

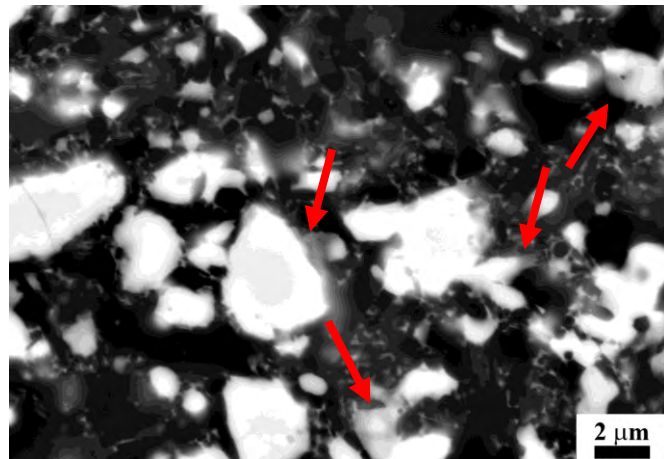
Şekil 7.2. a) N₂ ve b) Ar gazı altında GPS yöntemi ile sinterlenmiş hacimce % 30 TiCN içeren kompozitlerin XRD paternleri. (■: α-SiAlON, ●: β-SiAlON, ▲: TiC_{0.7}N_{0.3}, ◆: SiC (6H))

Kompozitlerde TiCN fazı $TiC_{0.7}N_{0.3}$ fazına dönüşmüştür. N_2 gazı altında sinterlenen numunelerde içsel SiC faz oluşumu tespit edilmiş, fakat Ar gazı altında sinterlenen numunelerde bu faz gözlenmemiştir.

SiC oluşumu TiCN tanelerinin Si_3N_4 taneleri ile veya TiCN tanelerinden sinterleme esnasında serbest kalan karbonun Si_3N_4 tanelerinin yüzeyinde bulunan SiO_2 ile reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Reaksiyon 7.1'e göre TiC ve Si_3N_4 tepkimeye girerek SiC oluşturabilmektedir [113].

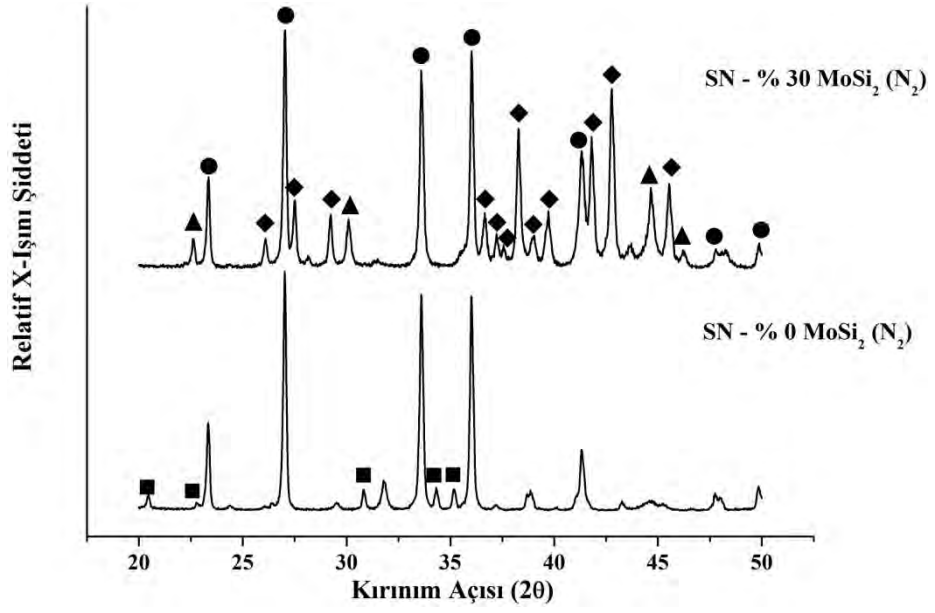


Aynı şekilde TiCN tanelerinin de Si_3N_4 ile veya sıvı fazdaki SiO_2 ile reaksiyona girerek içsel SiC fazının oluşumuna neden olmaktadır. SiC oluşumu mikroyapı incelemelerinde de tespit edilmiştir. Şekil 7.3'de beyaz renge sahip TiCN taneleri etrafındaki açık gri faz içsel oluşan SiC tanelerini temsil etmektedir. TiCN takviyeli kompozitlerde görülen diğer bir farklılık ise yüksek miktardaki α -SiAlON fazına sahip olmalarıdır. Van der Biest ve ark. [114], sıvı faza giren C^{-4} atomlarının 4 bağ yaparak sıvı fazın miktarını azalttığı ve viskozitesini arttırdığını belirtmişlerdir. Benzer olarak TiCN tanelerinden sıvı faza giren bağlı veya serbest C atomları sıvı fazın viskozitesini arttırıp $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON faz dönüşüm hızını yavaşlatmıştır. Bu nedenle sinterleme sıcaklığında yüksek miktarda α -SiAlON fazı kararlı kalmıştır.

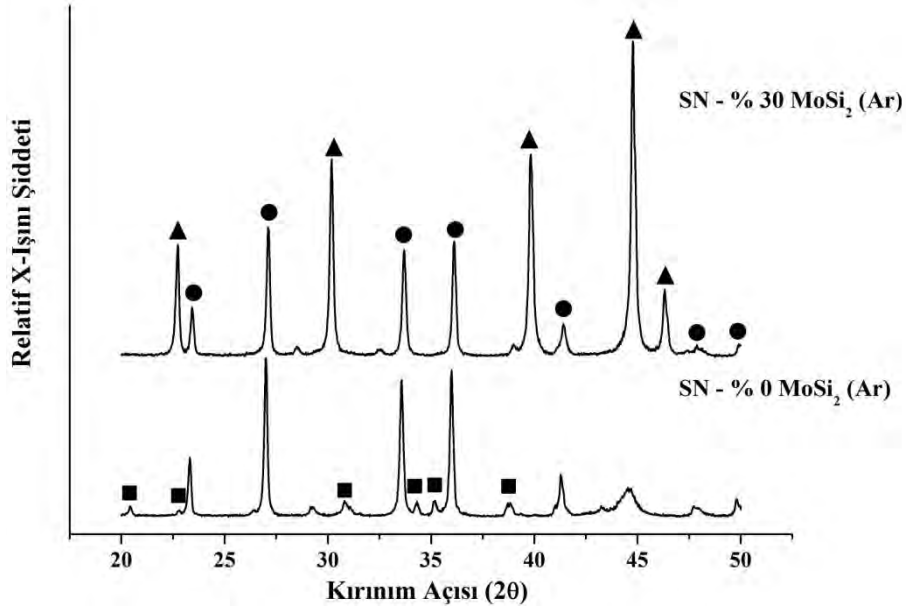


Şekil 7.3. Hacimce % 30 TiCN takviyeli SiAlON kompozitlerinde oluşan içsel SiC tanelerine ait SEM görüntüsü.

Şekil 7.4'de N₂ ve Ar gazı altında sinterlenen MoSi₂ takviyeli kompozitlere ait XRD paternleri verilmiştir.



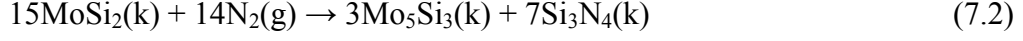
(a)



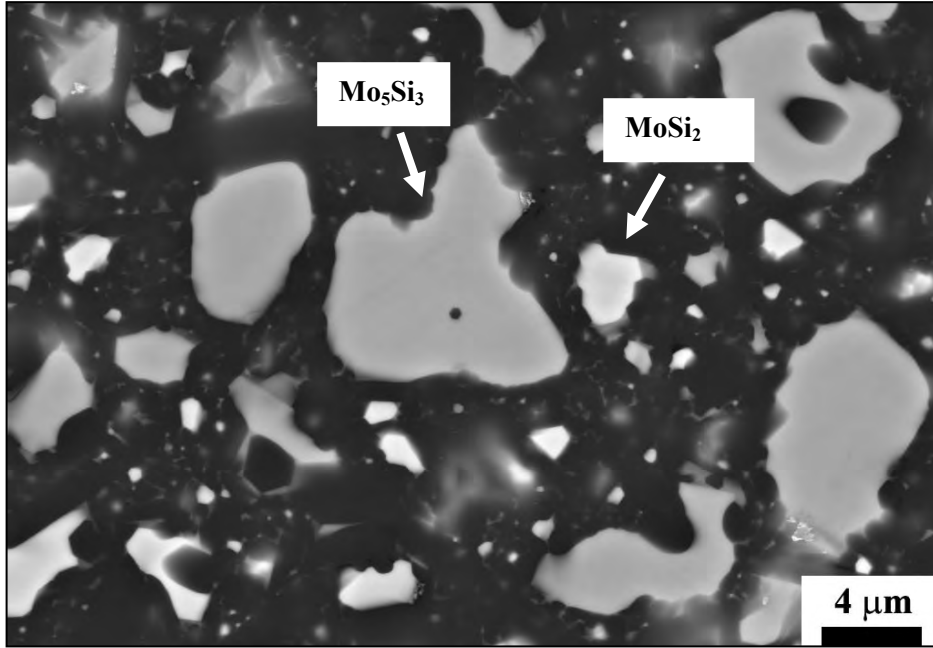
(b)

Şekil 7.4. a) N₂ ve b) Ar gazı altında GPS yöntemi ile sinterlenmiş hacimce % 30 MoSi₂ içeren kompozitlerin XRD paternleri. (■: α-SiAlON, ●: β-SiAlON, ▲: MoSi₂, ◆: Mo₅Si₃ ve +: Diğer kristal fazlarını göstermektedir.)

N₂ gazı altında sinterlenen MoSi₂ takviyeli kompozitlerde, Ar gazı atmosferinde sinterlenen kompozitlerden farklı olarak MoSi₂, β-SiAlON fazlarının yanı sıra Mo₅Si₃ fazı da oluşmaktadır. Mo₅Si₃ fazı MoSi₂ tanelerinin N₂ gazı ile reaksiyonu sonucu oluşmaktadır [115]. Reaksiyon 7.2 aşağıda verilmiştir.



Heikinheimo ve ark. [116] Mo-Si₃N₄ sistemi üzerine yaptıkları çalışmada MoSi₂ fazının 1300 °C'ye kadar düşük N₂ kısmi basınçlarında (10⁻⁴ bar) Si₃N₄ ile dengede olduğunu göstermiştir. Fakat N₂ kısmi basıncının yükselmesi ile (0.03-7 bar) Mo₅Si₃ fazının oluşumunu termodinamiksel olarak desteklediğini belirtmektedir. Bu nedenle Ar gazı altında MoSi₂, Mo₅Si₃ fazına dönüşmeyerek kararlı kalmaktadır. Şekil 7.5'de N₂ atmosferi altında sinterlenmiş kompozite ait SEM görüntüleri verilmiştir. Beyaz renkli taneler MoSi₂, açık gri renkli taneler Mo₅Si₃, koyu gri ve çubuksu şekle sahip taneler ise β-SiAlON tanelerini temsil etmektedir.



Şekil 7.5. N₂ gazı altında sinterlenmiş MoSi₂ takviyeli SiAlON kompozitlerinde oluşan Mo₅Si₃ tanelerine ait SEM görüntüsü.

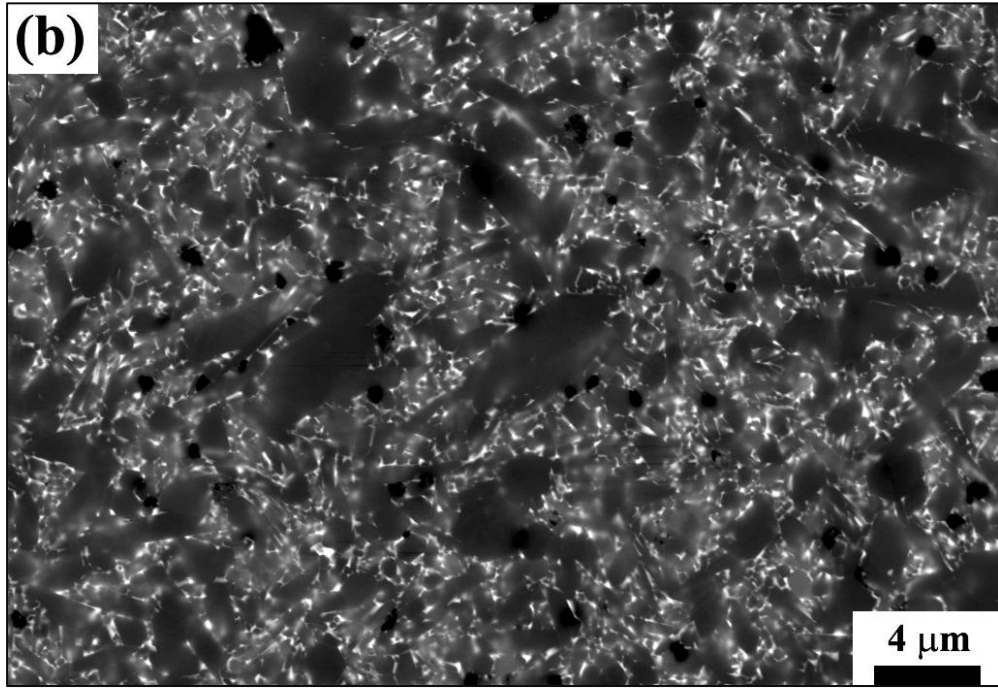
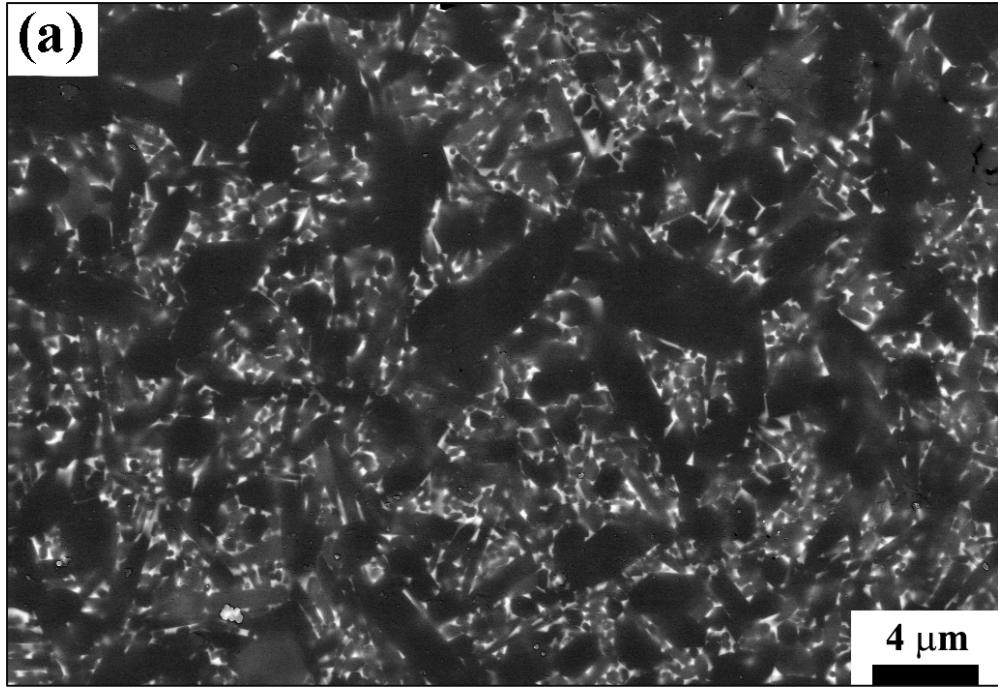
MoSi₂ takviyeli kompozitlerde, TiN takviyeli kompozitlerde olduğu gibi başlangıç matris bileşiminin değiştiği ve α -SiAlON fazının kararlı kalmadığı görülmektedir. MoSi₂, Si₃N₄ gibi yüzeyinde koruyucu bir silika tabakasına sahiptir ve bu nedenle oksidasyon direnci çok yüksek bir malzemedir. MoSi₂ takviyeli kompozitlerin sinterlenmesi esnasında tanelerin yüzeyinde bulunan SiO₂, Si₃N₄ tanelerinden gelen SiO₂ gibi davranarak sıvı faza girmektedir. Sıvı fazda SiO₂ miktarının artması sıvı faz miktarını ve aynı zamanda sıvı fazdaki oksijen miktarını arttırmaktadır. Daha önce de bahsedildiği üzere oksijen miktarının artması sıvı fazın viskozitesini düşürüp sinterleme sıcaklığında $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON faz dönüşümünü hızlandırarak sistemde tamamen β -SiAlON fazının oluşmasına neden olmaktadır.

7.3. Mikroyapı Analizi

Şekil 7.6'da N₂ ve Ar gazı altında sinterlenmiş takviyesiz SiAlON matrisine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde çubuksu şekilli, koyu gri renge sahip taneler β -SiAlON, açık gri renkte eşeksiz taneler ise α -SiAlON taneleridir. Taneler arasında bulunan beyaz renkli bölgeler sıvı fazı temsil etmektedir.

Ar gazı altında sinterlenen numunelerde sinterleme sonrası peletlerin yüzeyinin çok az miktarda parlak ve gri renkte silisyum metali ile kaplandığı gözlenmiştir. Giriş bölümünde belirtildiği üzere Si₃N₄ esaslı seramikler yüksek sıcaklıklarda erimeden bileşenlerine ayrılmaktadır. GPS yönteminde ortamda N₂ gazı bulunması halinde bu bozunum engellenmektedir. Fakat aynı sıcaklıkta Ar atmosferi benzer şekilde davranmamakta ve Si₃N₄'ün bozunarak bileşenlerine ayrılmasına neden olmaktadır. Bu nedenle SiAlON esaslı matris malzemesi Ar atmosferinde tamamen yoğunlaşmamıştır.

N₂ gazı altında sinterlenen numunede boy/en oranı yüksek β -SiAlON taneleri ve çok küçük boyuta sahip α -SiAlON taneleri bulunmaktadır. Ar gazı atmosferinde ise β -SiAlON tanelerinin boyutu küçülmüştür.



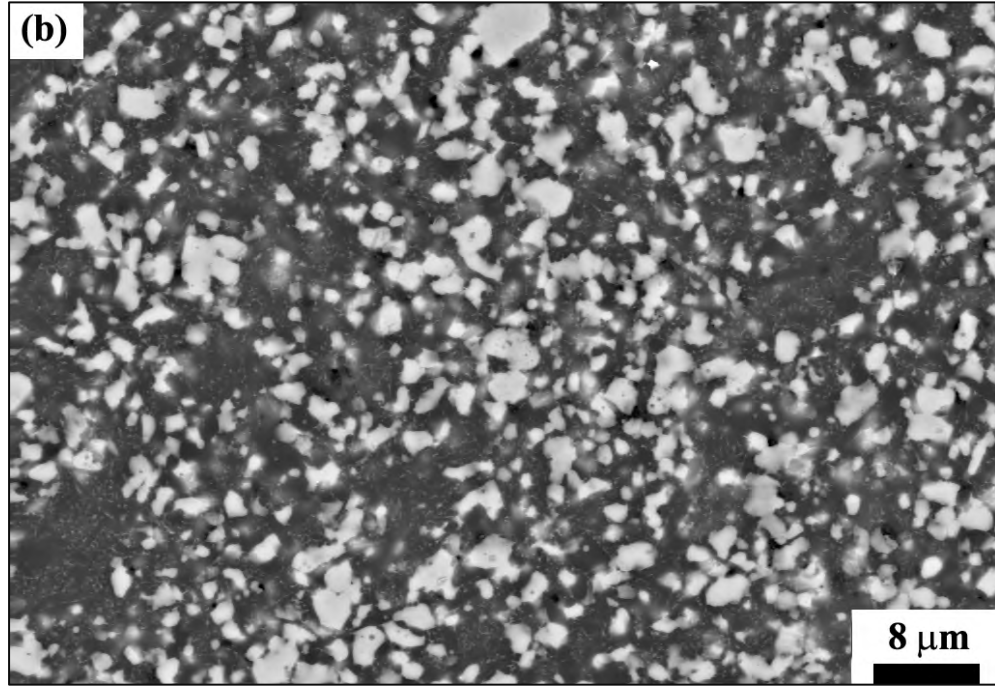
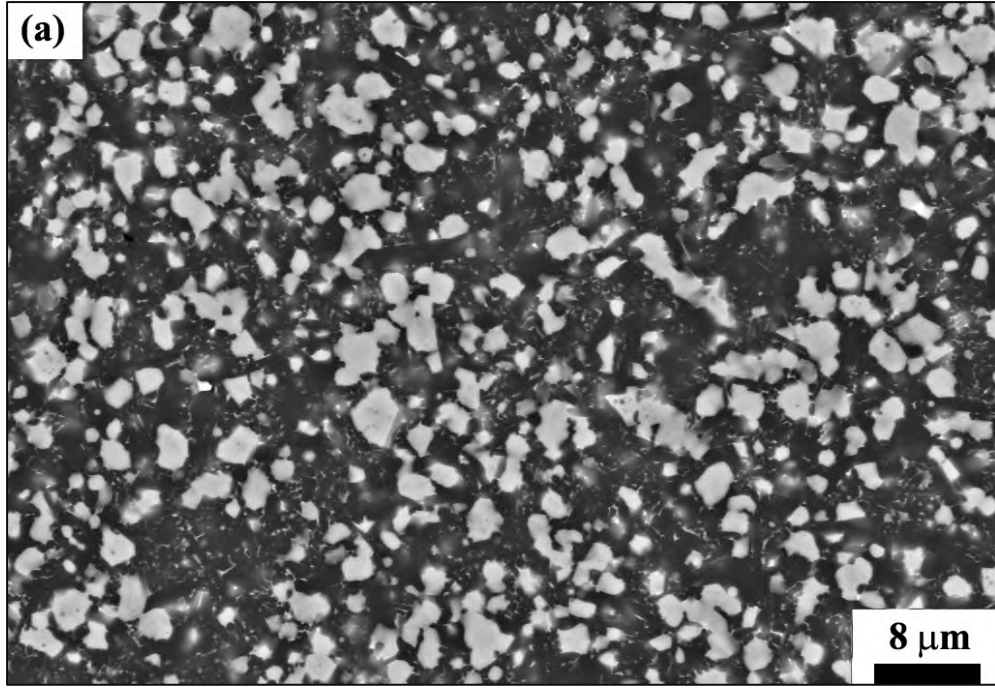
Şekil 7.6. a) N₂ ve b) Ar gazı altında sinterlenmiş SiAlON matris malzemesine ait SEM görüntüleri.

Şekil 7.7, 7.8 ve 7.9'da sırasıyla N₂ ve Ar gazı altında sinterlenen TiN, TiCN ve MoSi₂ takviyeli kompozitlere ait SEM görüntüleri yer almaktadır. N₂ gazı atmosferinde sinterlenen kompozitlerin tamamen yoğunlaştığı görülmektedir. Takviyesiz matris malzemesinde olduğu üzere Ar gazı altında sinterlenen kompozitlerin mikroyapılarında gözenekler bulunmaktadır. Kompozitler içinde en yüksek gözenek miktarı TiCN takviyeli kompozitlerde bulunmaktadır.

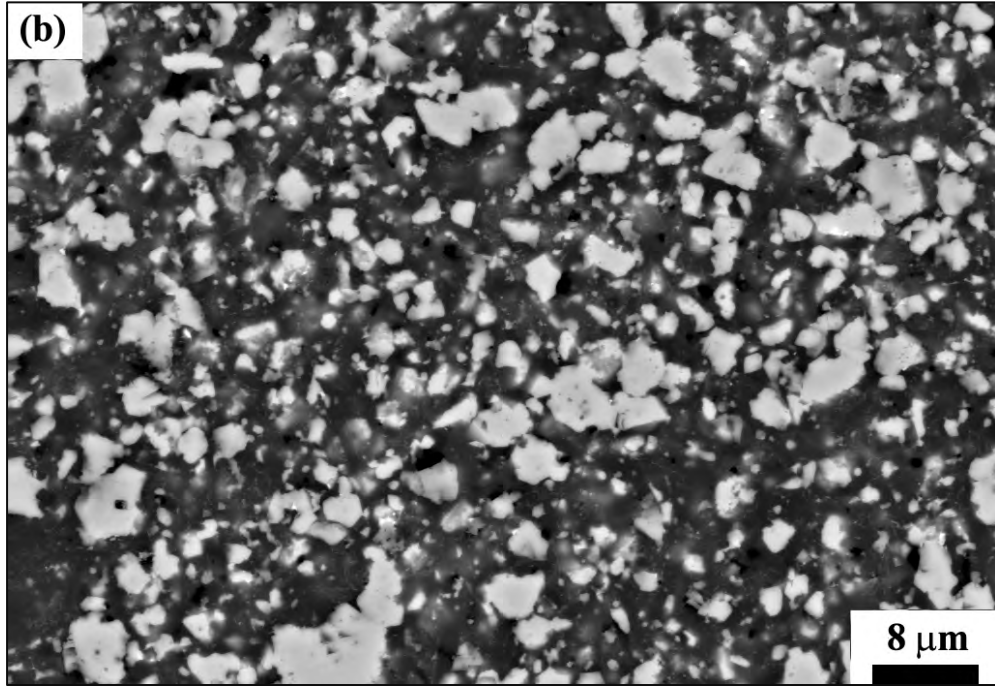
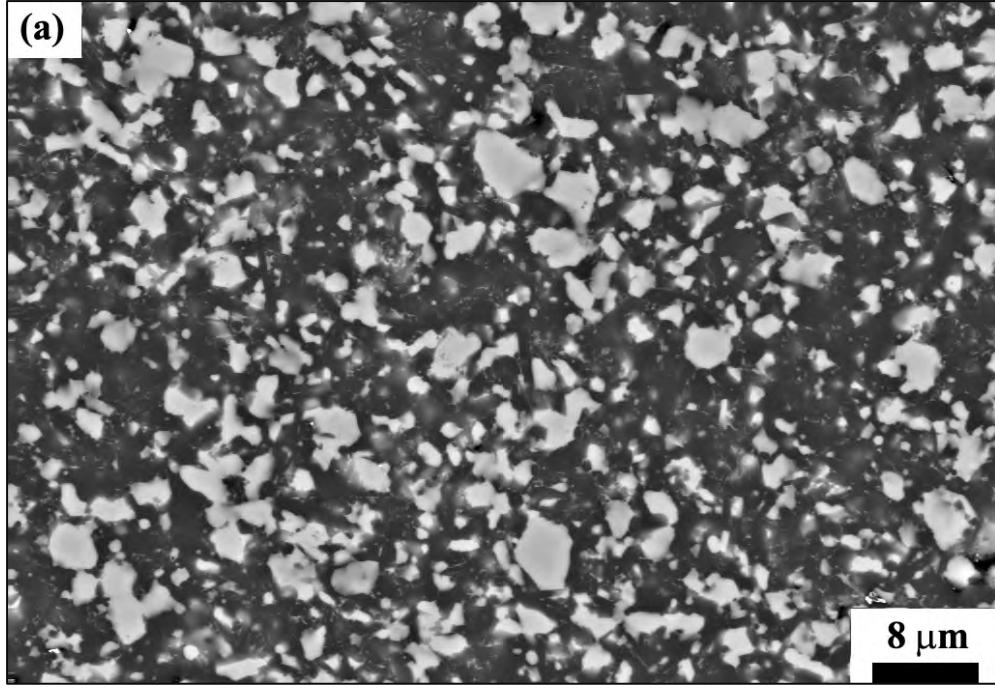
Bütün kompozitlerde takviye faz tanelerinin homojen bir şekilde dağıldığı ve yüksek miktarlarından dolayı β-SiAlON tanelerinin büyümelerini engelledikleri görülmektedir. Mikroyapı içerisinde birbirine yakın olan takviye faz tanelerinin bazı bölgelerde birleşerek büyüdükleri gözlenmiştir. Tane-tane temasının artması nedeni ile bu durumun kompozitlerin elektriksel iletkenliklerini pozitif yönde etkilediği düşünülmektedir.

Başlangıç tane boyut dağılımı olarak MoSi₂ tozu en geniş tane boyut dağılımına (0,2-5 µm) sahiptir. Bu nedenle MoSi₂ ilaveli kompozitlerin mikroyapısında MoSi₂ tanelerinin boyut dağılımı geniş bir aralıktadır. Yaklaşık 1µm büyüklüğündeki tanelerle 8-10 µm'lik taneler bir arada bulunmaktadır.

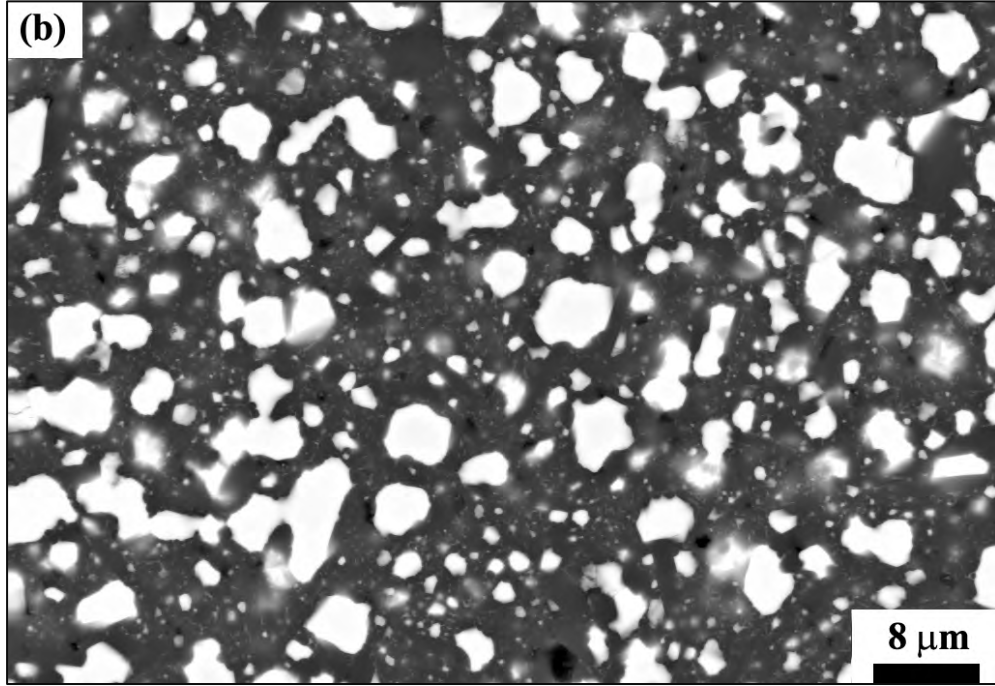
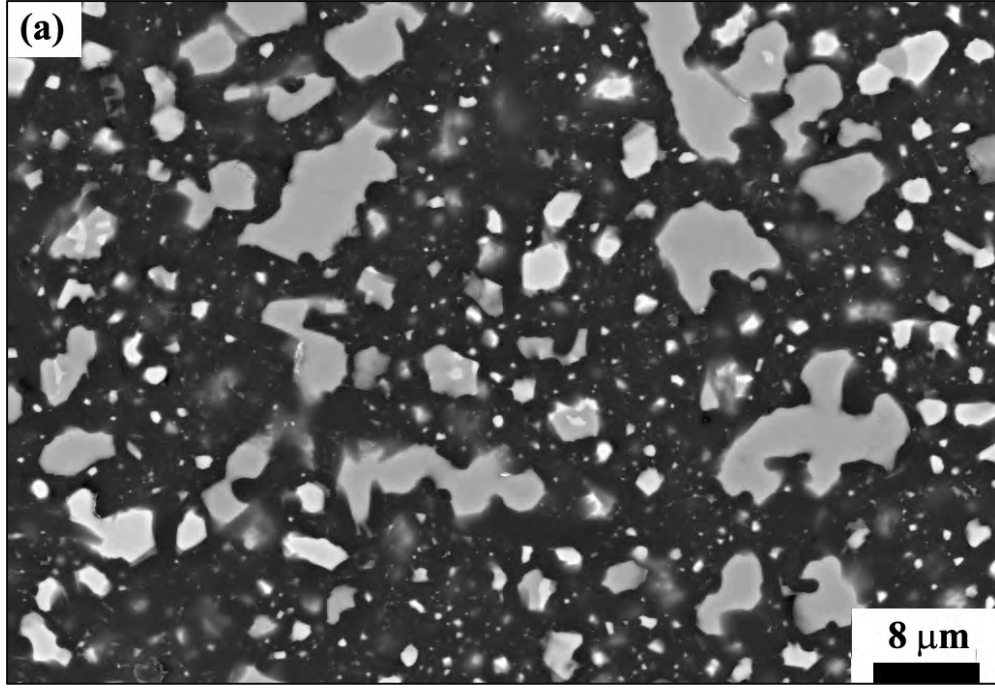
Kompozitlerin mikroyapılarında diğer bir farklılık ise TiN ve TiCN tanelerinin köşeli başlangıç şekillerini korudukları, fakat özellikle Ar gazı atmosferinde sinterlenen MoSi₂ takviyeli kompozitlerde MoSi₂ tanelerinin daha yuvarlak halde olduğu görülmektedir. Bu durum MoSi₂ tanelerinin sinterleme esnasında matris ile reaksiyona girdiğinin bir göstergesidir.



Şekil 7.7. a) N₂ ve b) Ar gazı altında sinterlenmiş hacimce % 30 TiN takviyeli kompozitlere ait SEM görüntüleri.



Şekil 7.8. a) N₂ ve b) Ar gazı altında sinterlenmiş hacimce % 30 TiCN takviyeli kompozitlere ait SEM görüntüleri.



Şekil 7.9. a) N_2 ve b) Ar gazı altında sinterlenmiş hacimce % 30 $MoSi_2$ takviyeli kompozitlere ait SEM görüntüleri.

7.4. Mekanik Özellikler

Çizelge 7.3’de kompozitlerin sertlik ve kırılma tokluğu değerleri verilmiştir.

Çizelge 7.3. TiN, TiCN ve MoSi₂ takviyeli SiAlON kompozitlerin sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.

Kompozisyon	N ₂ Gazı		Ar Gazı	
	Sertlik (HV ₁₀) (GPa)	Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2})	Sertlik (HV ₁₀) (GPa)	Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2})
SN	16,63 ± 0,16	5,22 ± 0,07	16,95 ± 0,13	5,01 ± 0,04
SN – 30 TiN	15,35 ± 0,33	5,64 ± 0,04	15,62 ± 0,31	6,15 ± 0,12
SN – 30 TiCN	17,45 ± 0,23	5,87 ± 0,11	16,76 ± 0,30	5,54 ± 0,09
SN – 30 MoSi ₂	14,06 ± 0,40	6,59 ± 0,18	13,81 ± 0,21	6,31 ± 0,09

SiAlON seramiklerinin sertliği kristal yapıya (bağ mukavemeti, Burgers vektörü), faz bileşimine ve mikroyapıya (tane büyüklüğü, dağılımı, ikincil faz, gözenek v.b.) bağlıdır. Si ve N atomları arasında kuvvetli kovalent bağlar olduğundan SiAlON seramiklerinin sertlikleri oldukça yüksektir. Sertlik, c eksenine doğru dislokasyon hareketiyle ilgili olan Burgers vektörü ile belirlenmektedir. Burgers vektörünün uzunluğu Miller indisine göre hesaplanmaktadır. α -SiAlON’nun c eksenindeki latis parametresi β -SiAlON’a göre daha büyük olduğu için Burgers vektörü de daha büyüktür. Eşitlik 7.2’den de görüleceği gibi Burgers vektörü arttıkça dislokasyon için gerekli enerji artmakta ve dolayısıyla kayma zorlaşmaktadır. Eşitlikte E dislokasyon enerjisini, G, kayma modülünü b ise Burgers vektörünü belirtmektedir.

$$b = c.a. \quad (7.1)$$

$$E = G. b^2 \quad (7.2)$$

α -SiAlON seramiklerinin sertlikleri β -SiAlON’lara oranla daha yüksek olmasının

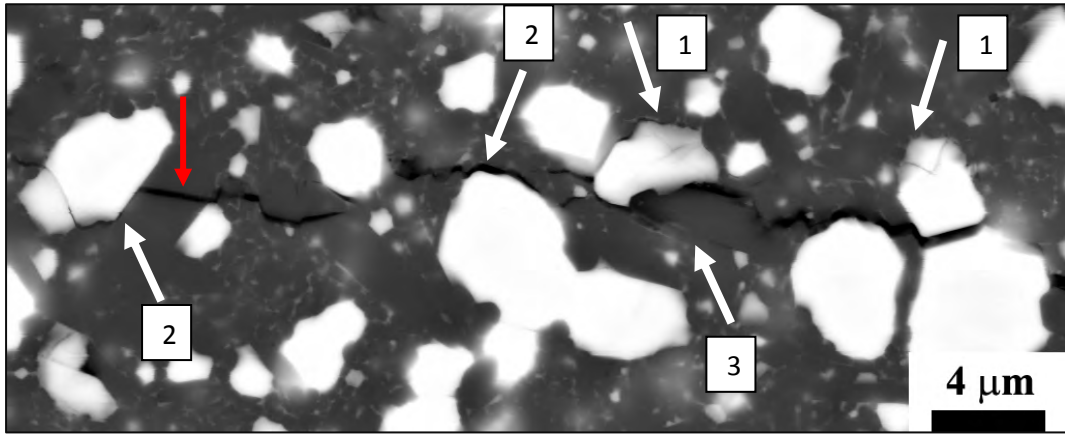
diğer bir sebebi ise sinterleme ilavesi olarak kullanılan katyonların α -SiAlON kristal yapısı içindeki boşluklara girerek katı eriyik oluşturması ve tane sınırlarındaki camsı faz miktarını azaltmasıdır.

Farklı gaz atmosferlerinin kompozitlerin sertlikleri üzerine fazla bir etkisi olmamıştır. TiN ve MoSi₂ takviyeli kompozitlerin faz analizlerinde matris fazının sadece β -SiAlON dan oluştuğu bilinmekte ve α -SiAlON fazı bulunmadığı için kompozitlerde sertlik azalmıştır. Ayrıca, TiN ve MoSi₂ fazlarının monolitik olarak SiAlON seramiklerine göre daha düşük sertliğe sahip olması da kompozitlerin düşük sertliğe sahip olmasına neden olmuştur [50].

Yüksek sertlik değeri N₂ gazı atmosferinde sinterlenen TiCN takviyeli kompozitlerde elde edilmiştir. TiCN'nin monolitik olarak yüksek sertliğe sahip olması ve kompozit yapı içerisinde matris malzemesinden daha yüksek oranda α -SiAlON fazının bulunması kompozitlerin sertliğini arttırmıştır. Ar gazı atmosferinde sinterlenen TiCN takviyeli kompozitlerde ise düşük yoğunlaşma nedeni ile daha düşük sertlik değerleri elde edilmiştir.

Kırılma tokluğu, malzemenin çatlak ilerlemesine karşı gösterdiği direnç olarak adlandırılmakta ve önemli ölçüde mikroyapıya (tane şekli, boyutu, tane boyut dağılımı, tane-tane sınır fazı mukavemeti, hatalar) bağlı bir özelliktir. Daha öncede belirtildiği üzere SiAlON seramiklerinde iğnemi şekle sahip β -SiAlON taneleri tokluk üzerine önemli bir rol oynamaktadır. Bu seramiklerde görülen en önemli tokluk mekanizmaları çatlak saptırma ve tane çıkmasıdır. Çatlak saptırma mekanizmasında; uzun β -SiAlON tanelerinin varlığı ile çatlağın yönü değiştirilerek kırılma geciktirilmektedir. Tane çıkmasında ise yapıda oluşan bir çatlak ve çatlağın taneye doğru ilerlemeye başlamasıyla çatlak ucunun taneye değdiği yerde gerilimler oluşmaktadır. Tane/matris ara yüzeyi zayıf ise ara yüzeyde kayma ve çatlağın yönüne dik gerilimler oluşur ve sonuçta tane çıkması gerçekleşerek çatlak yönü saptırılır. Fakat gerilimler devam ettikçe tane/matris ara yüzey ayrılması devam etmekte ve zayıf bir noktada tane kırılmaktadır. Tane ile matris arasındaki gerilmeler nedeniyle tane parçalansa bile matris faz β -SiAlON tanelerini bağlar ve visker takviyeli kompozit sistemlerine benzer tane çıkması görülmektedir. [117,118].

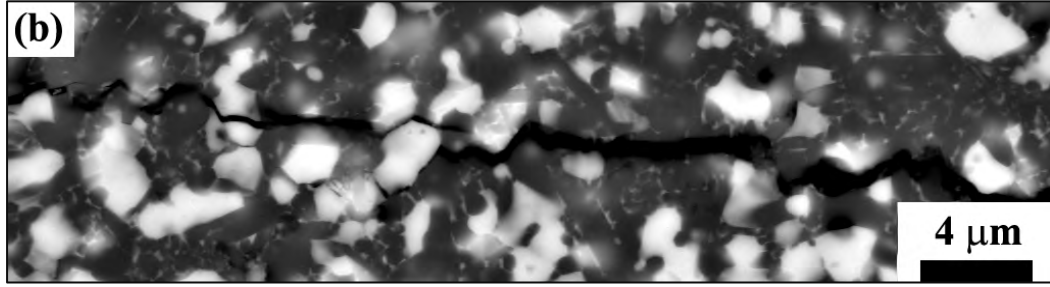
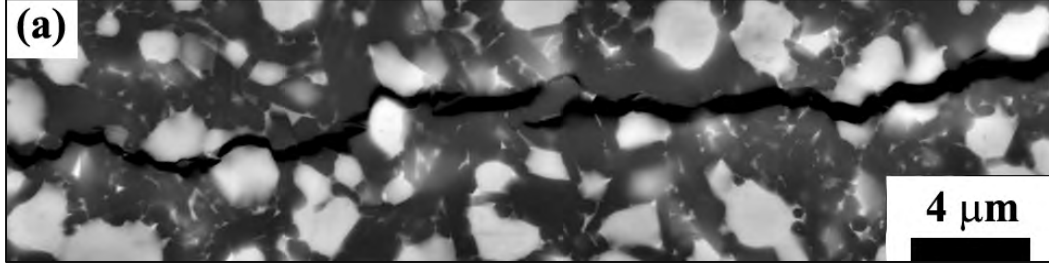
En yüksek kırılma tokluğu değeri N₂ ve Ar gazı altında sinterlenen MoSi₂ takviyeli kompozitlerde elde edilmiştir. MoSi₂ ilavesinin Si₃N₄ esaslı matriste tokluğu arttırmasının en büyük nedeni olarak MoSi₂ ve Si₃N₄ tanelerinin farklı ısıl genişleme katsayılarına sahip olması nedeni ile oluşan kalıntı gerilmelerdir [119]. İkinci bir nedende metallere benzer olarak MoSi₂'nin sahip olduğu sünek yapısıdır. Şekil 7.10'da Ar gazı altında sinterlenmiş MoSi₂ takviyeli kompozitin mikroyapısında görülen çatlak ilerlemesi verilmiştir. Tespit edilen tokluk mekanizmaları numaralarla belirtilmiştir.



Şekil 7.10. Ar gazı altında sinterlenmiş MoSi₂ takviyeli kompozitte çatlak ilerlemesi ve oluşan tokluk mekanizmalarının gösterimi.

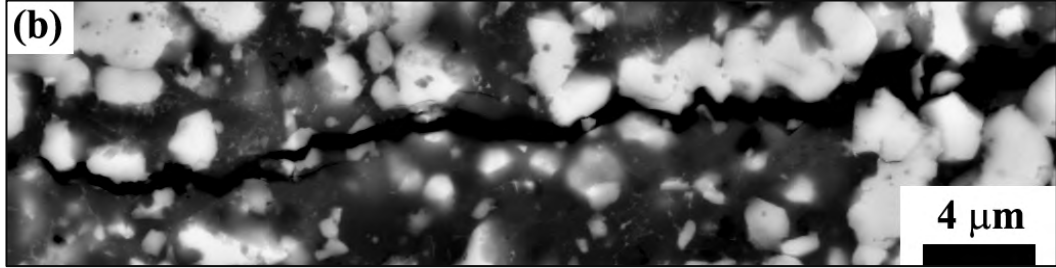
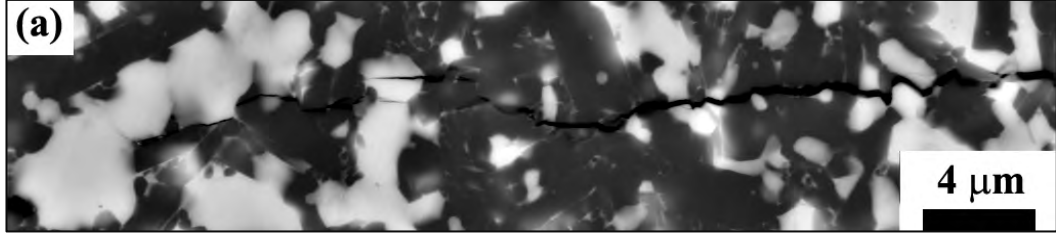
1 ile gösterilen bölgelerde SiAlON ($3-3.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) ve MoSi₂ ($6-8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) tanelerinin termal genişleme katsayılarının farklı olmasından dolayı MoSi₂ tanelerinde mikro çatlak oluşumu gerçekleşmiş ve çatlak enerjisinin sönümlenmesi üzerine pozitif etkide bulunmuştur. 2 ile gösterilen bölgelerde çatlak MoSi₂ taneleri etrafından dolaşmakta ve çatlak saptırma mekanizması ile tokluğu arttırmaktadır. 3 ile gösterilen bölgelerde ise çatlak ilerlemesi, çatlak yönüne paralel bulunan β -SiAlON tanelerinin etrafından gerçekleşmektedir. Yapıda oluşan β -SiAlON tanelerinin boyutunun da tokluk üzerine etkileri olduğu belirlenmiştir. Kırmızı ok ile gösterilen bölgede diğerlerine göre kısmen daha büyük en/boy oranına sahip β -SiAlON tanesinin çatlağı engelleyememekte ve kırılmaktadır.

TiN ve TiCN takviyeli kompozitler, matris malzemesine göre daha yüksek kırılma tokluğuna sahiptir. Şekil 7.11 ve 7.12’de farklı atmosferlerde sinterlenmiş TiN ve TiCN takviyeli kompozitlerde çatlak ilerlemelerini gsteren SEM gdrntmeleri verilmiştir.



Şekil 7.11. a) N₂ ve b) Ar gazı altında sinterlenmiş. TiN takviyeli SiAlON kompozitlerinde çatlak ilerlemesi.

Her iki ilave de tanelerin çatlak saptırma mekanizması ile tokluğu arttırmaktadır. Mekanizmanın tane bđyüklüđu ile iliŐkili olduğu da gđzlenmiŐtir. Çatlak, bđyükle tanelerin etrafından ilerlemekte, fakat kđük boyutlu taneleri kırarak ilerlemektedir.



Şekil 7.12. a) N₂ ve b) Ar gazı altında sinterlenmiş TiCN takviyeli SiAlON kompozitlerinde çatlak ilerlemesi.

7.5. Elektriksel Özellikler

Kompozitlerin elektriksel dirençleri malzeme ve metot başlığı altında anlatılan iki prob metodu ile ölçülmüştür. Elektriksel iletkenlikleri ise elde edilen direnç değerleri, numunelerin kalınlıkları ve ölçülen alanlarına bağlı olarak eşitlik 6.4 ve 6.5 kullanılarak hesaplanmıştır. Matris malzemesinin ve üretilen kompozitlerin direnç ve iletkenlik değerleri Çizelge 7.4’de verilmiştir.

Takviyesiz SiAlON matris malzemesi yalıtkan olması nedeni ile yüksek elektriksel dirence sahiptir (10^{12} Ω.m). TiN, TiCN ve MoSi₂ takviyeli kompozitlerde ise elektriksel direnç 10^{-3} Ω.m mertebesine kadar düşmekte ve sinterleme atmosferine bağlı olarak değişmektedir.

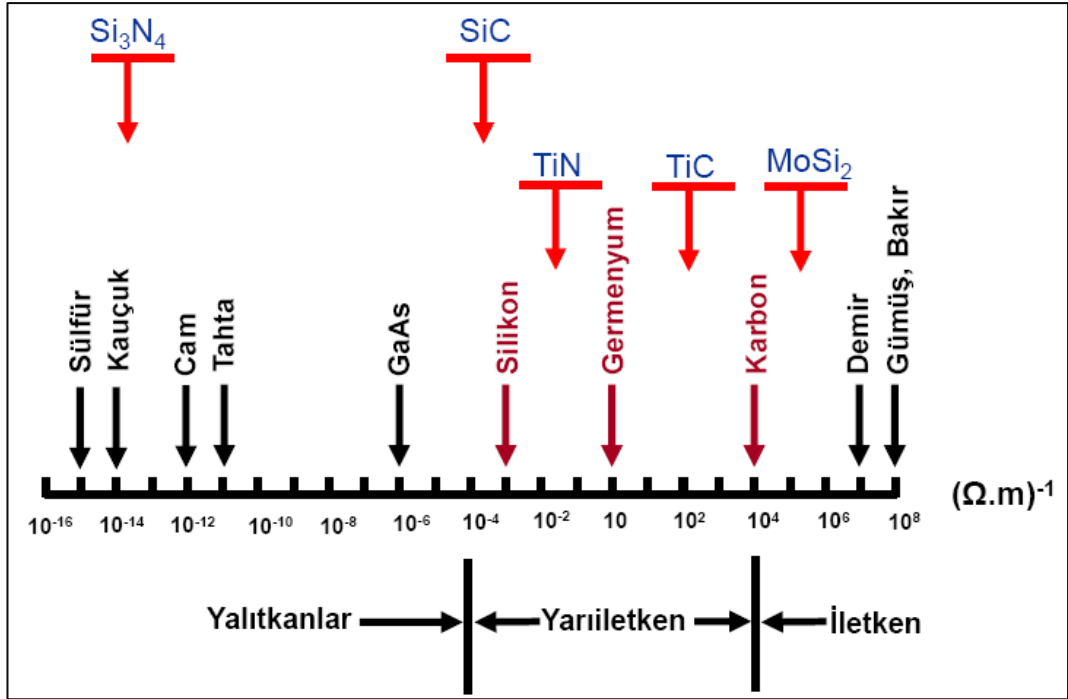
Çizelge 7.4. Kompozitlerin elektriksel direnç ve iletkenlik değerleri.

Kompozisyon	N ₂ Gazı		Ar Gazı	
	Direnç ($\Omega.m$)	İletkenlik ($\Omega.m$) ⁻¹	Direnç ($\Omega.m$)	İletkenlik ($\Omega.m$) ⁻¹
SN	$>10^{12}$	$<10^{-12}$	$>10^{12}$	$<10^{-12}$
SN – 30 TiN	$2,1 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^2$	$5,6 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^2$
SN – 30 TiCN	$3,7 \times 10^{-3}$	$2,7 \times 10^2$	$1,3 \times 10^{-1}$	$2,7 \times 10^2$
SN – 30 MoSi ₂	$7,6 \times 10^8$	$1,3 \times 10^{-9}$	$6,2 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^2$

MoSi₂ takviyeli kompozitlerde sinterleme atmosferine bağlı olarak önemli bir değişim gerçekleşmiştir. Ar gazı altında sinterlenen kompozitler iletken ($10^8 \Omega.cm$), N₂ gazı altında sinterlenen numuneler yalıtkan ($10^{-3} \Omega.cm$) davranış göstermiştir. İki kompozit malzeme arasındaki en önemli farklılık sinterleme atmosferinin N₂ olması durumunda MoSi₂ tanelerinin yanı sıra yüksek miktarda Mo₅Si₃ tanelerinin de kompozit yapı içinde oluşmasıdır. Mo₅Si₃ ($\sim 10^{-5} \Omega.cm$) de MoSi₂ gibi iletkenliği yüksek bir fazdır. Fakat özellikle partikül takviyeli kompozit yaklaşımında istenilen direnç değerine ulaşmak için iletken faz miktarı en az hacimce % 25-30 olmalıdır. Kompozitlerin iletkenliğinin düşük olması hem Mo₅Si₃ hem de MoSi₂ hacimsel miktarının birbirinden bağımsız olarak perkolasyon eşik noktasında olmamasıdır. Kuebler ve ark. [115] yaptıkları çalışmada benzer durum ile karşılaşmışlar ve kompozitleri bu çalışmada da olduğu üzere Ar atmosferinde sinterleyerek sadece MoSi₂ fazını kararlı kılıp yüksek iletkenlik elde etmişlerdir.

TiN ve TiCN takviyeli kompozitlerin dirençleri sinterleme atmosferinden bağımsız olarak düşük olduğu görülmektedir. Farklı olarak Ar gazı altında sinterlenen TiCN takviyeli kompozitin sahip olduğu düşük yoğunlaşma nedeni ile elektriksel direncinin relatif olarak N₂ gazı altında sinterlenenlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

Şekil 7.13.'de elde edilen direnç ve iletkenlik değerlerinin karşılaştırılabilmesi için çeşitli yalıtkan ve iletken malzemelerin değerleri kullanılarak hazırlanmış bir çizelge verilmiştir.



Şekil 7.13. Farklı malzemelere ait elektriksel iletkenlik değerleri [50].

8. TiN SEGREGA AĞ YAPISINA SAHİP SiAlON ESASLI KOMPOZİTLER

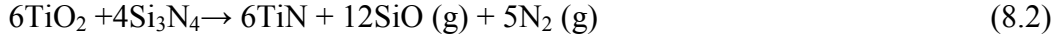
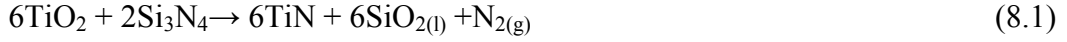
8.1. Giriğ

Bir önceki başlık altında Si_3N_4 esaslı malzemelerde elektriksel iletkenliği arttırmak için kullanılan en yaygın yöntem olan partikül takviyeli kompozit yaklaşım üzerine çalışmalar yapılmıştır. Mevcut SiAlON matris malzemesine perkolasyon eşik noktası olan hacimce % 30 oranında farklı iletken faz takviyesi yapılarak iletkenlik sağlanmıştır. Fakat ilave miktarının çok yüksek olması kompozitlerin yoğunlaştırılması ve üretim maliyetini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle ilave faz miktarını azaltmak üzere segregasyon ağ yapısı yaklaşımı ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Bu yöntemin en önemli amacı iletkenlik için gerekli olan perkolasyon eşik noktasının azaltılabilmesidir.

Çalışmanın bu aşamasında yalıtkan ve iletken partiküllerin başlangıç tane boyutlarını değiştirerek elektriksel iletkenliği yükseltilen segregasyon ağ yapısı oluşumu temel alınmıştır. Bu nedenle, Si_3N_4 başlangıç tozları yerine püskürtmeli kurutucuda hazırlanmış 40-250 μm 'lik granül boyut dağılımına sahip SiAlON bileşimli granüller kullanılmıştır. Segregasyon ağ yapısı oluşumunu sağlamak için granüller hacimce % 2,5-10 oranında TiO_2 tozu ile mekanik olarak karıştırılarak kaplanmıştır. Sinterleme esnasında $TiO_2 \rightarrow TiN$ dönüşümü gerçekleşerek TiN tanelerinden oluşan iletken bir ağ yapısı oluşturulması hedeflenmiştir.

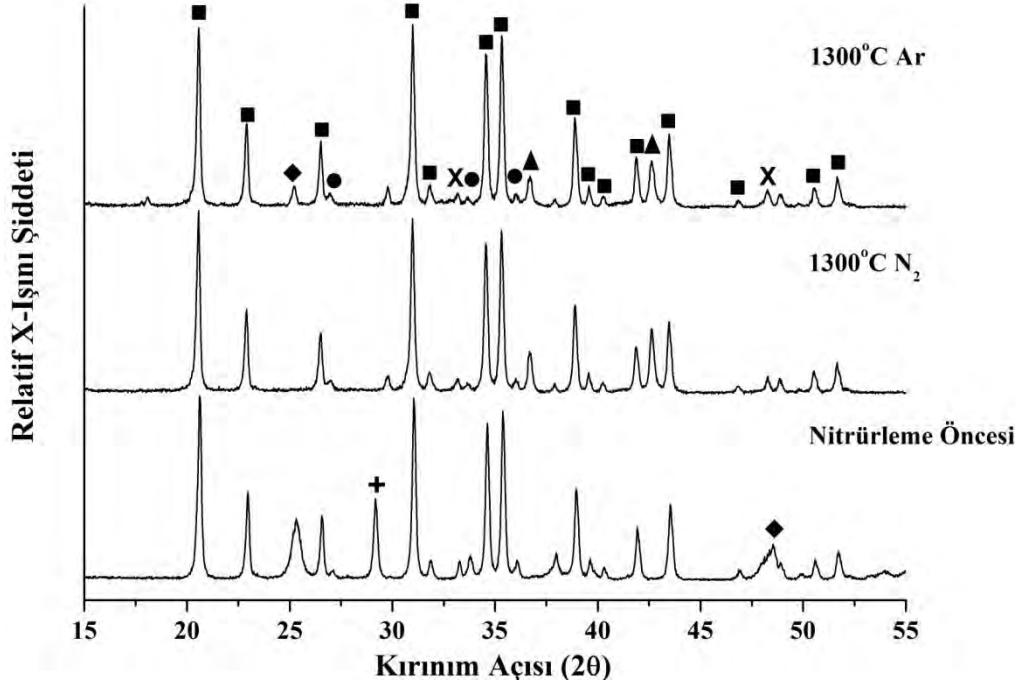
8.2. TiO₂ → TiN Dönüşümü-Termodinamik Yaklaşım

TiN, termodinamik olarak yüksek sıcaklıklarda Si₃N₄ ile en iyi uyumu gösteren malzemelerden birisidir. Laboratuvar koşullarında üretilen bir ürün olması nedeniyle TiN yüksek miktarlarda kullanıldığında maliyeti arttırabilmektedir. Si₃N₄ esaslı kompozit sistemlerde son yıllarda TiN oluşumunu sağlamak için ucuz TiO₂ tozu kullanılmaktadır. TiO₂, Si₃N₄ ile düşük sıcaklıklarda (~900 °C) reaksiyona girerek TiN oluşumunu sağlamaktadır [120]. İki bileşen arasında gerçekleşen olası reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Reaksiyon 8.1 için 1650 °C'de hesaplanan Gibbs serbest enerjisi; $\Delta G^\circ = -277$ kJ/mol'dür [114]. Reaksiyonun negatifliği çok yüksektir ve Si₃N₄ ve/veya SiAlON sistemlerinin sinterleme sıcaklığı sinterleme yönteminden bağımsız olarak düşünüldüğünde olası bir reaksiyondur.

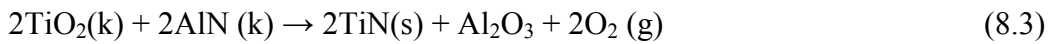
Si₃N₄ esaslı malzemeler yüksek sıcaklıkta N₂ gazı altında sinterlenmektedir. Yüzeyleri TiO₂ ile kaplı olan granüllerin sinterleme esnasında Si₃N₄ tanelerinin yanı sıra N₂ gazıyla da reaksiyona girebileceği düşünülmektedir. Bileşenler arası reaksiyonları anlamak ve TiN oluşumunda TiO₂ tanelerinin öncelikli olarak ortam atmosferi olan N₂ gazı veya Si₃N₄ taneleri ile reaksiyona girdiğini belirlemek için hacimce % 10 TiO₂ ile kaplanan granüller N₂ ve Ar atmosferinde 1300 °C'de 1 sa süre ile bekletilerek faz değişimleri incelenmiştir. Elde edilen XRD paternleri Şekil 8.1'de verilmiştir.



Şekil 8.1. Hacimce % 10 TiO₂ ile kaplanan granüllerin nitrüleme öncesi ve sonrası XRD paternleri. (■: α-Si₃N₄, ●: β-Si₃N₄, ▲: TiN ◆: TiO₂ (anataz formunda), x: AlN ve +: Y₂O₃ fazlarını göstermektedir.)

N₂ gazı altında, TiO₂ fazı tamamen TiN'e dönüşmekte, Ar gazı altındaysa az miktarda TiO₂ fazı TiN'e dönüşmeden kalmaktadır. Dönüşümün sinterleme esnasında gerçekleştiği ve reaksiyon (8.1) göz önüne alındığında yüksek miktarda SiO₂ esaslı bir fazın tespit edilmesi gerekmektedir. Fakat XRD paternlerin de böyle bir faz oluşumuna rastlanmamıştır. Bu nedenle reaksiyon (8.2)'nin gerçekleşme olasılığı daha yüksektir. Reaksiyonda SiO ve N₂ gazı oluşmaktadır. Akış halindeki gaz ortamında bu gazların ortamdaki uzaklaştırıldığı düşünülmektedir. Isıl işlem sonrası kütle kayıpları incelendiğinde her iki sistemde de % 2,5-3 arasında kütle kaybı gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Ueno ve ark. [121] yaptıkları çalışmada TiO₂ ve AlN'nin arasında 1145 ve 1400 °C sıcaklıkları arasında aşağıda verilen reaksiyonun gerçekleştiğini belirtmişlerdir.



XRD analizleri incelendiğinde her iki gaz atmosferinde sinterleme ilavesi olarak kullanılan AlN fazının kararlı kaldığı görülmektedir. Bu dönüşümün düşük

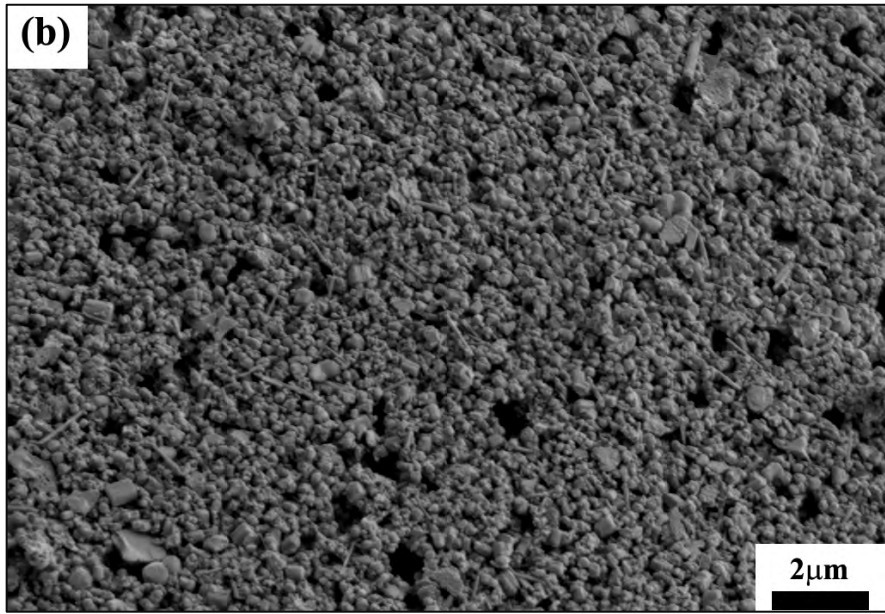
sıcaklıklarda gerçekleşmesi TiN fazının kolaylıkla elde edilmesi için avantajlıdır. Diğer yandan oluşan yüksek miktardaki gaz reaksiyon ürünleri göz önüne alındığında yoğunlaşma açısından bazı sorunların oluşmasına neden olacağı açıktır. Reaksiyonlar ele alındığında yüksek oranda TiO₂ ilavesi ile doğru orantılı olarak yüksek miktarda gaz ürünleri oluşarak yapının yoğunlaşmasını engelleyeceği görülmektedir. Nitekim Yang ve ark. [77] yaptıkları çalışmalarda bu durumla karşılaşmışlardır. Sinterleme için düşük bir sıcaklık (1600° C) seçilmesine rağmen artan TiO₂ miktarına bağlı olarak % 20'ye varan gözenek oluşumuna rastlanmışlardır.

TiO₂ ilavesinde sinterleme esnasında karşılaşılan en önemli bir diğer problemse çok hızlı gerçekleşen tane büyümesidir [107,115]. Nano boyutta TiO₂ kullanıldığında, SPS gibi hızlı sinterleme teknikleri kullanılmasına rağmen içsel oluşan TiN tanelerinin hızlı bir şekilde büyüdüğü ve elektrik iletkenliğini kötü yönde etkilediği belirtilmiştir [107].

8.3. Kaplama Prosesinin Etkinliği

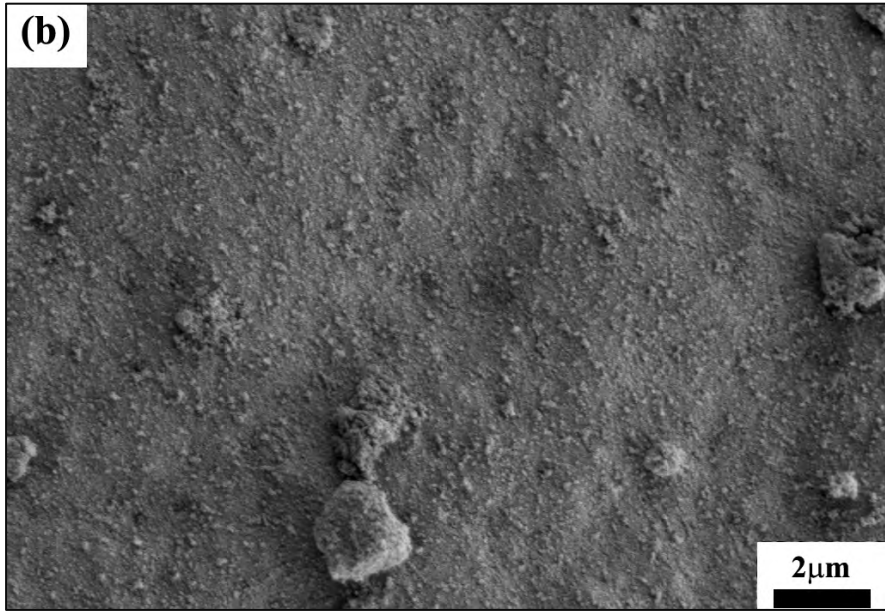
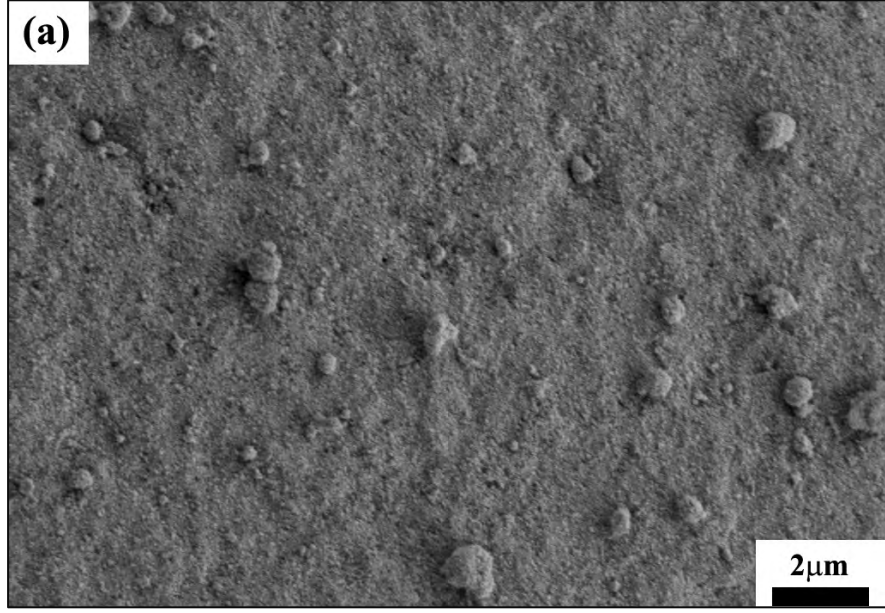
Kaplama prosesi deneysel çalışmalarda anlatıldığı üzere 40-250 µm tane boyut aralığına sahip püskürtmeli kurutma yöntemiyle elde edilmiş granüllerin hacimce % 2,5-10 TiO₂ tozu ile plastik kapta 24 sa süreyle mekanik olarak karıştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işlemi sonrasında, kaplama prosesinin etkinliğini anlamak üzere, TiO₂ ile kaplı granül yüzeyleri elektron mikroskobu altında incelenmiştir.

Şekil 8.2'de TiO₂ ile kaplanmamış bir granül yüzeyi görülmektedir. Granül yüzeyinde birincil Si₃N₄ partikülleri açıkça görülmektedir (Şekil 8.2b). Ayrıca, granüller pürüzlü bir yüzeye sahiptir. Tane boyutu küçük TiO₂ tozları granül yüzeylerinin pürüzlü olması sayesinde kuru karıştırma esnasında kolaylıkla yüzeye tutunabilmiştir.

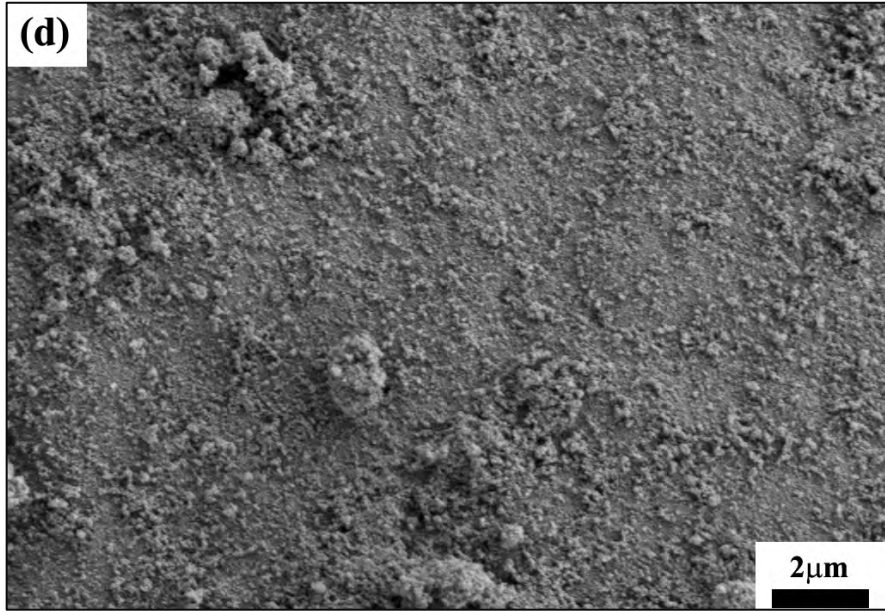
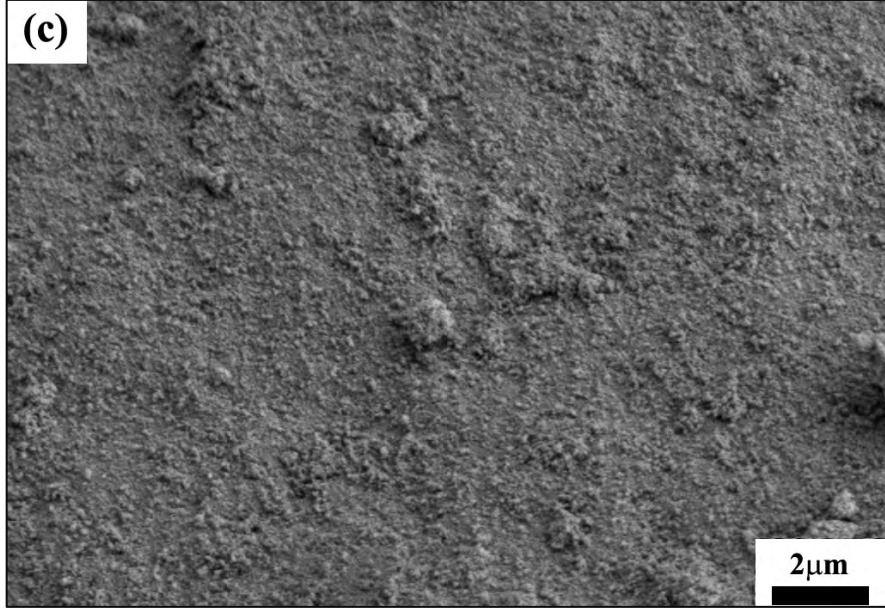


Şekil 8.2. Farklı büyütmelelerde elde edilen kuru karıştırma öncesi granül yüzeylerine ait SEM görüntüleri. a) 1600x b) 25000x.

Şekil 8.3' de hacimce % 2,5-10 arasında 200-800 nm boyutuna sahip TiO_2 tozu ile kaplanmış granül yüzeylerine ait SEM görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 8.3. Hacimce a) % 2,5, b) % 5, c) 7,5 ve d)% 10 TiO₂ ilaveli granüllerin karıştırma sonrası yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri.



Şekil 8.3. (Devam) Hacimce a) % 2,5, b) % 5, c) 7,5 ve d)% 10 TiO₂ ilaveli granüllerin karıştırma sonrası yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri.

Artan TiO₂ miktarına bağlı olarak pürüzlü granül yüzeyleri daha pürüzsüz bir hale gelmekte ve birincil Si₃N₄ taneleri en düşük kaplama miktarında bile görünmez hale gelmektedir. Fakat artan TiO₂ miktarına bağlı olarak TiO₂ taneleri istenmeyen topaklar oluşturmaktadır. Çalışmanın ilerleyen aşamalarında

topakların sinterleme esnasında kompozitlerin yoğunlaşma davranışı üzerine olumsuz etkileri olduğu belirlenmiştir.

8.4. Basıncsız Sinterleme Yöntemi ile Üretilen Kompozitler

8.4.1. Yoğunluk ve faz analizi

Karıştırma sonrası şekillendirilen kompozitler basıncsız sinterleme fırınında N₂ gazı ortamında 1850 °C de 1 ve 2 sa süreyle sinterlenmişlerdir. Sinterlenen ürünlerin yoğunluk, gözenek ve ağırlık kayıpları ölçülmüştür. Elde edilen değerler sinterleme süresine bağlı olarak Çizelge 8.1’de verilmiştir.

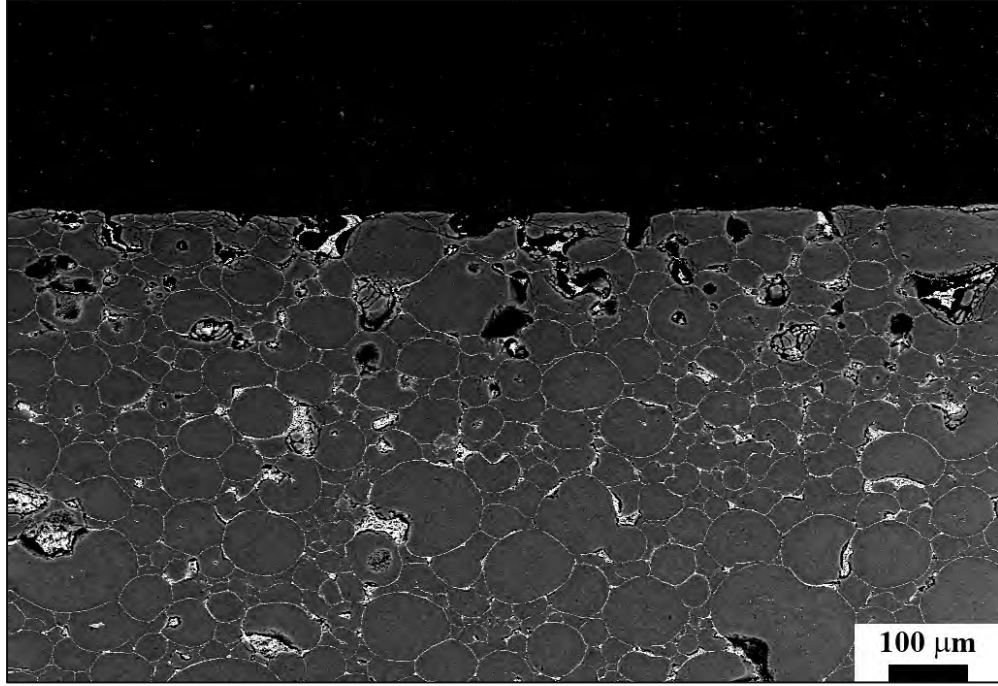
Çizelge 8.1. N₂ gazı altında basıncsız sinterlenen TiO₂ ilaveli kompozitlerin yığımsal yoğunluk, açık gözenekve ağırlık kaybı değerleri.

Kompozisyon	Basıncsız Sinterleme (1 sa)			Basıncsız Sinterleme (2 sa)		
	Yığımsal Yoğunluk (g/cm ³)	Açık Gözenek (%)	Ağırlık Kaybı (%)	Yığımsal Yoğunluk (g/cm ³)	Açık Gözenek (%)	Ağırlık Kaybı (%)
SN	3,12	1,26	0,06	3,18	0,04	0,08
2,5 TiO ₂	3,22	0,04	1,12	3,24	0,06	1,42
5 TiO ₂	3,21	0,15	2,08	3,23	0,37	3,71
7,5 TiO ₂	3,17	1,41	3,87	3,21	1,18	5,51
10 TiO ₂	3,11	4,28	6,42	3,18	3,67	9,85

İlavesiz matris ve kompozitlerin yoğunlukları sinterleme süresinin 2 saate çıkarılması sonucu artmıştır. Sinterleme süresinden bağımsız olarak, artan TiO₂ miktarı ile kompozitlerin yoğunluğu düşmüş ve ağırlık kayıpları artmıştır. En düşük yoğunluk 1 saat süreyle basıncsız sinterlenmiş (~ % 96) % 10 TiO₂ ile kaplanmış kompozitler de elde edilmiştir.

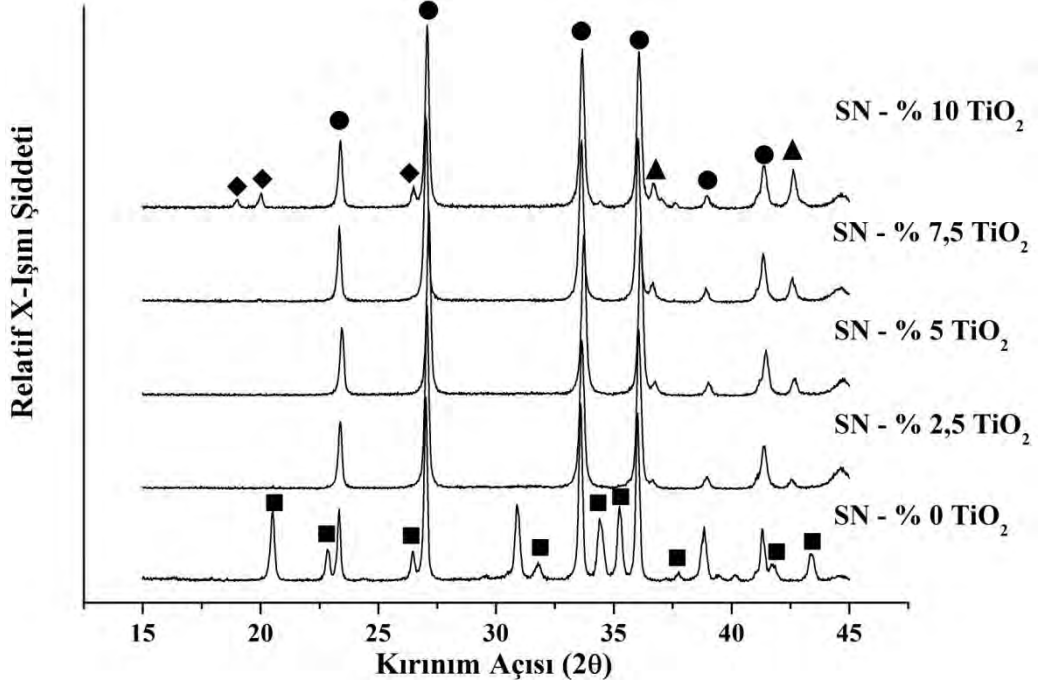
Artan TiO₂ miktarına göre değişen yoğunluk ve ağırlık kayıplarının nedeni TiO₂ taneleri ile Si₃N₄ taneleri ve/veya TiO₂ taneleri ve N₂ gazı ile olan tepkimelerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Her iki reaksiyonda da sinterleme ortamına O, N ve SiO gibi gaz ürünleri açığa çıkması ve yoğunluğun düşmesine ve kütle kayıplarının artmasına neden olmuştur. Şekil 8.4’de 1 sa süre ile

sinterlenmiş % 10 TiO₂ takviyeli kompozite ait SEM görüntüsü verilmiştir. Numunenin kesitinden alınan görüntüde yüzeyde gözenekli bir tabaka oluştuğu görülmektedir.

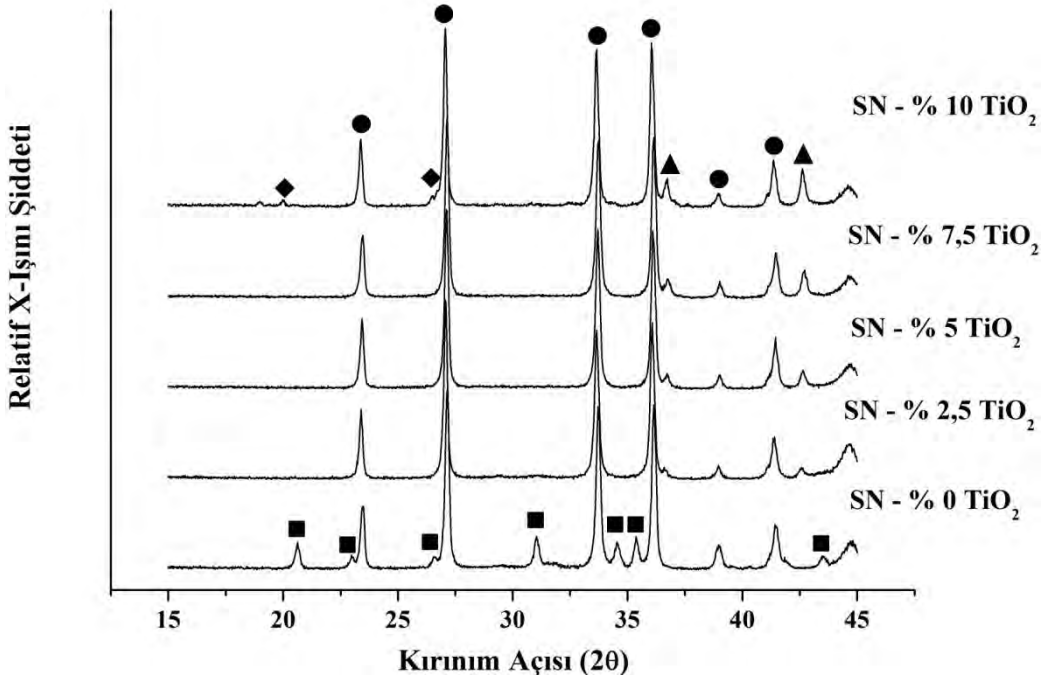


Şekil 8.4. 1850°C’de 1 saat süre ile basınsız sinterlenen hacimce % 10 TiO₂ ilaveli numuneye ait gözenekli yüzey tabakası.

Şekil 8.5’de sırası ile 1 ve 2 sa süre ile sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri verilmiştir. Sinterleme süresinden ve matris malzemesinden bağımsız olarak TiO₂ ilavesi ile kompozitlerde oluşan temel fazlar β-SiAlON ve TiN’dür. İlave edilen TiO₂ fazının tamamen TiN fazına dönüştüğü görülmektedir. Hacimce % 10 TiO₂ takviyeli kompozitte farklı olarak O-SiAlON fazı oluşmuştur. 1 ve 2 sa süreyle sinterlenen numunelerde pik şiddetleri göz önüne alındığında 2 saatlik sinterleme sonucunda O-SiAlON fazı relatif olarak azalmaktadır.



(a)



(b)

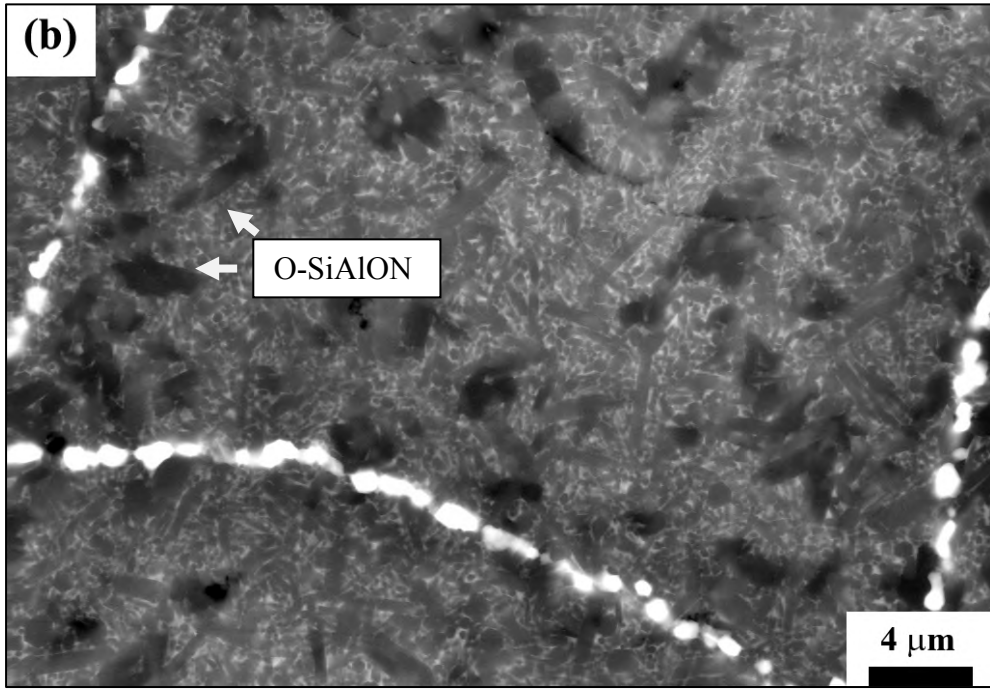
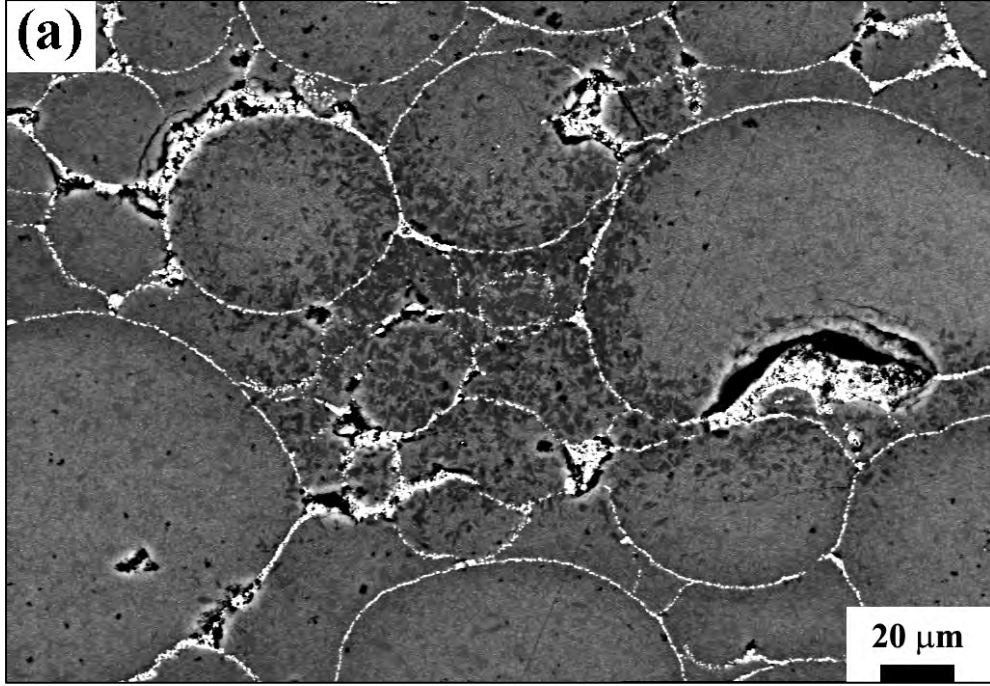
Şekil 8.5. a) 1 saat ve b) 2 saat süre ile N₂ gazı altında basınçsız sinterlenmiş TiO₂ ilaveli numunelerin XRD paternleri. [■: α-SiAlON, ●: β-SiAlON, ▲: TiN ◆: O-SiAlON (pdf no: 42-1492)]

O-SiAlON fazının oluşumu:

Si_3N_4 'ün sinterlenmesi esnasında sinterlemeye yardımcı olan oksit ilaveler Si_3N_4 tanelerinin yüzeyinde bulunan SiO_2 tabakası ile reaksiyona girerek sıvı faz oluşturmaktadır. Si_3N_4 taneleri bu sıvı faz içerisinde çözünerek silisyum oksinitrür esaslı ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) bir sıvı faz oluşumuna neden olmaktadır [2]. Sıvı fazın bölgesel aşırı doyumluğa ulaşması ile kullanılan katyonlara bağlı olarak β -SiAlON veya $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ taneleri oluşmaktadır.

TiO_2 ile Si_3N_4 arasında gerçekleşen reaksiyon 8.1 sonucunda oluşan yüksek miktarda SiO_2 sıvı fazda $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ tanelerinin artmasına yol açmaktadır. Bu artış bölgesel aşırı doyumluğa arttırmakta ve soğuma esnasında sıvı faz içerisinde Si^{+4} and N^{-3} iyonları belirli bir oranda Al^{+3} and O^{-2} ile yer değiştirerek oksijen oranı yüksek O-SiAlON fazının kristallenmesine neden olmaktadır [122].

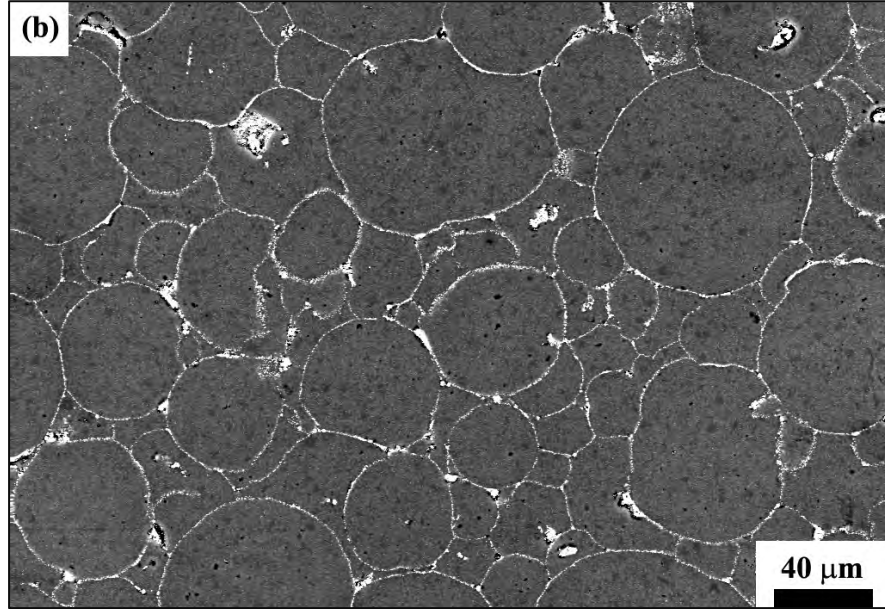
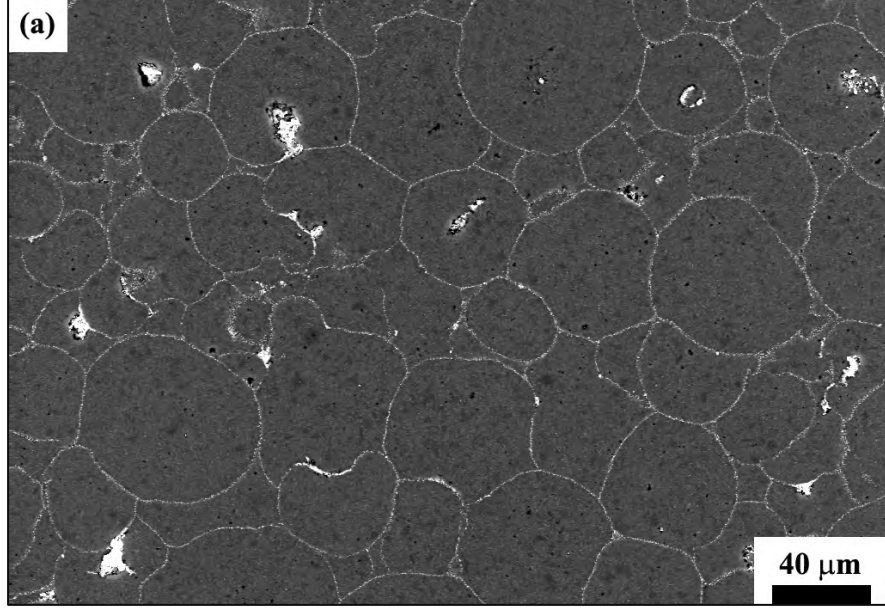
O-SiAlON fazının oluşmasının bir başka nedeni ise granüllerin birbirlerinden izole olarak sinterlenmeleridir. Bu durum mikroyapı görüntüleriyle desteklenmiştir. İzole olan granüller sinterleme esnasında bölgesel doyumluklara ayrı ayrı ulaştıkları için soğutma esnasında O-SiAlON tanelerinin çökeldiği düşünülmektedir. O-SiAlON tenleri genellikle granül sınırlarında ve granüller arasında oluşan topakların etrafında oluşmuştur. Özellikle bu bölgelerde oluşumlar sinterleme esnasında bölgesel olarak yüksek miktarda SiO_2 'nin sıvı faza geçtiğini göstermektedir. Şekil 8.6'da % 10 TiO_2 ilaveli kompozitten alınan SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 8.6a'de granül sınırlarında yer alan koyu gri renkteki taneler O-SiAlON tanelerini temsil etmektedir. Şekil 8.6b'de bu bölgelere ait yüksek büyütmede alınan görüntü yer almaktadır. Görüntüde O-SiAlON tanelerinin β -SiAlON taneleri gibi çubuksu şekile sahip olduğu görülmektedir.



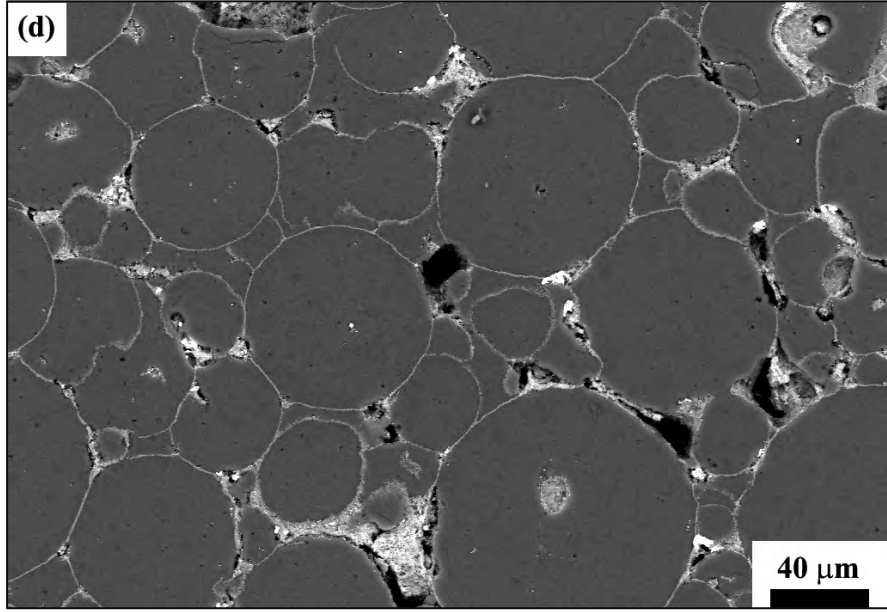
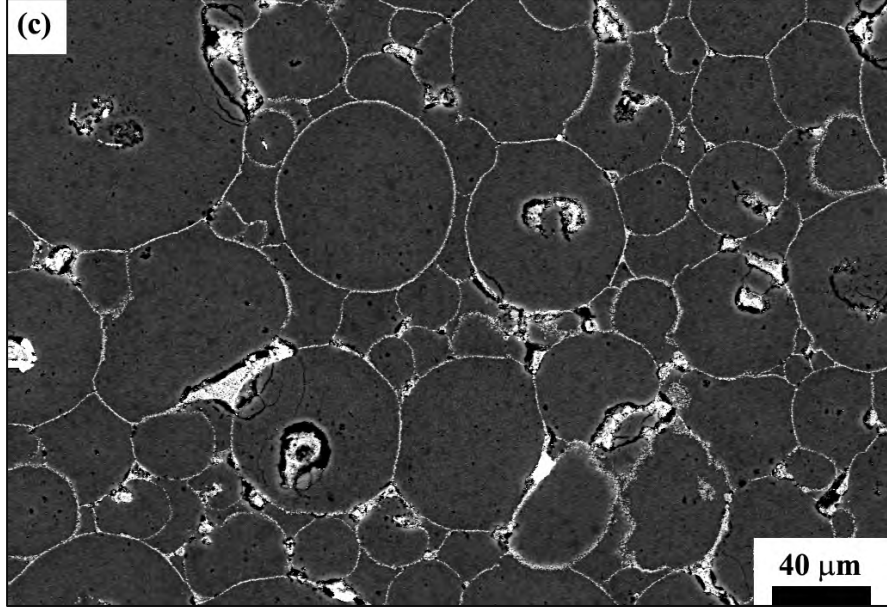
ğekil 8.6. a) 1500 ve b) 12000 büyütmede alınan bölgesel O-SiAlON oluşumuna ait SEM görüntüleri.

8.4.2. Mikroyapı Analizi

Şekil 8.7'de 1 sa süreyle basınçsız sinterlenmiş, hacimce % 2,5–10 TiO₂ takviyeli kompozitlerin SEM görüntüleri verilmiştir.



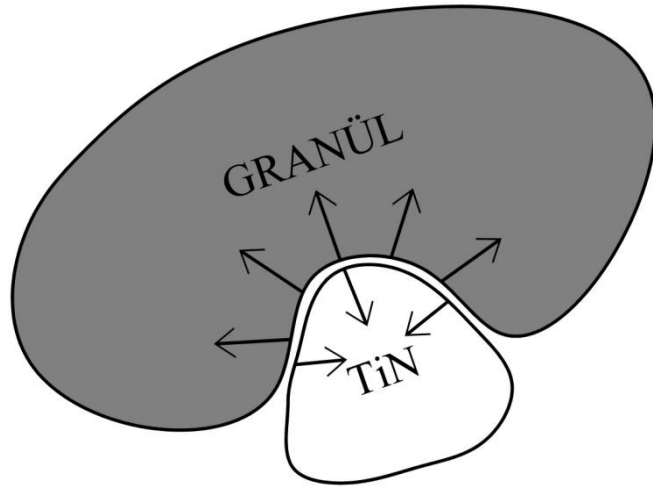
Şekil 8.7. 1 saat süreyle basınçsız sinterlenmiş TiO₂ ilaveli kompozitlerin SEM görüntüleri. a) % 2,5 TiO₂ b) % 5 TiO₂ c) % 7,5 TiO₂ d) % 10 TiO₂.



Şekil 8.7. (Devam) 1 saat süreyle basınçsız sinterlenmiş TiO_2 ilaveli kompozitlerin geri yansımali elektron görüntüleri. a) % 2,5 TiO_2 b) % 5 TiO_2 c) % 7,5 TiO_2 d) % 10 TiO_2 .

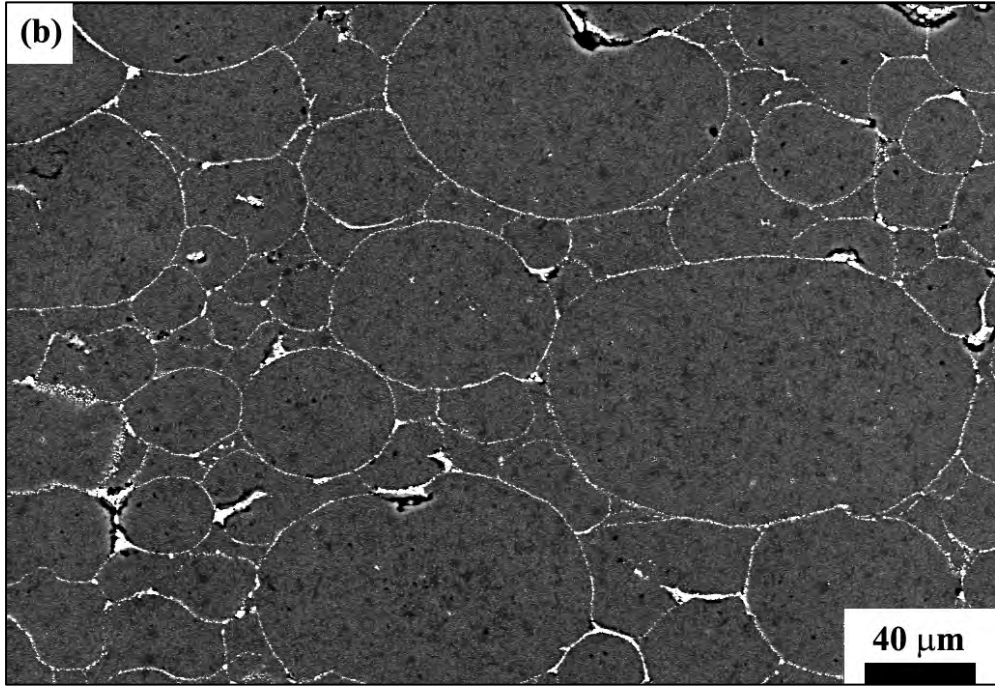
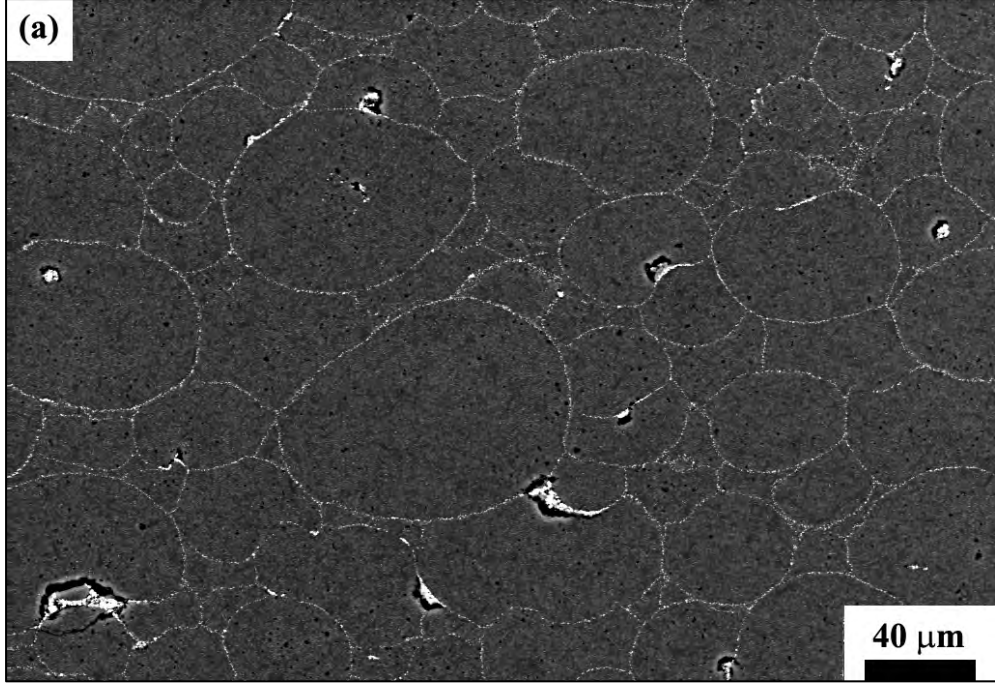
Görüntülerde granüllerin etrafında bulunan beyaz renkli faz TiN fazını, gri renge sahip bölgeler granül içinde oluşan $\beta\text{-SiAlON}$ fazını temsil etmektedir. Artan TiO_2 miktarına göre granül sınırlarında oluşan TiN taneleri ve kalınlığı artmaktadır.

Granül şekli kompozitlerin sinterlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Küresel şekilli granüller homojen bir şekilde kaplanmış, fakat donut şekilli boşluklu yapıya sahip granüller siklon kaplama prosesi uygulansa da kaplama esnasında tamamen TiO_2 taneleri ile dolmuştur. Sinterleme esnasında bu bölgeler Şekil 8.8’de gösterildiği üzere farklı çekme davranışlarına sahiptir. TiN tanelerinin birbirileri ile etkileşerek büyümesi ve granül içlerinin ters yönde çekme eğilimi bu duruma sebep olmaktadır. Bu nedenle kompozitler tamamen yoğunlaşması sağlanamamıştır.

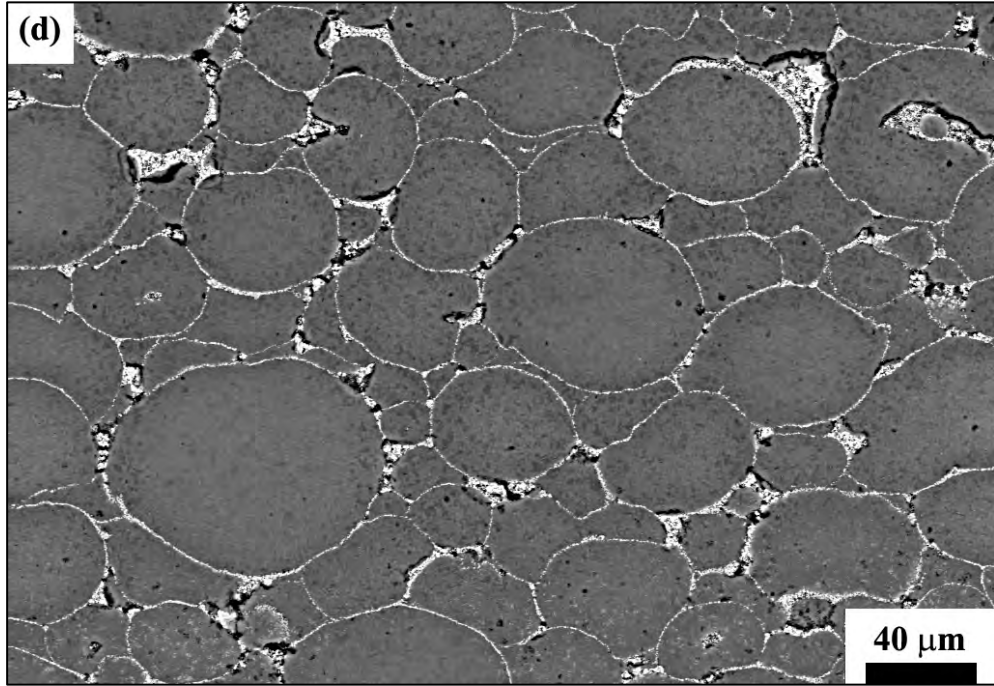
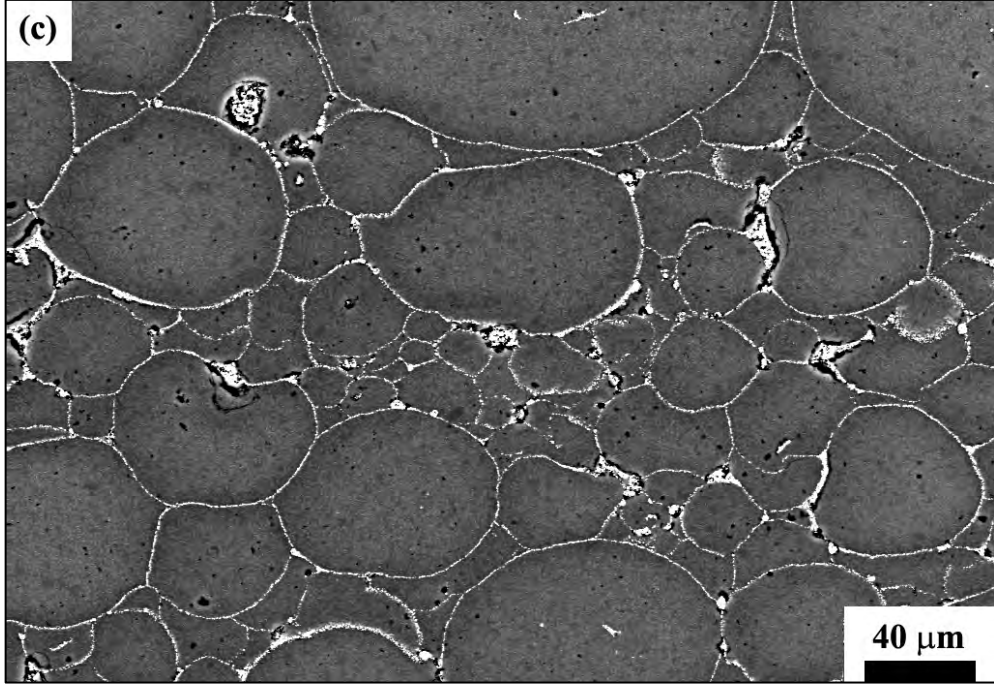


Şekil 8.8. Sinterleme esnasında granül ve TiN tanelerinin çekme davranışlarının gösterimi.

Şekil 8.9’de 2 sa süreyle sinterlenmiş kompozitlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Sinterleme süresinin 2 saate çıkarılması ile genel olarak kompozitlerin mikroyapılarında herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Kompozitlerin yoğunluklarının arttığı fakat % 7,5 ve % 10 TiO_2 ilavelerde özellikle granül sınırlarında gözeneklerin oluştuğu görülmektedir. Mikroyapılara göre uygun düzeyde sinterleme % 5 TiO_2 takviyeli kompozitte gerçekleşmiştir. Bu örnekte granül içlerindeki gözenek miktarı düşüktür.

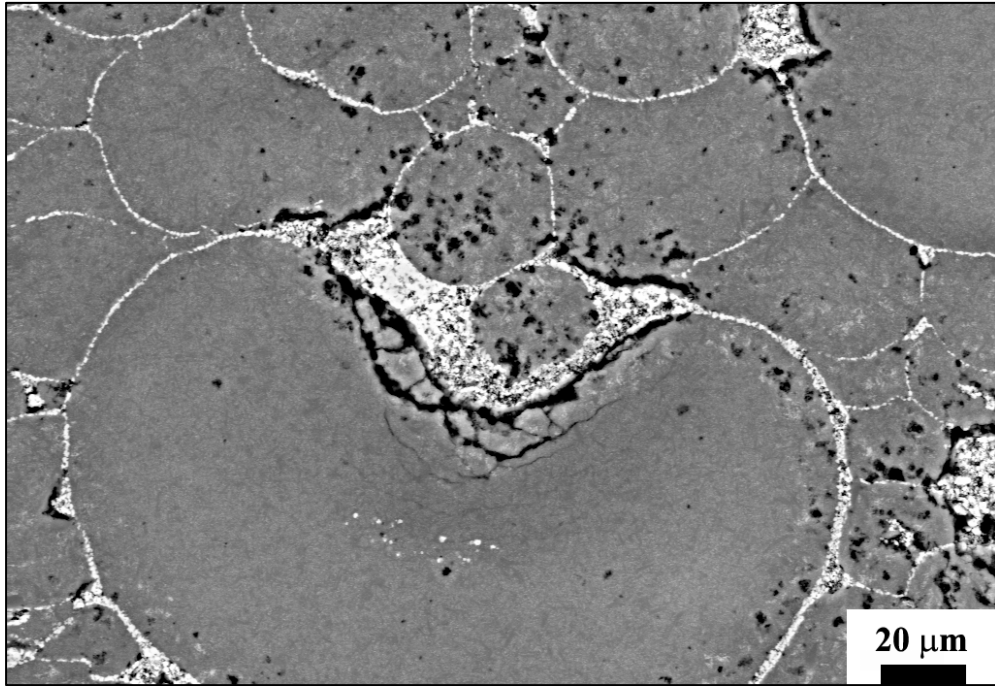


ğekil 8.9. 2 saat süreyle basınçsız sinterlenmiş TiO₂ ilaveli kompozitlerin geri yansımali elektron görüntüleri. a) % 2,5 TiO₂ b) % 5 TiO₂ c) % 7,5 TiO₂ d) % 10 TiO₂.



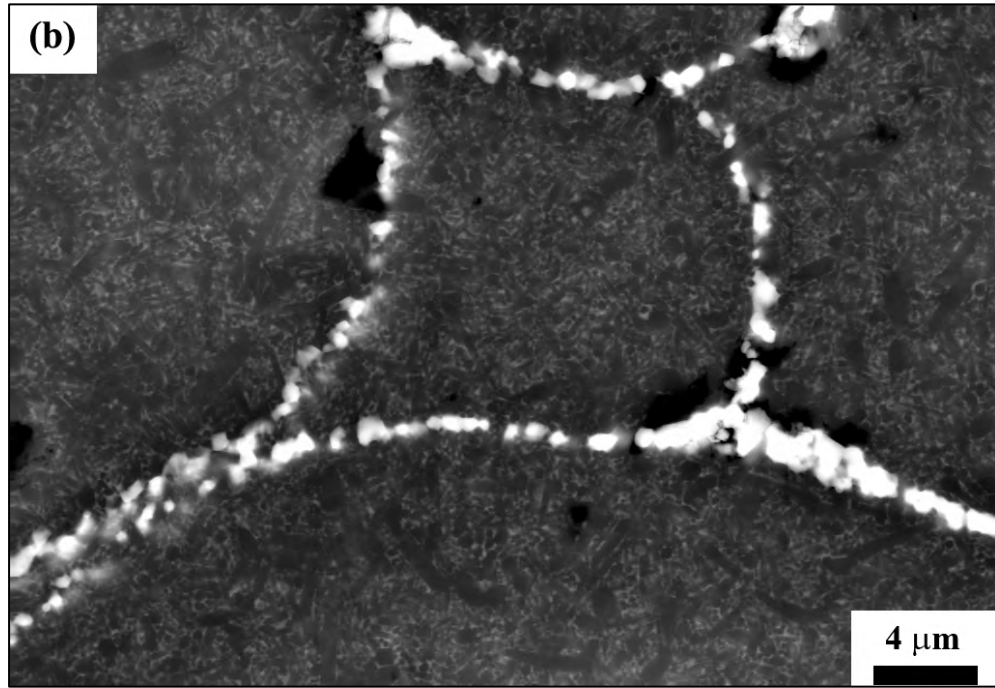
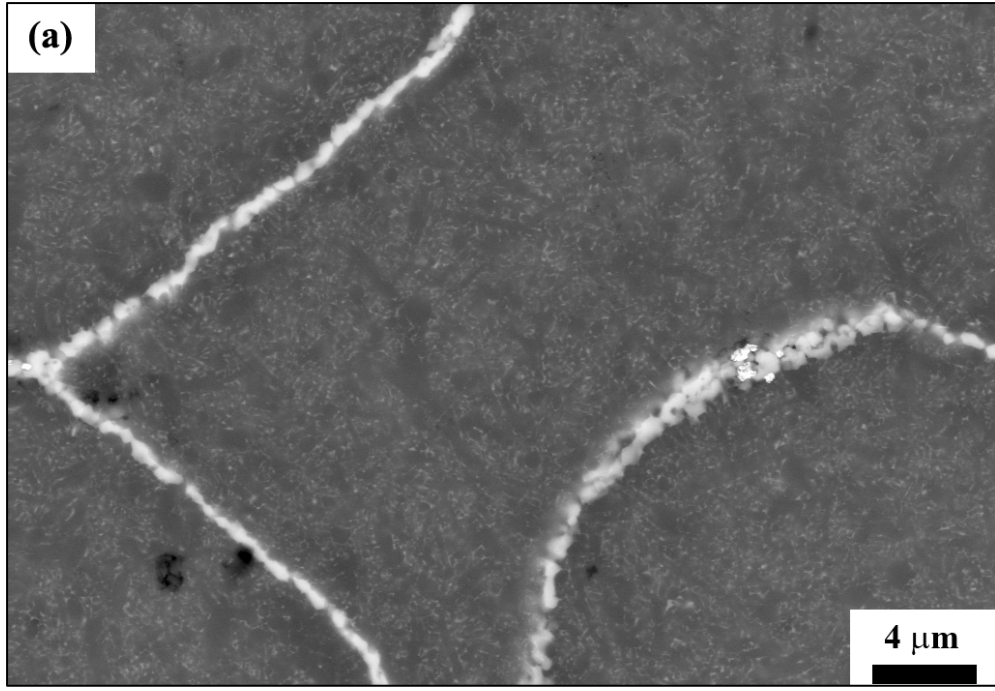
ğekil 8.9. (Devam) 1850°C de 2 saat süre ile basınçsız sinterlenmiş TiO₂ ilaveli kompozitlerin geri yansımali elektron görüntüleri. a) % 2,5 TiO₂ b) % 5 TiO₂ c) % 7,5 TiO₂ d) % 10 TiO₂.

TiO₂ miktarı hacimce % 5'in üzerine çıktığı zaman granüllerin içindeki gözenek miktarı artmaktadır. Daha öncede belirtildiği üzere TiO₂ miktarı arttıkça fazla miktarda gaz ürünü oluşmakta ve sinterleme esnasında granül içlerinde hapsolarak gözenek oluşumuna neden olmaktadır. Şekil 8.10'de bu varsayımı destekleyen % 10 TiO₂ takviyeli kompozite ait SEM görüntüsü yer almaktadır. Granül içindeki yüksek TiO₂ miktarından dolayı ve Si₃N₄ ile reaksiyon sonucu gaz ürünleri artmıştır. Sinterleme süresinin arttırılmasının da bu durum üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir. Granül içlerinin yoğunluğu ise çok daha yüksektir.



Şekil 8.10. Gözenek oluşumlarının gösterimi

Sinterleme süresinin 2 saate çıkarılması ile içsel oluşan TiN tanelerinin de belirli bir oranda büyüdüğü mikroyapı analizlerinde elde edilmiştir. Şekil 8.11'de 1 ve 2 sa süre sinterlenmiş hacimce % 10 TiO₂ takviyeli kompozitlerin SEM görüntüleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



ġekil 8.11. a) 1 saat ve b) 2 saat süre ile basınçsız sinterlenmiş hacimce % 10 TiO₂ ilaveli kompozitlerde TiN tanelerinin büyüme davranışı.

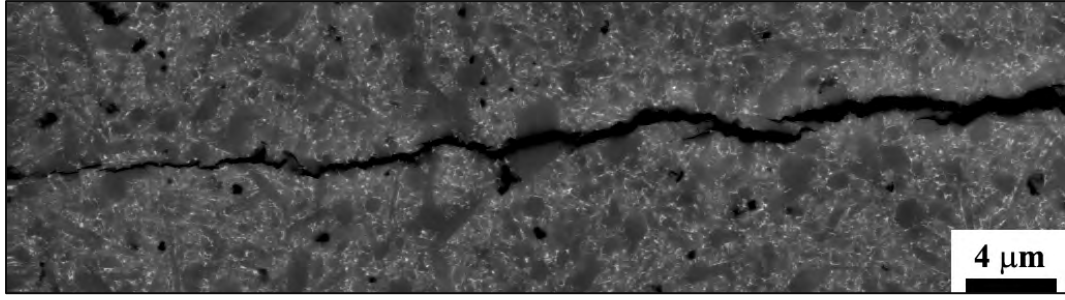
8.4.3. Mekanik özellikler

Çizelge 3.3’de basınçsız sinterlenen TiO₂ takviyeli kompozitlerin sertlik (HV₁₀) ve kırılma tokluğu değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.2. 1850°C’de 1 ve 2 saat süreyle basınçsız sinterlenen TiO₂ ilaveli kompozitlerin mekanik özellikleri.

Kompozisyon	Sinterleme Süresi (Saat)	Sertlik (HV ₁₀) GPa	Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2})
SN	1	14,42 ± 0,11	4,24 ± 0,04
	2	16,21 ± 0,23	5,61 ± 0,08
SN - % 2,5 TiO ₂	1	14,96 ± 0,15	4,72 ± 0,17
	2	15,56 ± 0,10	5,48 ± 0,03
SN - % 5 TiO ₂	1	15,07 ± 0,08	4,90 ± 0,14
	2	15,12 ± 0,30	5,46 ± 0,11
SN - % 7,5 TiO ₂	1	13,56 ± 0,22	4,12 ± 0,09
	2	14,47 ± 0,17	5,31 ± 0,06
SN - % 10 TiO ₂	1	12,14 ± 0,32	3,44 ± 0,05
	2	13,38 ± 0,09	4,32 ± 0,04

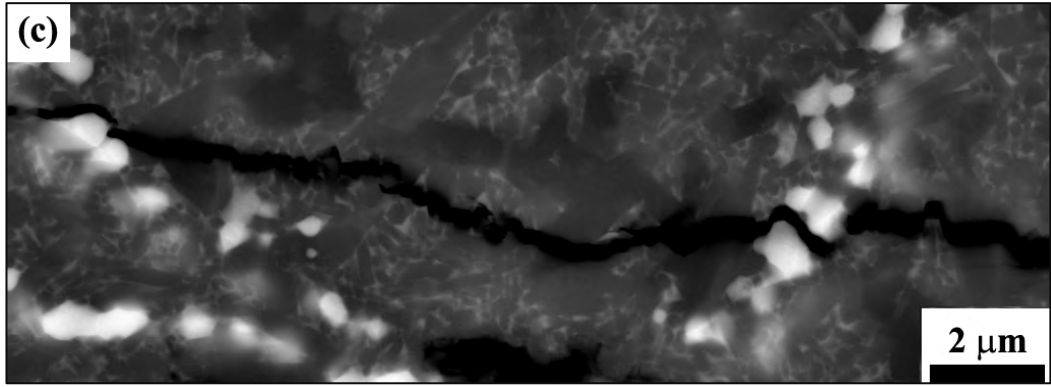
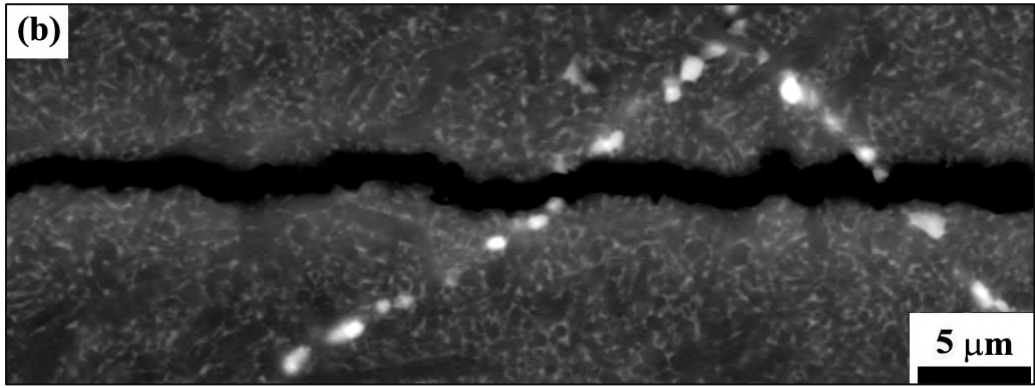
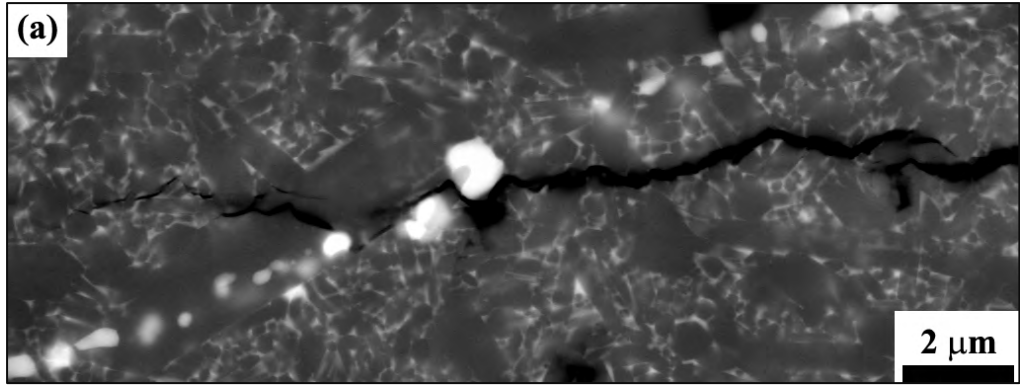
Takviyesiz SN ve TiO₂ takviyeli kompozitlerin mekanik özellikleri önemli ölçüde kompozitlerin yoğunluğu ve oluşan fazlar ile ilişkilidir. Sinterleme süresine bağlı olarak takviyesiz SN’nin sertlik değeri değişmemiş fakat kırılma tokluğu değeri artmıştır. Bu değişim mikroyapı gelişimi ile alakalıdır. Sinterleme süresinin artması mikroyapıda daha büyük iğnemsiz β-SiAlON tanelerinin oluşmasına ve dolayısıyla çatlak saptırma, tane çıkması gibi tokluk mekanizmalarının daha etkin hale gelmesini sağlamıştır. Şekil 8.12’de 1 sa süreyle sinterlenmiş SN numunesine ait çatlak ilerleme görüntüsü verilmiştir. Bazı bölgelerde çatlak düz bir çizgi şeklinde ilerlerken β-SiAlON taneleri tarafından tane etrafından ilerlemesine veya çatlağın saptırılmasına neden olmuştur.



Şekil 8.12. 2 saat süreyle basınçsız sinterlenmiş ilavesiz SN numunesinde çatlak ilerleyişinin gösterimi.

TiO₂ takviyeli kompozitlerde yüksek yoğunluğa sahip % 2,5 ve 5 TiO₂ takviyeli kompozitler sertlik ve kırılma tokluğu değerleri SN ile karşılaştırılabilir düzeydedir. 1 sa süreyle sinterlenen % 7,5 ve 10 TiO₂ takviyeli kompozitler ise azalan yoğunlukları nedeniyle düşük sertlik ve kırılma tokluğuna sahiptir. Kompozitlerin sertliğinin genel olarak SN'den düşük olmasının en önemli nedenlerinden bir tanesi sinterleme sonrası kompozitlerde α -SiAlON fazının oluşmamasıdır. Daha öncede belirtildiği üzere SiAlON esaslı seramiklerin sertliğini belirleyen en önemli etken, Si₃N₄'de olduğu üzere oluşan α -Si₃N₄ faz miktarı, tane şekli ve büyüklüğüdür. TiN'ün sertliği Si₃N₄ den daha düşüktür [74]. Bu nedenle granül sınırlarında oluşturulan içsel TiN fazı kompozitlerin sertliğini olumsuz yönde etkilemiştir.

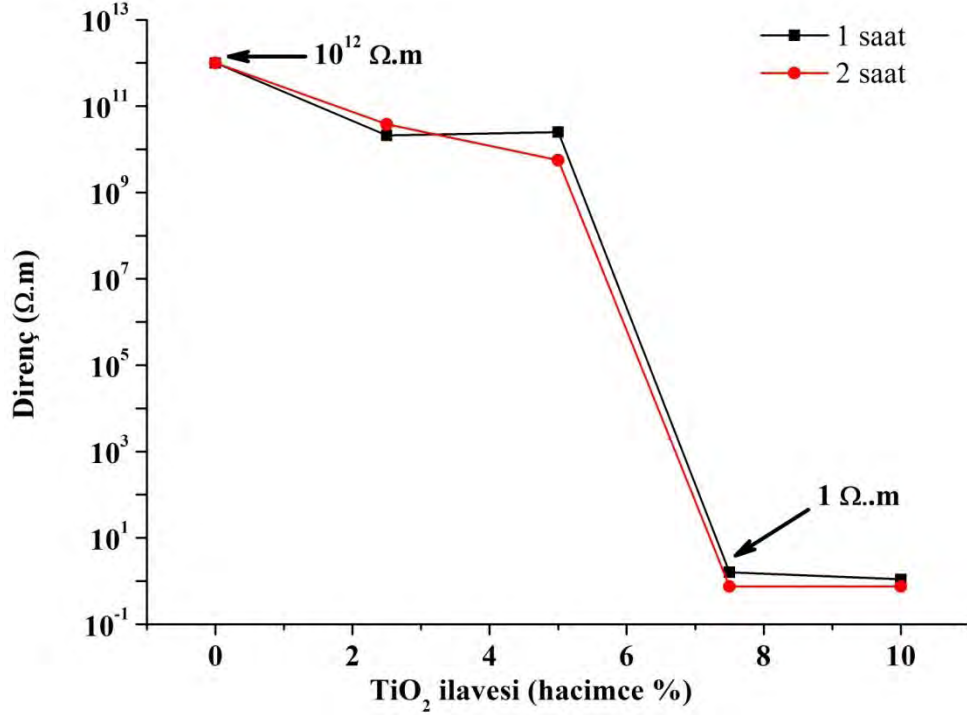
Şekil 8.13'de 2 sa süreyle sinterlenen kompozitlerden elde edilen çatlak ilerlemelere ait SEM görüntüleri verilmiştir. Granül sınırlarındaki segregasyonun kırılma tokluğu üzerine etkisi incelendiğinde büyük boyutlu TiN tanelerinin veya tabakalarının bulunduğu bölgelerde çatlak TiN tanelerinin etrafından dolaşarak kırılma tokluğunu olumlu etkilemektedir. Fakat segregasyon yapısının az olduğu ve TiN tanelerinin boyutunun küçük ve kalınlığının az olduğu bölgelerde taneleri kırarak ilerlemiştir. Segregasyon ağ yapısı oluşumu monolitik malzemelere göre kırılma tokluğu üzerinde olumsuz rol oynamıştır.



ğekil 8.13. 2 saat süreyle basınçsız sinterlenen numunelerden alınan farklı çatlak ilerleme görüntüleri

8.4.4. Elektriksel özellikler

Kompozitlerin iki prob metodu ile elde edilen elektriksel direnç değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 8.14’de verilmiştir.

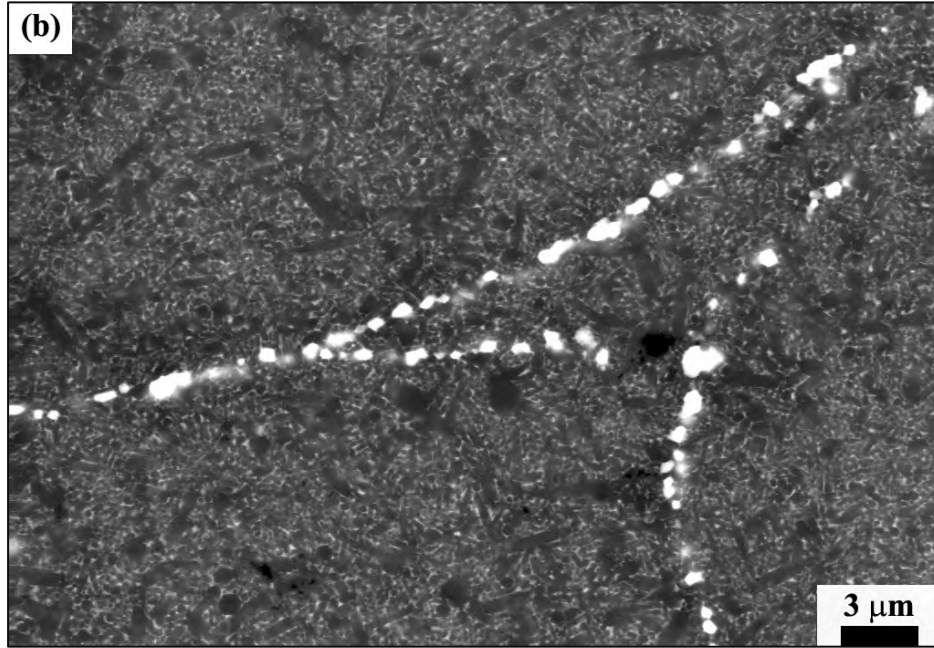
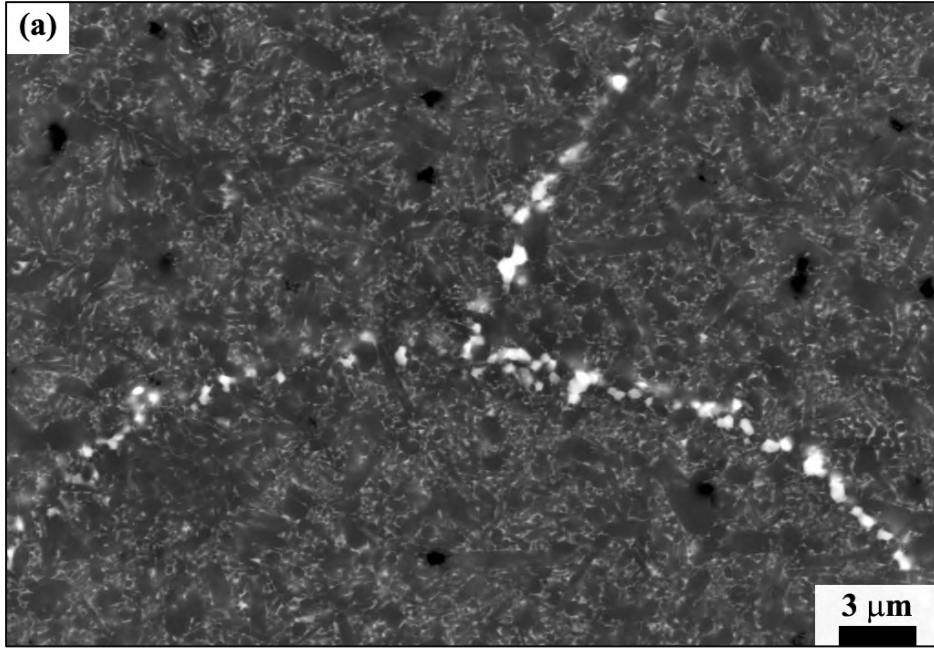


Şekil 8.14. Basınçsız sinterlenmiş TiO₂ ilaveli kompozitlerin elektriksel direnç değerleri.

SiAlON matris malzemesi partikül takviyeli kompozitlerde anlatıldığı üzere sahip olduğu 10¹³ Ω.m’lik direnç değeri ile yalıtkan karakter sergilemektedir. % 2,5 ve 5 TiO₂ takviyeli kompozitler takviyesiz matris malzemesi ile benzer şekilde çok yüksek değerine sahiptir. TiO₂ takviye miktarı % 7,5’e çıkarıldığında elektriksel direnç değeri 10⁻¹ Ω.m mertebesine düşmüştür. % 10 TiO₂ takviyeli kompozitte aynı davranışı sergilemiştir. Her iki kompozitte de yoğunlaşmadan bağımsız olarak içsel oluşan TiN tanelerinin iletkenliği sağlayan segrege ağ yapısını oluşturduğu mikroyapı analizleri ile desteklenmiştir.

% 2,5 ve 5 TiO₂ ilaveli kompozitlerde granül sınırları yüksek büyütmelerde incelendiğinde bazı bölgelerde TiN taneleri arasında boşluklar bulunmaktadır. Granül yüzeylerinin homojen bir şekilde kaplanmasına rağmen bu şekilde bölgelerin bulunması kaplama kalınlığının az olduğu granül yüzeylerinde

sıcaklığa ve süreye bağlı olarak TiN tanelerinin hızlı bir şekilde büyüyerek birbirlerinden uzaklaşmasıdır (Şekil 8.15).



Şekil 8.15. 2 saat süreyle basınçsız sinterlenmiş TiO₂ ilaveli kompozitlerin granül sınırlarından alınan SEM görüntüleri. a) % 2.5 TiO₂ b) % 5 TiO₂

8.5. Gaz Basıncı Sinterleme (GPS) Yöntemi ile Üretilen Kompozitler

GPS ile sinterleme esnasında basınçsız sinterleme verileri ve matris malzemesinin sinterleme davranışı göz önüne alınarak kompozitlerin sinterleme sıcaklıkları belirlenmiştir. Numuneler 1790-1840 °C’de 22 ve 100 bar N₂ gaz basıncı altında sinterlenmiştir. Daha yüksek sıcaklıklardaki sinterleme davranışını belirlemek üzere hacimce % 10 TiO₂ takviyeli kompozitler 1890-1940 °C sıcaklıkta 22 bar N₂ gaz basıncı altında sinterlenmiştir.

8.5.1. Yoğunluk ve faz analizi

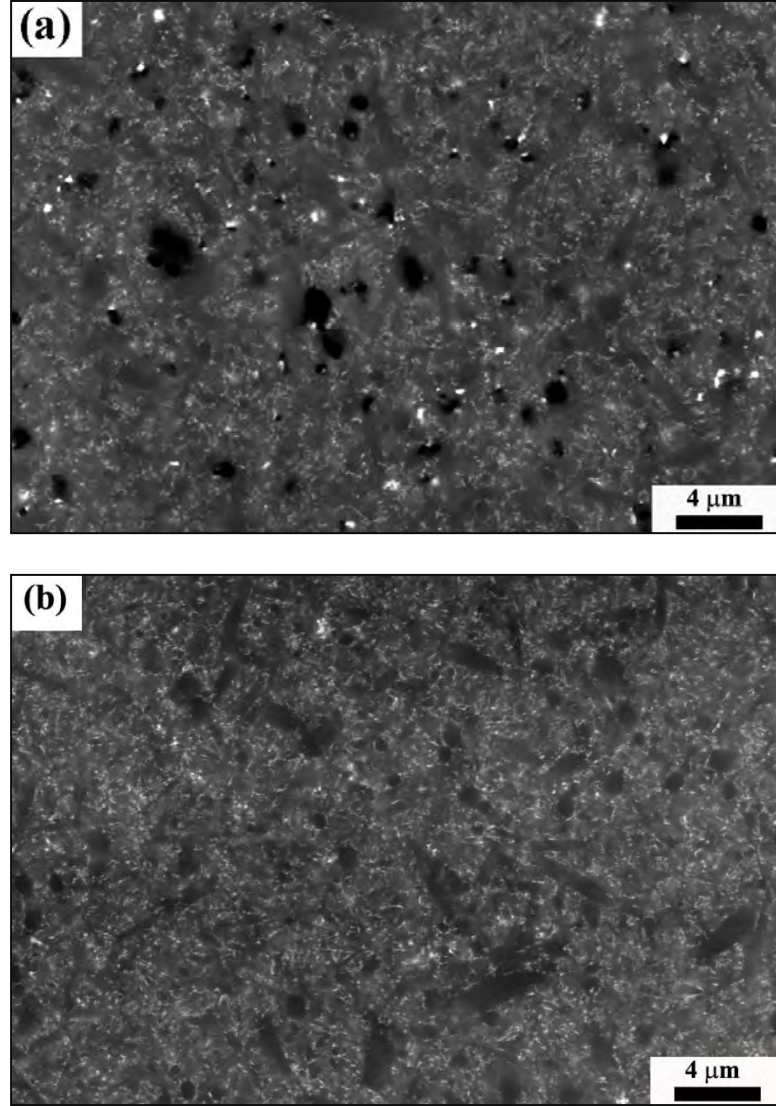
Çizelge 8.3’de GPS yöntemiyle sinterlenen kompozitlerin, yoğunluk, açık gözenek ve boyutsal çekme değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.3. GPS yöntemiyle 22 ve 100 bar N₂ gaz basıncı altında sinterlenen kompozitlerin sinterleme sonrası özellikleri.

Kompozisyon	Gaz Basıncı (bar)	Yığınsal Yoğunluk (g/cm ³)	Açık Gözenek (%)	Çekme Miktarı (%)
SN	22 bar	3,14	0,14	19,71
	100 bar	3,23	0,03	19,93
SN - % 2,5 TiO ₂	22 bar	3,23	0,04	19,26
	100 bar	3,25	0,05	19,81
SN - % 5 TiO ₂	22 bar	3,26	0,01	19,53
	100 bar	3,27	0,01	20,05
SN - % 7,5 TiO ₂	22 bar	3,17	0,3	19,07
	100 bar	3,21	1,49	19,98
SN - % 10 TiO ₂	22 bar	3,10	2,22	18,7
	100 bar	3,15	3,48	19,24
SN - % 10 TiO ₂ (1890-1940°C)	22 bar	3,30	0,21	19,11

SN malzemesinin yoğunluğu aynı sıcaklıkta değişen N₂ gaz basıncına bağlı olarak önemli ölçüde değişmiştir. 22 bar N₂ gaz basıncı altında sinterlenen numunenin yoğunluğu 3,14 g/cm³, 100 bar N₂ gazı basıncı altında sinterlenen

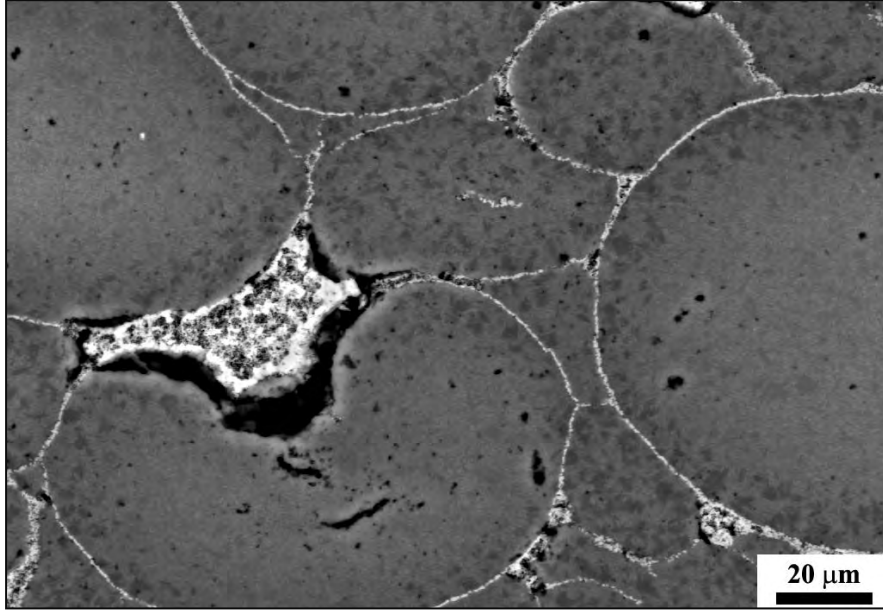
numunenin yoğunluğu ise $3,23 \text{ g/cm}^3$ dür. 22 N_2 gaz basıncı altında sinterlenen matris malzemesinde yüksek miktarda açık gözenek beklenirken deneysel çalışmalar sonucunda % 0,1 açık gözenek oluşumu gözlenmiştir. Mikroyapı incelemelerinde ise 100 N_2 gaz basıncı altında sinterlenen numuneyle karşılaştırıldığında yapı içerisinde yüksek miktarda kapalı gözenek olduğu (Şekil 8.16) ve yoğunluğun bu nedenle düşük olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 8.16. 1790–1840°C de a) 22 bar b) 100 bar N_2 gaz basıncı altında sinterlenmiş SN matris malzemesine ait SEM görüntüleri.

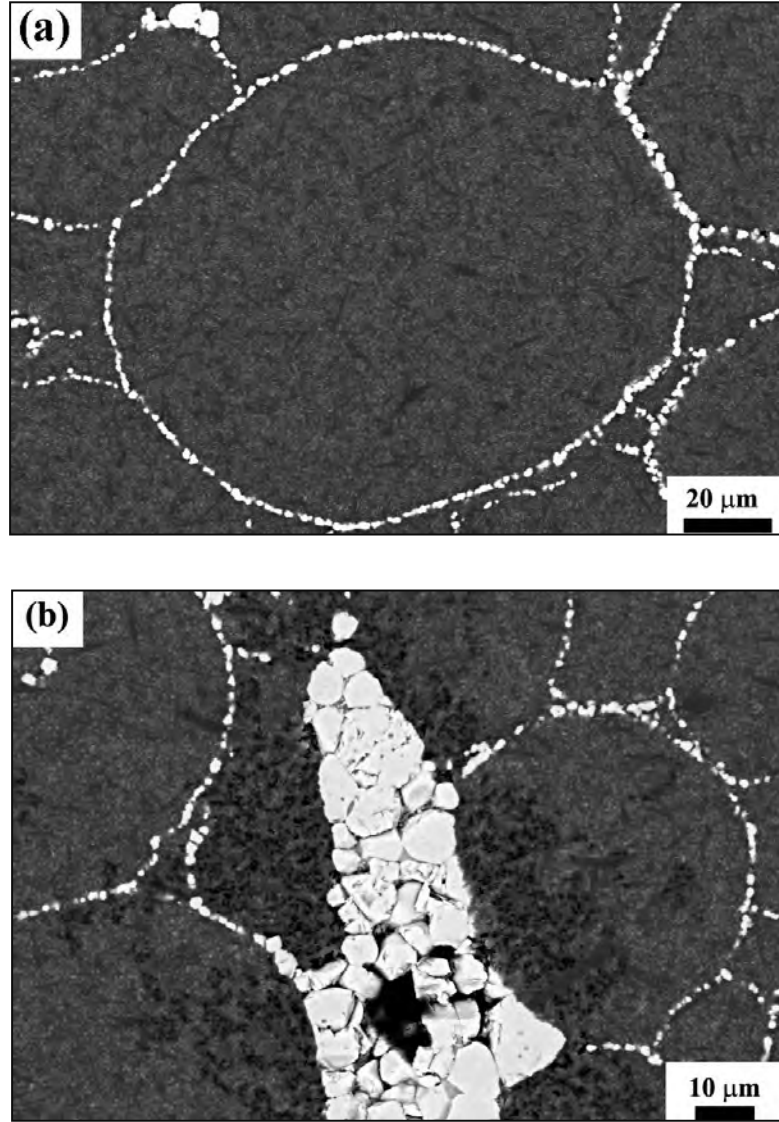
Kompozitlerin yoğunlaşması incelendiğinde, artan TiO_2 miktarı ve basınç farklılığıyla kompozitlerin yoğunlukları ve çekme miktarları azalmıştır. En yüksek yoğunluk değerleri % 2,5 ve 5 TiO_2 takviyeli kompozitlerde elde

edilmiştir. % 7,5 ve 10 ilaveli numunelerde ise yüksek miktarda açık ve kapalı gözenek oluşumu gözlenmiştir. Basıncsız sinterlemede olduğu üzere delikli yapıya sahip granüller fazla miktarda TiO_2 içermektedir. Bu bölgelerde içsel TiN tanelerinin büyümesi ve çekme farklılıkları yüksek miktarda gözenek oluşumuna neden olmuştur (Şekil 8.17).



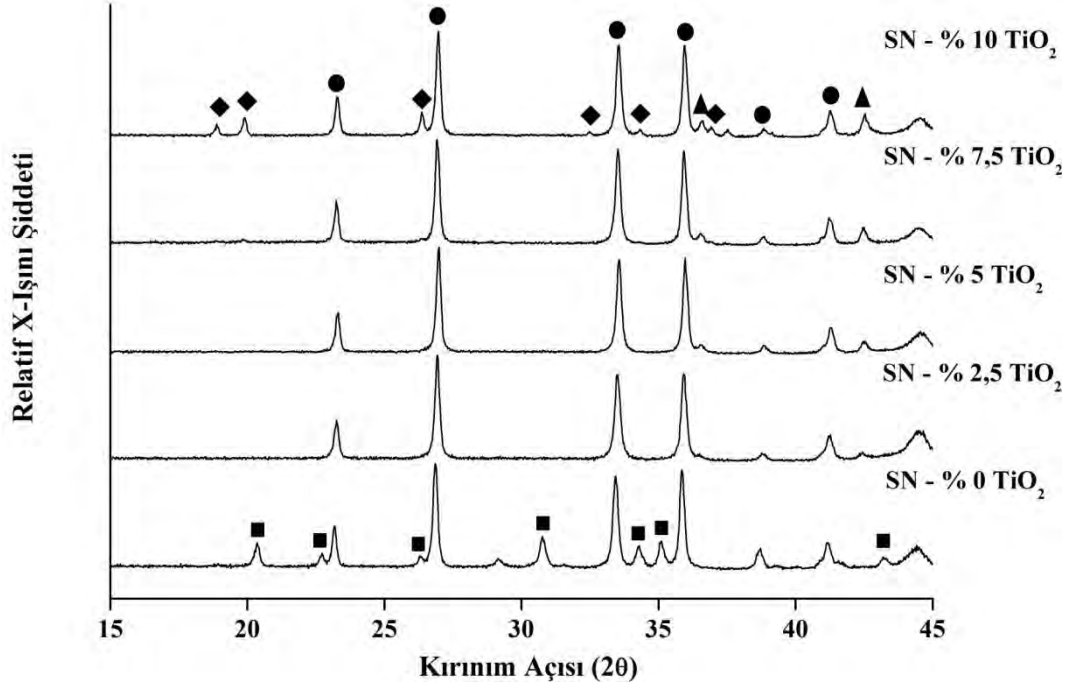
Şekil 8.17. Granül şeklinin üretilen kompozit malzemelerin yoğunlaşma davranışına etkisi.

1890-1940 °C’de 22 bar N_2 gaz basıncında sinterlenen % 10 TiO_2 içeren kompozit en yüksek yoğunluğa sahiptir. Şekil 8.18’de bu kompozitten alınan SEM görüntüleri verilmiştir. Granüllerin içi tamamen yoğunlaşmıştır (Şekil 8.18a). Fakat granüllerin içinde ve kenarlarında topaklar halinde kalan TiN taneleri arasında ve etrafında tane çıkmaları ve gözenekler bulunmaktadır (Şekil 8.18b).

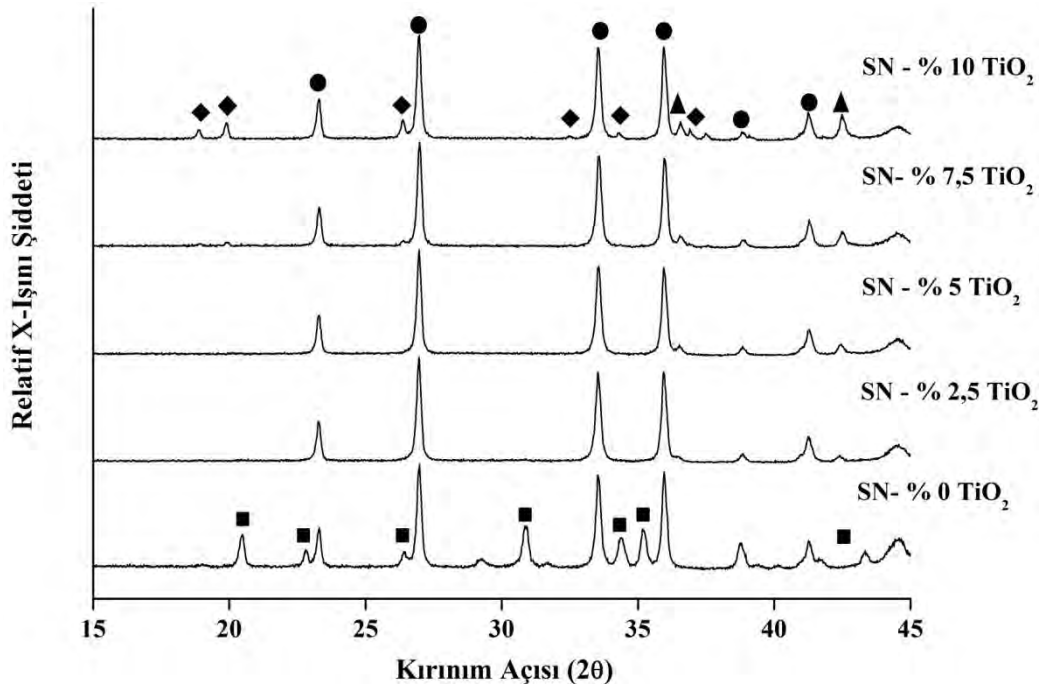


Şekil 8.18. 1890-1940°C’de 22 bar N₂ gaz basıncı altında sinterlenmiş hacimce % 10 TiO₂ ilaveli kompozite ait SEM görüntüleri.

Şekil 8.19’da 1790-1840 °C’de sırası ile 22 ve 100 bar N₂ gaz basıncı altında sinterlenmiş kompozitlere ait XRD paternleri verilmiştir.



(a)

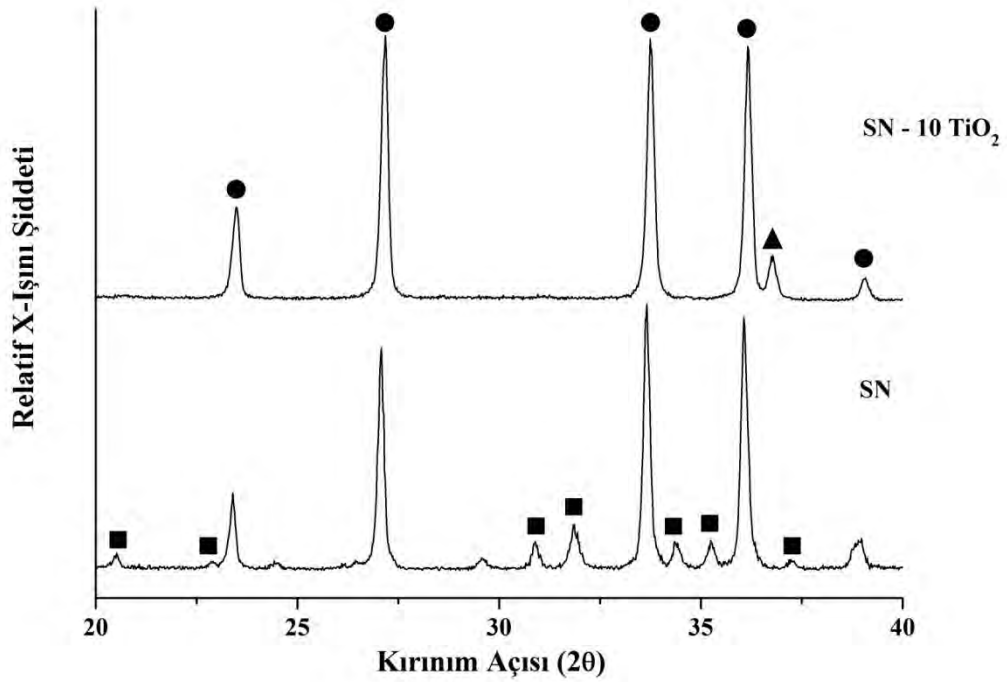


(b)

Şekil 8.19. a) 22 bar ve b) 100 bar N₂ gaz basıncı altında 1790–1840°C’de sinterlenmiş TiO₂ ilaveli numunelerin XRD paternleri. [■: α-SiAlON, ●: β-SiAlON, ▲: TiN ◆: O-SiAlON (pdf no: 42-1492)]

XRD paternlerine göre kompozitlerde β -SiAlON ve TiN fazları oluşmuştur. TiO_2 fazı daha önce belirtilen reaksiyon veya reaksiyonlar sonucunda tamamen TiN fazına dönüşmüştür. % 7,5 ve 10 TiO_2 takviyeli kompozitlerde O-SiAlON fazının oluştuğu görülmektedir. Kompozitlerde α -SiAlON fazı oluşmadığı için numunelerin α/β oranları hesaplanmamıştır.

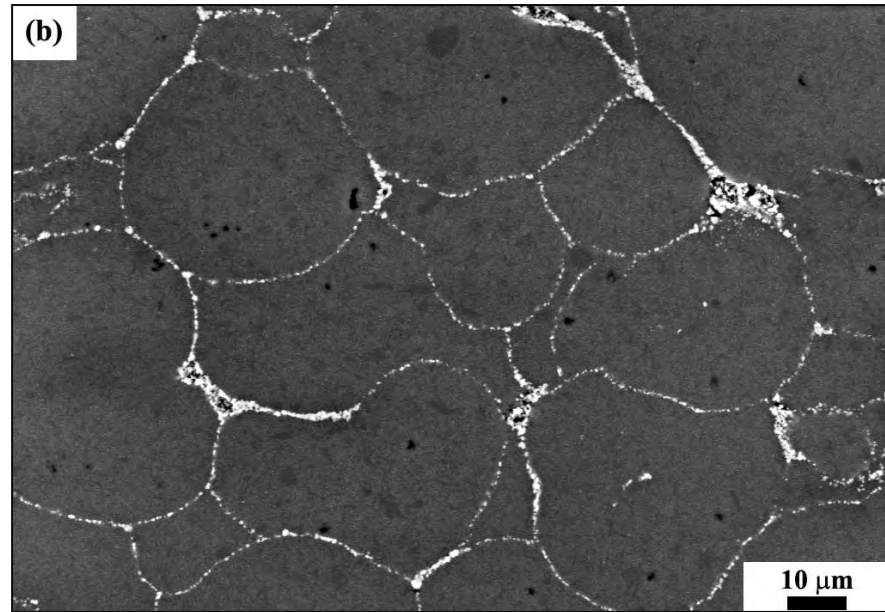
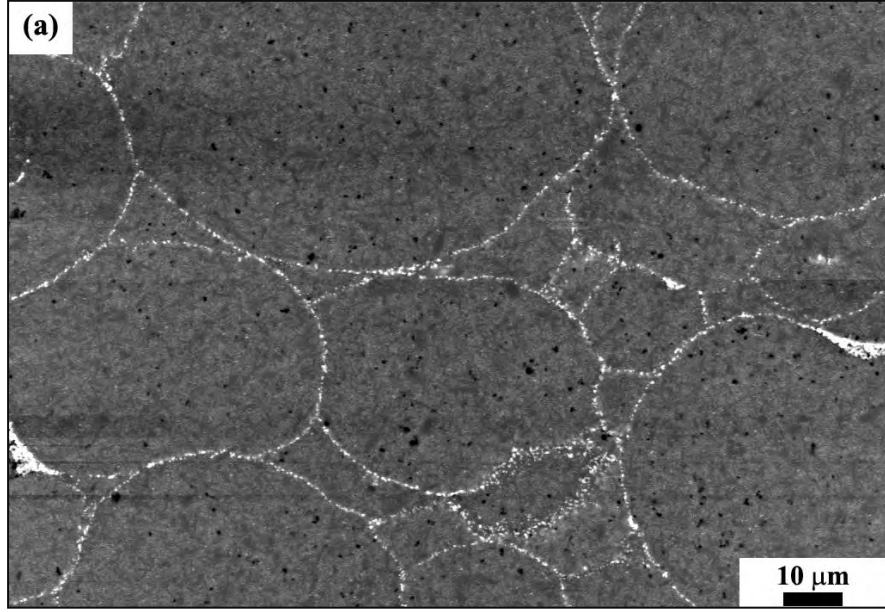
Şekil 8.20’de 1890-1940 °C’de sinterlenmiş hacimce % 10 TiO_2 takviyeli kompozite ait XRD paterni verilmiştir. Kompozitte O-SiAlON oluşumuna rastlanmamıştır. Yaklaşık 200 °C daha yüksek bir sıcaklıkta ve relatif olarak daha yüksek sürede yapılan sinterleme sonucu oluşan O-SiAlON tanelerinin β -SiAlON fazına dönüşmüştür. O-SiAlON genellikle düşük sıcaklıklarda oluşmakta, sıcaklık ve basınca bağlı olarak sıvı faz içerisinde çözünerek β -SiAlON fazına dönüşebilmektedir.



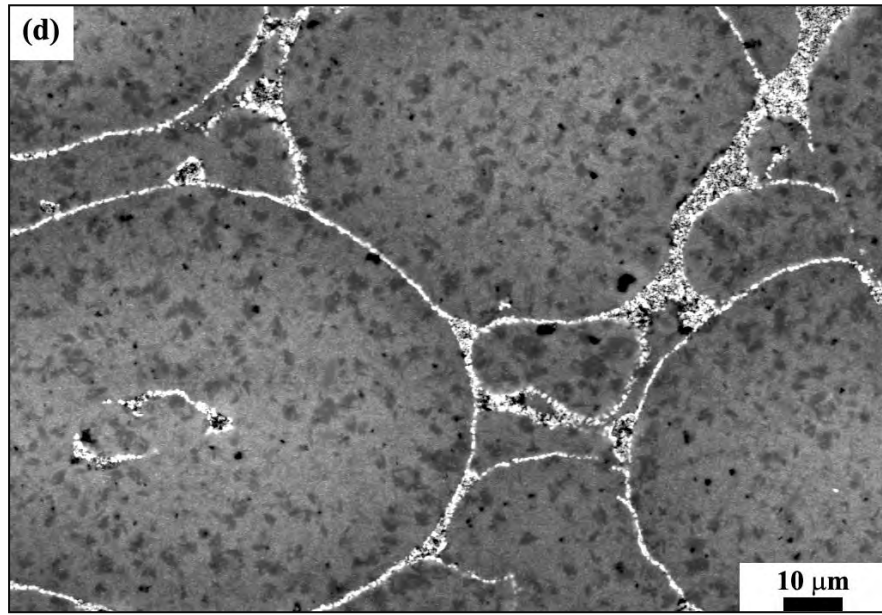
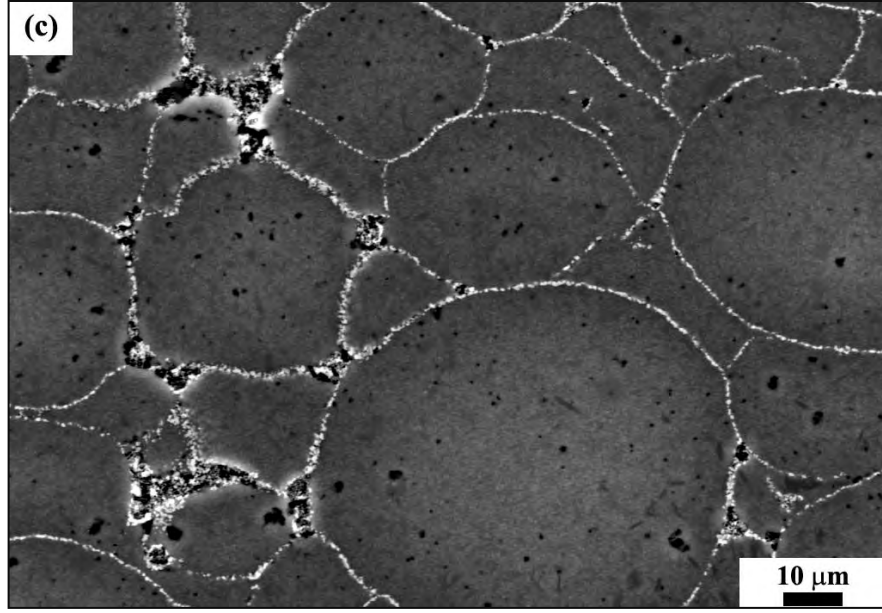
Şekil 8.20. 22 bar N_2 gaz basıncı altında 1890–1940°C’de sinterlenmiş % 10 TiO_2 ilaveli numunenin XRD paterni. [■: α -SiAlON, ●: β -SiAlON, ▲: TiN ◆: O-SiAlON (pdf no: 42-1492)]

8.5.2. Mikroyapı Analizi

Şekil 8.21’de 1790–1840 °C de 22 bar N₂ gaz basıncı altında sinterlenmiş hacimce % 2,5–10 TiO₂ ile kaplanan kompozitlerin SEM görüntüleri verilmiştir.



ğekil 8.21. 22 bar N₂ gaz basıncı altında 1790-1840°C’de sinterlenmiş TiO₂ ilaveli kompozitlerin SEM görüntüleri. a) % 2,5 TiO₂ b) % 5 TiO₂ c) % 7,5 TiO₂ d) % 10 TiO₂.

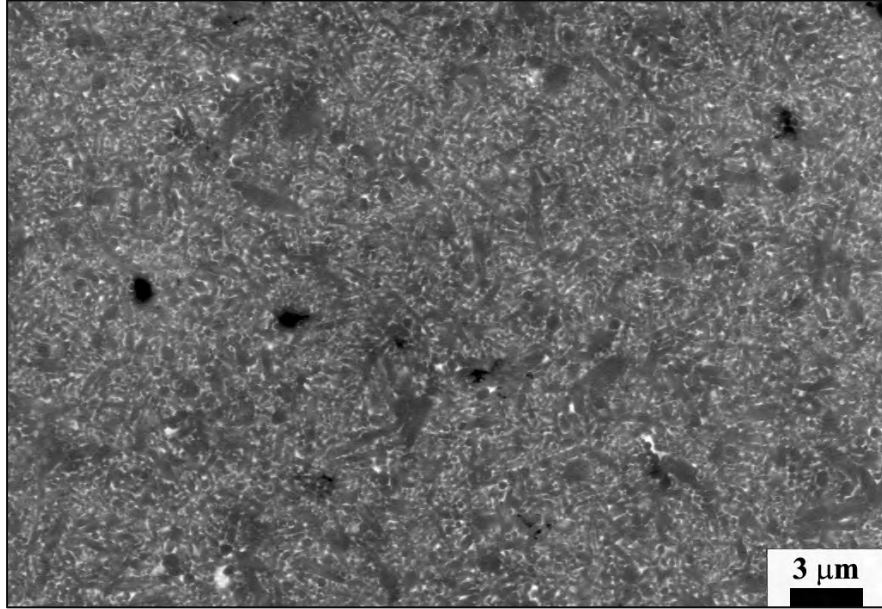


ğekil 8.21. (Devam) 22 bar N₂ gaz basıncı altında 1790-1840°C’de sinterlenmiş TiO₂ ilaveli kompozitlerin SEM görüntüleri. a) % 2,5 TiO₂ b) % 5 TiO₂ c) % 7,5 TiO₂ d) % 10 TiO₂.

Görüntülerde beyaz renkte görülen faz içsel oluşan TiN fazıdır. Gri renge sahip bölgeler, % 10 TiO₂ dışında, granül içinde oluşan β-SiAlON fazını temsil etmektedir. % 10 TiO₂ içeren kompozit de granüllerin içinde ve sınırları etrafında

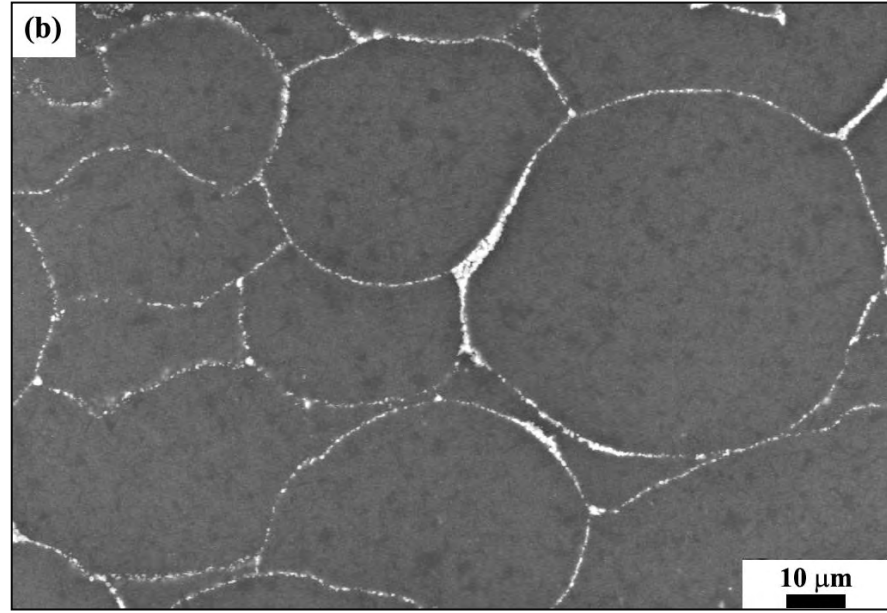
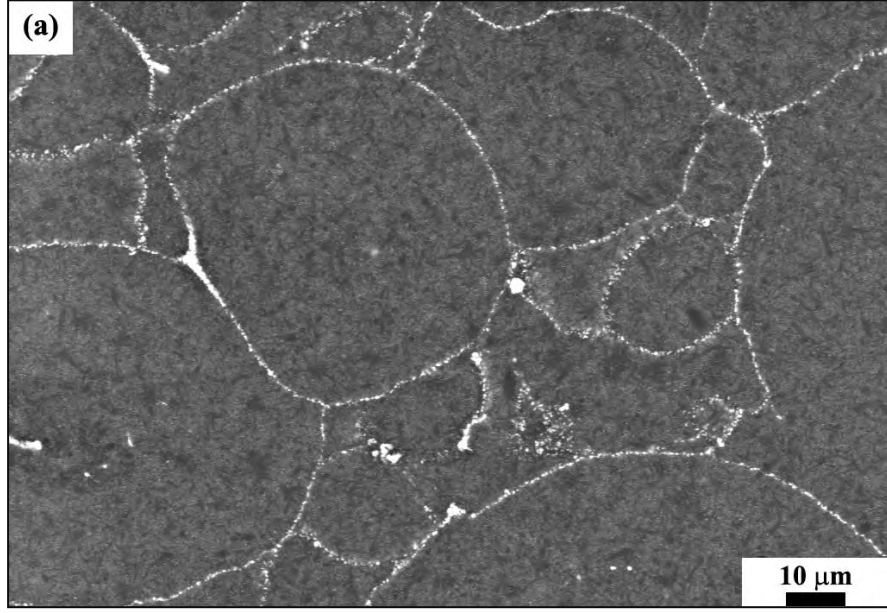
oluşan koyu gri renkteki iğnemsiz taneler oksijen oranı β -SiAlON'a göre daha fazla olan O-SiAlON fazıdır. Artan TiO_2 miktarıyla granüllerin etrafında oluşan TiN tanelerine ait tabakanın kalınlığı artmakta ve granülleri izole ederek çevrelerinde segregasyon bir ağ yapısı oluşturmaktadır.

Kompozitlerde, uygulanan düşük gaz basıncı nedeniyle gerek granül içlerinde gerekse granül sınırlarında gözeneklerin bulunduğu ve numunelerin tam olarak yoğunlaşmadığı görülmektedir. Benzer bir şekilde basınçsız sinterlemede olduğu gibi % 5 TiO_2 ilaveli numunelerin diğer kompozitlere göre daha yoğun olduğu görülmektedir. Şekil 8.22'de % 5 TiO_2 ilaveli kompozitin granül içinden alınan SEM görüntüsü yer almaktadır.

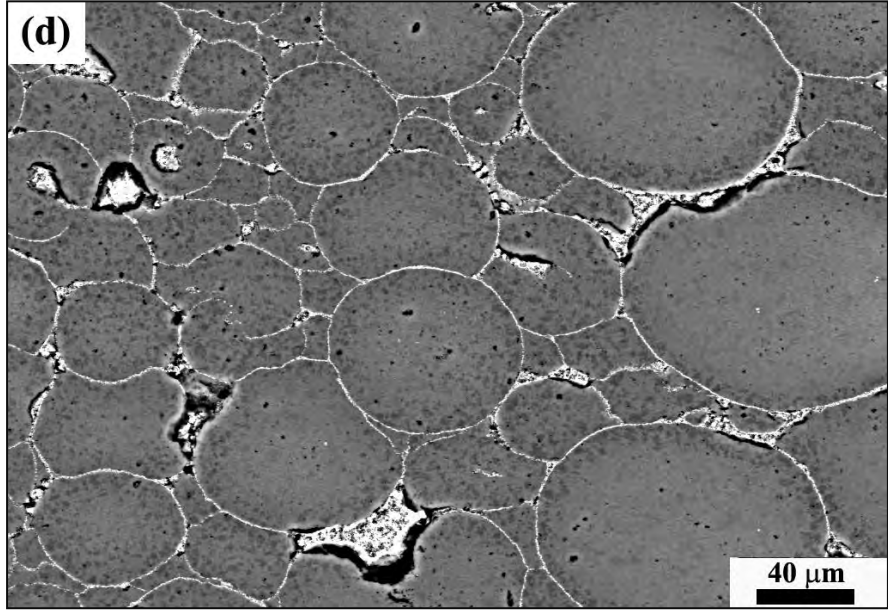
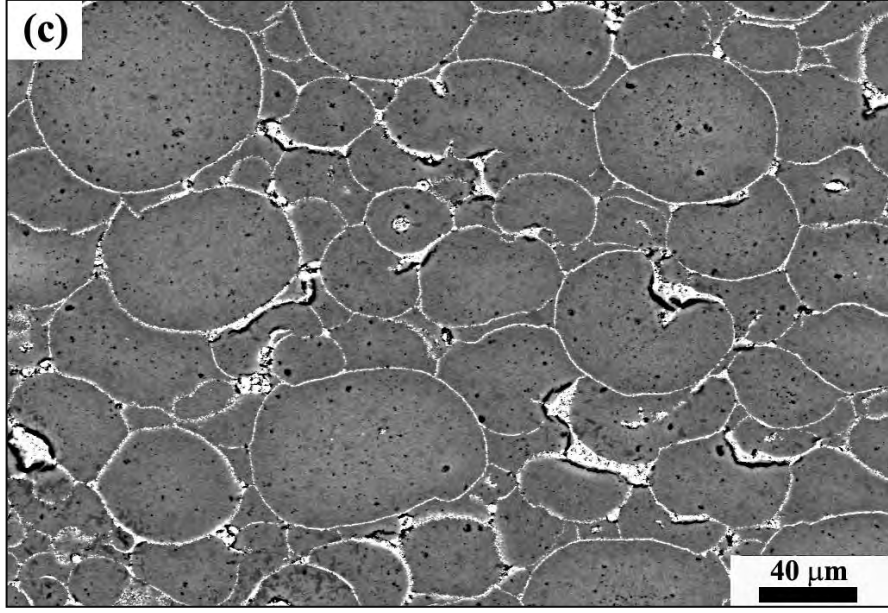


Şekil 8.22. 22 bar N_2 gaz basıncı altında 1790-1840°C sinterlenmiş % 5 TiO_2 ilaveli numunenin granül içinden alınan SEM görüntüsü.

Şekil 8.23'de 1790–1840 °C de 100 bar N_2 gaz basıncı altında sinterlenmiş kompozitlerin SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 8.23. 100 bar N_2 gaz basıncı altında 1790–1840°C’de sinterlenmiş TiO_2 ilaveli kompozitlerin SEM görüntüleri. a) % 2,5 TiO_2 b) % 5 TiO_2 c) % 7,5 TiO_2 d) % 10 TiO_2 .



Şekil 8.23. (Devam) 100 bar N₂ gaz basıncı altında 1790–1840°C’de sinterlenmiş TiO₂ ilaveli kompozitlerin SEM görüntüleri. a) % 2,5 TiO₂ b) % 5 TiO₂ c) % 7,5 TiO₂ d) % 10 TiO₂.

% 7,5 ve 10 TiO₂ ilaveli kompozitlerin SEM görüntüleri diğer ilavelerle olan yoğunluk farkının daha iyi anlaşılabilmesi için farklı büyütmelerde verilmiştir. 22 bar N₂ gaz basıncı altında sinterlenen numunelerden farklı olarak % 2,5 ve % 5 TiO₂ ilaveli kompozitlerin tamamen yoğunlaştıkları fakat % 7,5 ve 10 TiO₂ ilaveli numunelerdeki kapalı gözeneklerin bulunduğu ve

yoğunlaşmadıkları görülmektedir. Ayrıca artan TiO₂ miktarına bağlı olarak TiO₂ tanelerinin topaklandıkları fakat bu topaklanmanın TiO₂ – TiN dönüşümünü engellemediği belirlenmiştir.

8.5.3. Mekanik özellikler

Çizelge 8.4’de TiO₂ takviyeli kompozitlerin ölçülen makro sertlik (HV₁₀) ve kırılma tokluğu değerleri verilmiştir.

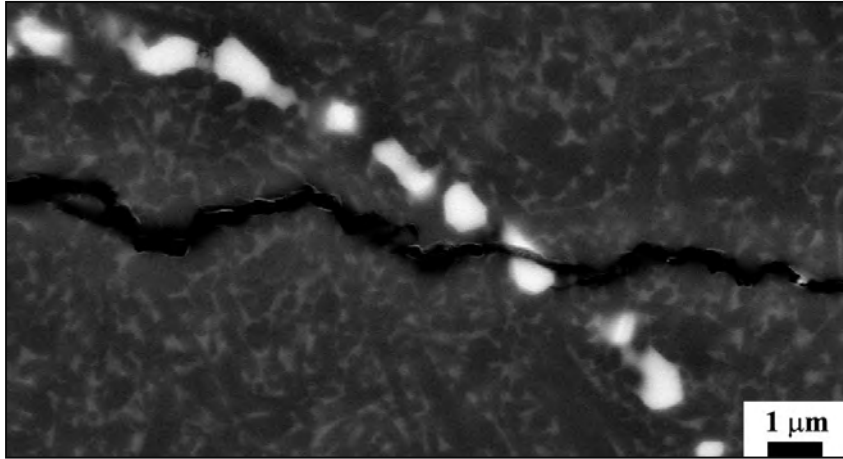
Çizelge 8.4. TiO₂ takviyeli kompozitlerin ölçülen makro sertlik (HV₁₀) ve kırılma tokluğu değerleri.

Kompozisyon	Basınç(bar)	Sertlik (HV ₁₀) GPa	Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2})
SN	22 bar	16,29 ± 0,21	5,69 ± 0,07
	100 bar	17,89 ± 0,23	5,76 ± 0,07
SN - % 2,5 TiO ₂	22 bar	14,58 ± 0,16	4,91 ± 0,05
	100 bar	15,27 ± 0,11	5,09 ± 0,03
SN - % 5 TiO ₂	22 bar	14,62 ± 0,21	4,94 ± 0,07
	100 bar	15,13 ± 0,17	5,18 ± 0,06
SN - % 7,5 TiO ₂	22 bar	12,71 ± 0,15	-
	100 bar	12,61 ± 0,22	-
SN - % 10 TiO ₂	22 bar	11,28 ± 0,24	-
	100 bar	10,82 ± 0,42	-
SN - % 10 TiO ₂ (1890-1940 °C)	22 bar	14,68 ± 0,18	4,97 ± 0,09

Kompozitlerin sertlik ve kırılma tokluğu ilave TiO₂ miktarı ve sinterleme esnasında uygulanan gaz basıncıyla değişmiştir. Artan TiO₂ miktarıyla kompozitlerin sertlik değeri SN malzemesine göre azalmış kendi içlerinde ise % 7,5 TiO₂ ilavesine kadar artmış ve sonra azalmıştır. Malzemelerin sertliğinin düşük olması α-SiAlON fazının bulunmamasıyla ilişkilidir. Artan TiO₂ miktarına bağlı olarak yoğunluğun azalması da düşük sertliğin diğer bir nedenidir. % 7,5 ve üzerinde TiO₂ içeren kompozitlerin sertliğinin çok hızlı bir şekilde

azalması yüksek miktardaki gözenek ve yapı içerisinde oluşan O-SiAlON fazıdır. Sinterleme sıcaklığının aynı tutulup basıncın artırılması relatif olarak kırılma tokluğu ve sertlik değerini arttırmış fakat matris malzemesinin değerlerine ulaşamamıştır. % 7,5 ve % 10 TiO₂ ilaveli numunelerin kırılma tokluğu indentasyon esnasında çatlak oluşumu gerçekleşmediği için ölçülememiştir.

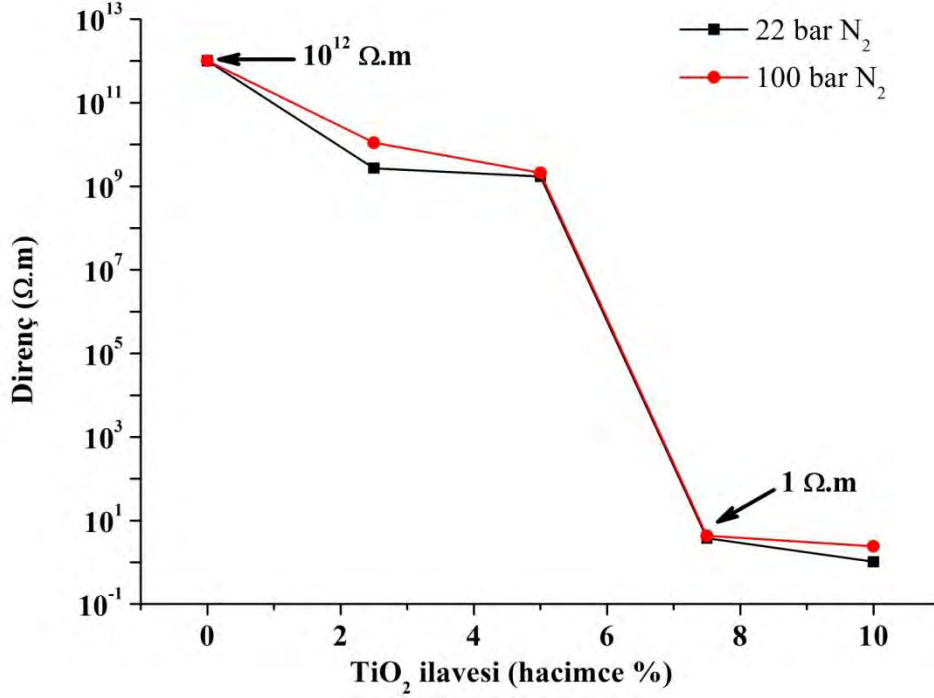
1890-1940°C sıcaklıkta 22 bar N₂ gaz basıncı altında sinterlenen numunenin mekanik özellikleri düşük sıcaklıkta sinterlenen numunelere göre farklılık göstermektedir. Belirtildiği üzere bu kompozitler sahip oldukları 3,24 g/cm³'lük yoğunlukla elde edilen en yoğun malzemelerdir. Yoğunluk dışında en önemli farklılık ise O-SiAlON fazının oluşmaması ve yapının tamamen β-SiAlON ve TiN fazlarından oluşmasıdır. Bu nedenle diğer kompozit malzemelere göre sertlik ve kırılma toklukları yüksektir. Şekil 8.24'de verilen çatlak ilerleme görüntüsünde granül etrafında oluşan içsel TiN ağının kırılma tokluğuna herhangi bir etkisi olmadığı anlaşılmıştır.



Şekil 8.24. % 10 TiO₂ ilaveli numunede çatlak ilerlemesinin gösterimi.

8.5.4. Elektriksel Özellikler

Kompozitlerin elektriksel dirençleri karşılaştırılmalı olarak Şekil 8.25’de verilmiştir.

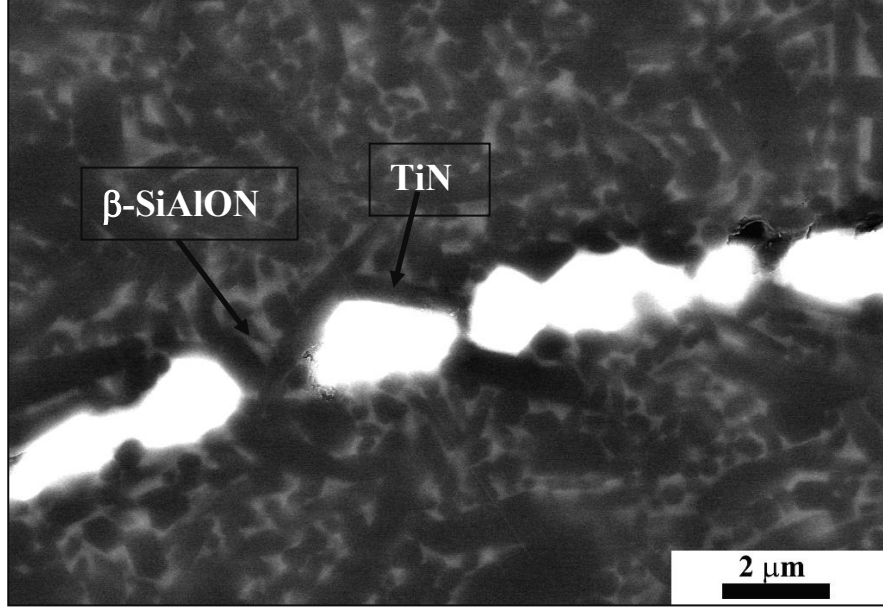


Şekil 8.25. GPS yöntemi ile sinterlenmiş TiO₂ ilaveli kompozitlerin elektriksel direnç değerleri.

Kompozitlerde % 7,5 TiO₂ takviyesinde, elektriksel direnç değerinde yaklaşık olarak 10¹⁰ Ω.m’lik bir azalma meydana gelmiştir. Kompozitlerin mikroyapı görüntülerinde artan TiO₂ miktarına bağlı olarak oluşan TiN tanelerinin oluşturduğu tabakanın kalınlığının artması ve TiN tanelerinin sürekli bir şekilde temas halinde olması elektriksel direnç değerinde önemli bir düşüş sağlamıştır (10⁸ → 10 Ω.cm).

GPS yöntemi ile üretilen kompozitlerin elektriksel iletkenlikleri basınçsız sinterlenmiş numunelere göre 10 kat daha kötüdür. GPS yönteminde kullanılan gaz basıncının seçilen sıcaklıklarda içsel oluşan TiN ve iğnemsî β-SiAlON tanelerinin büyümesine neden olmuş ve kaplama kalınlığının zayıf olduğu bölgelerde büyüyen TiN taneleri izole olarak aralarındaki mesafe artarak tanelerinin temasını engellemektedir. Şekil 8.26’da da gösterildiği üzere granül sınırlarında bulunan iğnemsî β-SiAlON taneleri TiN tanelerinin arasında

büyüyerek TiN tanelerinin temasını engellemiş ve iletkenliği olumsuz yönde etkilemiştir.



Şekil 8.26. TiN tanelerinin büyümesinin taneler arası temasa olan etkisi.

8.6. Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemi ile Üretilen Kompozitler

TiO₂ takviyeli kompozitlerin basınçsız ve GPS yöntemleriyle sinterlenmeleri esnasında farklı sorunlarla karşılaşmıştır. Her iki sinterleme yönteminde relatif olarak elektriksel iletkenliği yüksek kompozitler elde edilmiştir. Fakat artan TiO₂ miktarına bağlı olarak yoğunlaşma azalmış, yoğunlaşmayı arttırmak için sinterleme sıcaklığını ve uygulanan gaz basıncını artırma yaklaşımı ise içsel oluşan TiN tanelerinin büyümesine yol açmıştır.

SPS yöntemi çok kısa sürelerde sinterleme işleminin yapılmasını sağlamaktadır. Sinterleme esnasında uygulanan tek yönlü mekanik basınç yoğunluğu yüksek malzemelerin elde edilmesini sağlamaktadır.

Çalışmanın bu aşamasında TiO₂ ile kaplanan granüllerin düşük sıcaklıkta ve hızlı sinterlenmesi için SPS yöntemi kullanılmıştır. Sinterlemeler esnasında kullanılan sıcaklık, basınç ve bekleme süreleri konu üzerine daha önce yapılan çalışmalar göz önüne alınarak belirlenmiştir. Si₃N₄ esaslı malzemeler genellikle 1600-1840 °C sıcaklık aralığında 30-50 MPa basınç altında 1-10 dak aralığında

bekleme süreleri verilerek sinterlenmektedir [48, 123-124]. Bu çalışmada kullanılan SiAlON esaslı matris malzemesinin yaklaşık % 6 sıvı faz içerdiği göz önünde bulundurularak 50 MPa basınç altında maksimum sinterleme sıcaklığında 5 dak bekleme süresi verilerek 1500-1700 °C arasında sinterleme denemeleri yapılmıştır. 1600 °C ve üzeri sıcaklıklarda 3,23 g/cm³ ile en yüksek yoğunluk değerlerine ulaşılmıştır. Mikroyapısal gelişim açısından 1650 °C tercih edilmiştir. Isıtma ve soğutma hızları sabit alınıp 100°C/da olarak tercih edilmiştir.

8.6.1. Yoğunluk ve faz analizi

Çizelge 8.5’de SPS yöntemiyle sinterlenen TiO₂ takviyeli kompozitlerin yoğunluk, açık gözenek değerleri verilmiştir. Sinterleme sonrası numune yüzeylerinde bulunan grafit kağıdı uzaklaştırmak için taşlama işlemi yapılmıştır.

Çizelge 8.5. SPS yöntemi ile sinterlenen TiO₂ ilaveli kompozitlerin özellikleri.

Kompozisyon	Yığınsal Yoğunluk (g/cm ³)	Açık Gözenek (%)
SN	3,23	0,01
SN - %2,5 TiO ₂	3,25	0,01
SN - %5 TiO ₂	3,26	0,01
SN - %7,5 TiO ₂	3,27	0,01
SN-%10 TiO ₂	3,27	0,01

SPS fırını sahip olduğu yazılım sayesinde sinterleme esnasında sıcaklık, piston hareketi gibi özellikleri sayısal olarak kaydedebilme ve bu değerleri inceleyebilme fırsatı sunmaktadır. Diğer bir deyişle, dilatometre olarak da kullanılabilir. Gerçek zamanlı yapılabilen bu işlem sinterleme sürecinde birçok parametrenin incelenebilmesi ve sinterleme sürecine müdahale etme olanağını vermektedir. Bütün kompozitlerin sinterleme esnasındaki parametreleri kaydedilmiştir. Özellikle deformasyon başlangıç sıcaklığı (sıvı faz oluşumunun

başladığı sıcaklık, zaman, basınç değeri), deformasyon bitiş sıcaklığı (yoğunlaşmanın bitiş sıcaklığı, zamanı, basınç değeri) kaydedilmiş ve kompozitlerin yoğunlaşması, TiO₂ fazının sinterlemeye olan etkisi ayrıntılı bir şekilde elde edilmiştir. Elde edilen veriler her bir bileşim için izelge 8.6'da verilmiştir. Bileşimlerin bahsedilen deformasyon başlangıç ve bitiş koşulları grafiğe dnüştürölerek şekil 8.27'de verilmiştir.

Çizelge 8.6. Kompozitlerin SPS ile sinterlenmesi esnasında kaydedilen parametreler.

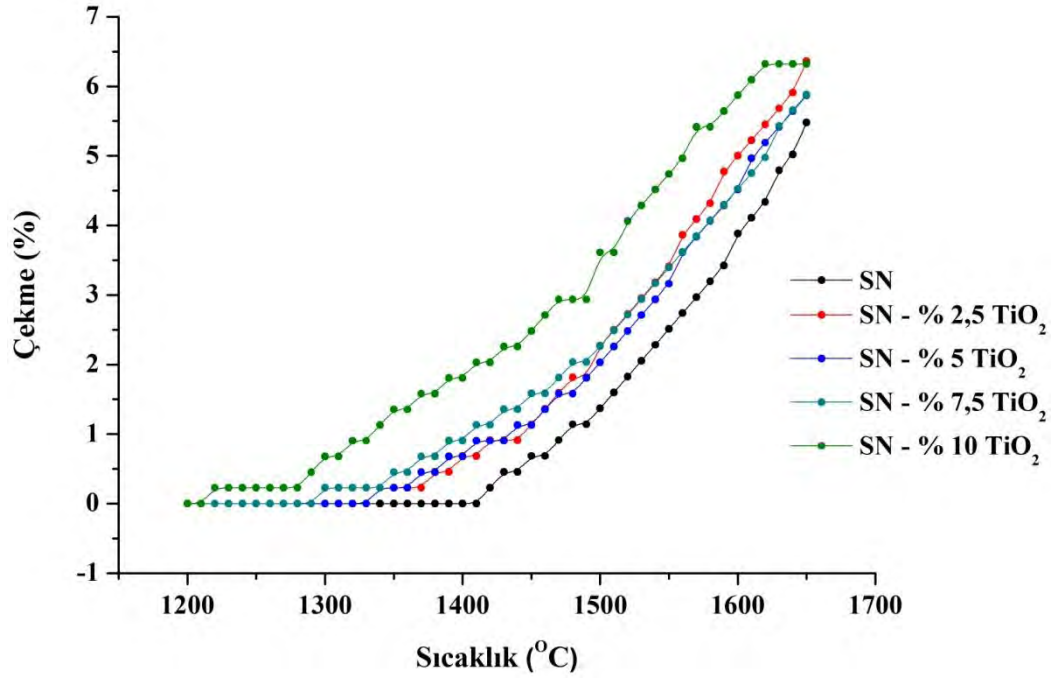
Numune	T _{Örneklik} (°C)	T _{Sinterleme Bitiş} (°C)	t _{Örneklik}	t _{Sinterleme bitiş}	t _{Toplam sinterleme}	D _{ilk} (mm)	D _{örneklik} (mm)	D _{bitiş} (mm)	% Çekme
SN	1438	1650	15:45	20:02	4:17	44,43	44,16	47,18	6,52
2,5 TiO ₂	1322	1650	14:49	19:33	4:44	44,30	44,03	47,21	6,57
2,5 TiO ₂	1320	1650	14:37	19:17	4:55	44,28	43,98	47,18	6,55
5 TiO ₂	1305	1650	14:01	18:46	4:45	44,51	44,28	47,34	6,36
5 TiO ₂	1298	1650	13:14	17:33	4:42	44,59	44,35	47,28	6,04
7,5 TiO ₂	1290	1650	13:55	18:10	4:15	44,48	44,30	47,22	6,16
7,5 TiO ₂	1286	1650	14:09	19:14	5:05	44,42	44,24	47,23	6,34
10 TiO ₂	1244	1650	13:42	18:33	4:51	44,46	44,43	47,18	6,12
10 TiO ₂	1237	1650	13:28	17:52	4:24	44,43	47,18	47,12	6,06

D_{ilk}: SPS sırasında ısıtma başlamadan önce sabit 50 MPa basınç altında elde edilen ilk değeridir.

D_{örneklik}: Örneklik sıcaklığına gelindiğinde elde edilen piston değeridir.

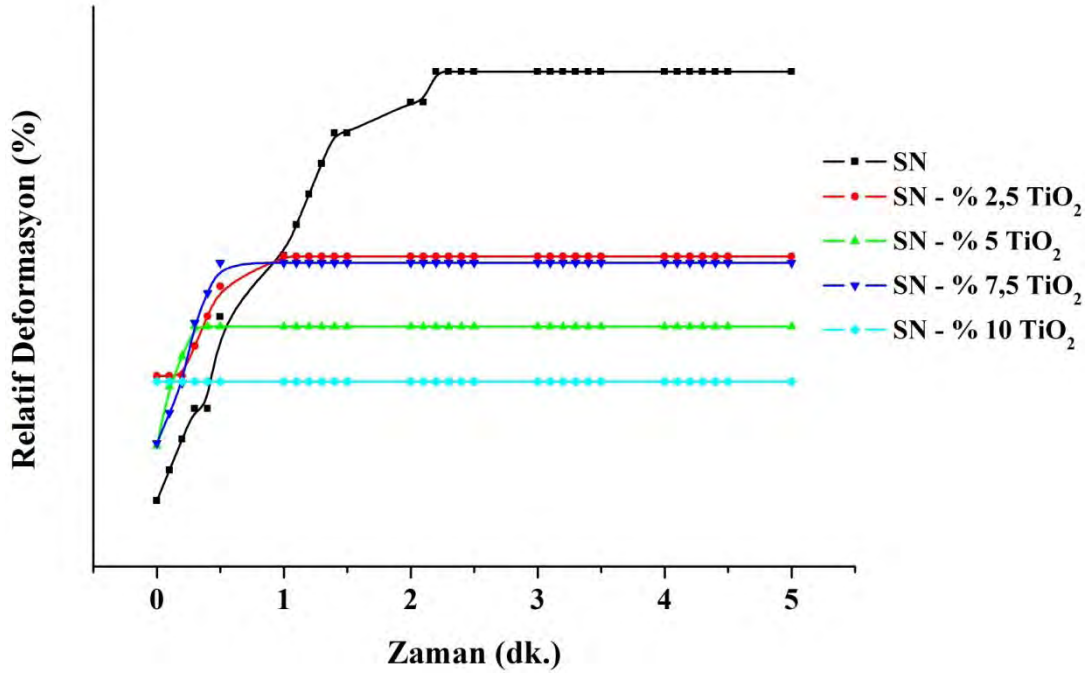
D_{bitiş}: Maksimum sıcaklıkta sinterleme bittikten sonra elde edilen piston değeridir.

% Çekme Miktarı D_{ilk} ve D_{bitiş} değerleri kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 8.27. SPS ile sinterleme esnasında kompozitlerin sıcaklığa bağlı çekme davranışları.

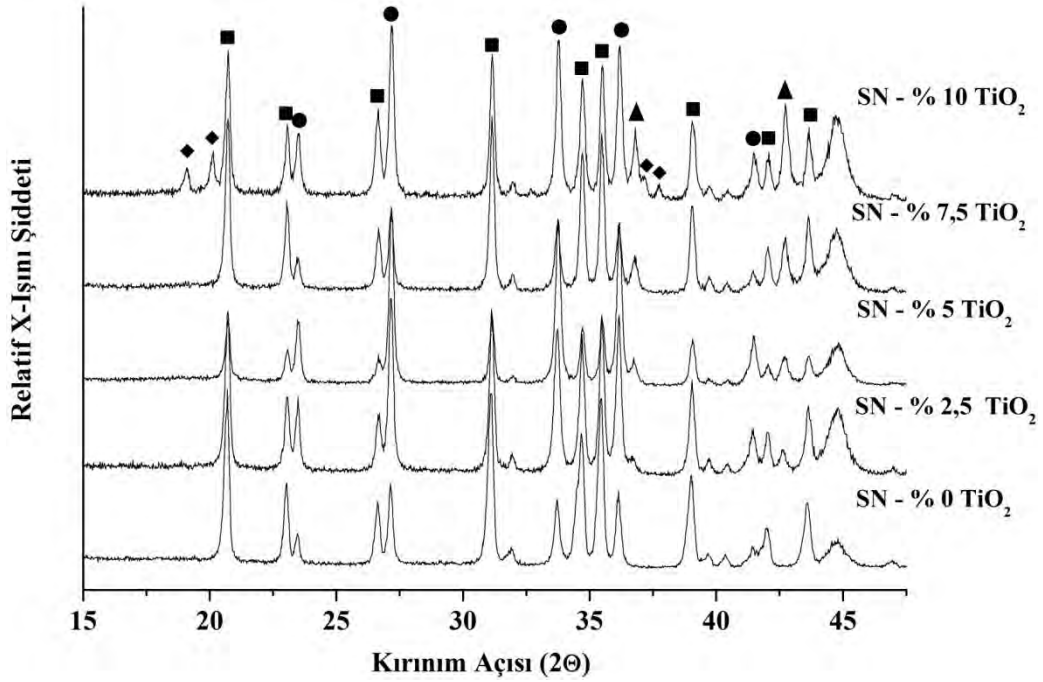
Kompozitlerin tamamı yaklaşık olarak % 6 oranında çekme göstermiştir. Artan TiO₂ ilavesiyle sinterlemenin başladığı sıcaklık olarak kabul edilen deformasyon başlangıç sıcaklığı düşmüştür, ilavesiz SN malzemesinde 1428 °C, % 10 TiO₂ takviyesinde 1220 °C olarak tespit edilmiştir. Deformasyon bitiş sıcaklıkları bütün kompozitlerde 1650 °C olarak gözlenmiştir fakat her bir numunenin sinterleme süresi 1650 °C de verilen 5 dakikalık bekleme süresine göre değişmiştir. Şekil 8.28’de bütün numunelerin 1650°C’de 5 dakikalık bekleme süresinde gözlenen çekme davranışı verilmiştir.



Şekil 8.28. Kompozitlerin 1650 °C’de 5 dakikalık bekleme süresinde gösterdikleri çekme davranışları.

Sinterleme sıcaklığında bekleme aşamasına geçildikten sonra % 10 TiO₂ ilaveli kompozit dışındaki numunelerde sinterlenmenin devam ettiği görülmektedir. %10 TiO₂ içeren kompozit verilen 5 dakikalık bekleme süresinde çekme göstermemiştir. Bir başka deyişle 1650°C ye ulaşıldığında bu kompozitin sinterleme süreci tamamlanmıştır. % 2,5, 5 ve 7,5 TiO₂ takviyeli kompozitlerde çekme devam etmiş ve ilave miktara bağlı olarak 0,5–1 dak sürmüştür.

Şekil 8.29’da kompozitlerin XRD paternleri verilmiştir. SN malzemesinde α-SiAlON ve β-SiAlON fazları oluşmuş, TiO₂ ilaveli kompozitlerde ek olarak TiN fazı oluşmuştur. SPS yönteminde de GPS ile benzer olarak % 10 TiO₂ takviyeli kompozitlerde O-SiAlON fazı oluşmuştur.



Şekil 8.29. SPS yöntemi ile üretilmiş TiO₂ ilaveli kompozitlerin XRD paternleri.
(■: α-SiAlON, ●: β-SiAlON, ▲: TiN, ◆: O-SiAlON)

GPS yöntemi ile sinterlenmiş kompozitlerin XRD paternleri ile SPS yöntemi ile sinterlenen kompozitlerin XRD paternleri karşılaştırıldığında SPS ile sinterlenen kompozitlerin yüksek miktarda α-SiAlON fazı içerdiği tespit edilmiştir. SPS yönteminde kullanılan ısıtma (100 °C/dak) ve soğutma hızlarının (100 °C/dak) GPS e göre (10 °C/dak) çok yüksek olması ve maksimum sinterleme sıcaklığının düşük olması α-SiAlON fazının kararlı kılınmasında büyük rol oynamıştır. Dikkat çekici bir diğer nokta kompozitlerin farklı α/β SiAlON oranlarına sahip olmalarıdır. Bunun nedeni olarak SPS ile sinterleme esnasında ortaya çıkan bölgesel sıcaklık farklılıkları olduğu düşünülmektedir. SPS yönteminde karşılaşılan en önemli problemlerden birisi sinterleme esnasında meydana gelen bölgesel ısıtma farklılıklarıdır. Çalışma esnasında grafit kalıp yüzeyine grafit battaniye kaplanması ile bu durum engellenmeye çalışılmıştır. Salamon ve arkadaşları yaptıkları çalışmada SPS ile sinterleme esnasında pirometre ile kalıp yüzeyinden okunan sıcaklığın gerçek sıcaklıktan 140-180 °C daha yüksek olduğunu deneysel olarak kanıtlamışlardır. Ayrıca, başlangıç α-Si₃N₄ tozlarının belirli miktarda sıvı faz içerisinde α-SiAlON fazına dönüşmesinde kalıp tarafından toza iletilen ısı transferinin, uygulanan basınçtan ve elektrik akımından

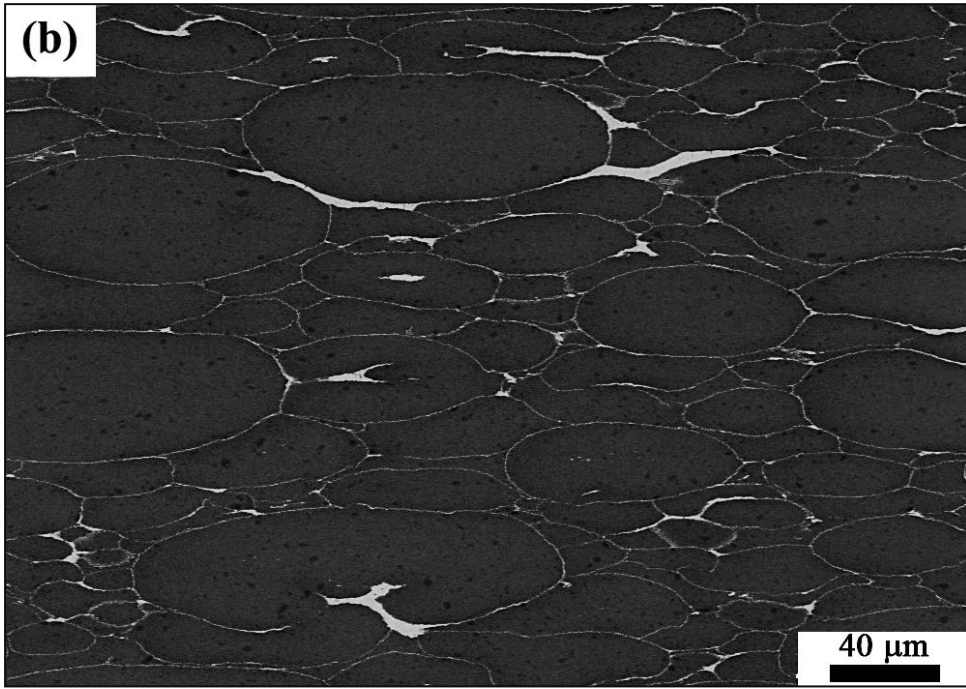
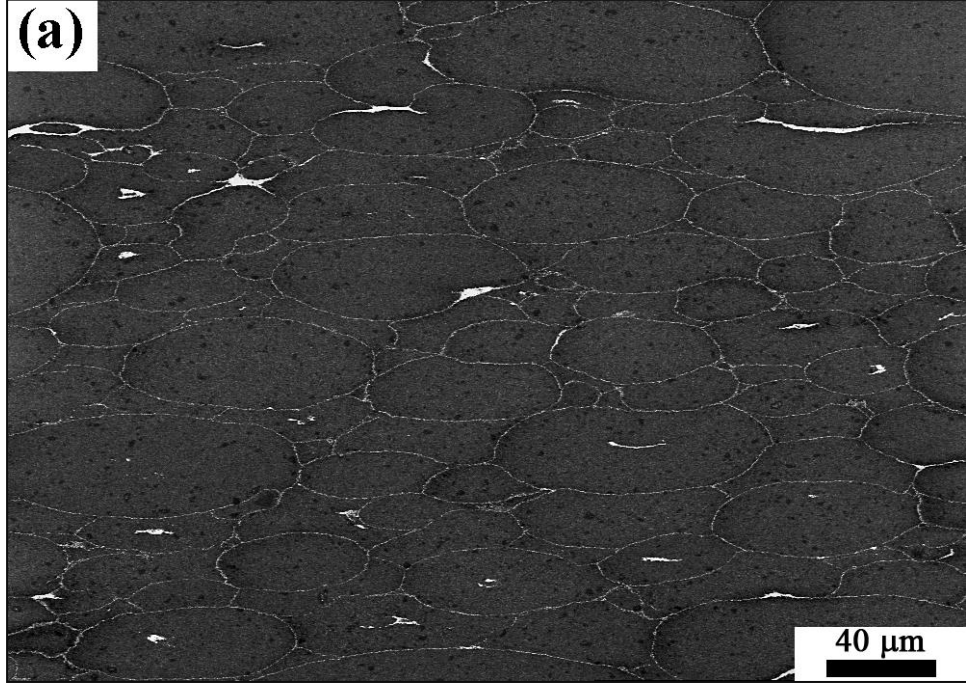
daha önemli olduğunu belirtmişlerdir. Çizelge 8.7’de SPS yöntemiyle sinterlenen numunelerin α/β SiAlON oranları verilmiştir.

Çizelge 8.7. Kompozitlerin XRD analizlerinden elde edilen % α ve β SiAlON faz miktarları

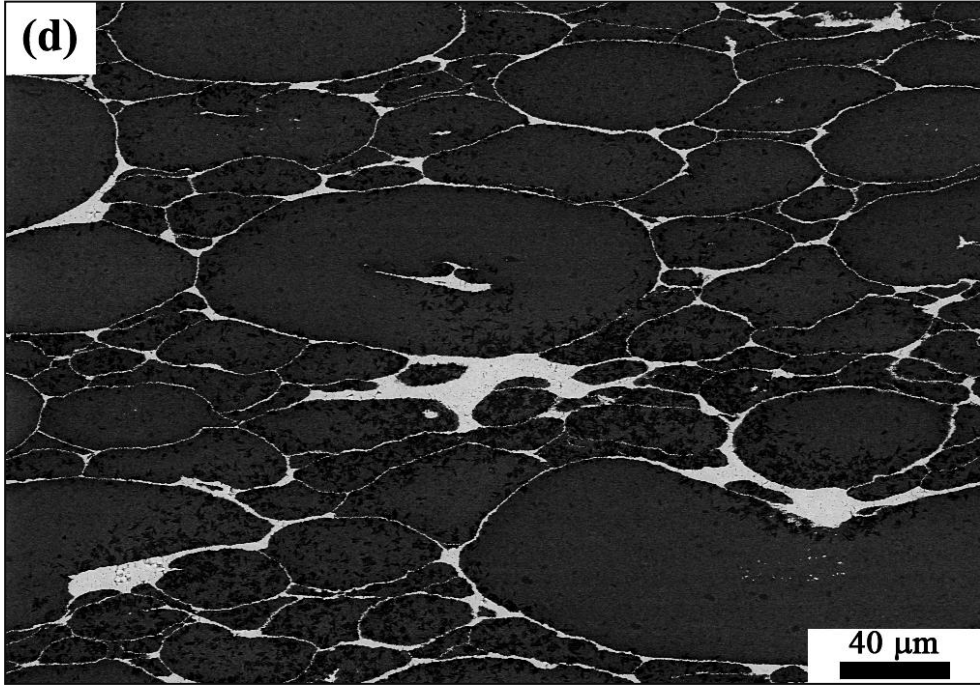
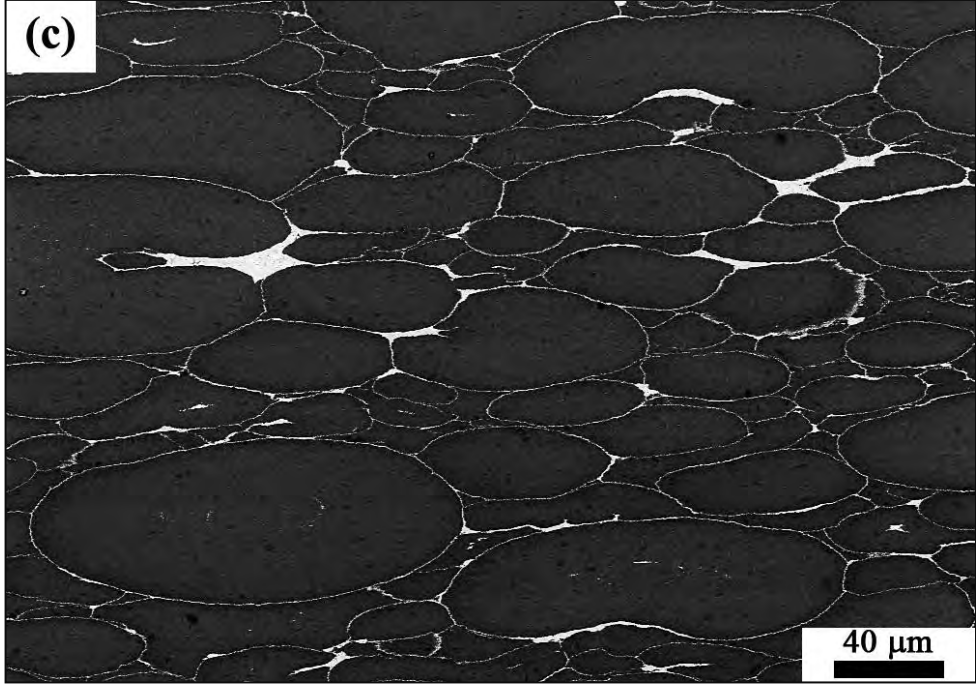
Kompozisyonlar	α / β oranı
SN	80 / 20
SN - %2,5 TiO ₂	65 / 35
SN - %5 TiO ₂	43 / 57
SN - %7,5 TiO ₂	79 / 21
SN-%10 TiO ₂	60 / 40

8.6.2. Mikroyapı analizi

Şekil 8.30’da kompozitlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Mikroyapı görüntülerde artan TiO₂ ilave miktarına bağlı olarak içsel oluşan TiN fazının kalınlığı artmaktadır. Granüllerin sahip oldukları başlangıç şeklinin sinterleme deki önemi bu yöntemde de ortaya çıkmıştır. Özellikle % 5 ve üzeri TiO₂ ilavesinde kaplama esnasında meydana gelen topaklanma ve tozların granül şekline bağlı boşluklara dolarak büyük topaklar oluşturdukları görülmektedir. Sinterleme esnasında uygulanan tek yönlü mekanik basınç, farklı bölgesel çekmelerin meydana gelmesini engelleyerek tamamen yoğun kompozitlerin üretilmesini sağlamıştır. Ayrıca, uygulanan mekanik basınç nedeni ile granüller başlangıç şekilleri olan küresel halden elipsoidal hale dönmüşlerdir.

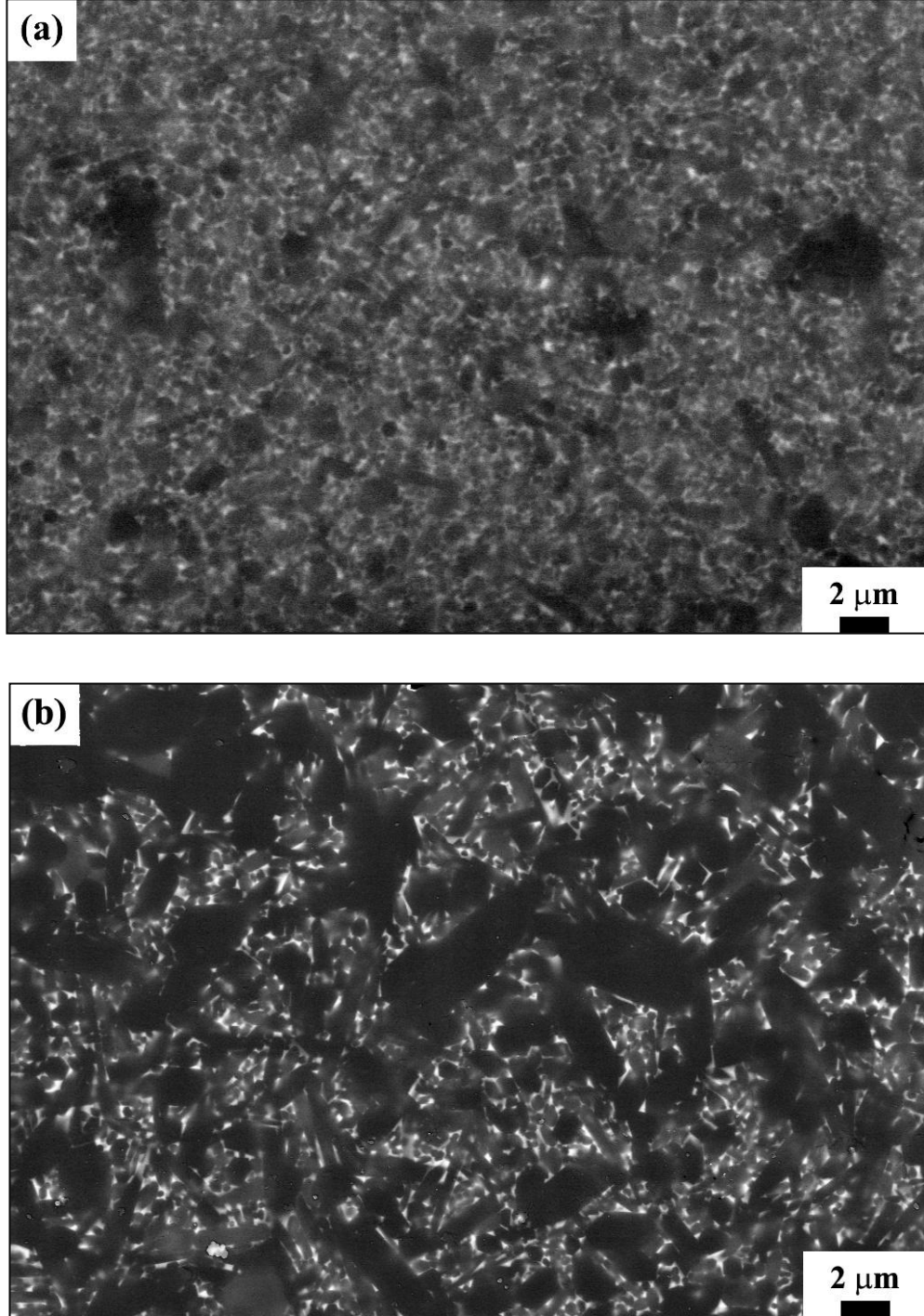


Şekil 8.30. SPS yöntemi ile sinterlenmiş kompozitlerin SEM görüntüleri. a) % 2,5 TiO₂
b) % 5 TiO₂ c) % 7,5 TiO₂ d) % 10 TiO₂.



ğekil 8.30. (Devam) SPS yöntemi ile sinterlenmiş kompozitlerin SEM görüntüleri. a) % 2,5 TiO₂
b) % 5 TiO₂ c) % 7,5 TiO₂ d) % 10 TiO₂.

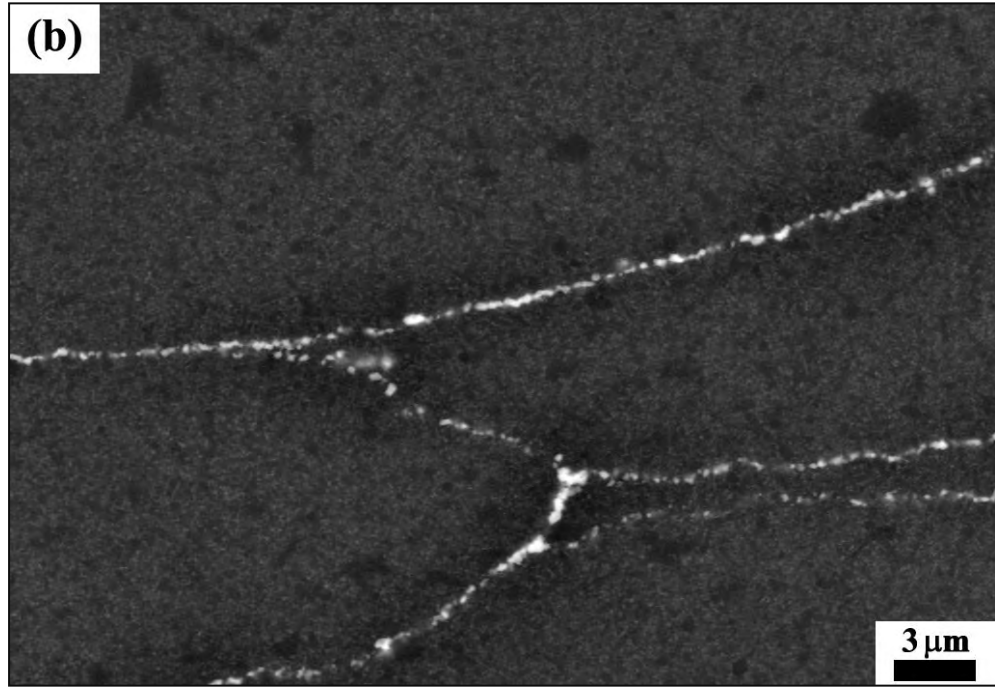
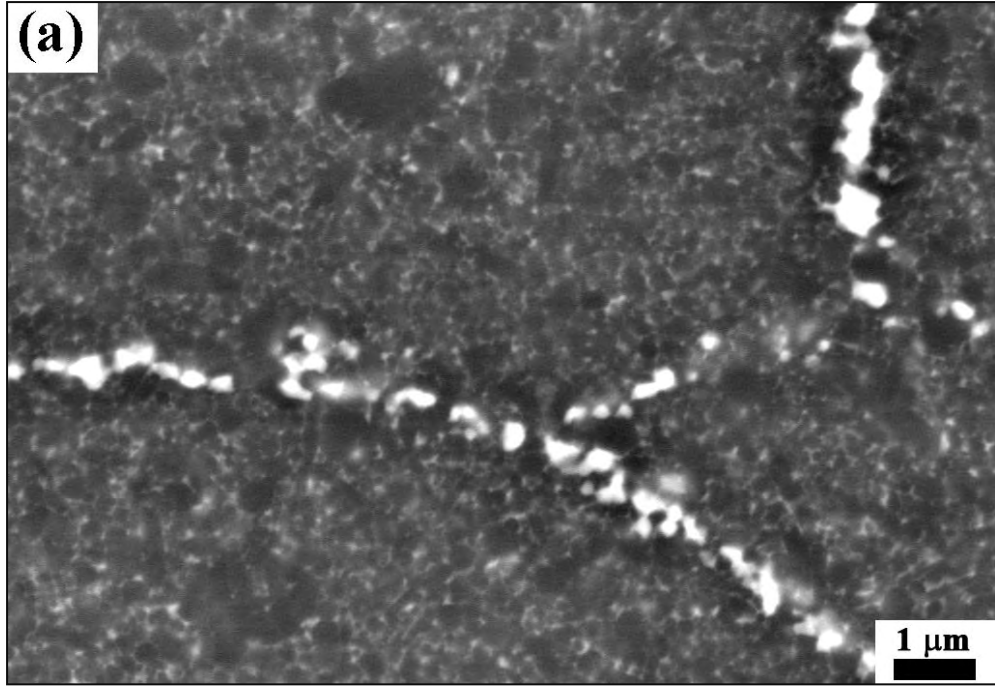
SPS ve GPS arasındaki sinterleme farkını ve mikroyapı gelişimini daha ayrıntılı incelemek amacıyla Şekil 8.31’de SN matris malzemesine ait SEM görüntüleri verilmiştir.



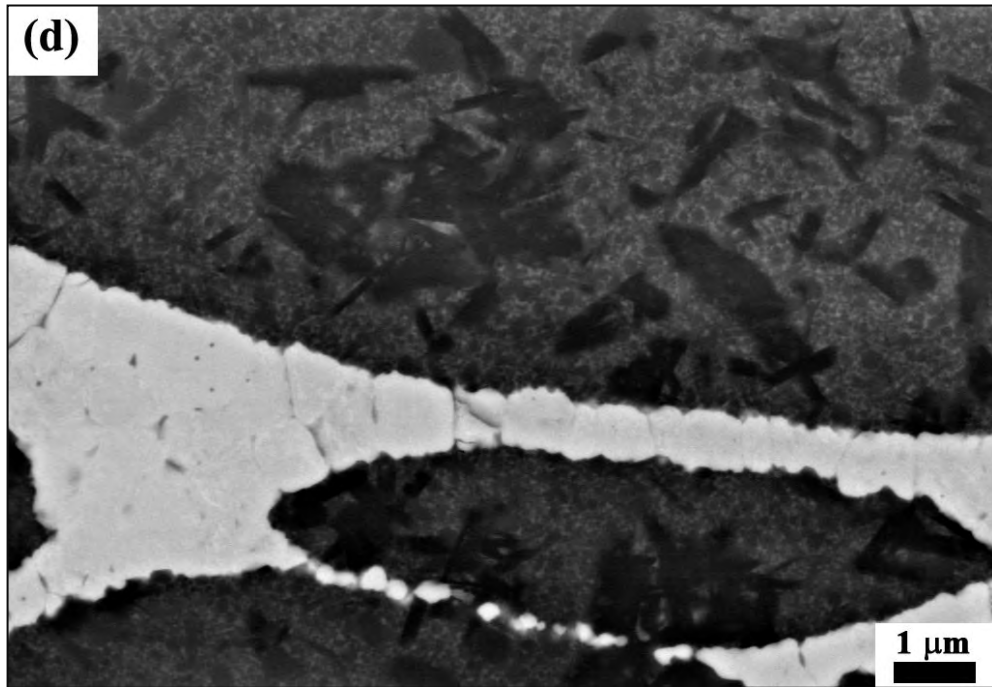
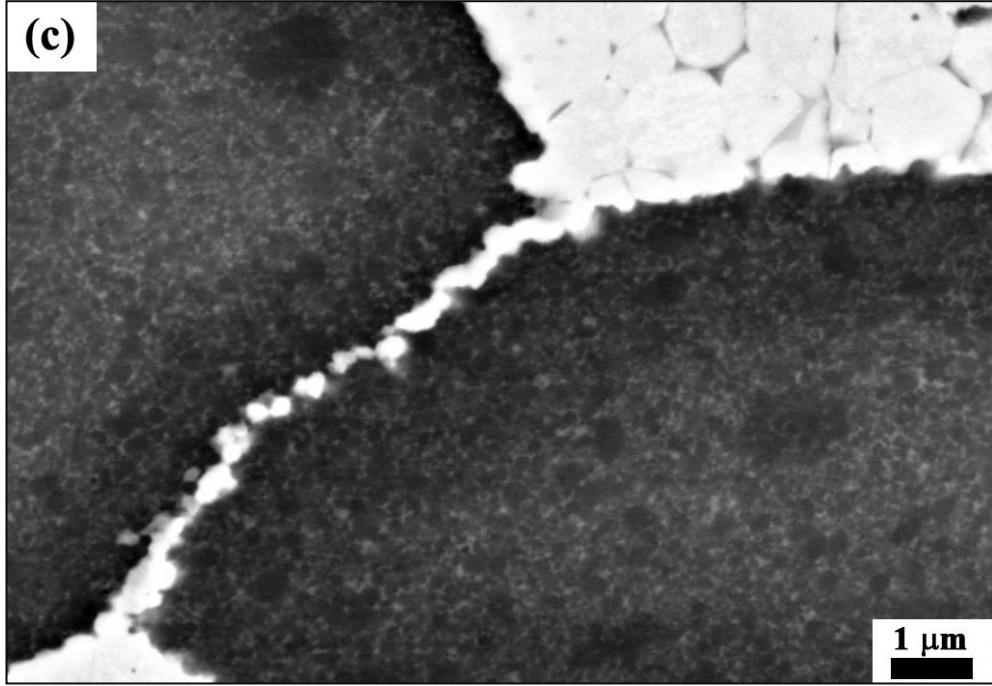
Şekil 8.31. a) SPS-1650°C 5 dak. b) GPS, 1890-1940°C 100 bar N₂ gaz basıncı 1 saat koşulları altında sinterlenmiş SN kompozisyonunun SEM görüntüleri

Görüntülerde sinterleme yöntemine göre elde edilen tane boyutu arasında önemli bir fark olduğu görülmektedir. SPS'in çok kısa sürede (~ 20 dak) sinterlemeye olanak tanınması, ayrıca GPS'e göre daha düşük sıcaklıkta sinterlemenin gerçekleştirilmesi mikroyapı gelişiminde α -SiAlON ve β -SiAlON tanelerinin büyümesini engellemiştir. Kullanılan Si_3N_4 tanelerinin başlangıç tane boyutu 200 nm'dir. SPS ile sinterlenen numunenin başlangıç tane boyutuna yakın olduğu görülmektedir. Shen ve ark. [125] 1600°C'de yaptıkları SPS prosesi sonucunda benzer mikroyapılar elde etmişlerdir. Suganuma ve ark. [123] ise maksimum sıcaklıkta bekleme süresine bağlı olarak geleneksel sinterleme yöntemleriyle elde edilen mikroyapıların SPS yöntemi ile elde edilebileceğini göstermişlerdir.

Şekil 8.32'de granül sınırlarında oluşan TiN fazının dağılımını ve matris malzemesine etkisini görülebilmek amacı ile yüksek büyütmelemlerde alınmış SEM görüntüleri verilmiştir. % 2,5 TiO_2 takviyeli kompozitin granül sınırlarında çok ince bir kaplama tabakasının oluştuğu ve içsel oluşan TiN taneleri arasında temas gerçekleşmediği görülmektedir. % 5 ve üzerinde TiO_2 ilavesinde oluşan TiN tanelerinin birbirine temas etmektedir. Bu durum malzemelerin elektriksel iletkenliklerinin artmasını olumlu yönde etkilemiştir. % 7,5 TiO_2 takviyeli kompozitin granül sınırlarında oluşan TiN tanelerinden granül içine doğru bir kontrast farkının oluştuğu görülmektedir. TiO_2 fazının TiN fazına dönüşürken sıvı faza yüksek miktarda oksijen girişi olması sonucu oksijen zengin bu geçiş bölgesinin oluşmaktadır. % 10 TiO_2 ilavesinde geçiş bölgesi tamamen belirginleşmiş ve çubuksu siyah renkte O-SiAlON taneleri oluşmuştur. Özellikle bu bölgelerde yüksek TiO_2 miktarından dolayı daha fazla sıvı fazın oluştuğu ve malzeme taşınım mekanizmalarını arttırarak tane büyümesini kolaylaştırmaktadır. Bu nedenle, % 7,5 ve 10 TiO_2 içeren numunelerde TiN tanelerinin GPS ile sinterlenen numunelerde olduğu gibi çok hızlı büyümüştür.



Şekil 8.32. SPS yöntemi ile sinterlenmiş numunelerin yüksek büyütmede alınmış SEM görüntüleri. a) % 2,5 TiO₂ b) % 5 TiO₂ c) % 7,5 TiO₂ d) % 10 TiO₂.



Şekil 8.32. (Devam) SPS yöntemi ile sinterlenmiş numunelerin yüksek büyütmede alınmış SEM görüntüleri. a) % 2,5 TiO₂ b) % 5 TiO₂ c) % 7,5 TiO₂ d) % 10 TiO₂.

8.6.3. Mekanik özellikler

Çizelge 8.8'de SPS yöntemiyle sinterlenen kompozitlerin sertlik (H_{V10}) ve kırılma tokluğu değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.8. SPS yöntemi ile sinterlenen kompozitlerin sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.

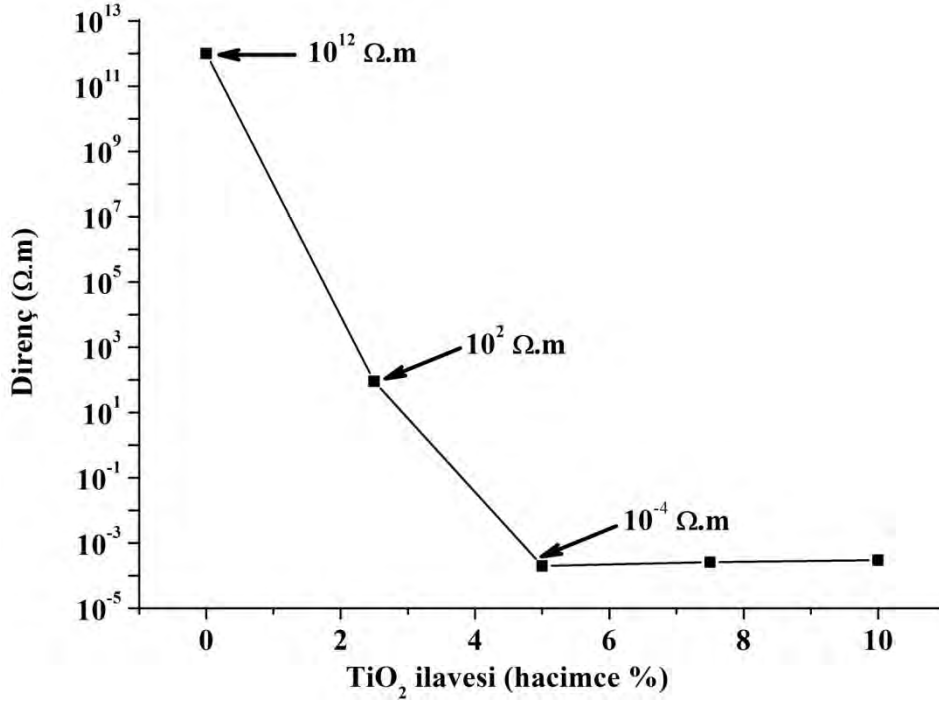
Kompozisyon	HV_{10} (GPa)	Kırılma Tokluğu ($MPa.m^{1/2}$) (\perp)	Kırılma Tokluğu ($MPa.m^{1/2}$) (#)
SN	$21,82 \pm 0,32$	$4,38 \pm 0,02$	$3,50 \pm 0,08$
SN % 2.5 TiO_2	$19,35 \pm 0,20$	$4,57 \pm 0,01$	$3,78 \pm 0,04$
SN % 5 TiO_2	$17,89 \pm 0,13$	$5,05 \pm 0,04$	$3,85 \pm 0,07$
SN % 7.5 TiO_2	$17,35 \pm 0,27$	$5,01 \pm 0,06$	$4,01 \pm 0,03$
SN % 10 TiO_2	$16,71 \pm 0,13$	$4,98 \pm 0,11$	$4,02 \pm 0,06$

Bahsedildiği üzere α - β SiAlON bileşiminin sertliği yapı içerisinde oluşan α -SiAlON fazının miktarına ve tane şekline bağlıdır. XRD analizleri ele alındığında numuneler aynı koşullarda sinterlenmesine rağmen birbirinden bağımsız α/β oranları sergilemiştir. Diğer yandan elde edilen sertlik değerleri incelendiğinde artan TiO_2 miktarı ile numunelerin sertlikleri ilavesiz SN malzemesine göre düşmüştür. Kompozitlerde artan TiO_2 miktarına bağlı olarak granülleri çevreleyen TiN miktarında artmakta, ayrıca O-SiAlON fazının da oluştuğu bilinmektedir. Her iki fazında düşük sertliği nedeni ile kompozitlerin sertliği düşmüştür. Aynı durum GPS ile sinterlenen kompozitlerde de gözlenmiştir.

Mikroyapı incelemelerinde bahsedildiği üzere SPS ile sinterlenen numunelerde sinterleme sonrası elde edilen tane boyutu başlangıç tane boyutu ile aynı kalmış diğer bir deyişle, hızlı sinterleme α ve β -SiAlON tanelerinin büyümesine izin vermemiştir. Kompozitlerde çatlak ilerlemesini engelleyecek iğnemi ve büyük β -SiAlON taneleri olmadığı için kırılma toklukları düşmüştür. Ayrıca, SPS esnasında uygulanan tek yönlü basıncından sıcak presleme yönteminde olduğu gibi basınca dik yönde kırılma tokluğunu düşürerek numunelerin toplam tokluk değerini düşürmüştür.

8.6.4. Elektriksel özellikler

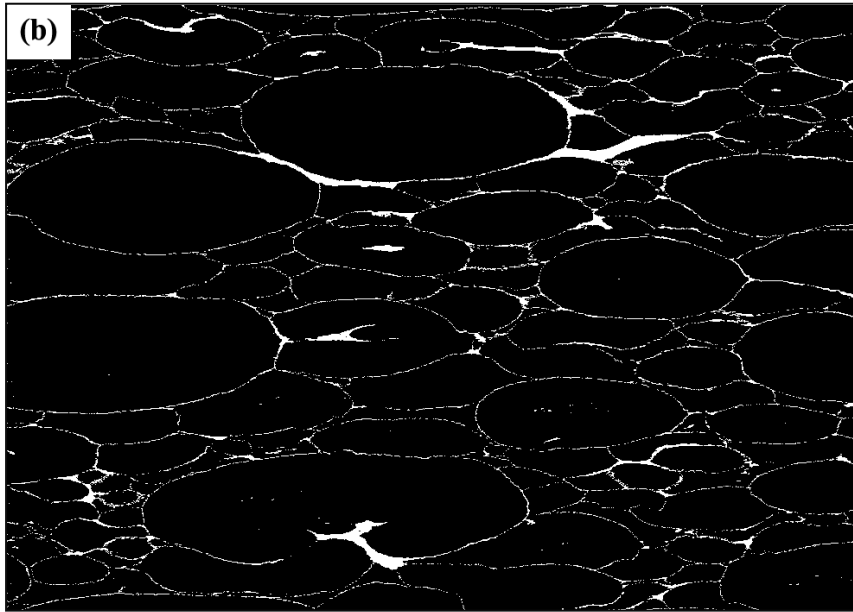
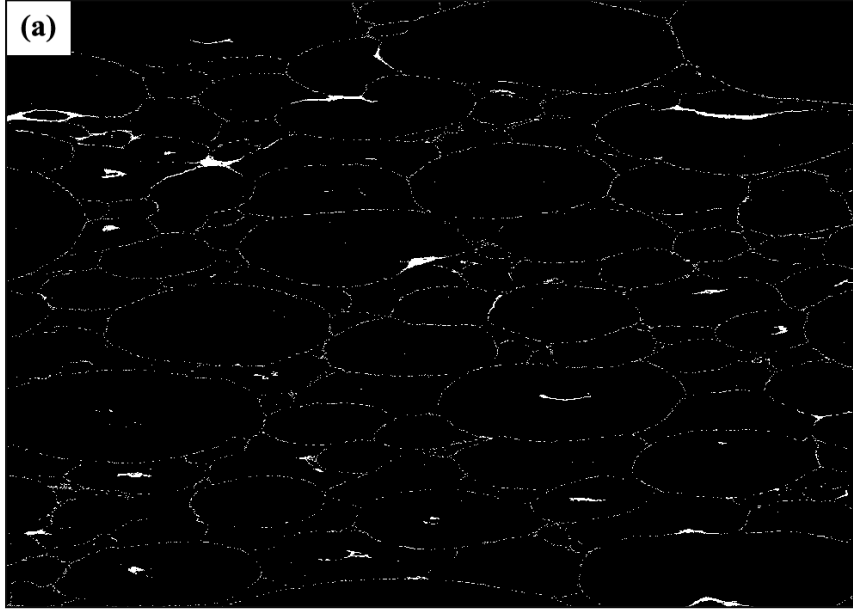
Şekil 8.33’de SPS yöntemiyle sinterlenen kompozitlerin TiO₂ miktarına bağlı olarak değişen elektriksel direnç değerleri verilmiştir.



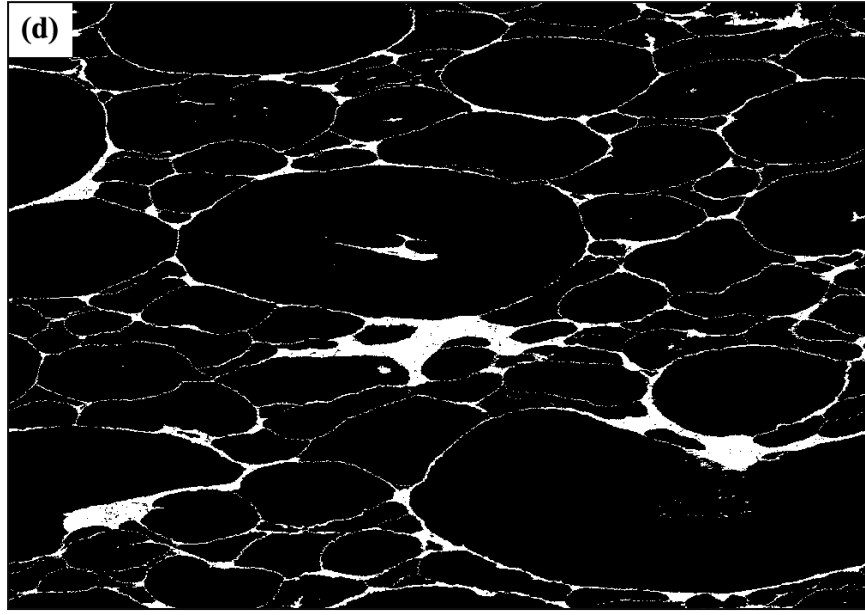
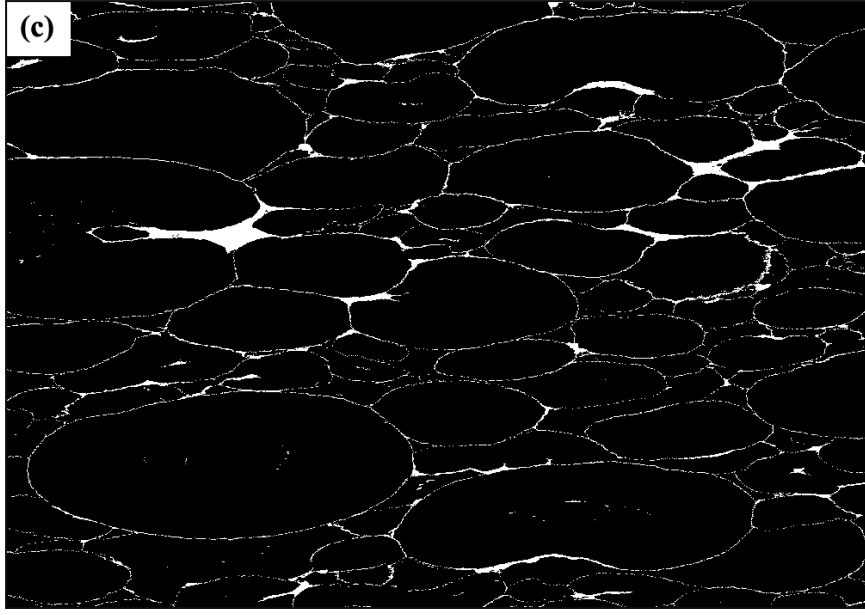
Şekil 8.33. SPS yöntemi ile sinterlenmiş TiO₂ ilaveli kompozitlerin elektriksel direnç değerleri.

% 2,5 TiO₂ takviye miktarında SN malzemesinin direnci 10¹¹ kat düşmüştür. İlave miktarının % 5 e çıkarılması ile direnç değeri 10⁴ kadar daha düşmüştür. % 5 ve daha fazla TiO₂ takviyeli kompozitler aynı direnç değerine sahiptir. Kompozitlerin iletkenlik mekanizmasını anlamak amacı ile aynı büyütme oranlarında alınmış görüntüler görüntü analiz programları (Scandium + Adobe Photoshop CS) kullanılarak işlenmiştir. Aynı koşullar kullanılarak işlenen görüntüler Şekil 8.34’de verilmiştir. Görüntülerde beyaz bölgeler içsel oluşan ve düşük dirence sahip TiN fazını diğer bölgeler ise yüksek dirence sahip SN malzemesini temsil etmektedir. Görüntülerde artan TiO₂ miktarına göre oluşan TiN tanelerinin teması çok net bir şekilde ayırt edilebilmektedir. Her kompozisyonda TiN ağ yapısının oluştuğu açıktır. % 2,5 ilaveli kompozit malzemede ağ yapısı birçok bölgede bozulmakta, diğer ilave miktarlarında ise devamlı bir ağ yapısı bulunmaktadır. Bu sonuçlardan çıkarılabilecek en önemli

nokta malzemelerin iletkenlik mekanizmasında oluşan ağ yapısının devamlılığının korunabilmesi ve kalınlığında da çok önemli bir etken olmasıdır.



đekil 8.34. SPS ile sinterlenmiş numunelerin görüntü işleme programlarında analiz edilmiş SEM görüntüleri **a)** % 2,5 TiO₂ **b)** % 5 TiO₂ **c)** % 7,5 TiO₂ **d)** % 10 TiO₂.



Şekil 8.34. (Devam) SPS ile sinterlenmiş numunelerin görüntü işleme programlarında analiz edilmiş SEM görüntüleri a) % 2,5 TiO₂ b) % 5 TiO₂ c) % 7,5 TiO₂ d) % 10 TiO₂.

GPS yönteminde aynı iletkenlik değerlerinin elde edilememesinin iki önemli nedeni tespit edilmiştir. Bunlardan birincisi SPS yönteminde uygulanan mekanik basınç granül şekillerinden bağımsız olarak kaplanmış granüllerin sıkışma davranışını artırarak içsel oluşan TiN tanelerinin temasını arttırmıştır. İkinci olarak kompozitlerin çok hızlı bir şekilde sinterlenmesi sayesinde TiN

tanelerinin büyümesi kontrol edilebilmiştir. Tane büyümesi gerçekleşse bile mekanik basınç nedeni ile tane teması korunmuştur.

9. TiCN SEGREGA AĞ YAPISINA SAHİP SiAlON ESASLI KOMPOZİTLER

9.1. Giriş

TiN ve TiC yüksek mekanik özellikleri nedeniyle seramik ve metal matrisli kompozit sistemlerde takviye faz olarak kullanılmaktadır [126]. TiCN her iki bileşimin özelliklerine sahiptir. Yüksek ergime noktası, sertliği ve TiN ve TiC e göre sahip olduğu yüksek oksidasyon direnci sayesinde yüzey kaplaması, elektronik ve otomotiv refrakter bileşenleri gibi alanlarda kullanılmaktadır [127]. TiCN'ün önemli özelliklerinden biriside sahip olduğu yüksek elektriksel iletkenliktir. Yapısında C ve N atomlarını bulundurması iletkenliğinin monolitik TiC ve TiN'den daha yüksek olmasını sağlamaktadır.

Si₃N₄ esaslı sistemlerde TiCN ilavesinin etkisi üzerine literatürde çok az sayıda yayın bulunmaktadır [77, 129]. Elde edilen sonuçlar hem elektriksel hem de mekanik olarak incelendiğinde, TiCN ilavesinin TiN ve MoSi₂ ilavesinden daha etkili olduğunu göstermektedir [77]. Dolayısıyla elektriksel iletkenlik anlamında TiCN ilavesi oldukça ilgi çekmektedir.

Çalışmanın bu bölümünde bir önceki başlık altında bahsedilen kaplama süreci esas alınarak spreyli kurutucuda üretilmiş granüllerin 60 nm ortalama tane boyutuna sahip TiCN tozu ile kaplanarak, granüller etrafında iletkenliği yüksek segregasyon TiCN ağıının oluşturması gerçekleştirilmiştir.

Hacimce % 2,5 – 10 TiCN kullanılarak granüller kaplanmıştır. Şekillendirilen ürünler GPS yöntemiyle 1790-1840 °C ve 1940-1990 °C sıcaklıkta sinterlenerek yoğunlaştırılmıştır. Elde edilen kompozitlerin yoğunlaşma davranışları, faz oluşumları, mekanik özellikleri, elektriksel özellikleri incelenmiştir.

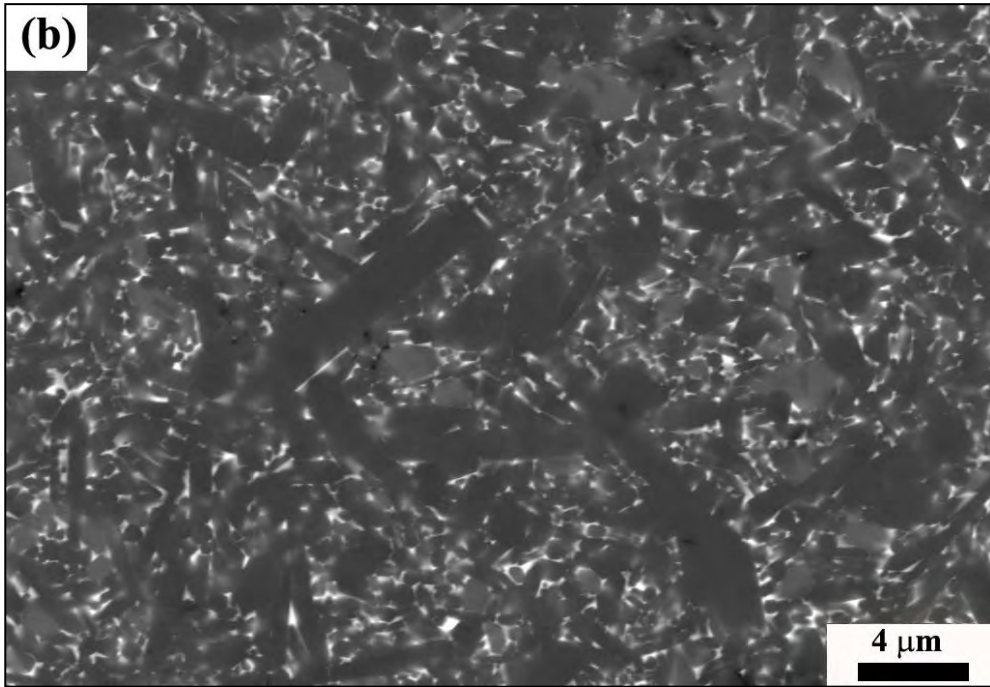
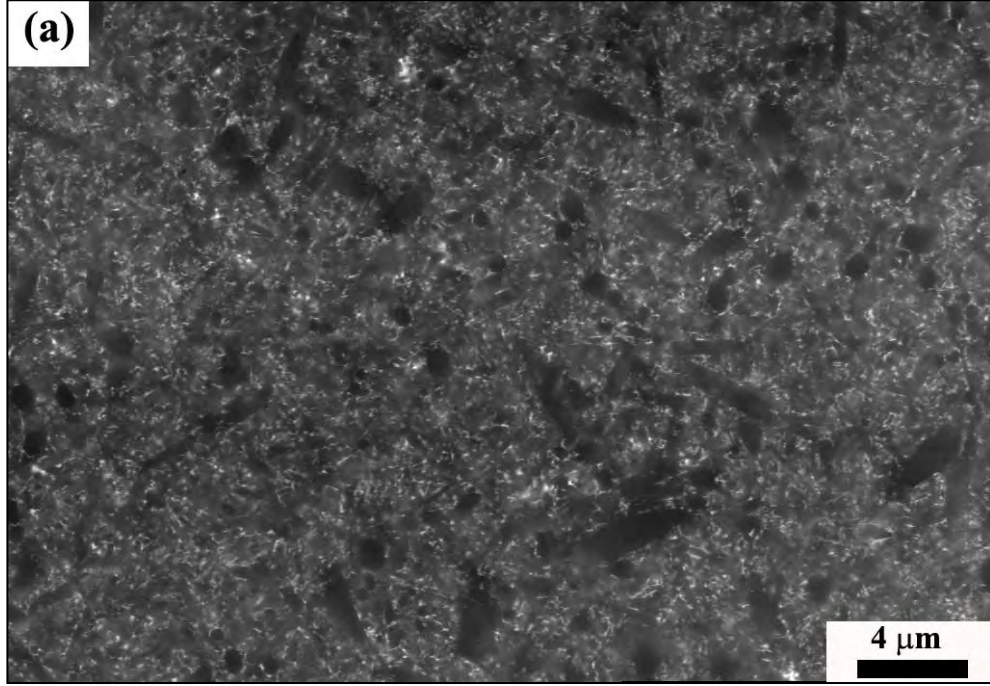
9.2. Yoğunluk ve Faz Analizi

Çizelge 9.1’de 1790–1840 °C’de Çizelge 9.2’de 1940-1990 °C sıcaklıkta 100 bar N₂ gaz basıncı altında GPS yöntemi ile sinterlenen TiCN takviyeli SiAlON kompozitlerin yoğunluk ve boyutsal çekme değerleri verilmiştir.

Çizelge 9.1. GPS ile farklı sıcaklıklarda sinterlenen TiCN takviyeli kompozitlerin yoğunluk ve çekme oranı değerleri.

Kompozisyon	1790-1840 °C		1940-1990 °C	
	Yığınsal Yoğunluk (g/cm ³)	Çekme Miktarı (%)	Yığınsal Yoğunluk (g/cm ³)	Çekme Miktarı (%)
SN	3,24	19,93	3,25	20,01
SN - % 2,5 TiCN	3,27	19,13	3,30	20,37
SN - % 5 TiCN	3,33	19,41	3,35	20,56
SN - % 7,5 TiCN	3,36	19,31	3,40	20,78
SN - % 10 TiCN	3,39	19,53	3,45	20,99

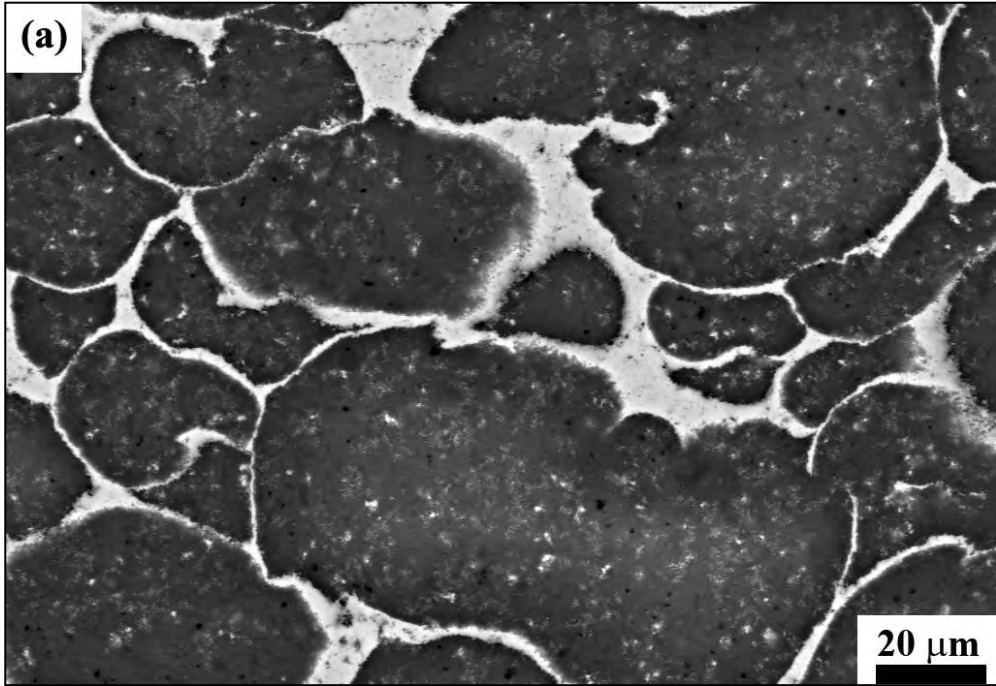
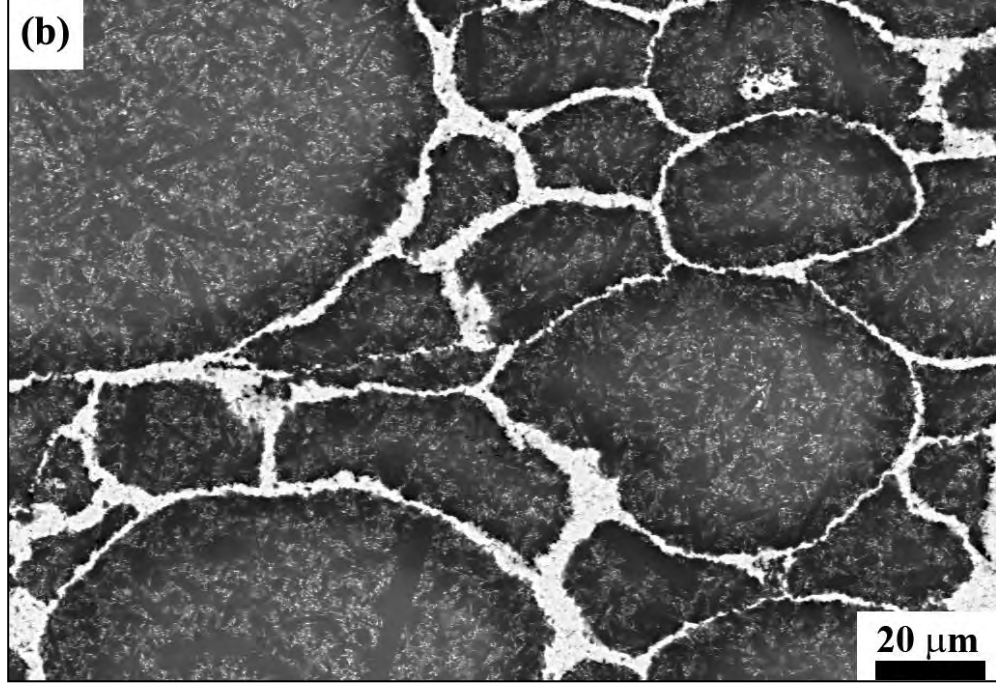
Sinterleme sıcaklığının 150 °C artırılması sonucu matris malzemesinin ve TiCN takviyeli kompozitlerin yoğunluk ve çekme miktarları yükselmiştir. Matris malzemesinin yoğunluğundaki değişim diğer kompozitlere göre göz ardı edilebilir bir değerdir ve her iki sıcaklıkta sinterlenen numunelerden yapılan mikroyapı analizlerinde kapalı gözenek oluşumuna rastlanmamıştır. Şekil 9.1’de karşılaştırmalı olarak sinterlenen SN seramiklerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Farklı sıcaklıkta sinterlenen SN seramiklerinin çok farklı bir mikroyapı gelişimine sahip olduğu görülmektedir. Artan sıcaklık ile α ve β SiAlON tanelerinin boyutu artmıştır.



Şekil 9.1. a) 1790–1840°C ve b) 1940-1990°C sıcaklıkta 100 bar N₂ gaz basıncı altında sinterlenmiş SN matris malzemesine ait SEM görüntüleri.

TiCN ilaveli kompozitlerde ise özellikle 1790-1840 °C’de sinterlenen hacimce % 10 TiCN ilaveli kompozit 3,39 g/cm³ yoğunluğa sahipken

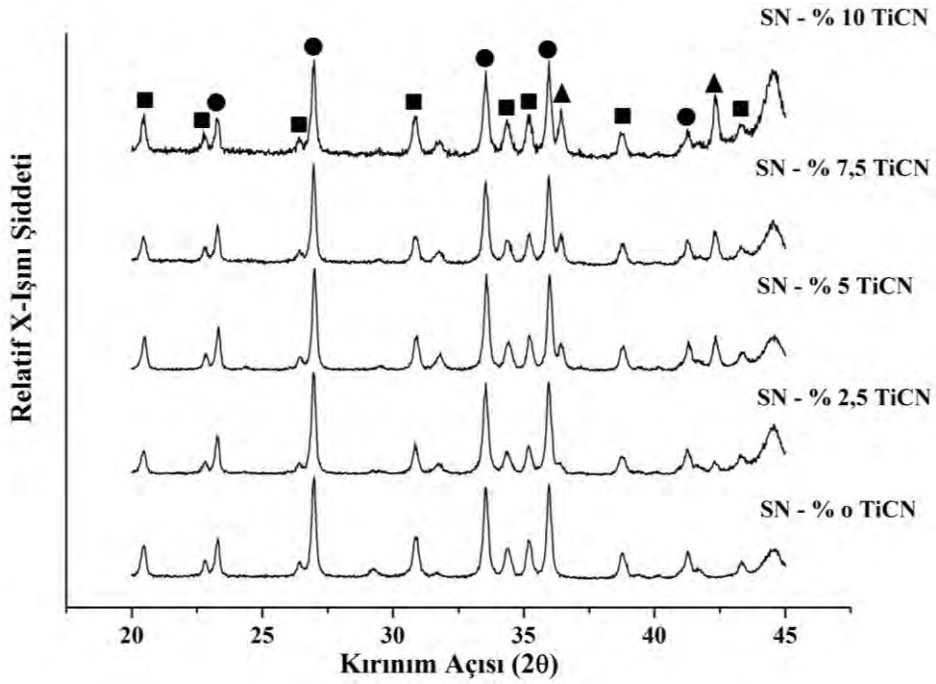
1940-1990 °C'de sinteleme sonucunda 3,45 g/cm³ yoğunluğa ulaşmıştır. Şekil 9.2'de farklı sıcaklıklarda sinterlenen hacimce % 10 TiCN ilaveli numunelerin geri yansımali elektron görüntüleri verilmiştir.



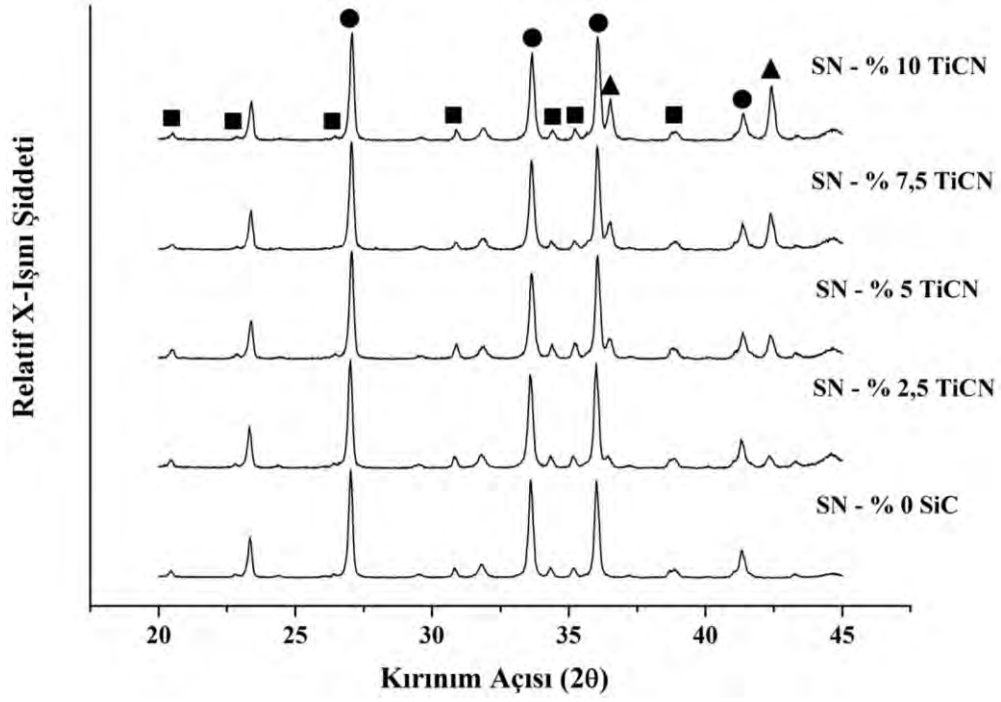
Şekil 9.2. a) 1790-1840 °C'de ve b) 1940-1990 °C' de sinterlenmiş, hacimce % 10 TiCN ilaveli numunelere ait SEM görüntüleri.

Düşük sıcaklıkta sinterlenen kompozitin genel olarak yoğunlaştığı fakat özellikle granül içlerinde kapalı gözenek oluşumu gerçekleşmiştir olduğu görülmektedir.

Şekil 9.3 ve 9.4’de sırasıyla 1790-1840 °C ve 1940-1990 °C sıcaklıklarda sinterlenmiş kompozitlerin XRD paternleri verilmiştir. Kompozitlerde oluşan ana fazlar α -SiAlON, β -SiAlON ve $TiC_{0.3}N_{0.7}$ dür. XRD paternlerinden elde edilen α - SiAlON ve β SiAlON yüzde miktarları Çizelge 9.2’de verilmiştir.



Şekil 9.3. 1790-1840 °C’de 100 bar N_2 gaz basıncı altında sinterlenen TiCN ilaveli kompozitlere ait XRD paternleri. (■: α -SiAlON, ●: β -SiAlON, ▲: $TiC_{0.3}N_{0.7}$)



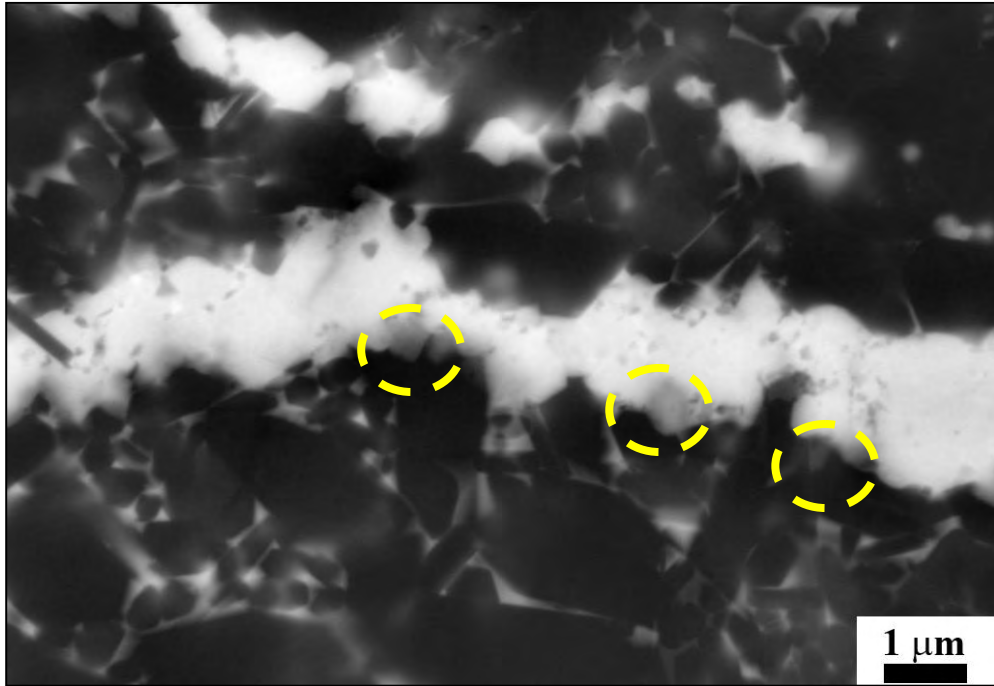
Şekil 9.4. 1940-1990 °C’de 100 bar N₂ gaz basıncı altında sinterlenen TiCN ilaveli kompozitlere ait XRD paternleri. (■: α-SiAlON, ●: β-SiAlON, ▲: TiC_{0,3}N_{0,7})

Çizelge 9.2. TiCN ilaveli kompozitlerin matris malzemesine ve sinterleme atmosferine bağlı olarak XRD analizlerinden elde edilen % α ve β SiAlON faz miktarları.

Kompozisyon	α / β (%)	
	1790-1840°C	1940-1990°C
SN	42 α / 58 β	16 α / 84 β
SN-2,5 TiCN	36 α / 64 β	20 α / 80 β
SN-5 TiCN	40 α / 60 β	23 α / 77 β
SN-7,5 TiCN	40 α / 60 β	24 α : 76 β
SN-10 TiCN	47 α / 53 β	27 α : 73 β

Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş SN seramiklerinde oluşan α -SiAlON ve β -SiAlON faz miktarları sıcaklığa bağlı olarak değişmiştir. Beklendiği üzere düşük sıcaklıktan dolayı $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON dönüşümü istenilen düzeyde gerçekleşmemiştir. Şekil 9.1’de verilen görüntülerde 1940-1990°C’de sinterlenen kompozitlerde boy/en oranı çok yüksek β -SiAlON taneler gelişmişken 1790-1840°C’de sinterlenen kompozitlerde ise β -SiAlON taneleri çok küçük boyuttadır ve mikroyapı gelişimi tamamlanamamıştır.

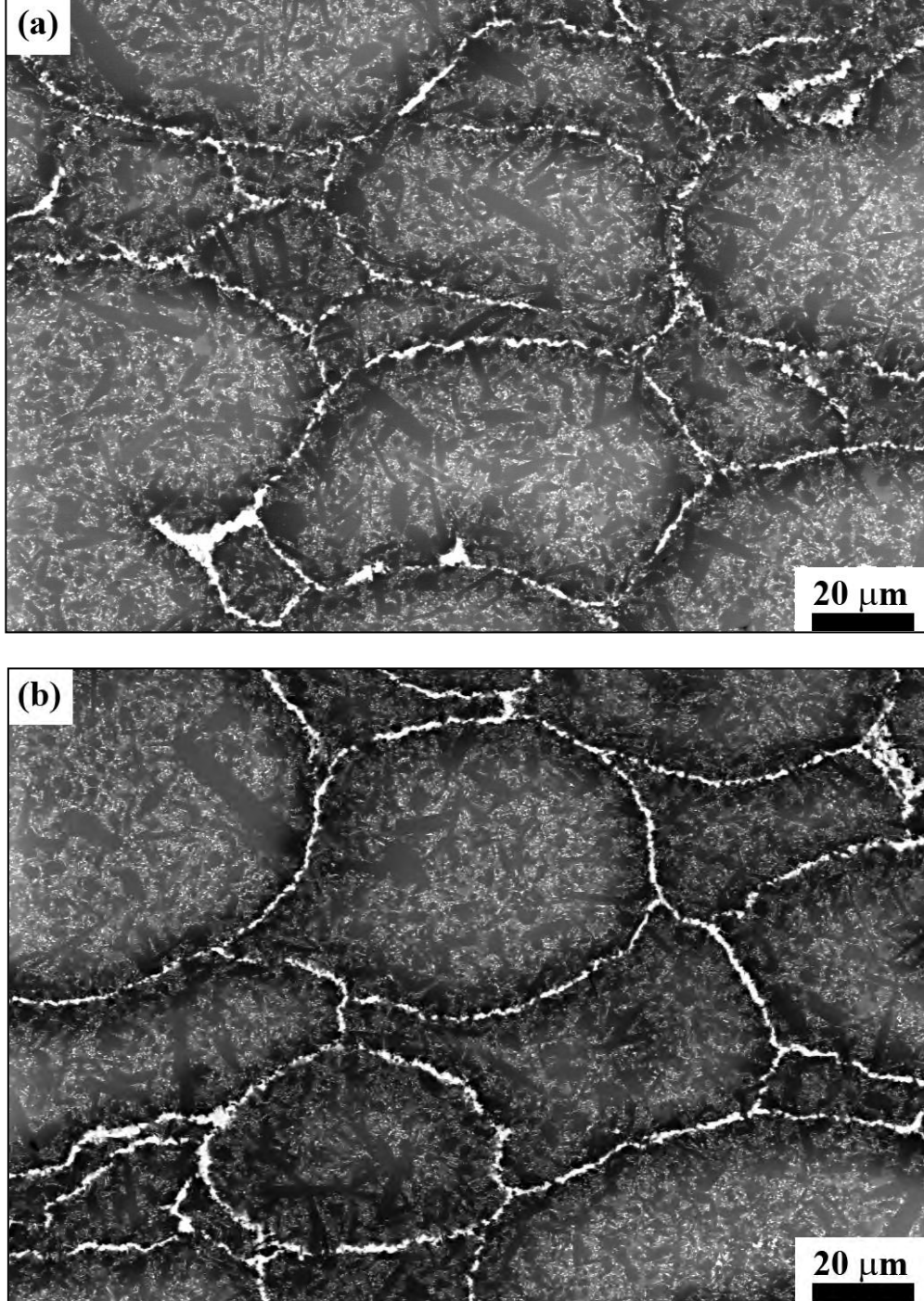
Sinterlenen TiCN partikül takviyeli kompozitlerin X-ışınları analizi ile karşılaştırıldığında kaplama prosesi ile üretilen kompozitlerde içsel SiC oluşumu tespit edilmemiştir. Fakat kompozitlerin mikroyapı çalışmaları esnasında TiCN taneleri ile granül sınırlarında az miktarda SiC oluşumlarına rastlanmıştır. Şekil 9.5’de 1940-1990 °C’de sinterlenmiş, hacimce % 7,5 TiCN takviyeli kompozitin, TiCN-granül sınırından alınan SEM görüntüsü yer almaktadır. Şekilde, yuvarlak içine alınmış açık gri renkli taneler SiC tanelerini temsil etmektedir. Bu fazın oluşum nedenleri Bölüm 7’de anlatılmıştır.



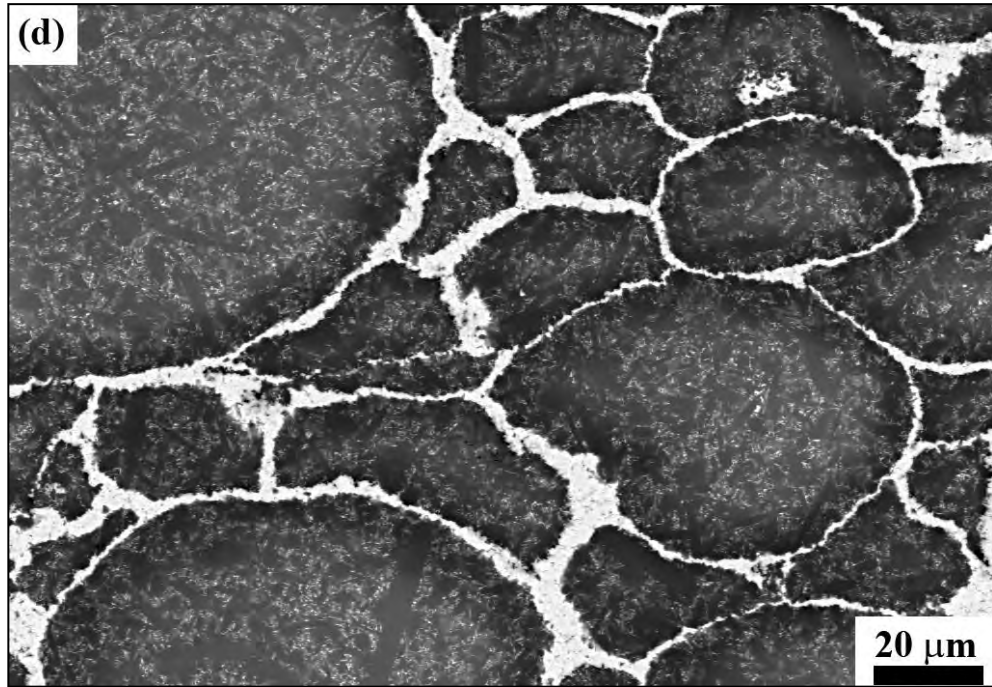
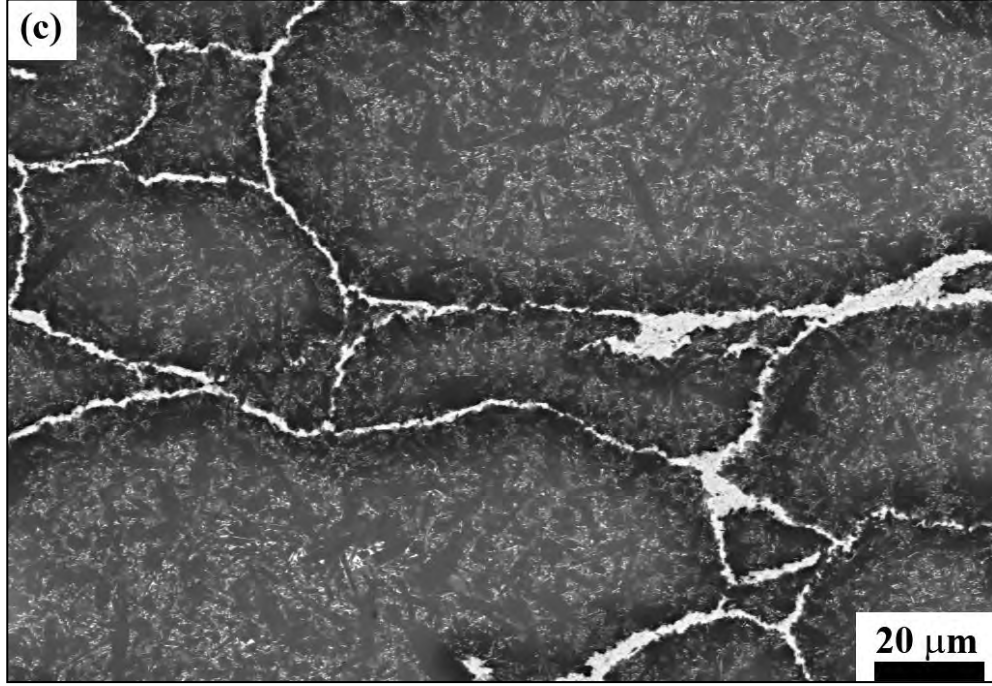
Şekil 9.5. TiCN ile kaplanan kompozitlerde içsel oluşan SiC taneleri.

9.3. Mikroyapı Analizi

Şekil 9.6'da 1940-1990°C'de sinterlenen TiCN ilaveli kompozitlerin SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 9.6. 1940–1990 °C sıcaklıkta 100 bar N₂ gaz basıncı altında sinterlenmiş TiCN ilaveli kompozitlerin SEM görüntüleri. a) % 2,5 TiCN b) % 5 TiCN c) % 7,5 TiCN d) % 10 TiCN.

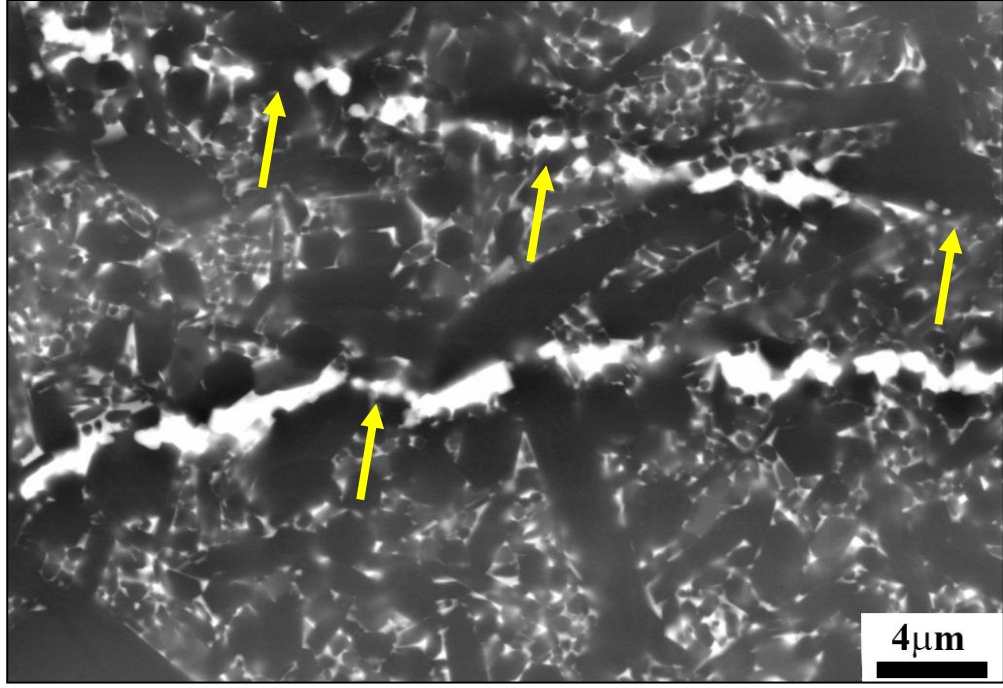


Şekil 9.6. (Devam) 1940–1990 °C sıcaklıkta 100 bar N₂ gaz basıncı altında sinterlenmiş TiCN ilaveli kompozitlerin SEM görüntüleri. a) % 2,5 TiCN b) % 5 TiCN c) % 7,5 TiCN d) % 10 TiCN.

Bütün bileşimlerde granüller başlangıç boyutlarını korumuşlar ve artan TiCN miktarına bağlı olarak birbirlerinden bağımsız olarak sinterlenmiştir. Mikroyapılarda homojen bir TiCN ağ yapısının oluştuğu ve kompozitlerin tamamen yoğunlaştığı görülmektedir. Artan TiCN miktarına bağlı olarak granül etrafındaki kaplama kalınlığı artmakta ve TiCN taneleri ağ yapısı oluşturmuştur. Belirgin olarak hacimce % 10 TiCN içeren numunede bütün granüllerin yüzeylerindeki kaplama kalınlığı ve homojenliği nedeniyle birbirlerinden bağımsız olarak sinterlenmişlerdir. Birbirinden ayrı sinterlemelerine rağmen granül içlerindeki α -SiAlON ve β -SiAlON tanelerinin oluşumu ayrıntılı bir şekilde görülmekte ve gözenek bulunmamaktadır. Bir önceki başlık altında anlatılan TiO₂ kaplı kompozitlerden farklı olarak granül boşluklarına dolan tanelerin sinterleme esnasında farklı çekme davranışı TiCN ilaveli kompozitlerde görülmemiştir. Proseste kullanılan TiCN taneleri arasında topaklanmalar olsa bile yoğunlaşmayı olumsuz etkilememiştir. Bu davranışın tozun yüzey karakteristiğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

TiCN taneleri ile granül sınırlarında yüksek bir kontrast farkı bulunmakta ve bu bölgelerde çoğunlukla β -SiAlON tanelerinin oluştuğu göze çarpmaktadır. Bu bölgelerde $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON dönüşümünün daha hızlı olduğu açıktır. TiCN tanelerinin yüzeyinde bulunan TiO₂ fazının sinterlemenin ilk aşamalarında bu bölgelerde sıvı faza girerek viskozitesini düşürmekte ve bu bölgelerdeki $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON dönüşümünü hızlandırmaktadır [129].

% 2,5 TiCN takviyeli kompozitten alınan SEM görüntülerinde (Şekil 9.7) ilave miktarının az olması nedeniyle kaplama kalınlığının granül yüzeylerinde eşit değildir, bu nedenle bazı bölgelerde granüller birleşmekte ve TiCN ağ yapısı bozulmaktadır. Bu durum kompozitin elektriksel iletkenliğini de kötü yönde etkilemiştir. Diğer kompozitlerde ise mikroyapı ve elde edilen elektriksel iletkenlik değerleri karşılaştırıldığında böyle bir durumla karşılaşılmamıştır.



Şekil 9.7. % 2.5 TiCN kaplı kompozitde granül sınırlarından alınan SEM görüntüsü

9.4. Mekanik Özellikler

1940-1990°C’de sinterlenen kompozitlerin sertlik, kırılma tokluğu, eğme mukavemeti ve elastik modülü Çizelge 9.3’de verilmiştir.

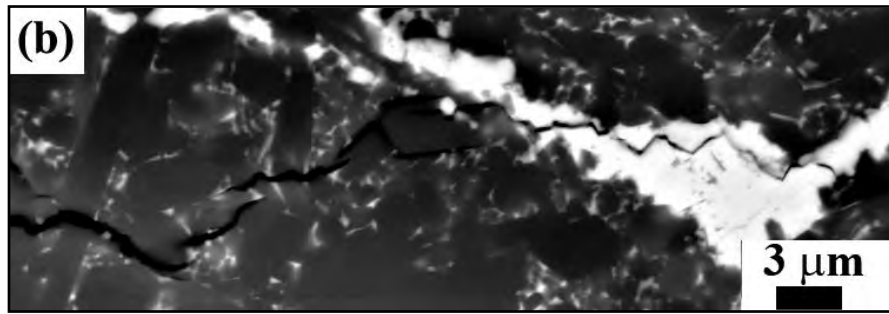
Çizelge 9.3. TiCN ilaveli kompozitlerin mekanik özellikleri.

TiCN içeriği (hacimce %)	Hv ₁₀ (GPa)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})	Mukavemet (MPa)	Elastik Modül (GPa)
0	14,85 ± 0.14	5,86 ± 0.11	720-860	-
2,5	14,87 ± 0.17	5,80 ± 0.06	602 ± 45	205 ± 15
5	14,95 ± 0.32	5,88 ± 0.12	625 ± 75	279 ± 20
7,5	14,96 ± 0.29	5,92 ± 0.09	642 ± 13	221 ± 18
10	15,01 ± 0.21	5,95 ± 0.07	642 ± 20	247 ± 25

α - β SiAlON kompozitlerinin sertliği eş eksenli olan α -SiAlON miktarına ve tane büyüklüğüne bağlıdır. α -SiAlON faz miktarı ne kadar yüksekse sertlikte o kadar yüksek olmaktadır. Kırılma tokluğu ise çubuksu visker yapıya sahip

β - SiAlON miktarına ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Partikül takviyeli kompozitte yüksek miktarda α -SiAlON fazı bulunması ve TiCN'in matris malzemesine göre daha sert olması bu kompozitlerin sertliğinin yüksek olmasını sağlamıştır. TiCN ile kaplama prosesi ile üretilen kompozitlerin sertliği, partikül takviyeli kompozitlere göre daha düşüktür. Kompozitlerin çok daha az oranda α -SiAlON fazı içermesi ve TiCN tanelerinin gelişi güzel değil bir düzen içinde yer almalarından dolayı sertlik düşmüştür.

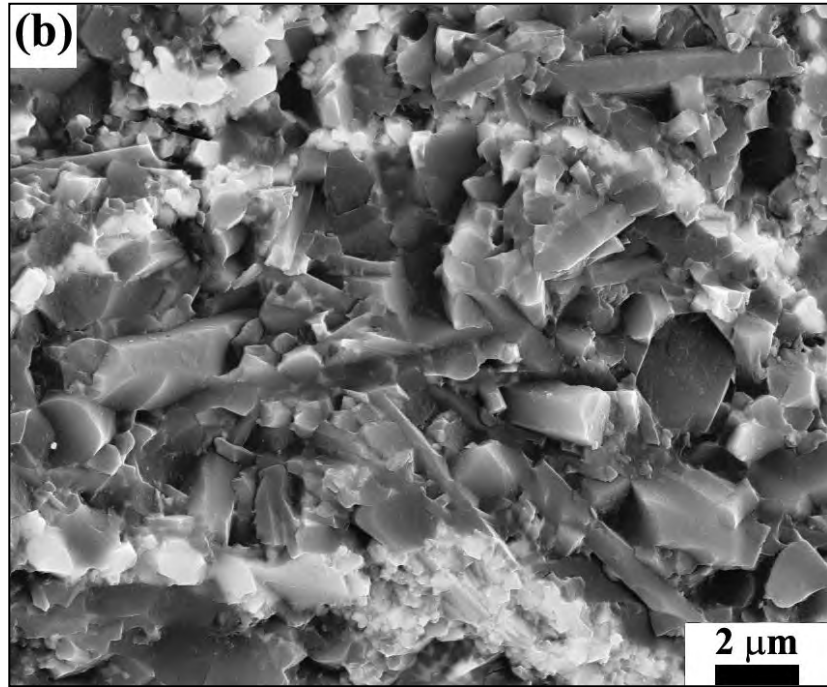
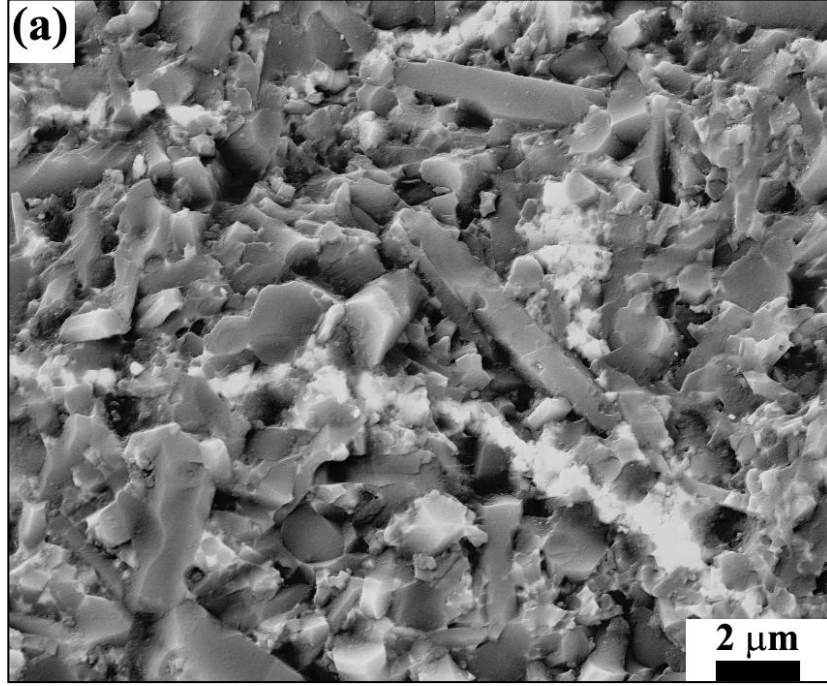
TiCN kaplı kompozitlerin kırılma tokluğu ile matris malzemesinin kırılma tokluğu yaklaşık aynı değere sahiptir. Granüllerin TiCN ile kaplanması kompozitlerin kırılma tokluğu üzerine olumlu veya olumsuz bir rol oynamamıştır. Şekil 9.8'de partikül takviyeli kompozitin ve % 10 TiCN kaplı kompozitin çatlak ilerleme görüntüleri yer almaktadır. Daha öncede belirtildiği üzere partikül takviyeli kompozit ince ve küçük boyutta β -SiAlON tanelerine sahiptir. Bu nedenle bu tanelerin kırılma tokluğu üzerinde etkili olmadığı SEM görüntülerinden de anlaşılmaktadır. Esas önemli rolü büyük tane boyutuna sahip sert TiCN taneleri oynamaktadır. TiCN kaplı numunede ise büyük boyutta β -SiAlON taneleri yer almakta ve görüldüğü üzere bazı bölgelerde çatlak saptırma ve tane çıkması mekanizmalarına neden olarak tokluğu yükseltmektedir. Benzer şekilde granül sınırlarında bulunan nano TiCN taneleri çatlağı saptırarak ve tokluk üzerine olumlu rol oynamıştır.



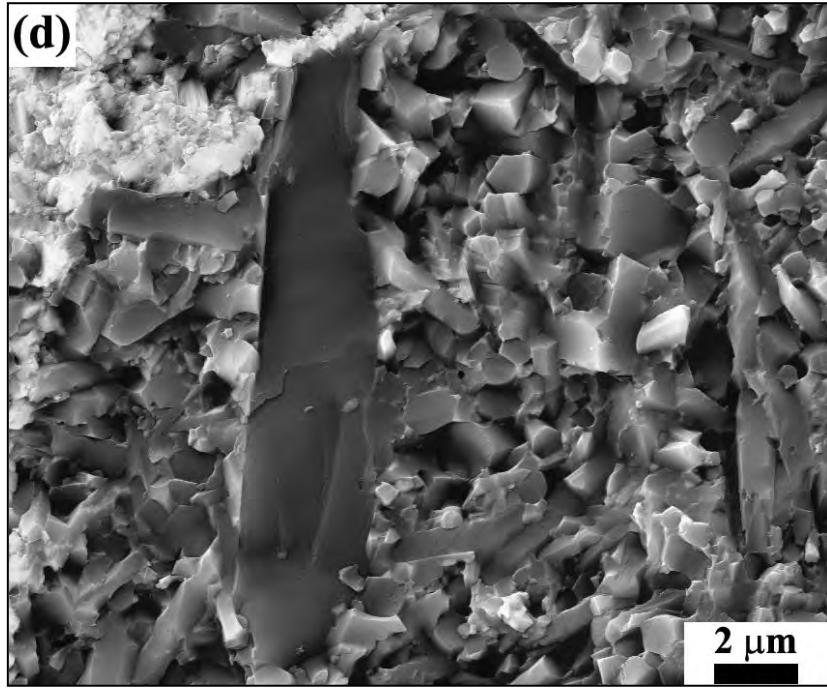
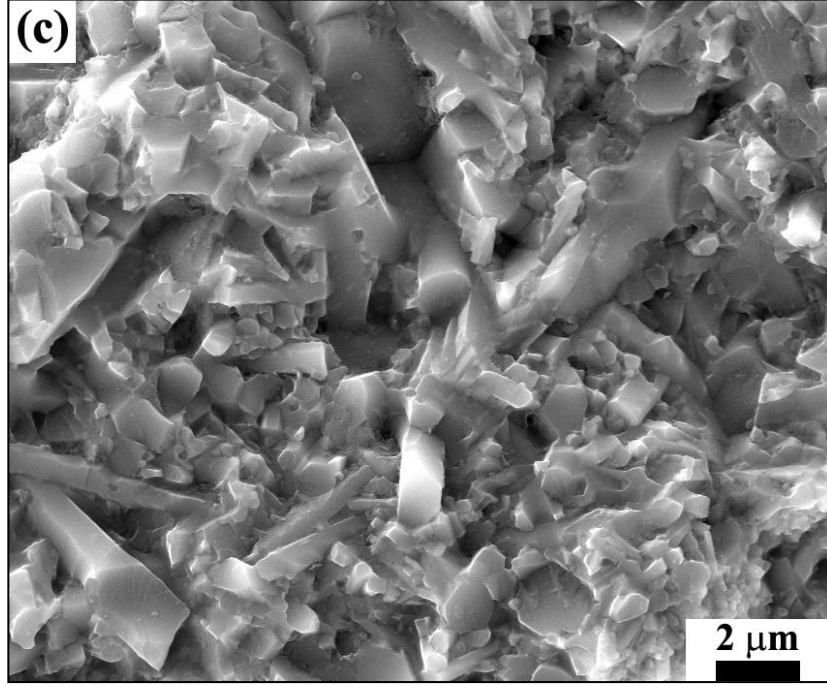
Şekil 9.8. Vickers indentasyonu esnasında oluşan çatlak ilerlemesi.

Üç nokta eğme testlerinde bütün kompozitler kırılmalı bir davranış göstermiştir. TiCN kaplı kompozitlerin mikroyapı değişimi nedeniyle eğme mukavemetinin matris malzemesine göre daha düşüktür. Kompozitlerde sürekli bir matris yapısının olmaması ve granül sınırlarının çok fazla olması matris malzemesine göre daha düşük eğme mukavemeti elde edilmesine neden olmuştur.

Kendi içlerinde karşılaştırıldığında artan TiCN miktarına bağlı olarak kompozitlerin eğme mukavemeti değeri de artmaktadır. SiAlON esaslı malzemelerde β -SiAlON fazı sahip olduğu iğnemsî şekli nedeni ile α -SiAlON'a göre mukavemet üzerine daha etkili bir rol oynamaktadır. TiCN kaplı kompozitlerin mikroyapılarında özellikle granül sınırlarında büyük boyutta β -SiAlON taneleri yer almaktadır. Ayrıca artan TiCN miktarı ile doğru oranda sınırlarda β -SiAlON miktarının arttığı da görülmektedir. β -SiAlON taneleri, tane çıkması, çatlak saptırma veya köprüleme mekanizmaları ile malzemenin tokluğunu ve mukavemetini arttırmaktadır. Kırılan numunelerin kırılma yüzeyleri incelendiğinde (Şekil 9.9) bahsedilen mekanizmaların hepsi bütün bileşimlerde tespit edilmiştir. Kırılma yüzeylerinde beyaz renge sahip TiCN tanelerinin bulunduğu bölgelerde çok fazla tane çıkması gözlenmemiştir. Bu tanelerin birbiri ve matris ile olan bağlanmalarının iyi olduğunu göstermektedir.



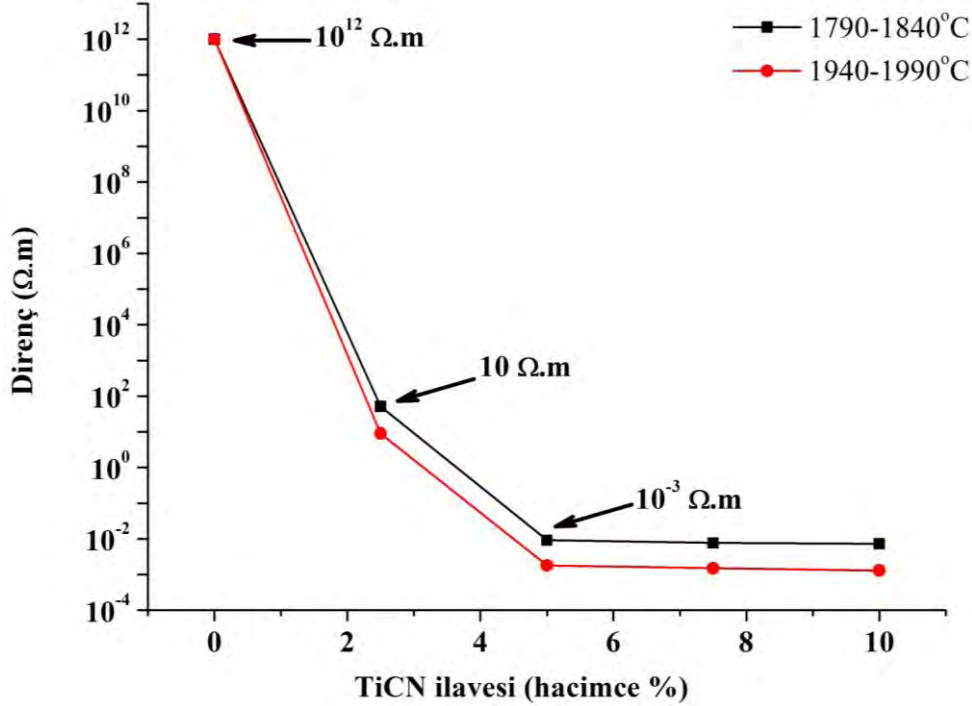
Şekil 9.9. Üç nokta eğme testi sonrası numunelerin kırık yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri. a) % 2,5 TiCN b) % 5 TiCN c) % 7,5 TiCN d) % 10 TiCN.



ğekil 9.9. (Devam) Üç nokta eğme testi sonrası numunelerin kırık yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri. a) % 2,5 TiCN b) % 5 TiCN c) % 7,5 TiCN d) % 10 TiCN.

9.5. Elektriksel Özellikler

1790-1840 °C ve 1940-1990 °C’de sinterlenen kompozitlerin elektriksel dirençleri karşılaştırılmalı olarak Şekil 9.10’da verilmiştir.



Şekil 9.10. GPS yöntemi ile sinterlenen TiCN ilaveli kompozitlerin elektriksel direnç değerleri.

Kompozitlerin elektriksel direnci her iki sinterleme sıcaklığında benzer davranış göstermektedir. Sadece % 2,5 TiCN ilavesinde direnç 10^{11} Ω.m mertebesinde düşmüştür. İlave miktarı % 5 ve üzerinde de yaklaşık 10^3 Ω.m’lik bir düşüş daha gerçekleşmiş fakat kendi içlerinde sabit kalmıştır. Elektriksel direncin bu derece değişmesi % 2,5 TiCN ilavesinde bile granüllerin homojen bir şekilde kaplandığını göstermektedir. Mikroyapı çalışmalarında % 2,5 TiCN ilaveli numunelerde granül sınırlarında TiCN tanelerinin teması kaybettiği gözlenmiştir. Bu noktalarda birbirine yakın TiCN tanelerinin partikül takviyeli kompozitlerde olduğu üzere tünelleme etkisi ile elektrik akımını iletmektedir.

Sinterleme sıcaklığı göz önüne alındığında kompozitlerin yoğunluk değerleri değişmektedir. Düşük sıcaklıkta sinterlenen kompozitlerde de aynı düzeyde direnç elde edilmesi, granül yüzeyinin kaplandığı tozun özelliklerinin önemini belirtmektedir. TiO₂ ilaveli kompozitler ile karşılaştırıldığında TiCN

ilaveli kompozitler elektrik akımının iletilmesi için gerekli olan tane temasının ve ilave fazın tane boyutunun bu proses için ana değişken olduğunu ortaya koymaktadır. Nano boyutta (60 nm) toz kullanıldığında granül yüzeyleri çok az ilave miktarlarında bile homojen bir şekilde kaplanmıştır. Ayrıca diğer önemli bir değişkeninde tozların paketleme davranışları olduğu düşünölmektedir. Paketleme oranı yükseldikçe granüllerin yüzeyindeki kaplama tabakasına ait partiköllerin birbiri ile teması artmaktadır.

TiCN ilaveli kompozitlerde görölen bir diğer farklılık ise TiCN tanelerinde sinterleme esnasında TiO₂ ilaveli numunelerde olduğu gibi tane büyümesinin gerçekleşmemesidir. Bu sayede TiCN taneleri arasındaki mesafe bozulmamış ve tane-tane teması kaybolmamıştır.

10. SiC SEGREGÉ AĞ YAPISINA SAHİP SiAlON ESASLI KOMPOZİTLER

10.1. Giriş

Sahip olduğu yüksek ısıl iletkenlik (~120-180 W/m.K) ve silisyuma yakın ısıl genişleme katsayısı ($4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) nedeniyle SiC yarı-iletken endüstrisinde kullanılan silikon altlıklara alternatif olan en önemli malzemelerden birisidir [130]. Si_3N_4 'e yakın ısıl genişleme katsayısı ve yüksek mekanik özellikleri nedeniyle, bu malzemelerin mekanik ve yüksek sıcaklık özelliklerini iyileştirmek amacıyla takviye faz olarak kullanılmaktadır. [83, 131]. Takviye faz olarak SiC ilavesinin, Si_3N_4 esaslı malzemelerde elektriksel ve ısıl iletkenlik davranışı üzerine yapılmış çok az sayıda çalışma bulunmaktadır.

Çalışmanın bu bölümünde SiAlON esaslı matris malzemesinde SiC segregé ağ yapısı oluşumu amaçlanmıştır. Elektriksel iletkenliğin yanı sıra oluşan ağ yapısının ısıl iletkenlik üzerine olan etkisi de araştırılmıştır. Çalışmada ortalama tane boyutu 75 nm olan ve 23-26 m^2/g yüzey alanına sahip SiC kullanılmıştır. SiC taneleri ve SiAlON granülleri deneysel çalışma kısmında anlatıldığı üzere karıştırılarak GPS metodu ile sinterlenmiştir. Sinterleme 100 bar N_2 gaz basıncı altında 1940-1990 $^{\circ}\text{C}$ 'de 1-2 saat süre ile gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen kompozitlerin elektriksel iletkenlik davranışı iki prob yöntemi ve empedans ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Bunun yanı sıra SiC ilavesinin SiAlON matrisin ısıl yayılım özelliğine olan etkisi yayılım ölçümleri sonucu elde edilmiştir.

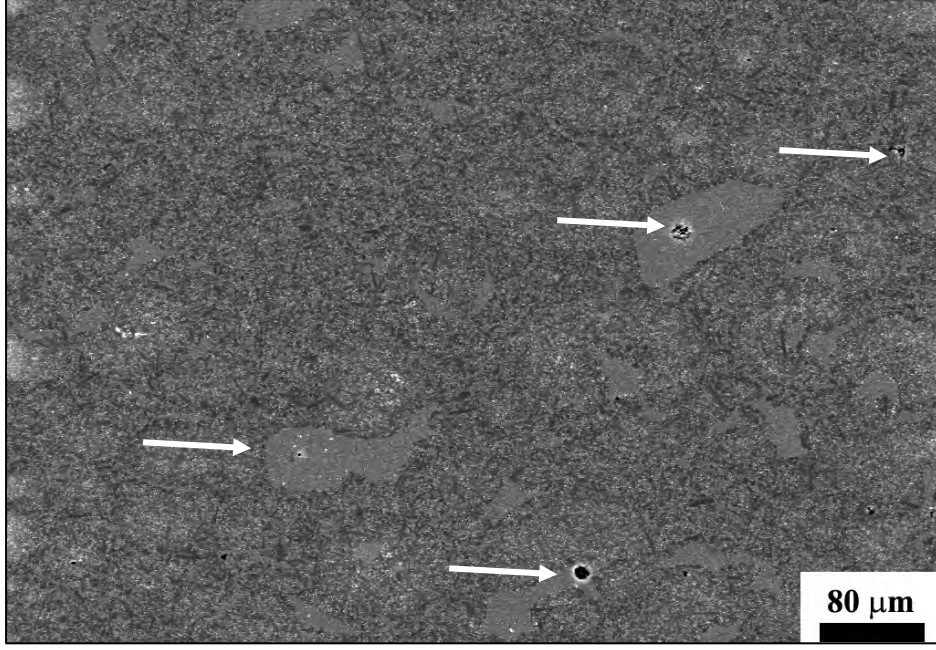
10.2. Yoğunluk ve Faz Analizi

Çizelge 10.1’de GPS yöntemi ile 1940-1990 °C sıcaklıkta 100 bar N₂ gaz basıncı altında sinterlenmiş, kompozitlere ait elde edilen yığınsal yoğunluk, gözenek ve boyutsal çekme değerleri verilmiştir. Yoğunluk ölçümleri öncesi sinterlenen peletlerin yüzeyi sinterleme öncesi yüzeylerine uygulanan h-BN ile oluşabilecek reaksiyon tabakasını elimine etmek üzere taşlanmıştır.

Çizelge 10.1. Hacimce % 2,5-10 SiC partikülleri ile kaplanmış SN kompozitine ait yığınsal yoğunluk, gözenek ve boyutsal çekme değerleri.

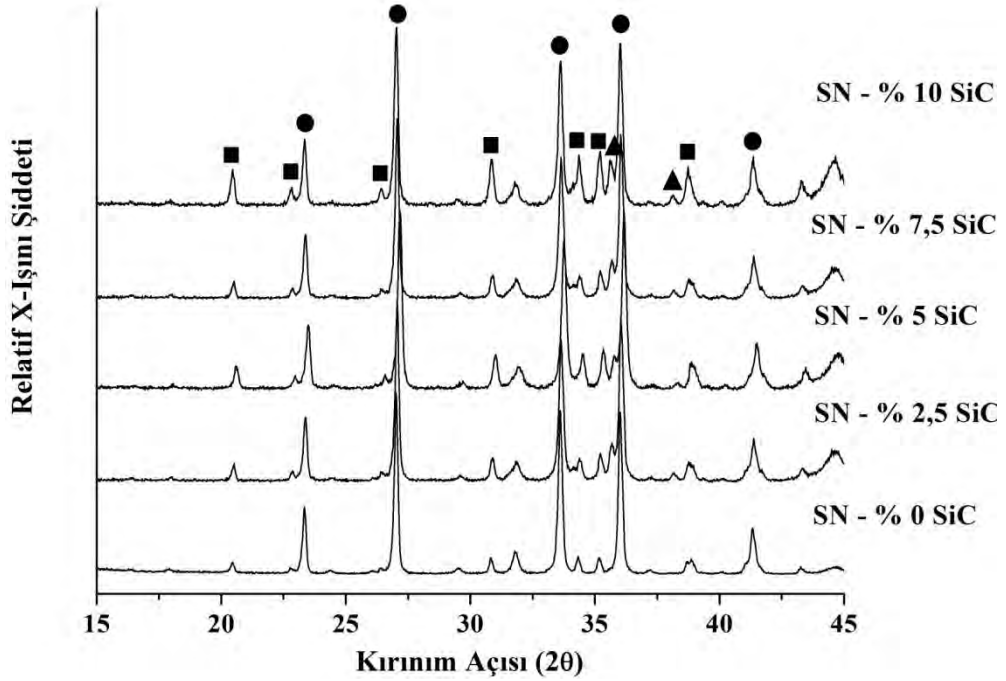
Kompozisyon	Yığınsal yoğunluk (g/cm ³)	Açık gözenek (%)	Boyutsal Çekme (%)
SN	3,25	0,01	20,78
SN – 2,5 SiC	3,25	0,05	19,34
SN – 5 SiC	3,25	0,05	19,19
SN – 7,5 SiC	3,23	0,07	19,84
SN – 10 SiC	3,21	0,09	19,10

Elde edilen değerlere göre % 7,5 ve 10 SiC ilavesinde kompozitlerin yoğunluğu azalmıştır. Yapılan mikroyapı çalışmalarında kapalı gözeneğe rastlanmamıştır. Fakat sinterleme öncesi, tozların karıştırma işlemi esnasında SiC ilave miktarının artışına bağlı olarak büyük boyutlarda topaklar oluştuğu tespit edilmiştir. Şekil 10.1’de % 10 SiC ilaveli kompozitten alınan SEM görüntüsünde özellikle topakların bulunduğu alanlarda gözenekler bulunmaktadır. Bu oluşumlar kompozitlerin yoğunluğunu düşürmektedir.



Şekil 10.1. Hacimce % 10 SiC ilaveli kompozitlerde gözenek oluşumu.

Şekil 10.2’de SiC ilaveli kompozitlerin elde edilen XRD paternleri verilmiştir.

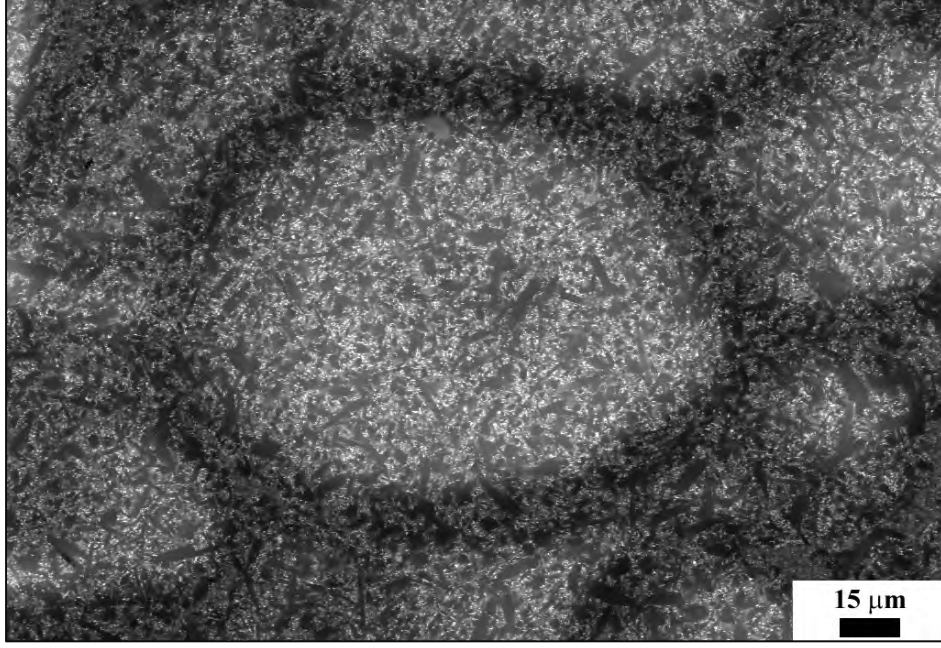


Şekil 10.2. 1940-1990 °C’de sinterlenmiş SiC ilaveli kompozitlere ait XRD paternleri
[■: α-SiAlON, ●: β-SiAlON, ▲: SiC (Moissanite 6H)]

XRD paternlerinde, α -SiAlON, β -SiAlON ve SiC (6H) fazlarının ana fazlar olduğu görülmektedir. Yeni bir faz oluşumuna rastlanmamıştır. Çizelge 10.2’de XRD paternlerinden hesaplanan α -SiAlON ve β -SiAlON faz yüzdeleri verilmiştir. Başlangıçta 25 α ve 75 β -SiAlON olarak tasarlanan SN kompozisyonunun α -SiAlON oranı % 17 olarak hesaplanmıştır. 1890-1940 °C’de sinterlenen SN malzemesinde elde edilen α -SiAlON oranı ise 21 olarak hesaplanmıştır. α -SiAlON oranının düşmesinin nedeni numunelerin sinterlemesi için seçilen sıcaklığın yüksek olması ve süreye ve sıcaklığa bağlı olarak daha fazla $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON dönüşümünün gerçekleşmesidir. SiC ilaveli kompozitlerde ise % 7,5 ve 10 ilave miktarında α -SiAlON faz miktarı artmıştır. TiCN ilaveli kompozitlerin üretiminde belirtildiği üzere, sinterlemenin başlangıcında SiC tanelerinin yüzeyindeki SiO₂’nin sıvı faza girerek sıvı faz miktarını ve viskozitesini arttırdığı düşünülmektedir. Bu bölgelerde $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON dönüşümü granül içlerine göre daha hızlı olması ve sinterleme sonrası granül içlerine göre bu bölgelerde daha yüksek oranda β -SiAlON tanelerinin oluşması olasıdır. Liu ve ark. [79] yaptıkları çalışmada SiC ilavesinin $\alpha \rightarrow \beta$ SiAlON dönüşümünü engellediğini belirtmişlerdir. Mikroyapı çalışmaları bu yaklaşımı desteklemektedir. Şekil 10.3’de % 10 SiC ilaveli numuneden alınmış geri yansımali elektron görüntüsü yer almaktadır. Görüntüden de anlaşıldığı üzere özellikle granül sınırlarında yüksek miktarda β -SiAlON tanesi yer almaktadır. Granül içlerinde ise β -SiAlON ve α -SiAlON taneleri yer almaktadır. Siyah renkli taneler β -SiAlON fazını temsil etmektedir.

Çizelge 10.2. SiC ilaveli numunelerin X-ışınları paterninden elde edilen α, β SiAlON faz oranları.

Kompozisyon	$\alpha : \beta$
SN	17 : 83
SN – 2,5 SiC	23 : 77
SN – 5 SiC	25:75
SN – 7,5 SiC	31 : 68
SN – 10 SiC	40 : 59

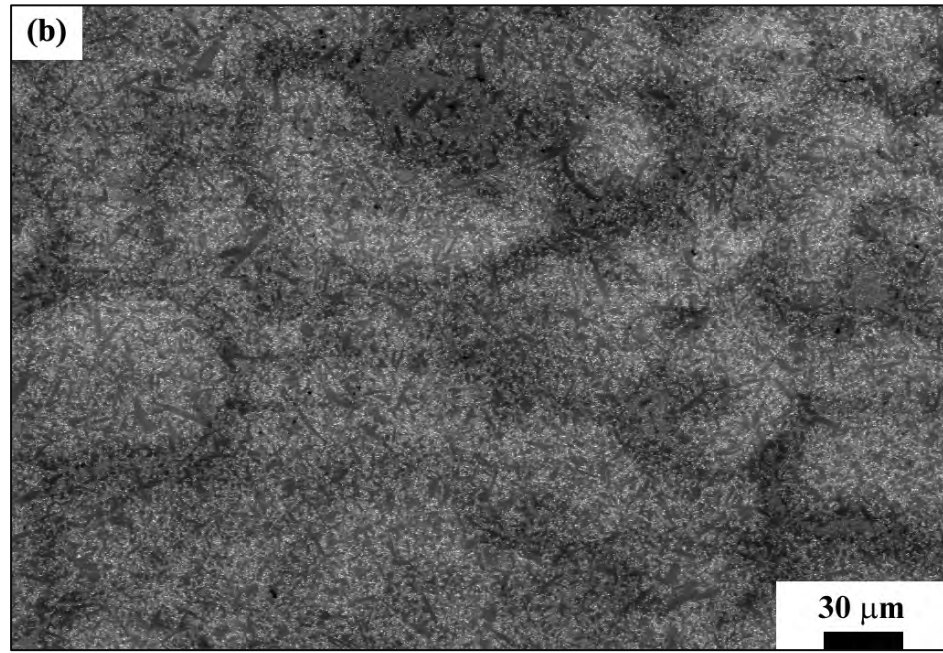
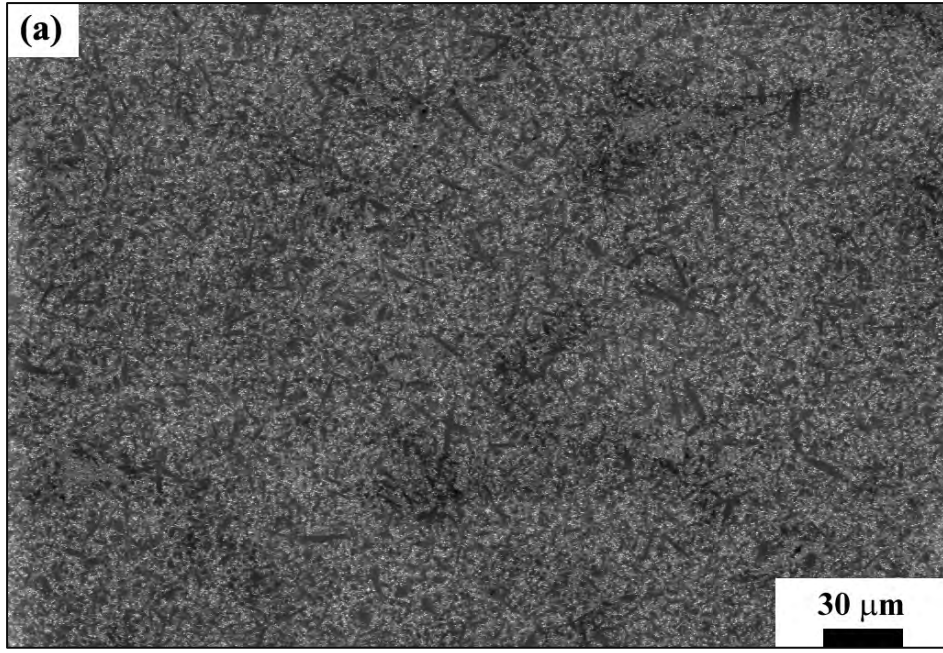


Şekil 10.3. Granül etrafında oluşan β -SiAlON tanelerinin gösterimi

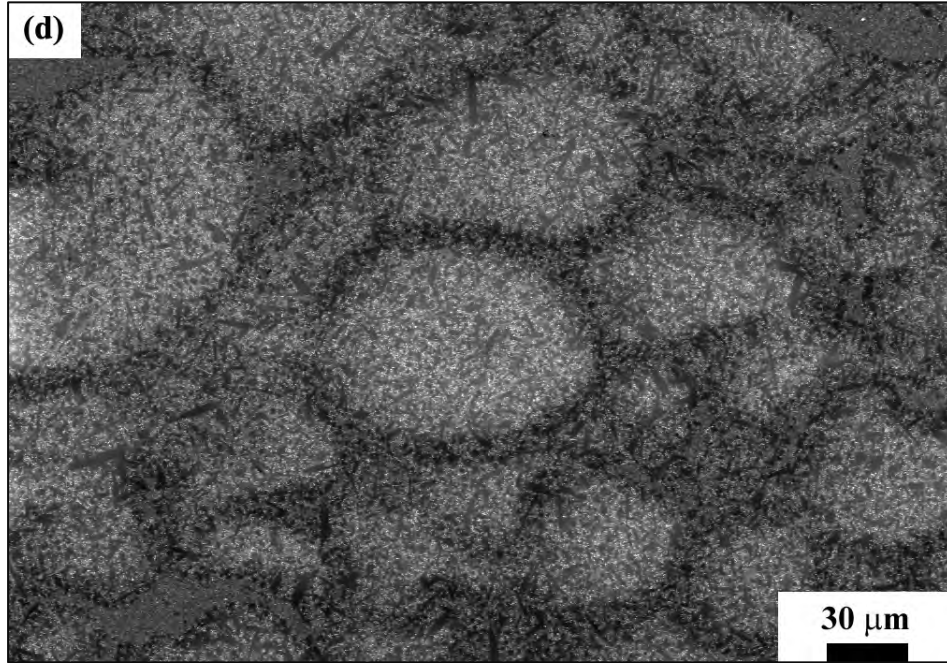
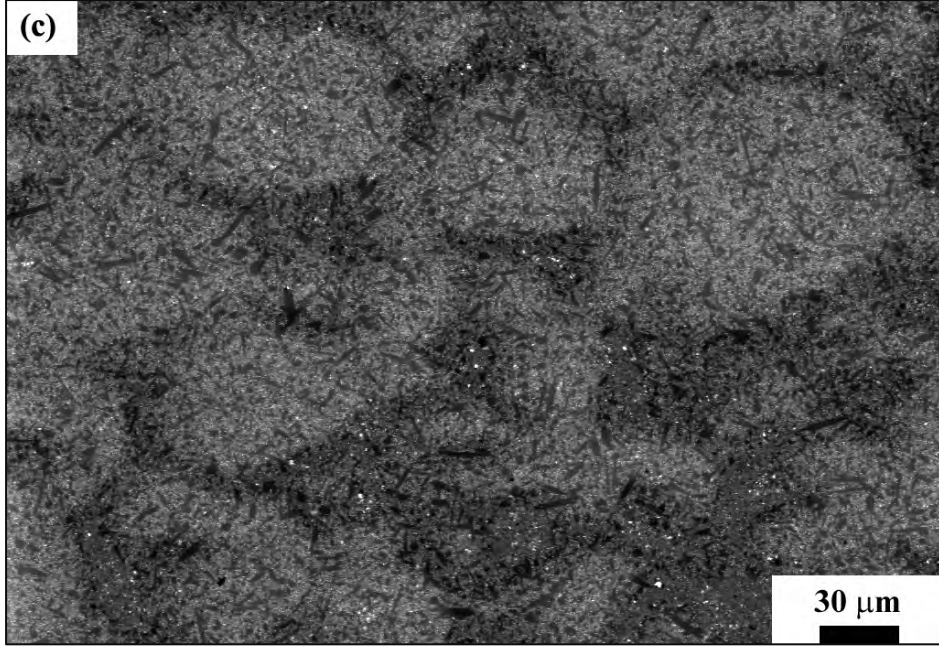
10.3. Mikroyapı Analizi

Şekil 10.4’de SiC ilaveli kompozitlere ait SEM görüntüleri verilmiştir. SiC ve oluşan SiAlON tanelerinin benzer atom ağırlığında olması ve ilave edilen SiC tanelerinin tane boyutundan dolayı düşük büyütmede alınan görüntülerde SiC taneleri ayırt edilememektedir. Görüntülerde artan SiC miktarına bağlı olarak granül sınırlarında oluşan çubuksu β -SiAlON taneleri nedeni ile granül sınırları daha belirgin hale gelmektedir. Özellikle % 7,5 ve 10 SiC ilaveli numunelerde farklılık açıkça görülmekte ve SiC tanelerinin bir ağ yapısı oluşturdukları söylenebilir.

Granül sınırlarında bulunan β -SiAlON taneleri granül içindeki tanelere göre daha koyu renktedir. Bu farklılığı parlatma esnasında meydana gelebilecek kalınlık farkından dolayı olabileceği düşünülmektedir.

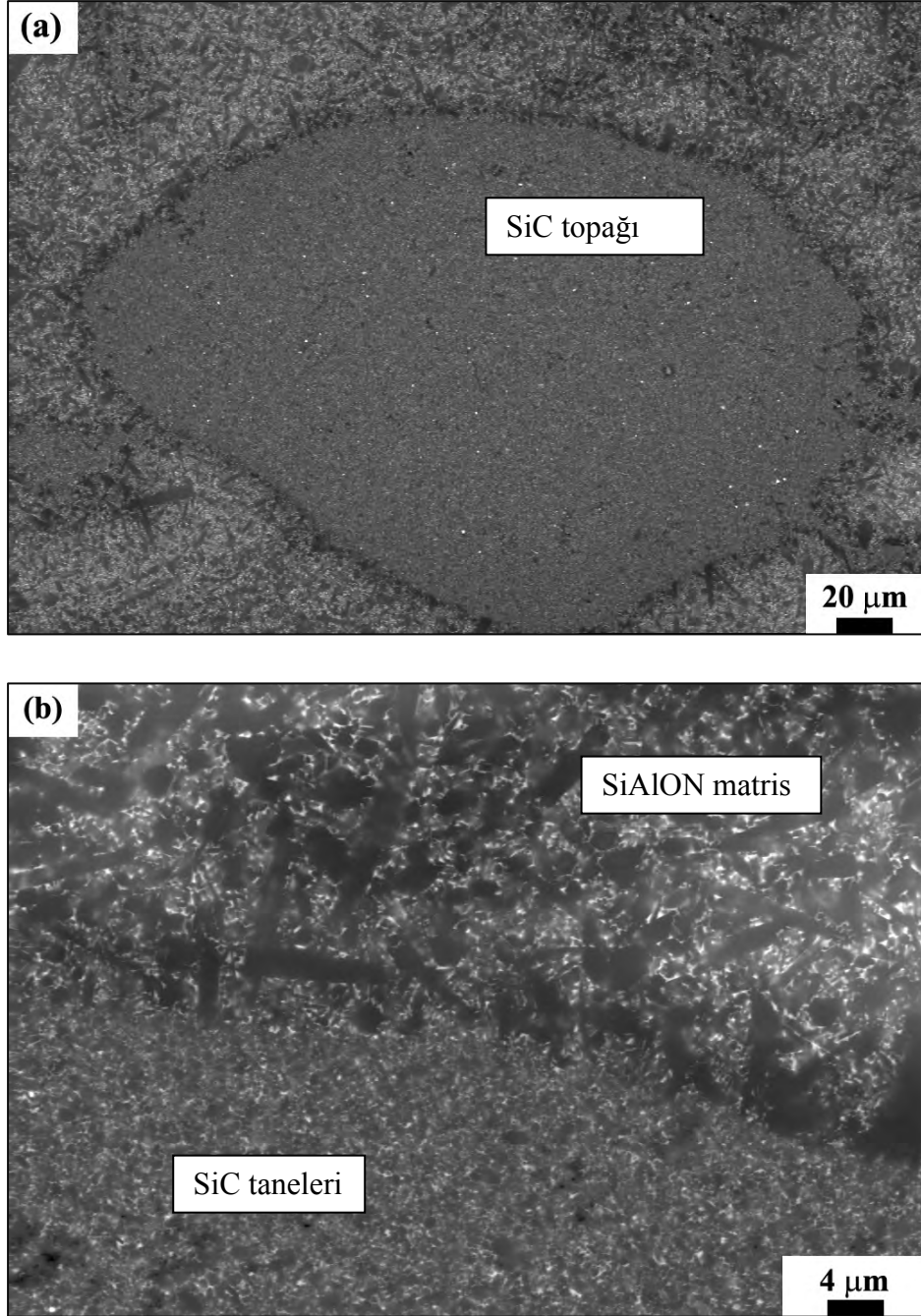


ğekil 10.4. 1940–1990°C sıcaklıkta 100 bar N₂ gaz basıncı altında sinterlenmiş SiC ilaveli kompozitlerin geri yansmalı elektron görüntüleri. a) % 2,5 SiC b) % 5 SiC c) % 7,5 SiC d) % 10 SiC.



Şekil 10.4. (Devam) 1940–1990°C sıcaklıkta 100 bar N₂ gaz basıncı altında sinterlenmiş SiC ilaveli kompozitlerin geri yansımali elektron görüntüleri. a) % 2,5 SiC b) % 5 SiC c) % 7,5 SiC d) % 10 SiC.

SiC tanelerinin etrafında yüksek miktarda β -SiAlON tanelerinin oluştuğu yüksek b \ddot{u} y \ddot{u} tmelerde alınan g \ddot{u} r \ddot{u} nt \ddot{u} lerle de desteklenmiştir (şekil 10.5).



şekil 10.5. SiC taneleri etrafında β -SiAlON tanelerinin oluşumunun g \ddot{u} sterimi a) SiC topağı b) topak-matris sınırı

şekil 10.5a'da karıştırma esnasında topaklanmış olmuş SiC tanelerinin sinterleme sonrası g \ddot{u} r \ddot{u} nt \ddot{u} s \ddot{u} g \ddot{u} r \ddot{u} lmektedir. 100 μ m'nin \ddot{u} zerinde olduğu g \ddot{u} r \ddot{u} len

SiC topakları SiAlON matrisden bağımsız olarak homojen bir şekilde sinterlenmiştir.

10.4. Mekanik Özellikler

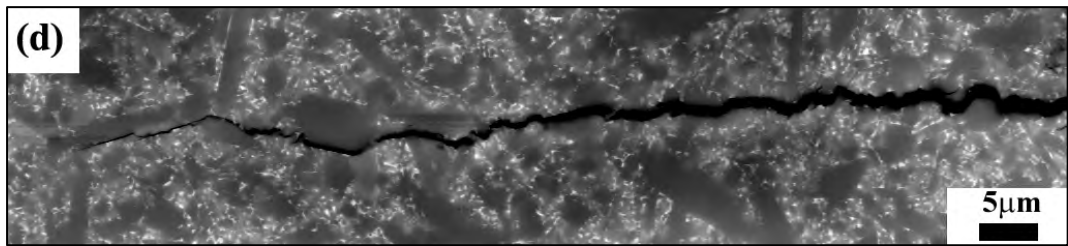
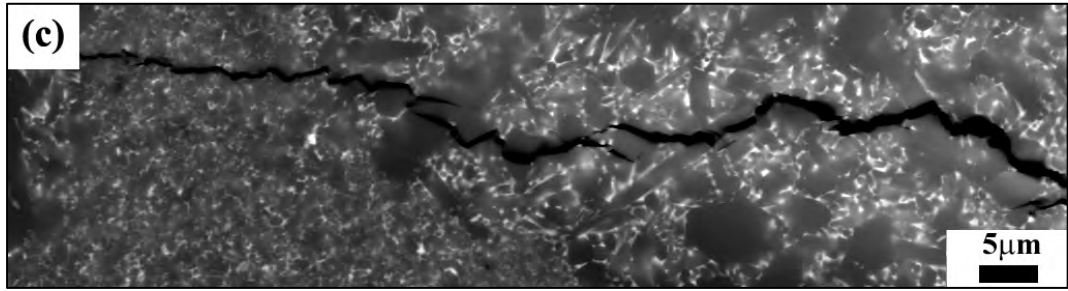
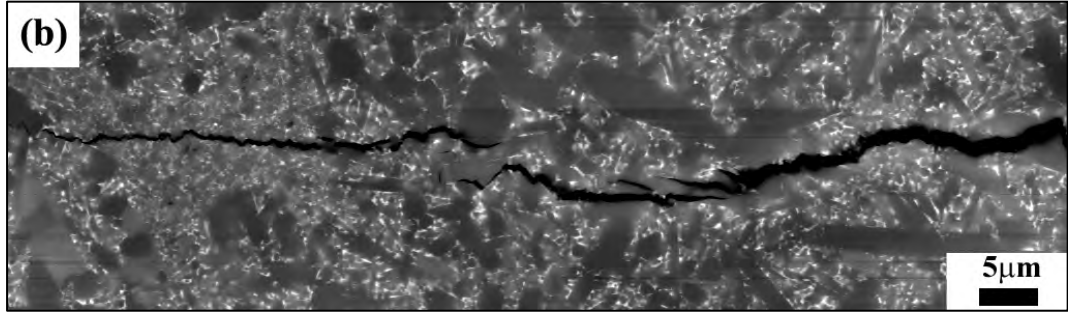
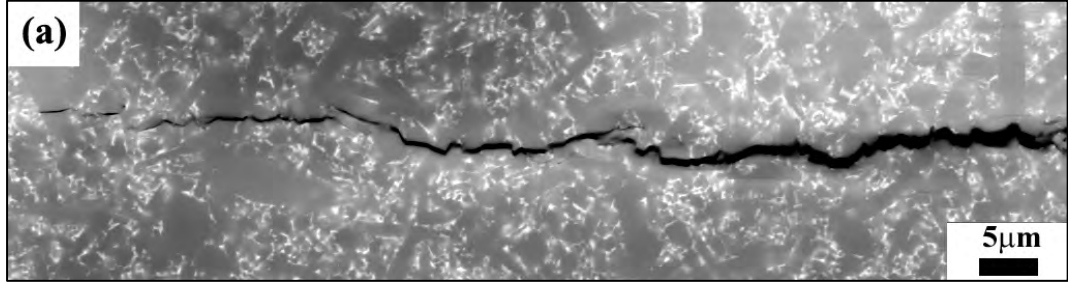
SiC ilaveli kompozitlerin sertlik ve kırılma tokluğu değerleri Çizelge 10.3’de verilmiştir.

Çizelge 10.3. SiC ilaveli kompozitlerin mekanik özellikleri.

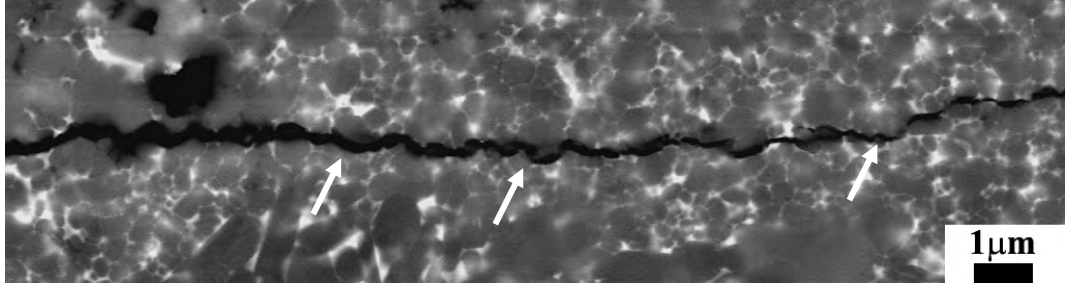
Kompozisyon	Hv ₁₀ (GPa)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
SN	14,85 ± 0,14	5,86 ± 0,11
SN - % 2,5 SiC	14,83 ± 0,12	5,84 ± 0,04
SN - % 5 SiC	15,33 ± 0,20	5,90 ± 0,08
SN - % 7,5 SiC	15,78 ± 0,16	5,93 ± 0,05
SN - % 10 SiC	16,33 ± 0,23	5,98 ± 0,08

Kompozitlerin sertliği artan SiC miktarına bağlı olarak artmıştır. Faz analizlerinde artan SiC ilave miktarı ile α -SiAlON faz oluşumunun arttığı belirtilmiştir. En yüksek α -SiAlON fazına sahip % 10 SiC ilaveli kompozit en yüksek sertlik değerine ulaşmıştır. Yüksek α -SiAlON faz oluşumunun yanı sıra mikroyapı analizlerinde değinilen, SiC tanelerinin aglomerasyonunda sertlik üzerine etkili olmuştur. Yüksek yoğunluğa ve sertliğe sahip bu bölgeler kompozitlerin sertliğini arttırmıştır.

Kompozitlerin kırılma tokluğunun SiC ilavesi ile önemli bir değişime uğramamıştır. Alınan çatlak ilerleme görüntülerinde daha öncede bahsedildiği üzere yüksek sinterleme sıcaklığına bağlı olarak elde edilen yüksek boy/en oranına sahip β -SiAlON tanelerinin önemli rol oynamaktadır (Şekil 10.6). Genel olarak tane çıkması ve çatlak saptırma tespit edilen tokluk mekanizmalarıdır. SiC tanelerinin bulunduğu bölgelerde SiC taneleri çatlak saptırma mekanizması ile etkili olmaktadır (Şekil 10.7).



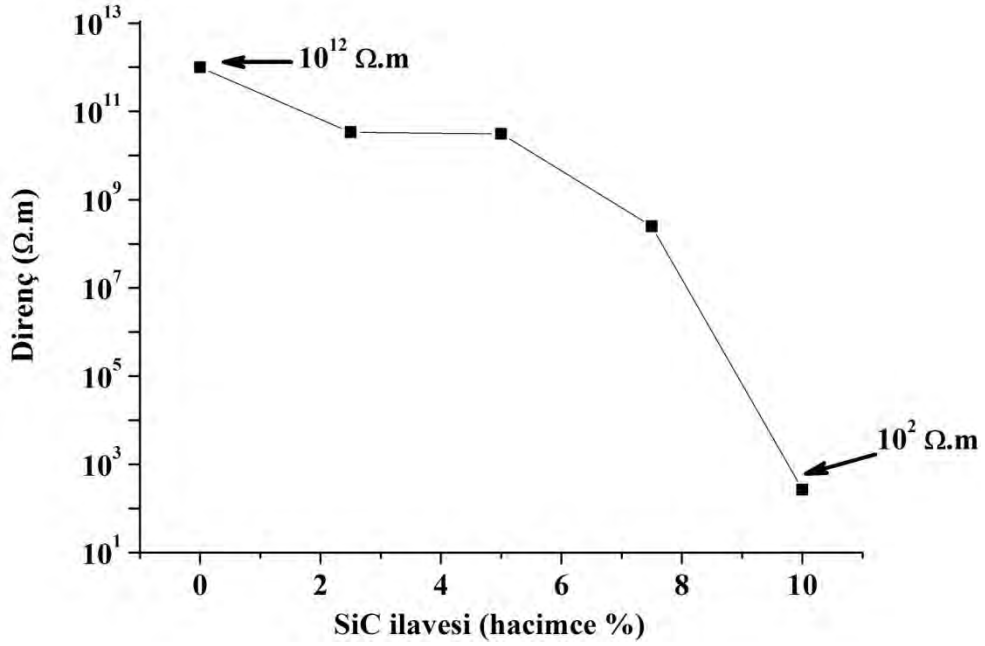
ğekil 10.6. SiC ilaveli kompozitlerde indentasyon sonrası elde edilen çatlak ilerleme görüntüleri.
a) % 2,5 SiC b) % 5 SiC c) % 7,5 SiC d) % 10 SiC.



Şekil 10.7. SiC tanelerinin çatlak ilerlemeye olan etkisi.

10.5. Elektriksel Özellikler

Üretilen kompozitlerin iki prob yöntemi ile elde edilen elektriksel direnç ve iletkenlik değerleri Şekil 10.8’de verilmiştir.



Şekil 10.8. GPS yöntemi ile sinterlenmiş SiC ilaveli kompozitlerin elektriksel direnç değerleri.

Kompozitlerin direnç değerlerine göre % 10 SiC ilavesine kadar yalıtkan oldukları görülmektedir. % 10 SiC ilavesinde ise direnç değeri 10^4 Ω.m’ye düşmüş ve yarı-iletken özellik göstermiştir.

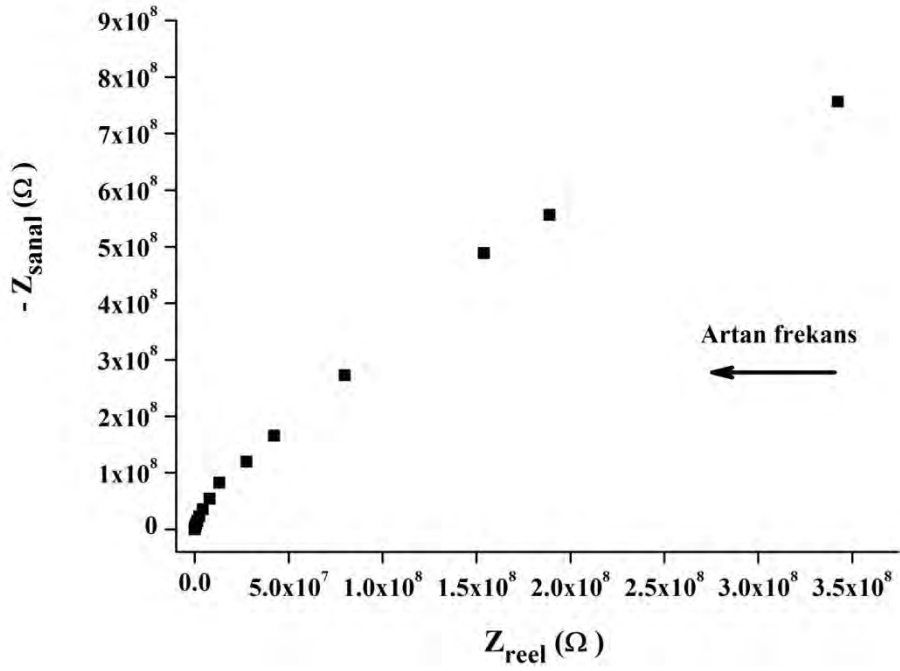
Başlık 4.1.2’de bahsedildiği üzere SiC yarı iletken özelliğe sahiptir. Monolitik olarak elektriksel direnci 10^3 - 10^{12} Ω.cm aralığında değişmekte ve ilave

türüne göre direnci düşmektedir (Ör: Al ilavesinde 1,25 - 3,33 Ω .cm). Çalışmada kullanılan SiC tozları içerisinde herhangi bir ilave bulunmamaktadır.

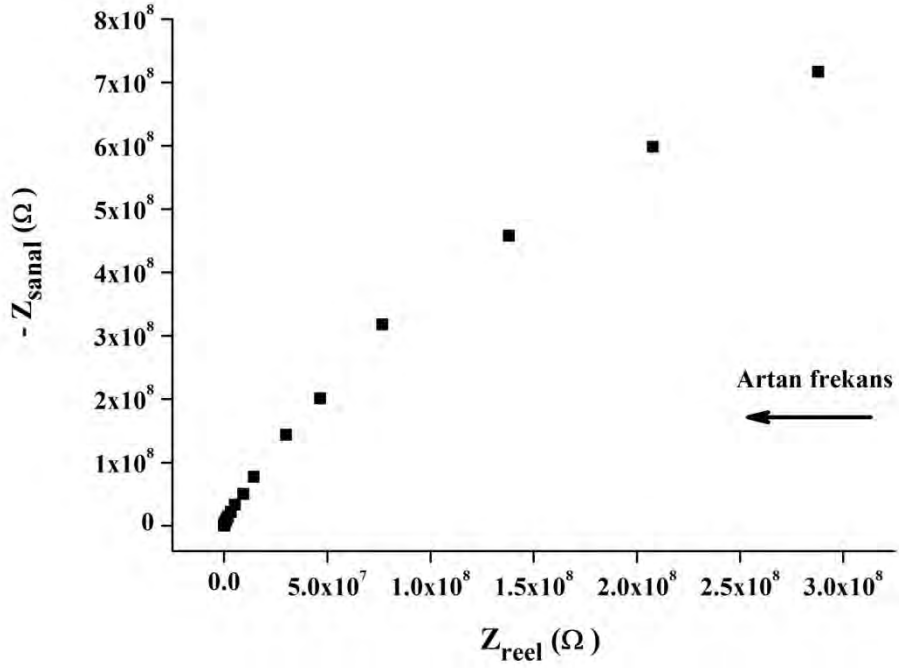
Elde edilen sonuçlar neticesinde, % 10 SiC ilaveli numunede SiC tanelerinin TiN ve TiCN ilaveli numunelerde olduğu üzere granüllerin etrafında bir ağ yapısı oluşturmuştur. Karıştırma esnasında SiC tozlarının yüksek boyutlarda topaklar oluşturması nedeni ile granül yüzeylerinin tam olarak kaplanamamış ve % 10 altında SiC ilavesinde ağ yapısı oluşmamıştır. Mikroyapı analizlerinde de bahsedildiği üzere özellikle SiC tanelerinin etrafında yüksek boy/en oranına sahip β -SiAlON tanelerinin oluşması, tanelerin büyüme yönüne bağlı olarak SiC ağ yapısını bozabileceği de diğer nedenler arasındadır.

Empedans Ölçümleri :

Hacimce % 2,5 - 7,5 SiC ilaveli numuneler üzerinde gerçekleştirilen empedans ölçümlerinde, 10 Hz-10 MHz frekans aralığında elde edilen karmaşık empedans eğrileri Şekil 10.9'da verilmiştir. Bütün kompozitlerde uygulanan frekans aralığında yarım arklar elde edilmiştir. Daha öncede belirtildiği üzere arkların x eksenini (Z_{reel}) kestiği nokta kompozitin alternatif akımdaki direncini göstermektedir. SiC ilaveli kompozitlerde ise % 10 SiC ilavesine kadar arkların x-eksenini kestiği nokta tespit edilememiştir. Değerler incelendiğinde reel kısımda arkın tamamlanabilmesi için tahmini olarak 10^9 - 10^{10} Ω değerlerinin elde edilmesi gerekmektedir. Bu da kompozitlerin tamamen yalıtkan özellik gösterdiğini göstermektedir. % 10 SiC ilavesinde de yarım ark kaydedilmiş fakat diğer kompozitlerden farklı olarak arkın sağ kısmı elde edilmiştir. Grafik üzerinde de belirtildiği üzere kompozitin direnci (R) 1×10^4 Ω 'dur. Eşitlik 6.4 kullanılarak elde edilen öz direnç değeri 360 Ω .m olarak belirlenmiştir. İki prob ölçümü ile elde edilen direnç değeri (270 Ω .m) ile karşılaştırıldığında değerlerin aynı mertebede olduğu görülmektedir. Kompozitlerin alternatif akım ve doğru akım karşısında sergiledikleri elektriksel davranış benzerdir.

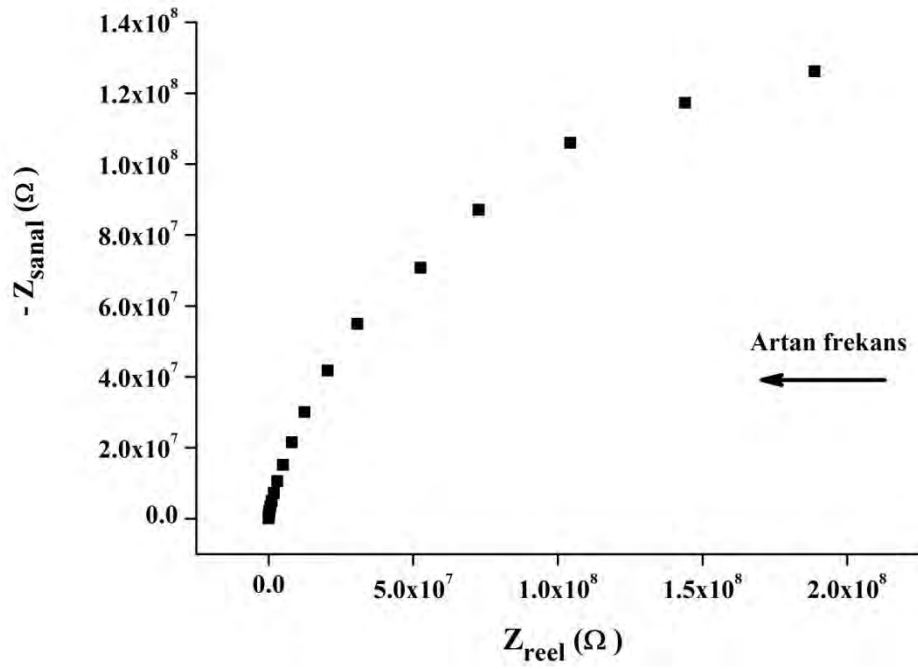


(a)

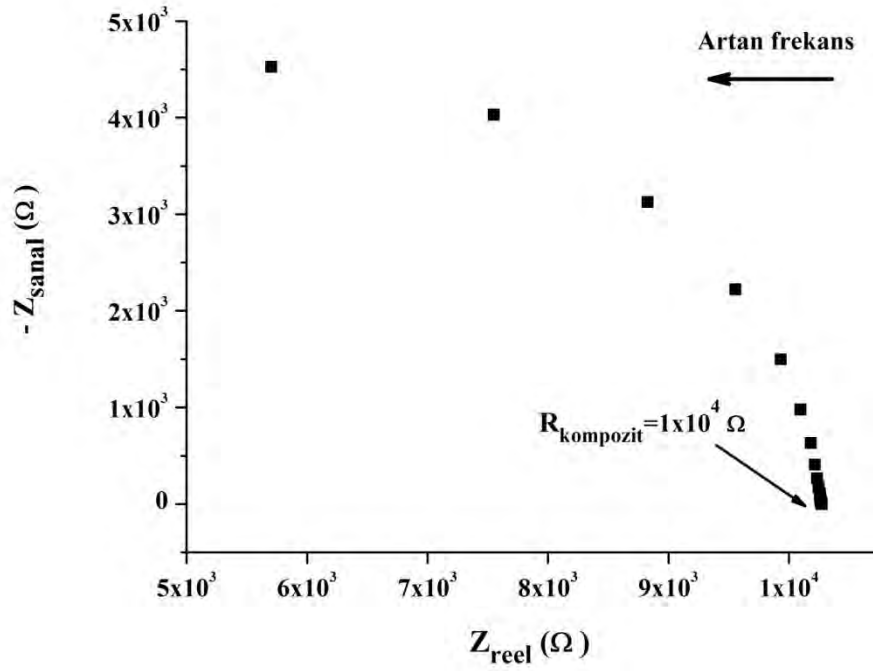


(b)

Şekil 10.9. SiC ilaveli kompozitlere ait karmaşık empedans eğrileri a) 2,5 SiC b) 5 SiC c) 7,5 SiC d) 10 SiC.



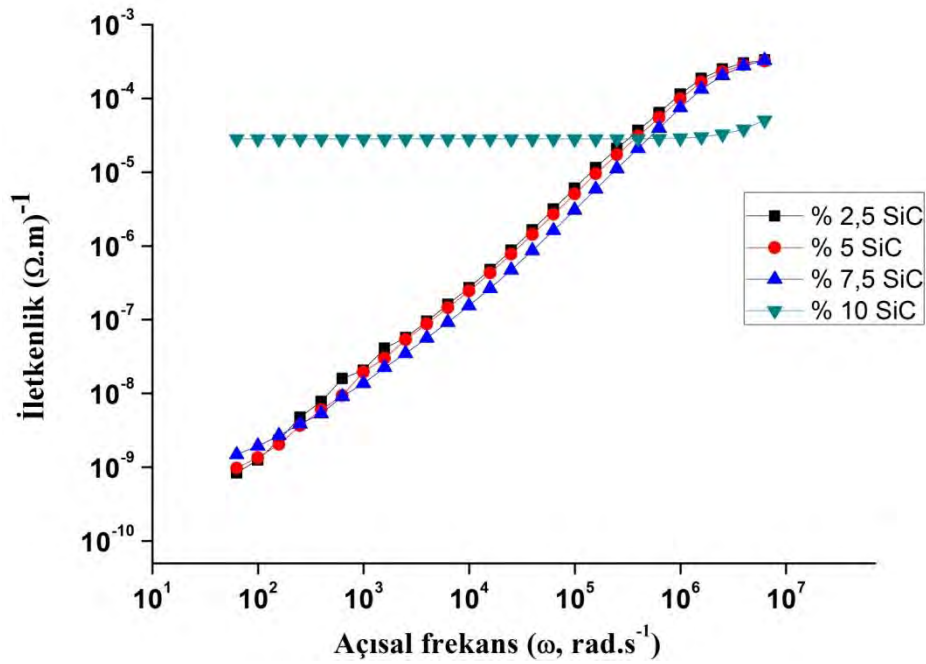
(c)



(d)

ğekil 10.9. (Devam) SiC ilaveli kompozitlere ait kompleks empedans eğrileri a) 2,5 SiC b) 5 SiC c) 7,5 SiC d) 10 SiC.

Şekil 10.10'da kompozitlerin artan frekansa bağlı olarak elde edilen iletkenlik değerleri verilmiştir. İletkenlikler, empedans ölçümlerinde elde edilen Z_{reel} değerleri gerçek direnç olarak kabul edilip eşitlik 6.4 ve 6.5 kullanılarak hesaplanmıştır. % 10 SiC ilavesine kadar iletkenlik değeri frekans artışı ile artmaktadır. Bu davranış genellikle tünelleme ve atlama mekanizmaları ile açıklanmaktadır [132]. % 10 SiC ilavesinde ise iletkenlik değeri artan frekans değerinden bağımsız olarak değişmemektedir. Bu sonuç, % 10 SiC ilavesinde iletken bir ağ yapısı oluştuğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 10.10. SiC ilaveli kompozitlerin açısal frekansa bağlı elektriksel iletkenlikleri.

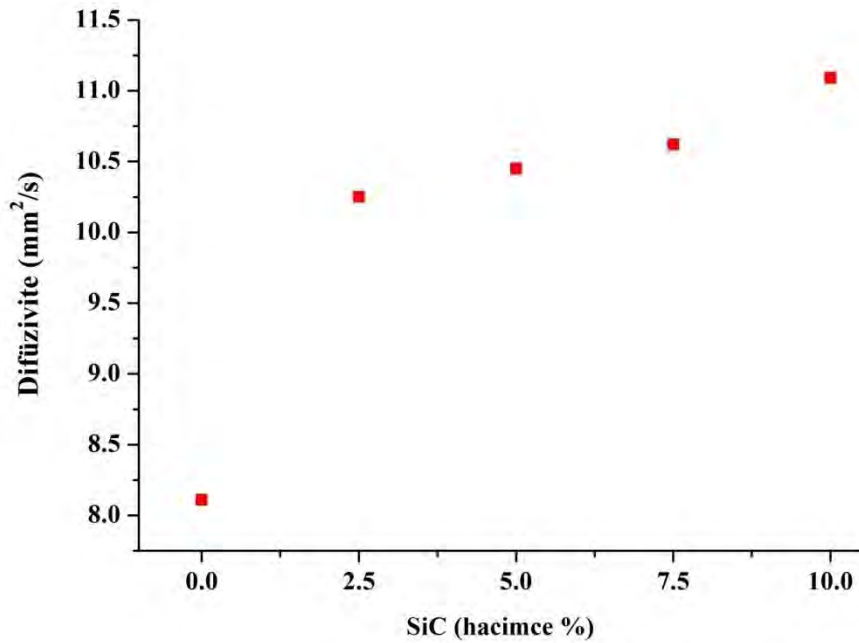
10.6. Isıl Yayımların Sonuçları

Kompozitlerin oda sıcaklığında SiC ilave miktarına bağlı olarak elde edilen ısı yayılım sonuçları Şekil 10.11'de verilmiştir. Oda sıcaklığında, artan SiC ilavesine bağlı olarak kompozitlerin ısı yayılım değerleri önemli oranda artmıştır. En yüksek yayılım değeri sıcaklıktan bağımsız olarak % 10 SiC ilavesinde elde edilmiştir.

SiC ilaveli kompozitler kendi içlerinde değerlendirildiklerinde önemli bir farklılık yoktur. Isıl yayılım değerlerinin artması iki farklı nedenden dolayı gerçekleşmektedir. Bunlar;

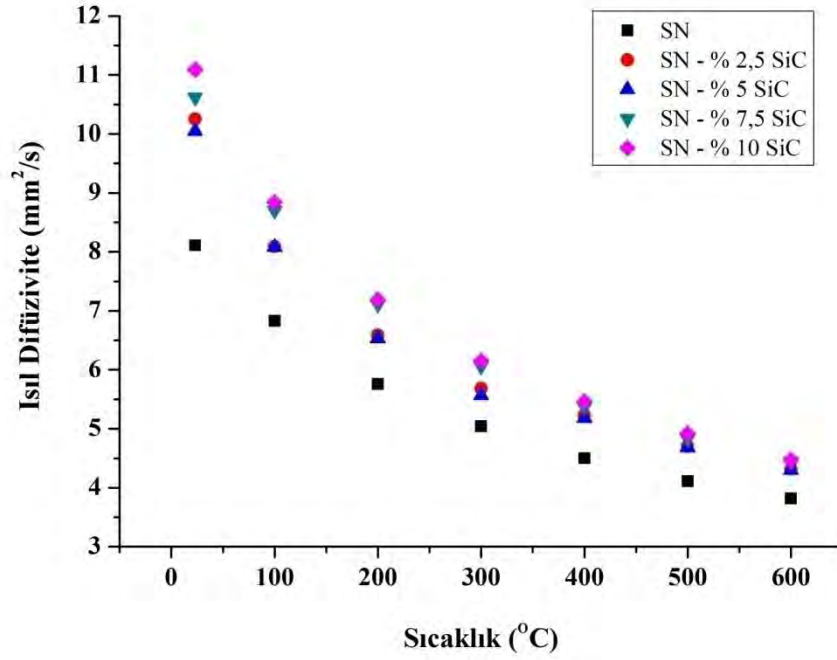
- Artan SiC miktarı ile SiC taneleri arasındaki mesafenin azalması sonucu ısı iletimi için gerekli olan ortalama serbest yolun kısalması fonon hareketlerini kolaylaştırması,
- Artan SiC miktarına bağlı olarak mikroyapı çalışmalarında da görüldüğü üzere granül sınırlarında fazla miktarda yüksek boy/en oranına sahip β -SiAlON tanelerinin oluşmasıdır.

Kristalin malzemelerde ısı iletkenlik fonon hareketi ile sağlanmaktadır. Fonon hareketi ise yapı içerisinde ilerleyebildikleri ortalama serbest yol ile sınırlıdır [54]. Artan SiC miktarı ile SiC taneleri birbirine yaklaşarak temas haline geçmektedir. Bu nedenle ortalama serbest yol azalarak ısı iletimini sağlamaktadır. Si_3N_4 esaslı seramiklerde çubuksu β - Si_3N_4 tanelerinin ısı iletkenliğinin daha yüksek olduğu bilinmektedir [133]. Buradan yola çıkarak granül sınırlarında oluşan β -SiAlON taneleri ısı yayılımını arttırmaktadır.



Şekil 10.11. SiC ilaveli kompozitlerin oda sıcaklığında ölçülen ısı yayılım değerleri.

Kompozitlerin 20-600 °C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilen ısı yayılımı değerleri Şekil 10.12’de verilmiştir. Sıcaklık artışı fonon-fonon saçılımını artırarak yayılımın azalmasına yol açmaktadır. Bu nedenle artan sıcaklıkla kompozitlerin ısı yayılımı değerleri azalmıştır.



Şekil 10.12. SiC ilaveli kompozitlerin 20-600°C sıcaklık aralığında ölçülen ısı yayılımı sonuçları.

Bölümümüzde bu konu üzerine daha önce gerçekleştirilen çalışmalarda partikül takviyeli kompozit yaklaşımı, farklı SiAlON matrisler içerisinde % 5-25 oranında SiC partikül takviyesi yapılarak kompozitlerin ısı yayılımı özellikleri incelenmiştir [54]. Elde edilen değerler karşılaştırıldığında segregasyon yapıları yaklaşımı ile çok düşük ilave miktarlarında bile kompozitlerin ısı yayılımı değerlerinin önemli oranda değişebileceği görülmektedir.

11. GENEL SONUÇLAR

Bu doktora tez çalışmasında geleneksel partikül takviyeli kompozit yaklaşımından farklı olarak granül kaplama yöntemi ile çok düşük miktarda takviye ilaveleri ile yüksek elektriksel iletkenliğe sahip Si_3N_4 esaslı kompozitler üretilmiştir. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen SiAlON esaslı granüller hacimce % 2,5-10 oranında oksit esaslı (TiO_2) ve oksit dışı (TiCN , SiC) nano boyutta tozlar ile kaplanarak granül sınırlarında iletken tanelerden oluşan, üç boyutta sürekli bir ağ yapısı oluşumu gerçekleştirilmiştir.

Partikül takviyeli seramik matris kompozit yaklaşımında mevcut literatür çalışmalarında da belirtildiği üzere istenilen elektriksel direnç değerini ($<10^{-3} \Omega.m$) elde edebilmek için en az hacimce % 30 takviye faz ilavesi yapılması gerekmektedir. Bu değer altındaysa kompozitler yalıtkan davranışa sahiptir. Granül kaplama yöntemiyle matris ve ilave fazın tane boyutu farklılıklarından yararlanarak aynı elektriksel iletkenlik değerlerine hacimce % 5 gibi çok düşük bir ilave miktarı ile ulaşılmıştır. İlave türüne ve miktarına bağlı olarak elde edilen en düşük direnç değerleri Çizelge 11.1’de verilmiştir.

Çizelge 11.1. Çalışmada elde edilen en düşük direnç değerleri.

İlave miktarı, türü ve sinterleme yöntemi (hacimce %)	Elektriksel direnç ($\Omega.m$)
SN Matris (BS, GPS, SPS)	10^{12}
30 TiN (Partikül Takviyesi, GPS)	$5,6 \times 10^{-3}$
30 TiCN (Partikül Takviyesi, GPS)	$1,3 \times 10^{-1}$
30 MoSi_2 (Partikül Takviyesi, GPS)	$6,2 \times 10^{-3}$
5 TiO_2 (Granül Kaplama, SPS)	2×10^{-4}
5 TiCN (Granül Kaplama, GPS)	$1,8 \times 10^{-3}$
10 SiC (Granül Kaplama, GPS)	273

Kompozitlerin üretim süreci esnasında en önemli parametrelerin;

- Granüllerin yüzey pürüzlülüğü
- Granül şekli (tamamen küresel olması ve/veya boşluklu olması)
- Kaplamada kullanılan tozların boyutları

- Kaplama sonrası granüllerin paketlenme davranışı
- Sinterleme esnasında özellikle içsel oluşumlarda meydana gelen tane büyümesi olduğu belirlenmiştir.

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile üretilen granüllerin yüzeylerinin pürüzlü olması kaplama esnasında nano boyuttaki tozların granül yüzeyine yapışmasını hatta artan ilave miktarına bağlı olarak granül yüzeylerinin daha kalın bir tabaka kaplanmasını sağlamıştır. Artan kalınlık elektrik akımının ilerlemesi için gerekli olan taneler arası temas olayını arttırması nedeni ile büyük önem taşımaktadır.

Püskürtmeli kurutma esnasında granül boyutu arttıkça yüzeylerinde kavitasyon oluşmakta ve içeri doğru çökmektedir. Kaplama esnasında kullanılan nano boyuttaki tozlar bu bölgeleri doldurarak büyük topaklar oluşturmaktadır. Tozların türüne bağlı olarak basınçsız ve gaz basınçlı sinterleme sonrası bu bölgelerde tane büyümesi ve granülden farklı çekme davranışları nedeni ile kompozitlerin yoğunlaşması kötü yönde etkilenmiştir. Özellikle TiO_2 ilaveli kompozitlerde içsel TiN oluşumu neticesinde bu durum ile karşılaşmıştır. Düşük sıcaklıklarda ($900^\circ C$) başlayan $TiO_2 \rightarrow TiN$ dönüşümü sinterleme sonrası mikroyapıda başlangıç tane boyutundan 4-5 kat daha büyük boyuta sahip tanelerin oluşmasına neden olmuştur. İletken TiN tanelerinin büyümesi, birbirlerinden uzaklaşmasına ve elektriksel direncin yükselmesine neden olmuştur. Bu durumun engellenebilmesi için çok hızlı bir sinterleme tekniği olan SPS uygulanmış ve TiN tanelerinin büyümesi engellenmiştir. Bu yöntemin bir diğer avantajının ise yüksek mekanik basınçtan dolayı paketlemenin artarak içsel oluşan TiN tanelerinin birbiri ile olan temasın artması olduğu görülmüştür. SPS ile üretilen kompozitlerin elektriksel direnci TiN partikül takviyeli kompozitlerden relatif olarak daha düşüktür ($10^{-4} \Omega \cdot m$). Fakat geleneksel sinterleme yöntemlerine göre her sinterlemede çok az sayıda ürün elde edilmesi SPS yönteminin en büyük dezavantajıdır.

Daha öncede bahsedildiği üzere TiN fazı Si_3N_4 esaslı kompozitlerde elektriksel iletkenlik sağlanması için en fazla tercih edilen takviye fazdır. $TiCN$ ise TiN 'e alternatif olarak günümüzde çalışılan en önemli takviye fazlardandır. Bu çalışmada elde edilen en iyi yoğunluk + özellik kombinasyonu $TiCN$ ilaveli

kompozitlerde elde edilmiştir. Gerek literatürde gerekse çalışmanın başında üretilen partikül takviyeli kompozitler incelendiğinde yüksek miktarda TiCN ilavesi geleneksel sinterleme yöntemlerinde yoğunlaşmayı ve dolaylı olarak kompozitin elektriksel iletkenliğini kötü yönde etkilemektedir. Granül kaplama yöntemi ile hazırlanan kompozitlerde ise bütün ilave miktarlarında tamamen yoğunlaşma sağlanmıştır. Partikül takviyeli kompozitlerde bahsedildiği üzere bu kompozitlerde de özellikle granül sınırlarında içsel SiC fazının oluşumu gözlenmiştir. Elde edilen kompozitlerde % 2,5 ilave miktarı perkolasyon eşik değeri olarak ortaya çıkmış ve elektriksel direnç önemli derecede düşmüştür (10 Ω .m). % 5 ve üzeri ilave miktarında en düşük direnç değerine ulaşılmıştır (10^{-3} Ω .m).

Çalışmada granül kaplama yöntemi ile sadece kompozitlerin elektriksel iletkenliklerini değil, ısı iletkenlik gibi farklı özelliklerinin de çok az takviye faz ilavesi ile değiştirilebileceği SiC takviyeli kompozitlerde gözlenmiştir. Bu kompozitlerde en düşük direnç değeri hacimce % 10 SiC ilavesinde (273 Ω .m) elde edilmiştir. Isıl yayılım özellikleri incelendiğinde ise % 2,5 SiC ilavesinde bile kompozitlerin ısı yayılımı matris malzemesine göre önemli oranda artmıştır. Artan SiC ilave miktarına göre ısı yayılımı artmaya devam etmiş ve % 10 SiC ilavesinde en yüksek ısı yayılımı (11 mm²/sn) değerine ulaşılmıştır.

12. ÖNERİLER

Elektriksel iletkenliğe sahip Si_3N_4 esaslı kompozitler belirtildiği üzere dizel arabalarda kızdırma bujisi, elektrikli ısıtıcılar, ateşleyici gibi yüksek sıcaklığın ve elektriksel iletkenliğin bir arada istendiği uygulamalarda tercih edilmektedir. Bu alanda kullanılan kompozitler geleneksel partikül takviyeli kompozit yaklaşımı ile üretilmekte ve çok yüksek oranda takviye faz içermektedir (hacimce % 30-60). Bu tez çalışması partikül kaplama yöntemi kullanarak ilave miktarının % 2,5'e kadar çekilebileceğini göstermiştir. Uygun üretim koşulları altında kompozitler günümüz sanayinde kullanılan benzeri malzemelere göre yüksek potansiyele sahiptir. Diğer yandan maliyet analizi ve kullanım ömrü gibi istatistiksel yaklaşımlarında ele alınması gerekmektedir.

Gerek kızdırma bujisi gerekse ısıtma sistemlerinde kompozitlerin maruz kaldığı koşullar değişebilmekte ve uygulama alanına bağlı olarak, korozyon ve ısıl şok direnci gibi kritik özellikler malzemenin kullanım ömrünü belirlemede önemli rol oynamaktadır. Bu nedenle potansiyel olarak seçilen kompozitlerin oksidasyon ve ısıl şok direncinin incelenmesi üzerine çalışmalar yapılması önerilmektedir. Ayrıca özellikle ısıtıcı sistemler için gerekli olan yüksek ısıl iletkenliğin sağlanabilmesi için matris malzemesi ve takviye faz tasarımı yapılarak çalışmalar yapılması gerekmektedir.

Çalışmada klasik kuru karıştırma yöntemi kullanılmasına rağmen literatürde farklı partikül kaplama yöntemleride mevcuttur. Farklı karıştırma ünitesi tasarımı, toz yüzeylerine yağlayıcı uygulanması ve farklı dönme hızlarında karıştırma gibi birçok parametre değiştirilerek gerek küresel partiküller gerekse fiberimsi tanelerin yüzeyleri modifiye edilebilmektedir [134-135]. Mevcut granül kaplama prosesi bu bilgiler ışığında bahsedilen parametreler değiştirilerek iyileştirilebilir. Daha öncede vurgulanan granül şeklinin etkisi, uygun püskürtmeli kurutma koşulları sağlanarak ve/veya organik ilavelerin etkisi incelenerek ortadan kaldırılabilir. Bunun yanı sıra kaplama esnasında kullanılan nano boyutta tozların karıştırma esnasında farklı karakteristikler sergiledikleri gözlenmiştir. Tozların granül yüzeyine hem mekanik olarak hem de statik yüklenme sonucu kaplandığı düşünülmektedir. Fakat aynı zamanda bu durumun tozların aglomerasyonuna yol

açarak topakların oluşmasına da neden olmaktadır. Çalışmada tozların karıştırılması esnasında polietilen kaplar kullanılmıştır. Karıştırma ortamının cam, metal veya farklı türde malzemelerin olması tozların statik yüklenmesini etkileyeceği açıktır. Bu konuda denemeler yapılması gerekmektedir.

Kullanılan yöntem ile matris malzemesi sadece Si_3N_4 veya SiAlON değil herhangi bir seramik veya metal bileşeni olabileceği açıktır. Bu amaçla küresel Al_2O_3 , ZrO_2 granülleri TiN, TiCN, WC gibi nano tozlar ile kaplanarak potansiyel yüksek elektriksel iletkenliğe ve aşınma direncine sahip EDM yöntemi ile şekillendirilebilir kompozit malzemelerin üretimi sağlanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Chawla, K.K., *Ceramic matrix composites*, Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [2] Richerson, W.D., *Modern ceramic engineering*, Marcel Dekker Inc., 1992.
- [3] Riley, F., –Silicon Nitride and related materials,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [2], 245-65, 2000.
- [4] Petrofes, N.F. ve Gadalla, A.M., –Processing aspects of shaping advanced materials by electrical discharge machining,” *Adv. Mater. Manuf. Proc.*, **3** [1], 127-153, 1988.
- [5] Tani, T., Fukuzawa, Y., Mohri, N., Saito, N. ve Okadaa, M., –Machining phenomena in WEDM of insulating ceramics,” *J. Mat. Process. Tech.*, **149**, 124-128, 2004.
- [6] Lee, M.R., Russell, S.S., Arden, J.W. ve Pillinger, C.T., –Nierite (Si_3N_4), a new mineral from ordinary and enstatite chondrites,” *Meteoritics*, **30** [4], 387–98, 1995.
- [7] Melner, H., *Verfahren zür darstellung von nitriden*, Alman Patent No: 88 999, Sept. 30, 1896.
- [8] Carborundum Co., *Silicon nitride bonded articles*, A.B.D. Patent No: 2,618 565, 1952.
- [9] Carborundum Co., *Silicon nitride bonded refractory articles*, A.B.D. Patent No: 2 636 828, 1952.
- [10] Collins, J.F. ve Gerby, R.W., –New refractory uses for silicon nitride reported,” *J. Met.*, **7**, 612-615, 1955.
- [11] Reinhart, F., –New refractories,” *Glas-Email-Keramo Tech.*, **9**, 327-329 (1958).
- [12] R. N. Katz, *U.S. “national programmes for energy conversion; progress in nitrogen ceramics,”* (Ed: F. L. Riley), NATO ASI Series E: Applied Sciences, No: 65, Martinus Nijhoff, Boston, A.B.D., 727-735, 1983.
- [13] Mörgenthaler, K.D. ve Bühl, H., –*Ceramics for Engines*”, (Ed: M. J. Hoffmann and G. Petzow), NATO ASI Series: Applied Sciences, No. 276., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Hollanda, 429-441, 1994.

- [14] Katz, N.R., –Applications of silicon nitride based ceramics,” *Ind. Ceram.*, **17** (3), 158-164, 1997.
- [15] Petzow, G. ve Herrman. M, *Silicon nitride ceramics, high performance non oxide ceramics-II*, Ed. Jansen M., Springer Berlin, Heidelberg, **102**, 2002.
- [16] Oyama, Y. ve Kamigaito, O, –Solid solubility of some oxides in Si₃N₄,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**, 1637, 1971.
- [17] Jack, K.H. ve Wilson, W. I., –Ceramics based on the Si–Al–O–N and related systems,” *Nat. Phys. Sci.*, **238**, 28-29, 1972.
- [18] Zerr, A., Miede, G., Serghiou, G., Schwarz, M., Kroke, E., Riedel, R., Fuess, H., Kroll, P. ve Boehler, R., –Synthesis of cubic silicon nitride,” *Lett. Nature*, **400**, 340-342, 1999.
- [19] Wild, S., Grieveson, P. ve Jack, K.H., –Thermodynamics of the silicon-nitrogen- oxygen system,” *Special Ceramics*, **5**, 385, 1972.
- [20] Wang, C.M., Pan, X., Rühle, M., Riley, F.L. ve Mitomo, M., –Silicon nitride crystal structure and observations of lattice defects,” *J. Mat. Sci.*, **31**, 5281, 1996.
- [21] Messier, D.R., Riley, F.L. ve Brook, R. J., –The α - β silicon nitride phase transformation,” *J. Mater. Sci.*, **13**, 1199-205, 1978.
- [22] Jack, K.H., –SiAlONs and related nitrogen ceramics,” *J. Mat. Sci.*, **11**, 1135-1158, 1976.
- [23] Hampshire, S., Park, H. K., Thompson, D. P. ve Jack, K.H., – α -SiAlON ceramics,” *Nature*, **274**, 880-882, 1978.
- [24] Olsson, P. O. ve Ekström, T., –HIP-sintered β - and mixed α - β SiAlON desified with Y₂O₃ and La₂O₃ additions,” *J. Mater. Sci.*, **25**, 1824-1832, 1990.
- [25] Kurama, S. ve Mandal, H., –Mg⁺² and Ce⁺³ Doped α -SiAlON ceramics,” *Euro Ceramics VIII, Key. Eng. Mat.*, **264-268**, 1111-1114, 2004.
- [26] Hwang, C.J., Susnitzky, D.W. ve Beaman, D.R., –Preparation of multication α -SiAlON. containing strontium,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 588-592, 1995.
- [27] Mandal, H. ve Hoffmann, M.J., –Preparation of multi cation α -SiAlON ceramics containing lanthanum,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 229-232, 1999.

- [28] Söderlund, E. ve Ekström, T., –Pressureless sintering of Y_2O_3 – CeO_2 doped SiAlON,” *J. Mater. Sci.*, **25**, 4815-4821, 1996.
- [29] Ekström, T., Jansson, K., Olsson, P.-O. ve Persson, J., –Formation of an Y/Ce-doped α -SiAlON phase,” *J. Euro. Ceram. Soc.*, **8**, 3-9, 1991.
- [30] Kuşhan, Ş.R., *Si₃N₄ başlangıç tozlarının α -SiAlON seramiklerini mikroyapısına etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2000.
- [31] Trigg, M.B. ve Jack, K.H., –The fabrication of O-SiAlON ceramics by pressureless sintering,” *J. Mater. Sci.*, **23**, 481-487, 1988.
- [32] Cahn, R.W., Haasen, P. ve Kramer, E.J., *Materials science and technology, structure and properties of ceramics*, (Ed. Michael W. Swain), VCH Publishers New York, **11**, 154, 1994.
- [33] German R.M., *Liquid phase sintering*, Plenum Press, New York, 1985.
- [34] Lewis, M.H. ve Lumby, R.J., –Nitrogen ceramics: liquid phase sintering,” *Powder Metall.*, **26**, 73-81, 1983.
- [35] McColm, I.J., –Silicon nitride and SiAlONs: a case study of the development of new materials from old principles,” *J. Mater. Edu.*, **6**, 555-590, 1984.
- [36] Hwang, L. ve Chen I.W., –Reaction hot pressing of α - and β -SiAlON ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (1), 165-171, 1994.
- [37] Watari, K., Yasuoka, M., Valecillos, M.C. ve Kanzaki S., –Reaction process and densification process of mixed α - β SiAlON ceramics,” *J. Euro. Ceram. Soc.*, **15**, 173-184, 1995.
- [38] Krstic, Z., *Role of additions. on. microstructure and mechanical. properties of pressureless sintered silicon nitride*, Yüksek Lisans Tezi, Queens University, Canada, 2002.
- [39] Moulson, A.J., –Reaction-bonded silicon nitride: its formation and properties,” *J. Mater. Sci.*, **14** (5), 1017-1051, 1979.
- [40] Ziegler, G., Heinrich, J. ve Wötting, G., –Review: relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride,” *J. Mater. Sci.*, **22**, 3041–3086, 1987.

- [41] Deeley, G.G. ve Herbert, J.M., "Dense silicon nitride," *Powder Met.*, **8**, 145-151, 1961.
- [42] Oberacker, R., ve Grathwohl, G., "High temperature resistant silicon nitride ceramics by optimized two-step gas pressure sintering," *Tailoring of Mechanical Properties of Si₃N₄ Ceramics, NATO ASI Series: Applied Sciences*, (Ed. M. J. Hoffmann ve G. Petzow), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Hollanda, **276**, 43-45, 1994.
- [43] Yoshimura, M., Ohji, T., Sando, M. ve Nihara, K., "Rapid rate sintering of nano-grained ZrO₂-based composites using pulse electric current sintering method," *J. Mater. Sci. Let.*, **17**, 1389-1391, 1998.
- [44] Murayama, N., "What can we do by pulsed electric current sintering?," *Seramikkusu*, **32**, 445-449, 1997.
- [45] Zhou, Y., Hirao, K., Toriyama, M. ve Tanaka, H., "Very rapid densification of nanometer silicon carbide powder by pulse electric current sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 654-656, 2000.
- [46] Mishra, R.S. ve Mukherjee, A.K., "Electric pulse assisted rapid consolidation of ultrafine grained alumina matrix composites," *Mater. Sci. & Eng. A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing*, **287**, 178-182, 2000
- [47] Anselmi-Tamburini, U., Garay, J.E., Munir, Z.A, Tacca, A., Maglia F. ve Spinolo, G., "Spark plasma sintering and characterization of bulk nanostructured fully stabilized zirconia: part I. densification studies," *J. Mater. Res.*, **19**, 3255-3262, 2004.
- [48] Peng, H., *Spark plasma sintering of Si₃N₄-based ceramics*, Doktora Tezi, Stockholm University, İsveç, 2004.
- [49] Nygren, M. ve Shen, Z., "Spark plasma sintering: possibilities and limitations," *Key Eng. Mat.*, **264-268**, 719-724, 2004.
- [50] Shackelford, J. F. ve Alexander, W., *Materials Science and Engineering Handbook*, (Ed. James F. Shackelford ve W. Alexander Boca Raton), CRC Press LLC, 2001.

- [51] Mandal, H., ve Hoffman M.J., *Hard and Tough α -SiAlON Ceramics, Nitrides and Oxynitrides*, (Ed. Hampshire S., Pomeroy M.J.), Trans Tech Publications Ltd., İsviçre, 219, 2000.
- [52] Ekström, T. ve Nygren M., “SiAlON Ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (2), 259–76, 1992
- [53] Mandal, H. ve Hoffmann, M. J., “Novel developments in α -SiAlON ceramics,” *Key Eng. Mater.*, **175-176**, 131-137, 2000.
- [54] Kuşhan, Ş.R., *SiAlON seramiklerinde ısı iletkenliğinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2006.
- [55] Kitayama, M., Hirao, K., Tsuge, A., Watari, K., Toriyama, M. ve Kanzaki, S., “Thermal conductivity of β -Si₃N₄: II. effect of lattice oxygen,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1985-1992, 2000.
- [56] Kitayama, M., Hirao, K., K., Toriyama, M. ve Kanzaki, S., “Thermal conductivity of β -Si₃N₄: I. effect of various microstructural factors,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 3105-3112, 1999.
- [57] Mitomo, M. ve Uemura, Y., “Electrical conductivity of α -SiAlON ceramics,” *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 5527, 1981.
- [58] Thorp, J.S. ve Sharif R.I., “Dielectric properties of some hot-pressed nitrogen ceramics,” *J. Mater. Sci.*, **12** (11), 2274-2280, 1977.
- [59] Gnesin, G.G., Krilenko, V.M., Petrovskii V.Ya., Gervits E.I., Chernavski ve Yu.A., “Quality control of hot-pressed silicon nitride dielectric materials,” *Poroshk Metall.*, **21**, 53, 1982.
- [60] Moulson, A.J ve Herbert, J.M., *Electroceramics; Materials, Properties and Applications*, Chapman & Hall, İngiltere, 28, 1993.
- [61] Hashin, Z. ve Shtrikman S., “A variational approach to the theory of effective magnetic permeability of multiphase materials,” *J. Appl. Phys.*, **33**, 3125-3131, 1962.
- [62] Landauer, R., “Electrical Conductivity in Inhomogeneous Media; Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media,” *American Institute of Physics Conference Proceedings*, (Ed. J. C. Garland ve D. B. Tanner), American Institute of Physics, New York, **40**, 2-45, 1978.

- [63] Meredith, R.E. ve Tobias, C.V., *Conduction in heterogeneous systems; Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 2.*, (Ed. C. W. Tobias), Interscience, New York, 15-47, 1962.
- [64] McLachlan D.S., Blaszkiewicz, M., ve Newnham R. E., "Electrical resistivity of composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (8), 2187-2203, 1990.
- [65] Stauffer, D. ve Aharony, A., *Introduction to percolation theory*, Taylor & Francis, London, Edition 2, 1992.
- [66] Broadbent, S., R. ve Hammersley, J.M., "Percolation processes. I. crystals and mazes," *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **53**, 629-641, 1957.
- [67] Zallen, R., *The physics of amorphous solids*, John Wiley and Sons, New York, 1983.
- [68] Sahimi, M., *Applications of percolation theory*, Taylor & Francis, Philadelphia, 1994.
- [69] Wu, J. ve McLachlan, D.S., "The scaling behavior of the complex conductivity of graphite boron nitride percolation systems," *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **52** (22), 1488-98, 1998.
- [70] McLachlan, D.S., "Analytical scaling functions for percolative metal-insulator transitions fitted to $\text{Al}_x\text{Ge}_{1-x}$ data," *Physica B.*, **254**, 249-252, 1998.
- [71] McLachlan, D.S., "Analytical functions for the dc and ac conductivity of conductor-insulator composites," *J. Electroceramics*, **5-2**, 93-110, 2000.
- [72] Petrofes, N.F. ve Gadalla, A.M., "Electrical discharge machining of advanced ceramics," *Ceramics Bull.*, **67** (6), 1048-1052, 1988.
- [73] Lok, Y.K. ve Lee T.C., *Wire-cut electrical discharge machining of SiAlON ceramics*, Proc. 7th Int. Manuf. Conf. in China, Harbin, China, 71-76, 1995.
- [74] Bellosi, A., Guicciardi, S. ve Tampieri A., "Development and characterization of electroconductive Si_3N_4 -TiN composites," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **9** (2), 83-93, 1992.
- [75] Yang, J., Xue, X., Xie, P., Liu, X., Wang, M. ve Wang W., "Electrical conductivity of in situ TiN/O-SiAlON multiphase nano composites," *Advanced Engineering Materials*, 658-663. 2003.

- [76] Boskovic, S., Sigulinski, F. ve Zivkovic, Lj., "Liquid phase sintering and properties of Si_3N_4 TiN composites," *J. Mater. Synt. and Process.*, **7** (2), 119-126, 1999.
- [77] Jiang, D., Vleugels, J., Der Biest, O.V., Liu, W., Verheyen, R. ve Lauwers B., "Electrically conductive and wear Resistant Si_3N_4 -based composites with $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ particles for electrical discharge machining," *Mater. Sci. Forum*, 492-493, 27-32, 2005.
- [78] Gao L., Li J., Kusunose T. ve Niihara K., "Preparation and properties of TiN- Si_3N_4 composites," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **24** (2), 381-386, 2004.
- [79] Liu, Q., Gao, L., Yan, D.S. ve Thompson D.P., "Hard SiAlON ceramics reinforced with SiC nanoparticles," *Mat. Sci. and Eng. A*, **266**, 1-7, 1999.
- [80] Wei, G., Tieggs T ve Becher, B., "Toughening behavior in SiC-whisker-reinforced alumina," *Comm. Am. Ceram. Soc.*, C27-C26, 1984.
- [81] Buljan, J. Baldoni, and M. Huckabee, " Si_3N_4 -SiC composites," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66** (2), 347-52, 1987.
- [82] Kodama, H., Suzuki, T., Sakamoto, H. ve Miyoshi, T., Toughening of silicon nitride matrix composites by the addition of both silicon carbide whiskers and silicon carbide particles," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (3), 678-83, 1990.
- [83] Niihara, K., "New Design concept of structural ceramics: ceramic nanocomposites," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99** [10], 974-982, 1991.
- [84] Sawaguchi, A., Toda, K. ve Niihara K., Mechanical and electrical properties of silicon nitride - silicon carbide nanocomposite material, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (5), 1142-1144, 1991.
- [85] Duan G. R., Garay J. E., Kuntz, D. J. ve Mukherjee, "Electrically Conductive In-Situ Formed $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}/\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ Ceramic Composite Consolidated by Pulsed Electric Current Sintering (PECS)," *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** (1), 66-70, 2005.
- [86] Kao, M.Y., "Properties of silicon nitride-molybdenum disilicide particulate ceramic composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (11), 2879-2875, 1993.
- [87] <http://www.kanthal.com/>

- [88] Yamada K. ve Kamiya N., –High temperature mechanical properties of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ and $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ composites with network structures of second phase,” *Mat. Sci. and Eng. A*, **261**, 270-277, 1999.
- [89] Ito, N., Atsumi, K., Yoshida H. ve Atsumi, M., *Sintered ceramic heater element*, A.B.D. Patent No: 4,634,837, 1987.
- [90] Sciti, D., Guicciardi S. ve A. Bellosi, –Microstructure and properties of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ composites,” *J. Ceram. Process. Res.*, **3** (3), 87-95, 2002.
- [91] Iijima, S., –Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, **354**, 56-58, 1991.
- [92] http://www.ahwahneetech.com/technology/carbon_nanotube.htm
- [93] Hernandez, E., Goze, C., Bernier, P ve Rubio A., –Elastic properties of C and $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$ composite nanotubes,” *Phys. Rev. Lett.*, **80** (20), 4502-4505, 1998.
- [94] Collins, P.G. ve Avouris P., –Nanotubes for electronics,” *Scientific American*, **283** (6), 62-69, 2000.
- [95] Jia, Z., Wang, Z., Xu, C., Liang, J. Wei, B. ve Wu, Detal., –Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites,” *Mater. Sci. and Eng. A*, **271**(1-2), 395-400 1999.
- [96] Qian, D., Dickey, E.C., Andrews, R. ve Rantell, T., –Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites,” *Appl. Phy. Lett.*, **76** (20), 2868-2870, 2000.
- [97] Flahaut, E., Peigney, A., Laurent, Ch., Marlie`re, Ch., Chastel F ve Rousset A., –Carbon nanotube-metal-oxide nanocomposites: microstructure, electrical conductivity and mechanical properties,” *Acta Materialia*, **48** (14), 3803-3812, 2000.
- [98] Peigney, A., Laurent, Ch., Flahaut, E. ve Rousset A., –Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites,” *Ceramics International*, **26** (6), 667-683, 2000.
- [99] Chen, X., Xia, J., Peng, J., Li, W. ve Xie, S., –Carbon-nanotube metal matrix composites prepared by electroless plating,” *Comp. Sci. and Tech.*, **60** (2), 301-306, 2000.

- [100] Tatami, J., Katashima, T., Komeya, K., Meguro, T. ve Wakihara T., –Electrically conductive CNT-dispersed silicon nitride ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** (10), 2889-2893, 2005.
- [101] Kusy R.P., –Influence of particle size ratio on the continuity of aggregates,” *J. App. Phy.*, **48** (12), 5301-5305, 1977.
- [102] Chiteme C. ve McLachlan D.S., –AC and DC conductivity, magnetoresistance, and scaling in cellular percolation systems,” *Phys. Rev. B*, **67** (2), 2003.
- [103] Schueler, R., Petermann, J., Schulte, K. ve Wentzel H.P., –Percolation in carbon black filled epoxy resin,” *Macromol Symp.*, **104**, 261-268, 1996.
- [104] Schueler, R., Petermann, J., Schulte, K. ve Wentzel, H.P., –Agglomeration and electrical percolation behavior of carbon black dispersed in epoxy resin,” *J. Appl. Polym. Sci.*, **63** (13), 1741-1746, 1997.
- [105] Mierczynska, A., Friedrich, J., Maneck H.E., Boiteux G. ve J. K. Jeszka, –Segregated network polymer/carbon nanotubes composites,” *C. Euro. J. Chem.*, **2** (2), 363-370, 2004.
- [106] Bouchet, J., Carrot, C., Guillet, J., Boiteux, G., Seytre G. ve Pineri M., –Conductive composites of UHMWPE and ceramics based on the segregated network concept,” *Polymer Engineering and Science*, **40**, 36-45. 2000.
- [107] Kawano, S., Takahashi, J. ve Shimada, S., –The preparation and spark plasma sintering of silicon nitride based materials coated with nano sized TiN,” *J. Euro. Ceram. Soc.*, **24**, 309-312, 2004.
- [108] Gazzara, C.P. ve Messier, D.R., –Determination of phase content of Si₃N₄ by X-ray diffraction analysis,” *Cer. Bull.*, **56**, 777 (1977).
- [109] Anstis, G.R., Chantikul, P., Lawn B.R. ve Marshall, D.B., –A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 533, 1981.
- [110] Hampshire S., –Oxynitride glasses, their properties and crystallisation – a review,” *J. Non-Crystall. Solids*, **316**, 64-73, 2003.

- [111] Lemerrier, H., Rouxel, T., Fargeot, D., Besson, J.-L. ve Piriou, B., Yttrium –SiAlON glasses: structure and mechanical properties—elasticity and viscosity”, *J. Non-Cryst. Solids*, 201, 128–145, 1996.
- [112] Rouxel, T., Lemerrier H. ve Besson, J.L., –Rheological behaviour of YSiAlON glasses-its incidence on the high-temperature deformation of Si₃N₄ ceramics sintered with Al₂O₃ and Y₂O₃ additives,” *Tailoring of Mechanical Properties of Si₃N₄ Ceramics*, (Ed. M.J. Hoffman ve G. Petzow), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 175-85, 1994.
- [113] Huang, J.L., Chiu, H.L. ve Lee M.T., –Microstructure, chemical reaction and mechanical properties of TiC/Si₃N₄ and TiN-coated TiC/Si₃N₄ composites,” *J. Mat. Sci.*, **31** (18), 1996.
- [114] Duan, R.G., Roebben, G., Vleugels, J. ve Van der Biest O., –Effect of TiX (X = C, N, O) additives on microstructure and properties of silicon nitride based ceramics,” *Scripta Materialia*, **53**, 669-673, 2005.
- [115] Guoa, Z., Blugan, G., Graule, T., Reece, M. ve Kuebler J., –The effect of different sintering additives on the electrical and oxidation properties of Si₃N₄–MoSi₂ composites,” *J. Euro. Ceram. Soc.*, **27**, 2153-2161, 2007.
- [116] Heikinheimo, E., Kodentsov, A., Van Beek, J. A., Klomp, J. T. ve Van Loo, F. J. J., –Reactions in the systems Mo-Si₃N₄ and Ni-Si₃N₄,” *Acta Metall. Mater.*, **40**, S111–S119, 1992.
- [117] Becher, P. F., Sun, Y., Plucknett, P., Alexander, B., Hsueh, C.H., Lin, H.T., Waters, S.B., Westmoreland, G.C., Kang, E.S., Hirao, K., ve Brito, M., –Microstructural Design of Silicon Nitride with Improved Fracture Toughness: I, Effects of Grain Shape and Size,” *J. Am.Ceram. Soc.*, 81 (11), 2821-30, 1998.
- [118] Becher, P.F., Sun, Y., Plucknett, P., Alexander, B., Hsueh, C.H., Lin, H.T., Waters, S.B., Westmoreland, G.C., Kang, E.S., Hirao, K., ve Brito, M., –Microstructural Design of Silicon Nitride with Improved Fracture Toughness: II, Effects of Yittria and Alumina Additives,” *J. Am.Ceram. Soc.* 81 (11), 2831-40, 1998.

- [119] Petrovic, J.J., Pena, M.I., Reimanis, I.E., Sandlin, M.S., Conzone, S.D., Kung, H.H ve Butt, D.P., –Mechanical behavior of MoSi₂ reinforced-Si₃N₄ matrix composites,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [12] (1997) 3070-3076.
- [120] Trigg, M.B. ve McCartney, E.R., –Comparison the reaction systems ZrO₂-Si₃N₄ and TiO₂-Si₃N₄,” *Com. Am. Ceram. Soc.*, 151-152, 1981.
- [121] Ueno, K., Inoue, T., Sodeoka, S., Suzuki, M., Ishikawa, H., Uchiyama, K. ve Inui, T., –Si₃N₄-matrix composite with TiN particles formed by in-situ reaction,” *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **105** (4), 304-307, 1997.
- [122] Trigg, M. B. ve Jack, K. H., –Solubility of aluminium in silicon oxynitride,” *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 407-408, 1987.
- [123] Suganuma, M., Kitagawa, Y., Wada S. ve Murayama N., –Pulsed electric current sintering of silicon nitride,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 387-394, 2003.
- [124] Omori M., –Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS),” *Mat. Sci. and Eng. A*, **287**, 183-188, 2000.
- [125] Shen Z. ve Nygren M., –Kinetic aspects of superfast consolidation of silicon nitride based ceramics by spark plasma sintering,” *J. Mater. Chem.*, **11**, 204-207, 2001.
- [126] Weimer, A.W., *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*, Chapman & Hall, Londra, 1997.
- [127] Chen, L. M., Lengauer, W. ve Dreyer, K., –Advances in modern nitrogen-containing hardmetals and cermets,” *Int. J. Refractory Metals Hard Mater.*, **18**, 153-161, 2000.
- [128] Zalite, I., Ordanyan, S. ve Korb, G., –Synthesis of transition metal nitride/carbonitride nanopowders and their application for modification of structure of hardmetals,” *Powder Metal.*, **46**, 143-147, 2003.
- [129] Herrmann, M., Balzer, B., Schubert, C. ve Hermel W., –Densification, microstructure and properties of Si₃N₄-Ti(C,N) composites,” *J. Euro. Ceram. Soc.*, **12**, 287-296, 1993.
- [130] Lange, F. F., –Effect of microstructure on the strength of Si₃N₄-SiC composite system,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 445-450, 1973.

- [131] Kloster B., –Silicon Carbide and Related Materials,” *Proc. 3rd Eur. Conf. on Silicon Carbide and Related Materials*, (Ed. G. Pensl, D. Stephani ve M. Hundhausen), Trans Tech Publications Ltd., 2001.
- [132] Long, A.R., –Frequency-dependent loss in amorphous semi- conductors,” *Adv. Phys.*, **31** [5], 553-637, 1982.
- [133] Hirao, K., Watari, K., Brito, M.E., Toriyama, M. ve Kanzaki, S., –Hot isostatic pressing to increase thermal conductivity of Si₃N₄,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 2485-2488, 1996.
- [134] Ramlakan, M., Wu, C.Y., Watano, S., Dave, R.N. and Pfeffer, R., –Dry particle coating using magnetically assisted impaction coating: modification of surface properties and optimization of system and operating parameter”, *Powder Technology*, **112**, 137-148, 2000.
- [135] Pfeffer, R., Dave, R.N., Wei, D. And Ramlakan, M., –Synthesis of engineered particulates with tailored properties using dry particle coating”, *Powder Technology*, **117**, 40-60, 2001.